

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA MOJABILIDAD SOBRE LA RETENCIÓN
DE SURFACTANTE A PARTIR DE DESPLAZAMIENTOS EN MEDIOS
POROSOS**

JESÚS ALBERTO BOTETT CERVANTES

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE HIDROCARBUROS
BUCARAMANGA
2017**

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA MOJABILIDAD SOBRE LA RETENCIÓN
DE SURFACTANTE A PARTIR DE DESPLAZAMIENTOS EN MEDIOS
POROSOS**

JESÚS ALBERTO BOTETT CERVANTES

**Trabajo de grado presentado para optar por el título de magister en
ingeniería de hidrocarburos**

Director

SAMUEL FERNANDO MUÑOZ NAVARRO

M. Sc. Ingeniería de Hidrocarburos

Codirector

Miguel José Rondón Antón

Ph.D Ciencias e Ingeniería de petróleo

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE HIDROCARBUROS
BUCARAMANGA**

2017

DEDICATORIA

A Dios, porque sin la potestad de él nada es posible.

A mis padres, Luis Botett y Francisca Cervantes, los motores de mi vida. Con su esfuerzo, su apoyo y su confianza lograron que esta meta se convirtiera en realidad. Simplemente, gracias por todo.

A mis hermanos y hermanas: Luis Jair, Alexander, Luis Carlos, Ángel, Leidy y Allison.

A María Pauuulita, sin ti nada de esto habría sido posible. Eres esa fuerza que me impulsa a seguir adelante. Sencillamente, lo mejor de todo.

*A mi fiel compañera, amiga, confidente y mejor ser que he conocido en lo que llevo recorrido de esta aventura llamada vida. Aquella que con solo verla me sacaba sonrisas y que con sus lengüetazos de cariño me secaron lágrimas en los momentos más difíciles. Gracias por enseñarme a no bajar los brazos y lo más importante, que todo en la vida se soluciona dando el mejor esfuerzo y la más sincera sonrisa. Muchas gracias por todo lo que hiciste por mí, por ese amor incondicional que me diste sin haberlo pedido, por ayudarme emocionalmente cuando nadie más pudo, por todas las alegrías que me diste y por enseñarme a siempre sonreír sin importar el motivo. 10 años son motivos más que suficientes para que me hicieras feliz y orgulloso de tenerte a mi lado. Te amaré por siempre,
Laicka.*

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Colombiano del Petróleo, y en especial a Álvaro Villar y a Zarith Pachón, por su disposición para que pudiera llevar a feliz término esta tesis.

Al profesor Samuel Muñoz por su dirección, valiosos consejos y ante todo su amistad, que se ha venido consolidando desde mi estancia en el Grupo de Investigación Recobro Mejorado.

Al Doctor Miguel José Rondón Antón, por su acompañamiento, asistencia, orientación y por la amistad que logré formar con él durante el desarrollo de este proyecto de grado.

A Juliana Carolina Vidal, Ronald Mercado, Aníbal Ordoñez y Carlos Torres, por su ayuda, orientación y apoyo durante la realización de este proyecto.

Al Grupo de Investigación Recobro Mejorado y en especial a los ingenieros Xiomara, Fernando, Jorge, Juan Camilo, Daniel, María Isabel, Yohan, Raúl, Max, Ángel, Jaime, Ana Paula, Humberto, Paola, Janeth, a quienes considero mis amigos.

A mis amigos y colegas, Andrés Ortiz, Ivan, Lizeth, Vanessa y Daniela, de quienes aprendí mucho y con quienes compartí momentos agradables.

A Mónica Hernandez, por su colaboración, disposición, apoyo y amistad brindada para la culminación de este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	21
1. INYECCIÓN DE SURFACTANTES EN EL MEDIO POROSO	24
1.1. INYECCIÓN DE SURFACTANTES	25
1.2. FUNDAMENTO TEÓRICO DEL PROCESO.....	32
1.3. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO	34
1.4. PROBLEMAS ASOCIADOS A LA INYECCIÓN DE SURFACTANTES	36
1.5. RETENCIÓN DE SURFACTANTES: GENERALIDADES Y TEORÍA	39
1.5.1 Unidades de la adsorción-retención.....	41
1.5.6 Carga superficial y doble capa eléctrica.....	46
1.5.7 Energía en la adsorción de surfactantes.	48
1.6. PARÁMETROS QUE AFECTAN LA RETENCIÓN DE SURFACTANTE EN EL MEDIO POROSO	50
1.6.1 Efecto de la concentración de surfactante.	50
1.6.2 Efecto del tipo de surfactante.....	50
1.6.3 Efecto del pH.	54
1.6.4 Efecto de la salinidad.....	56
1.6.5 Efecto de la mineralogía.	58
1.6.6 Temperatura.	60
1.6.8 Concentración de cationes.....	61
1.6.9 Tasa de inyección.....	61
1.7. CUANTIFICACIÓN DE LA ADSORCIÓN EN LABORATORIO	62

1.8. AVANCES Y SOLUCIONES PARA MITIGAR LA ADSORCIÓN DE SURFACTANTES	64
1.9. RELACIÓN ENTRE LA RETENCIÓN DEL SURFACTANTE, TENSIÓN INTERFACIAL Y NÚMERO CAPILAR.	67
1.10. MOJABILIDAD EN MEDIOS POROSOS	68
1.10.1 Tipos de superficie.....	69
1.10.2 Mojabilidad en superficies de baja energía.	70
1.10.3 Superficies sólidas ideales.....	71
1.10.4 Minimización de la energía (tres fases).....	71
1.10.5 Superficies sólidas no ideales.	72
1.10.6 Métodos para determinar la mojabilidad.	72
1.10.7 Factores que afectan la mojabilidad.....	73
2. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL	78
2.1. MATERIALES Y REACTIVOS	78
2.1.1 Surfactante y Salmuera.....	78
2.1.2 Caracterización del crudo del campo Colombiano.	80
2.2 APARATOS Y CONDICIONES.....	83
2.2.1 Medición de la tensión interfacial.	83
2.2.2 Sistema de inyección.	83
2.2.3 Montaje experimental.....	84
2.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL para los desplazamientos.....	85
2.3.1 Fabricación y empaquetamiento del medio poroso.	88
2.3.2 Saturación del empaque de arena con salmuera de formación (medios porosos mojados al agua).	88
2.3.3 Saturación del empaque de arena con aceite de la formación (medios porosos mojados al aceite).....	88

2.3.4 Determinación de parámetros petrofísicos.....	89
2.3.5 Inyección de crudo hasta saturación de agua irreducible Swi	90
2.3.6 Inyección de salmuera hasta saturación de crudo residual Sorw	91
2.3.7 Construcción de las curvas de permeabilidades relativas.....	91
2.3.8 Inyección de la formulación a evaluar.....	104
2.3.9 Inyección de salmuera de postflujo.....	107
2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS EFLUENTES.....	107
2.5 CUANTIFICACIÓN DE LA RETENCIÓN DE SURFACTANTE.....	110
2.6 CÁLCULO DE PARÁMETROS.....	111
3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	114
3.1 SELECCIÓN DE LA FORMULACIÓN ÓPTIMA.....	114
3.1.2 Desempeño de las formulaciones preseleccionadas mediante tensiometría Interfacial.....	119
3.2 EXPERIMENTOS DE DESPLAZAMIENTO UNIDIMENSIONAL EN MEDIO POROSO (CORE FLOODING).....	142
3.2.1 Curvas de permeabilidades relativas.....	143
3.2.2 Inyección de la formulación y el agua de conducción al empaque de arena.....	147
3.3 ANÁLISIS DE LA RECUPERACIÓN DE ACEITE Y RETENCIÓN DE SURFACTANTE EN EL MEDIO POROSO.....	165
3.3.3 Retención del surfactante.....	172
4. CONCLUSIONES.....	183
5. RECOMENDACIONES.....	185
BIBLIOGRAFÍA.....	187
ANEXOS.....	196

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Estructura molecular de un tensioactivo	25
Figura 2. Tensión Superficial VS Concentración de Surfactante	26
Figura 3. Representación esquemática de un surfactante Gemini.....	30
Figura 4. Estructura molecular de los distintos tipos de surfactantes.....	32
Figura 5. Saturación de aceite residual vs Número capilar	33
Figura 6. Proceso de inyección de surfactantes.....	35
Figura 7. Precipitación de surfactantes aniónicos en presencia de cationes	38
Figura 8. Adsorción de surfactantes en medios porosos	38
Figura 9. Diferentes mecanismos de sorción	40
Figura 10. Tipos de adsorción.....	41
Figura 11. Principales mecanismos de adsorción de surfactantes sobre sólidos..	43
Figura 12. Cinética en la adsorción de surfactantes	44
Figura 13. Curva de adsorción de surfactante catiónico en la interface celulosa- agua.....	45
Figura 14. Isotherma de adsorción de 4 regiones.....	46
Figura 15. Doble capa eléctrica.....	48
Figura 16. Isotermas en función del pH	56
Figura 17. Adsorción del SDS a diferentes concentraciones de NaCl.	57
Figura 18. Perfiles típicos de surfactante y trazador en los efluentes.	63
Figura 19. Comparación entre adsorción estática y adsorción dinámica.	64
Figura 20. Relación entre la cantidad total de surfactante inyectada, el factor de recobro incremental y los costos del surfactante.	66
Figura 21. Curvas de permeabilidad relativa típicas agua-aceite según la condición de mojado prevaleciente (a) Mojado al agua (b) mojado al aceite.....	74
Figura 22. Mapa de mojabilidad en un plano salinidad Salinidad vs pH.	75

Figura 23. Angulo de contacto en función de la salinidad y de la concentración de surfactante. Reconstruido con los datos del artículo de Gupta.	77
Figura 24. Turbidez en función de la concentración de surfactante.	80
Figura 25. Esquema del montaje experimental.	84
Figura 26. Protocolo para la realización de los experimentos de desplazamiento unidimensional en empaque de arena mojado al agua.	86
Figura 27. Protocolo para la realización de los experimentos de desplazamiento unidimensional en empaque de arena mojado al aceite.	87
Figura 28. Esquema del Bias error.	101
Figura 29. Entrada de datos en la interfaz del software RockFooding para el cálculo de las permeabilidades relativas.	103
Figura 30. Valores de concentración de surfactante reportados en la literatura.	104
Figura 31. Valores de tamaño de bache de surfactante inyectado reportados en la literatura.	105
Figura 32. Valores de cantidad total inyectada de surfactante inyectado reportados en la literatura.	105
Figura 33. Fundamento de los métodos de titulación potenciométrica y sustancias activas al azul de metileno.	110
Figura 34. Tensión interfacial en función de la composición de mezclas binarias de productos de las compañías BASF, SHELL, SOLVAY y TIORCO a diferentes salinidades en el rango especificado.	116
Figura 35. Tensión interfacial en función de la proporción de mezcla binaria de surfactantes (a salinidad constante de 0.785% TDS) y de la salinidad para distintas formulaciones optimizadas.	118
Figura 36. Barridos de salinidad con las formulaciones potenciales usando salmuera sintética similar al agua de inyección del campo San Francisco. WOR=3.	124
Figura 37. Barridos de salinidad con 0.2 % del surfactante de la compañía Oilchem, WOR=3, Después de 1 día.	127

Figura 38. Barridos de salinidad con 1% del surfactante de la compañía Oilchem y 1500ppm de polímero FLOpaam 3330, WOR=3. Después de 5 días.	128
Figura 39. Barridos de salinidad con 1% del surfactante de la compañía Oilchem y 1500ppm de polímero Flopaam 3330S + 0.3% NaBO ₂ . WOR=3. Después de 5 días.	129
Figura 40. Barridos de salinidad con 0.2% del surfactante de la compañía Solvay usando salmuera sintética similar al agua de inyección. WOR=3. Luego de 1 día.....	130
Figura 41. Barridos de salinidad con 1% del surfactante de la compañía Solvay y 1500ppm de polímero Flopaam 3330S, WOR=3. Luego de 5 días.	131
Figura 42. Barridos de salinidad con 1% del surfactante de la compañía Solvay, 1500ppm de polímero Flopaam 3330S y 0.3% NaBO ₂ , WOR=3. Luego de 5 días.	132
Figura 43. Barridos de salinidad con 0.2% del surfactante de la mezcla binaria de surfactantes de la compañía Solvay 2, WOR=3. Luego de 1 día.....	133
Figura 44. Barridos de salinidad con 1% del surfactante de la mezcla binaria de surfactantes de la compañía Solvay 2 +1500ppm de polímero Flopaam 3330S. WOR=3, luego de 5 días.....	134
Figura 45. Barridos de salinidad con 1% del surfactante de la mezcla binaria de surfactantes de la compañía Solvay 2, 1500ppm de Flopaam 3330S y 0.3% NaBO ₂ . WOR=3, Luego de 5 días.	135
Figura 46. Barridos de salinidad con 0.2% de la mezcla binaria de surfactantes de la compañía Shell, WOR=3. Luego de 1 día.....	136
Figura 47. Barridos de salinidad con 1% del surfactante de la compañía Shell y 1500ppm de polímero Flopaam 3330S, WOR=3. Luego de 5 días.	137
Figura 48. Barridos de salinidad con 1% de la mezcla binaria de surfactantes de la compañía Shell, 1500ppm de polímero Flopaam 3330S y 0.3% NaBO ₂ , WOR=3, Luego de 5 días.	138
Figura 49. Barridos de salinidad con 0.2 % de la mezcla de surfactantes de la compañía Stepan/ Tiorco, WOR=3. Luego de 1 día.	139

Figura 50. Barridos de salinidad con 1% del surfactante de la compañía Tiorco y 1500ppm de polímero Flopaam 3330S, WOR=3. Luego de 5 días.	140
Figura 51. Barridos de salinidad con 1% del surfactante de la compañía Stepan/Tiorco, 1500ppm de polímero Flopaam 3330S y 0.3% NaBO ₂ , WOR=3. Luego de 6 días.	141
Figura 52. Curvas de permeabilidades relativas de un empaque con mojabilidad al agua, Método JBN.	145
Figura 53. Curvas de permeabilidades relativas de un empaque con mojabilidad al agua, Enfoque de ajuste histórico.	145
Figura 54. Curvas de permeabilidades relativas de un empaque con mojabilidad al aceite, Método JBN.	146
Figura 55. Curvas de permeabilidades relativas de un empaque con mojabilidad al aceite, Enfoque de ajuste histórico.	146
Figura 56. Factor de recobro obtenido luego de inyectar agua en los 6 experimentos.	166
Figura 57. Irrupción del frente de agua en los 6 experimentos luego de inyectar agua como método de recobro secundario.	166
Figura 58. Inyección del 30% del volumen poroso y 5,000 ppm (0.5 %) de concentración de surfactantes	168
Figura 59. Inyección del 30% del volumen poroso y 15,000 ppm (1.5 %) de concentración de surfactantes.	169
Figura 60. Irrupción del frente de surfactante en los 6 experimentos durante la inyección del químico.	169
Figura 61. Inyección de 1 volumen poroso de surfactante a concentración de 1,500 ppm (0.15 %)	171
Figura 62. Factor de recobro terciario para los 6 experimentos	172
Figura 63. Retención en la inyección del 30% del volumen poroso y 5,000 ppm (0.5 %) de concentración de surfactante.	174
Figura 64. Retención en la inyección del 30% del volumen poroso y 15,000 ppm (1.5 %) de concentración de surfactante.	175

Figura 65. Retención en la inyección de 1 volumen poroso de surfactante a concentración de 1,500 ppm (0.15 %).	177
Figura 66. Perfiles de concentración vs volúmenes porosos inyectados de surfactante en los 6 experimentos.	178
Figura 67. Retención de surfactante en los 6 experimentos.	178
Figura 68. Factor de recobro obtenido en los experimentos 1 y 5.	180
Figura 69. Perfil de concentración vs volúmenes porosos inyectados en los experimentos 1 y 5.....	180
Figura 70. Factor de recobro obtenido en los experimentos 2 y 6.	182
Figura 71. Perfil de concentración vs volúmenes porosos inyectados en los experimentos 2 y 6.....	182

LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1. Composición del agua de inyección sintética representativa.....	78
Tabla 2. Parámetros que caracterizan el crudo del campo colombiano	81
Tabla 3. Datos de la prueba de desplazamiento con agua.....	96
Tabla 4. Cálculo de los flujos fraccionales de agua y aceite.	97
Tabla 5. Cálculo de la inyectividad relativa.....	98
Tabla 6. Cálculo de las permeabilidades relativas.....	99
Tabla 7. Resultados finales de S_w , K_{ro} y K_{rw} por el método JBN.....	100
Tabla 8. Descripción de los experimentos desarrollados.	106
Tabla 9. Surfactantes seleccionados para evaluación de formulaciones para el Campo Colombiano.	115
Tabla 10. Familias/Tipo de surfactantes.....	117
Tabla 11. Formulaciones potenciales optimizadas usando agua del “pozo 2” como vehículo de preparación.....	117
Tabla 12. Tensión interfacial entre formulaciones preseleccionadas, en salmuera sintética de inyección, 0.785% TDS.....	120
Tabla 13. Características petrofísicas de los empaques construidos.....	144
Tabla 14. Valores de tensión interfacial para cada experimento.	148
Tabla 15. Parámetros de inyección de crudo al empaque (llevar a S_{wi})	149
Tabla 16. Parámetros y resultados de la inyección de agua como método de recobro secundario.	149
Tabla 17. Resultados en la eficiencia de recobro obtenida en el desplazamiento en empaque de arena empleando la formulación de Shell (Enordet J13131 – Enordet O332), concentración de 5000 ppm y volumen de 30% VP.....	150
Tabla 18. Resultados de la retención de surfactante obtenida en el desplazamiento en empaque de arena empleando la formulación de Shell (Enordet J13131 – Enordet O332), concentración de 5000 ppm y volumen de 30% VP.	151

Tabla 19. Parámetros de la primera inyección de agua al empaque (llevar a Sorw1)	151
Tabla 20. Parámetros de la segunda inyección de crudo al empaque (llevar a Swi final)	152
Tabla 21. Parámetros y resultados de la inyección de agua como método de recobro secundario.	152
Tabla 22. Resultados en la eficiencia de recobro obtenida en el desplazamiento en empaque de arena empleando la formulación de Shell (Enordet J13131 – Enordet O332), concentración de 5000 ppm y volumen de 30% VP.	153
Tabla 23. Resultados de la retención de surfactante obtenida en el desplazamiento en empaque de arena empleando la formulación de Shell (Enordet J13131 – Enordet O332), concentración de 5000 ppm y volumen de 30% VP.	154
Tabla 24. Parámetros de inyección de crudo al empaque (llevar a Swi)	154
Tabla 25. Parámetros y resultados de la inyección de agua como método de recobro secundario.	155
Tabla 26. Resultados en la eficiencia de recobro obtenida en el desplazamiento en empaque de arena empleando la formulación de Shell (Enordet J13131 – Enordet O332), concentración de 15,000 ppm y volumen de 30% VP.	155
Tabla 27. Resultados de la retención de surfactante obtenida en el desplazamiento en empaque de arena empleando la formulación de Shell (Enordet J13131 – Enordet O332), concentración de 15,000 ppm y volumen de 30% VP.	156
Tabla 28. Parámetros de la primera inyección de agua al empaque (llevar a Sorw1)	156
Tabla 29. Parámetros de la segunda inyección de crudo al empaque (llevar a Swi final)	157
Tabla 30. Parámetros y resultados de la inyección de agua como método de recobro secundario.	157
Tabla 31. Resultados en la eficiencia de recobro obtenida en el desplazamiento en empaque de arena empleando la formulación de Shell (Enordet J13131 – Enordet O332), concentración de 15,000 ppm y volumen de 30% VP.	158

Tabla 32. Resultados de la retención de surfactante obtenida en el desplazamiento en empaque de arena empleando la formulación de Shell (Enordet J13131 – Enordet O332), concentración de 15,000 ppm y volumen de 30% VP.	159
Tabla 33. Parámetros de inyección de crudo al empaque (llevar a Swi)	159
Tabla 34. Parámetros y resultados de la inyección de agua como método de recobro secundario.	160
Tabla 35. Resultados en la eficiencia de recobro obtenida en el desplazamiento en empaque de arena empleando la formulación de Shell (Enordet J13131 – Enordet O332), concentración de 1,500 ppm y un volumen poroso.....	160
Tabla 36. Resultados de la retención de surfactante obtenida en el desplazamiento en empaque de arena empleando la formulación de Shell (Enordet J13131 – Enordet O332), concentración de 1,500 ppm y un volumen poroso.	161
Tabla 37. Parámetros de la primera inyección de agua al empaque (llevar a Sorw1)	161
Tabla 38. Parámetros de la segunda inyección de crudo al empaque (llevar a Swi final)	162
Tabla 39. Parámetros y resultados de la inyección de agua como método de recobro secundario.	162
Tabla 40. Resultados en la eficiencia de recobro obtenida en el desplazamiento en empaque de arena empleando la formulación de Shell (Enordet J13131 – Enordet O332), concentración de 1,500 ppm y un volumen poroso.....	163
Tabla 41. Resultados de la retención de surfactante obtenida en el desplazamiento en empaque de arena empleando la formulación de Shell (Enordet J13131 – Enordet O332), concentración de 1,500 ppm y un volumen poroso.	164

LISTA DE ANEXOS

pág.

ANEXO A. PROCEDIMIENTO DE CONSTRUCCIÓN DE LOS MEDIOS POROSOS MODELOS (EMPAQUES DE ARENA/ARCILLA)	196
ANEXO B. PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE POR EL MÉTODO DE SUSTANCIAS ACTIVAS AL AZUL DE METILENO.....	199
ANEXO C. PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE POR EL MÉTODO DE TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA....	203
ANEXO D. CURVAS DE PERMEABILIDADES RELATIVAS DE LOS EXPERIMENTOS	204
ANEXO E. PERFILES DE CONCENTRACIÓN VS VOLÚMENES POROSOS INYECTADOS PARA LOS 6 EXPERIMENTOS EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE EN LOS EFLUENTES AGUA Y ACEITE	210
ANEXO F. FOTOS DE LOS EFLUENTES OBTENIDOS EN LOS EXPERIMENTOS	213

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA MOJABILIDAD SOBRE LA RETENCIÓN DE SURFACTANTE A PARTIR DE DESPLAZAMIENTOS EN MEDIOS POROSOS*

AUTOR: JESÚS ALBERTO BOTETT CERVANTES**

PALABRAS CLAVES: INYECCIÓN DE SURFACTANTES; RETENCIÓN; MOJABILIDAD; FACTOR DE RECOBRO.

La inyección de surfactantes es un método de recobro terciario que busca reducir la tensión interfacial entre dos fases inmiscibles como lo son el agua y el crudo, lo que lo hace atractivo para yacimientos cuya producción ha decaído por fuerzas capilares; sin embargo, la mojabilidad de la roca y la retención del químico en la roca son variables que no han sido correlacionados para la optimización de la formulación en el momento de una aplicación a nivel de campo. La mojabilidad del medio poroso es una variable que poco se tiene en cuenta en el diseño experimental en un método de recobro químico. La teoría postulada y la mayoría de los casos aplicados alrededor del mundo obedecen a yacimientos cuya mojabilidad es preferencial a la fase agua, lo que supone un reto para el caso de un campo colombiano bajo estudio.

Tres clases de experimentos fueron llevados a cabo en laboratorio. En el primer set de experimentos, se evaluó la alteración de la mojabilidad de los medios porosos mediante desplazamientos con crudo de un campo colombiano y curvas de permeabilidades relativas; en el segundo set de ensayos experimentales, estudios de tensiometría y comportamientos de fases fueron hechos con el fin de obtener la tensión interfacial ultrabaja entre el agua y el aceite, así como la formulación óptima del sistema; en la tercera clase de experimentos, se realizaron desplazamientos en medios porosos de distinta mojabilidad con el propósito de evaluar la eficiencia del método de recuperación de hidrocarburos mediante análisis de producción y factor de recobro. Simultáneamente, se analizó la retención del surfactante mediante la determinación de concentración de surfactante en los efluentes por el método de titulación potenciométrica y balance de materia, obteniendo resultados diferentes a la teoría convencional del comportamiento de un surfactante inyectado en el medio poroso.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico – Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos.

Director: M.Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro. Co-Director: Ph. D. Miguel Rondón Antón.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE EFFECT OF WETTABILITY ON SURFACTANT RETENTION FROM DISPLACEMENTS IN POROUS MEDIA*

AUTHOR: JESÚS ALBERTO BOTETT CERVANTES**

KEYWORDS: SURFACTANT FLOODING; RETENTION; WETTABILITY; RECOVERY FACTOR

The injection of surfactants is an enhanced oil recovery method that seeks to reduce the interfacial tension between two immiscible phases such as water and oil, which makes it attractive for reservoirs whose production has declined by capillary forces; however, the wettability of the rock and the retention of the chemical in the rock are variables that have not been correlated for the optimization of the formulation when this technique is required. The wettability of the porous medium is a parameter that is not taken into account in the experimental design in a chemical oil recovery method. The postulated theory and most of the cases applied around the world are due to reservoirs whose wettability is preferential to the water phase, which is a challenge for the case of a Colombian field under study.

Three kinds of experiments were carried out in a laboratory. In the first set of experiments, the alteration of the wettability of the porous media was evaluated by displacements with oil from a Colombian field and relative permeability curves; In the second set of experiments, tensiometry studies and phase behaviors were made in order to obtain the ultralow interfacial tension between the water and the oil, as well as the optimal formulation of the system; In the third class of experiments, displacements in porous media of different wettability were carried out in order to evaluate the efficiency of the hydrocarbon recovery method by means of oil production analysis and recovery factor. Simultaneously, the retention of the surfactant was analyzed by determining the concentration of surfactant in effluents by the potentiometric titration method and material balance, obtaining different results from the conventional theory of the behavior of a surfactant injected into the porous medium.

* Graduate Project Thesis

** Faculty of Physicochemical Engineering. Petroleum Engineering School.

Director: M.Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro. Co-Director: Ph. D. Miguel Rondón Antón

INTRODUCCIÓN

En la industria de los hidrocarburos, la disminución de la saturación residual de aceite en los yacimientos es fundamental para aumentar la producción y el factor de recobro de un campo, y esto es posible mediante la implementación de métodos de recobro mejorado, los cuales dependen de las características petrofísicas del yacimiento a evaluar. La inyección de surfactantes en el yacimiento es uno de éstos y requiere de un análisis riguroso cualitativo y cuantitativo de los fenómenos que se presentan durante y su posterior inyección a la roca. Factores como la temperatura, la salinidad, la composición del surfactante y la interacción entre el surfactante y la roca (capacidad de alteración de la mojabilidad) son importantes para la planeación y la realización del proceso, teniendo en cuenta que, actualmente, se cuenta con una amplia base de datos de estudios (POPE G., 2011) de estos elementos pero en su gran mayoría hechos en simuladores comerciales que incluyen modelos analíticos que modelan estos comportamientos y que muchas veces se alejan de la realidad.

Considerando el interés que ha despertado el proceso de inyección de surfactantes para la implementación en yacimientos colombianos, la reducción de la tensión interfacial entre el aceite y el fluido de inyección es importante para aumentar el número capilar y el porcentaje de recobro. Con la inyección de este químico, la reducción de la tensión interfacial sería de valores comprendidos entre 0.1 dinas/cm y 0.0001 dinas/cm (SANDERSEN, 2012), lo que generaría buenos resultados en la producción de aceite, y por consiguiente, en el factor de recobro.

Lo mencionado arriba obedece al comportamiento de la inyección de surfactantes en yacimientos con mojabilidad favorecida al agua, pero en el caso de yacimientos cuya tendencia de mojabilidad al aceite sea notable, no existen estudios rigurosos que puedan preveer el comportamiento de los surfactantes al ser inyectados en este tipo de medio, lo que generaría problemas asociados a costos si no se tienen en

cuenta las diferentes reacciones que puedan ocurrir entre el químico inyectado, la roca matriz y los fluidos presentes.

Como la factibilidad técnica de la implementación de surfactantes está asociado a la pérdida del material en el medio poroso, es preciso hacer énfasis en una investigación más a fondo que pueda representar el fenómeno de retención de surfactante en rocas mojadas al aceite, logrando aportar al entendimiento de esta problemática que siempre estará presente en este tipo de procesos; de igual forma, este estudio permitiría un mayor entendimiento en cuanto a las propiedades más afectadas y una mayor optimización en el diseño de inyección de baches.

En este trabajo de investigación se presentará un estudio actualizado y completo del fenómeno de retención de una mezcla de surfactantes aniónicos extendidos en medios porosos mojados al agua y al aceite, analizando parámetros de relevancia característicos de un proceso de inyección para los escenarios planteados. El trabajo contará con una evaluación integral del proceso a través de ensayos experimentales de laboratorio en medios porosos mojados al agua y al aceite, todo con el fin de comparar los resultados en lo que respecta a la medición de la retención del químico en el medio poroso y también para evaluar el rendimiento en lo que a factor de recobro se refiere, y esto sería apropiado debido a las características de algunos campos colombianos donde se plantea implementar este tipo de técnicas de recobro.

De acuerdo a lo anterior, este documento consta de cuatro capítulos; en el primero se analizan los parámetros que influyen en el fenómeno de la retención de surfactantes durante un proceso de recuperación mejorada. En el capítulo dos, se presenta la metodología implementada para la selección de la formulación óptima de surfactante que proporcione un valor de tensión interfacial ultrabaja mediante estudios de tensiometría y/o comportamiento de fases, con el propósito de luego ser implementados en los medios porosos de distinta mojabilidad; además de lo

anterior, se presenta el paso a paso realizado para condicionar la mojabilidad de los medios porosos utilizados mediante la medición cualitativa de este parámetro a través del análisis de las curvas obtenidas de permeabilidades relativas, así como el procedimiento para la inyección de los fluidos en el medio poroso y la caracterización de los efluentes obtenidos. En el tercer capítulo, se evalúa la eficiencia de recuperación de aceite mediante la inyección del surfactante en los distintos escenarios de mojabilidad, aportando ideas en lo que respecta al diseño de la inyección cuando se requiera implementar este tipo de método de recobro terciario. Asimismo, la retención del surfactante inyectado es analizada a través de los resultados obtenidos en los ensayos de desplazamientos en medios porosos de diferente mojabilidad, analizando también la influencia de parámetros como la concentración y el tamaño del bache inyectado, los cuales influyen en la viabilidad técnica y económica del proceso.

1. INYECCIÓN DE SURFACTANTES EN EL MEDIO POROSO

Los surfactantes son conocidos como agentes tensioactivos de humectación, formados por compuestos orgánicos del petróleo y otros aditivos, que se caracterizan por poseer un segmento liposoluble (soluble en aceite) y otro hidrosoluble (soluble en agua), lo cual permite que éste ocupe la interfase entre los dos líquidos, a fin de reducir la tensión interfacial entre ellos y que ocurra una dispersión más fácilmente.

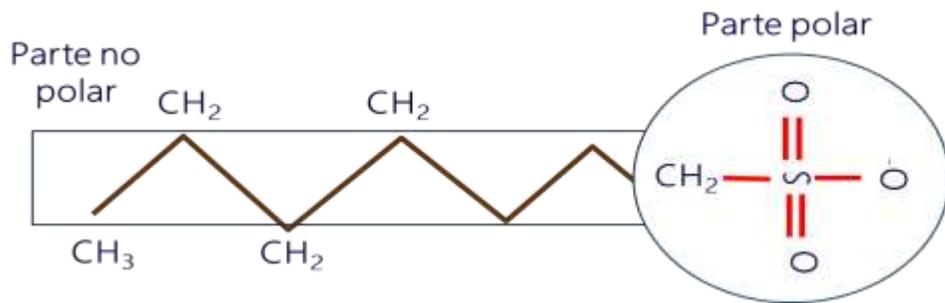
Surfactante es una palabra derivada del término agente superficial activo y describe precisamente a las sustancias capaces de alterar la energía libre superficial o interfacial existente entre dos fases inmiscibles al estar presente en bajas concentraciones en un sistema interfacial líquido-líquido, líquido-sólido, sólido-sólido o superficial gas-líquido y gas-sólido.

Todas estas interfaces exhiben una propiedad común denominada energía libre interfacial o tensión interfacial, que debe ser entendida como el trabajo necesario por unidad de área para generar o expandir la interfase entre los límites de dos sustancias.¹ La reducción en la tensión interfacial o superficial creada por el tensioactivo, al adsorberse en forma de monómeros entre las dos fases, se da gracias a su estructura molecular anfifílica con dos partes como se observa en la Figura 1, una cabeza hidrófila o polar constituida por grupos funcionales como alcohol, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc., y una parte lipofílica o apolar formada por una cadena hidrocarbonada de tipo alquil o alquil benceno.²

¹ ROSEN, M. J., Surfactants and Interfacial Phenomena. Third Edition. Surfactant Research Institute. A John Wiley & Sons, Inc., Publication. New York, 2004. Pag.1.

² SALAGER, J.L., Surfactantes-Tipos y Usos. Cuaderno FIRP S300-A.Universidad de los Andes. Venezuela. 2002.

Figura 1. Estructura molecular de un tensioactivo



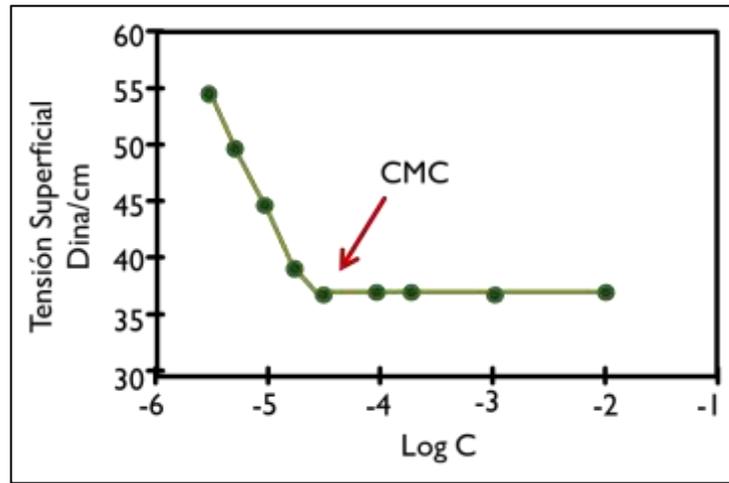
Fuente: Modificado de AL-KHAFAJI, A.A., CASTANIER, L.M., BRIGHAM, W.E., Effect of Temperature on Degradation, Adsorption and Phase Partioning of Surfactants Used in Steam Injection for Oil Recovery. Stanford university Petroleum Research Institute, California, 1992.

1.1. INYECCIÓN DE SURFACTANTES

Los surfactantes son compuestos en cuya estructura molecular se encuentran presentes tanto grupos hidrofílicos (afines al agua) como grupos lipofílicos (afines al aceite). Cuando son adicionados en un medio acuoso, las partículas del surfactante generan estructuras catalogadas como micelas; dichas estructuras aprueban la interacción en la interfaz de los fluidos concediéndole sus funciones generales como la disminución de la tensión interfacial a causa de la absorción en la interfaz líquido-líquido y el incremento de la solubilidad gracias a la concentración micelar crítica (CMC) (Ver figura 2), la cual le concede al petróleo ingresar al interior de las micelas creando así un sistema de micro emulsión.

Los surfactantes se pueden clasificar según la naturaleza iónica del grupo soluble en agua en: catiónicos, aniónicos, no iónicos o anfotéricos. Los tensioactivos mayormente empleados para la recuperación mejorada del petróleo son los aniónicos, dentro de los cuales se distinguen los sulfonatos, cuya fórmula de agente tensioactivo optimiza el proceso de recobro; sin embargo, a continuación se mencionarán algunos de los surfactantes clasificados y caracterizados por diversos autores a lo largo de su implementación en todo tipo de procesos.

Figura 2. Tensión Superficial VS Concentración de Surfactante



Fuente: Tomada y modificada de RIVAS, H. GUTIERREZ, X. "Los Surfactantes: Comportamiento y Algunas Aplicaciones en la Industria Petrolera". Acta científica venezolana, PDVSA, 1999.

1.1.1 Clasificación de los surfactantes. Según Farn, R.J. en el 2006, los tensoactivos están formados principalmente por dos bloques estructurales, que son una parte polar, hidrófila o lipofóbica, que conforma la cabeza y una parte no polar, lipófila o hidrofóbica, que conforma la cola del surfactante. Por tanto, el grupo hidrófilo permite que el surfactante sea soluble en solventes polares como el agua y el grupo hidrofóbico facilita la solubilidad del tensoactivo en solventes no polares, como el aceite. Las moléculas hidrófilas son compuestas de iones (como los sulfatos, sulfonatos, carboxilato, fosfatos y amonio cuaternaria), por compuestos polares (como aminas primarias, óxidos de amina, sulfóxidos y óxido de fosfina) y grupos no polares con átomos electronegativos (como átomos de oxígeno en éteres, aldehídos, amidas, ésteres, cetonas y átomos de nitrógeno, en amidas, nitro alcanos y aminas).

Las moléculas de surfactantes, pueden tener estructuras tales como: una cabeza y una cola, una parte hidrófila y dos colas hidrofóbicas; o una cola hidrofóbica terminada en sus dos extremos por grupos hidrófilos (surfactantes bolaform) y dos

cabezas polares combinadas mediante un espaciador rígido, que es una estructura orgánica lineal o anillada (surfactante gemini).

Estas moléculas (tensoactivos) se orientan en forma de mono capas en la interface y muestran una actividad superficial, al disminuir la tensión interfacial entre las fases en las que se disuelve³. La presencia de los grupos hidrófilo y lipófilo en la estructura del surfactante, previene que este sea expulsado completamente del solvente, como una fase separada⁴. La estructura molecular de doble afinidad del tensoactivo, permite que el surfactante se adsorba en las interfaces sólido/líquido y agua/aceite; además, de facilitar su agregación, formando micelas.

- **Clasificación De Los Surfactantes Según La Naturaleza De Su Grupo Hidrófilo.**

Según Myers⁵, los surfactantes se clasifican principalmente de acuerdo a la naturaleza de su grupo hidrófilo.

a) Surfactante aniónico

Los surfactantes aniónicos, tienen su grupo hidrofílico cargado negativamente, lo cual ayuda a reducir la tensión interfacial y la retención, gracias a que su carga negativa del grupo de la cabeza es repelida por la superficie de las arcillas cargadas negativamente.

La cabeza polar de los tensoactivos aniónicos puede estar formada por un grupo sulfato, un sulfonato, un carboxilato, un fosfato, etc. y se disocian en un ion anfífilo

³ SCHRAMM L.L., Surfactants Fundamentals and Application in the Petroleum Industry. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. Petroleum Recovery Institute, 2000.

⁴ ROSEN, M. J., *Op cit.*

⁵ MYERS, D., Surfactant Science and Technology. Third Edition. A John Wiley & Sons, Inc., Publication. New Jersey, 2006.

y un catión, el cual es normalmente un metal alcalino (Na^+ , K^+) o un amonio cuaternario, como es el caso del sulfonato de alquilbenceno ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{Na}^+$)⁶.

Por otro lado, los tensoactivos aniónicos se usan normalmente en formaciones de areniscas, debido a que son relativamente menos adsorbidos en este tipo de litología⁷ y los sulfonatos de olefina interna son muy usados en yacimientos a altas temperaturas, ya que poseen una buena resistencia a estas condiciones.

b) Surfactante catiónico

Los surfactantes catiónicos, poseen una carga positiva en el grupo de la cabeza; su parte polar está constituida por un amonio, un piridinio o un amonio cuaternario. Estos surfactantes, se disocian en agua formando un catión anfífilo y un anión normalmente de tipo halógeno (Cl^-). Como ejemplo de surfactante catiónico se puede nombrar al cloruro de amina cuaternaria ($\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$).

En cuanto a su aplicación en EOR (Enhanced Oil Recovery), se usan principalmente en formaciones carbonatadas, con el fin de reducir su adsorción, ya que las calizas y dolomitas, poseen normalmente una carga positiva y repelen los tensoactivos catiónicos.

c) Surfactante no iónico

Los tensoactivos no iónicos, poseen una parte polar soluble en agua gracias a la inclusión de oxígenos o átomos similares, como el polietilenglicol, ya que al disociarse no se tiene una carga neta en la cabeza del surfactante. Por ejemplo: el alquilfenol polioxietilado ($\text{RC}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_x \text{OH}$).

⁶ SALAGER, J.L., *Op cit.*

⁷ SAMYA, D., ADEMOLA, M. R., OYEKOLA, O., BEVERLY, S., Adsorption characteristics of surfactants on different petroleum reservoir materials, The Online Journal of Science and Technology, Vol.6. 4. South Africa, 2016.

d) Surfactante anfótero

Los surfactantes zwitteriónicos o anfótero, poseen ambas cargas al disociarse en medio acuoso, dependiendo del pH; son catiónicos en solución ácida y aniónicos en medio básico; entre las estructuras químicas que hacen parte de la cabeza polar del tensoactivo, se encuentran compuestos de óxido de amina, betaína y amino carboxilato (Farn, 2006).

e) Surfactante gemini

Los surfactantes gemini son una nueva familia de tensoactivos que poseen por lo menos dos colas hidrocarbonadas y dos grupos polares o iónicos, con una gran variedad de espaciadores de distinta naturaleza, entre los cuales se destacan grupos metileno cortos o largos, grupos rígidos (estilbeno), polares (poli éter) y no polares (alifáticos, aromáticos). El grupo iónico puede ser positivo (amonio) o negativo (fosfato, sulfato, carboxilato), mientras que los no iónicos polares pueden ser poli éter o azúcar⁸. Su estructura molecular convencional se puede observar en la Figura 3.

La gran ventaja de los surfactants Gemini sobre los tensoactivos convencionales es que, poseen una baja CMC, una alta actividad superficial, mejor estabilidad, alta tolerancia a la dureza y pueden ser usados en yacimientos de baja permeabilidad.⁹

f) Surfactante extendido

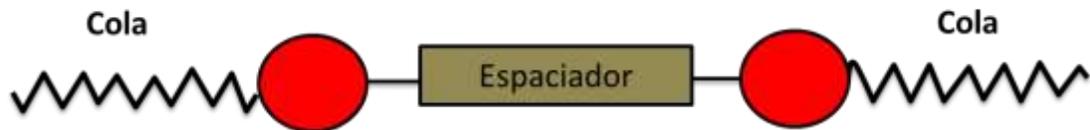
Los surfactantes extendidos son tensoactivos con grupos de polaridad intermedia, como óxidos de polipropileno (PO) y óxidos de polietileno (EO), insertados entre la

⁸ HAIT, S.K., MOULIK, S.P., Gemini surfactants: A distinct class of self-assembling molecules, Current Science, Vol.82, N° 9, India, 2002.

⁹ PRATAP, D.C. Data analysis and summary for surfactant-polymer flooding based on oil field projects and laboratory data, tesis de maestría, Missouri University of Science and Technology, EE.UU, 2014.

cabeza hidrofílica y la cola hidrocarbonada, los cuales se observan en la fórmula química descrita en la Ecuación 1.

Figura 3. Representación esquemática de un surfactante Gemini



Fuente: HAIT, S.K., MOULIK, S.P., Gemini surfactants: A distinct class of self-assembling molecules, Current Science, Vol.82, N° 9, India, 2002.

Los tensioactivos de cadena extendida son muy tolerantes a la sal y la dureza del agua, son capaces de producir tensiones interfaciales ultra bajas y la modificación en su estructura química con respecto a los surfactantes convencionales hace que mejore su solubilidad en las fases acuosa y oleica.¹⁰



- **Clasificación De Los Surfactantes Según La Naturaleza De Su Grupo Lipófilo.**

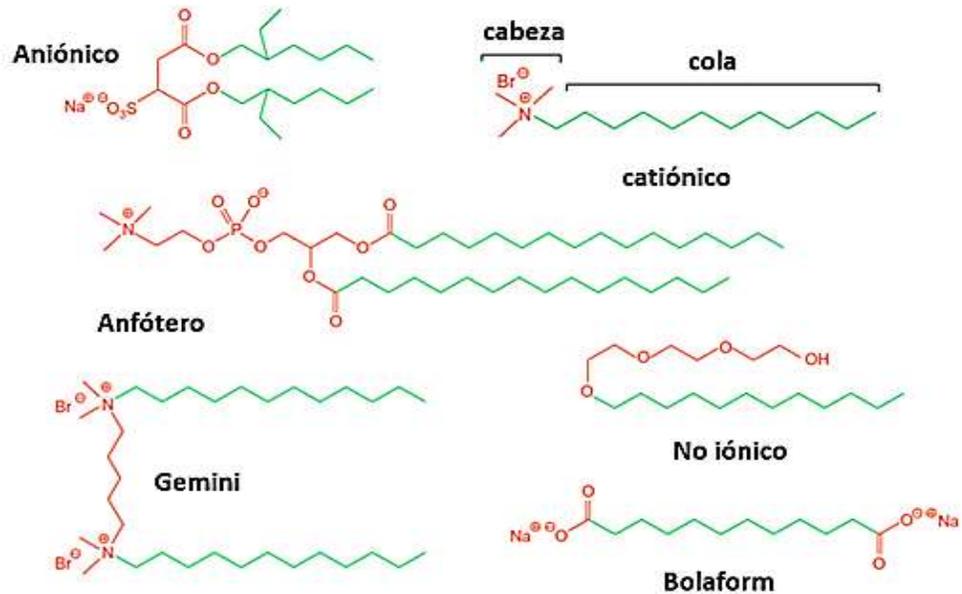
Según Myers D. (2006), generalmente, la naturaleza del grupo hidrocarbonado varía en mayor grado con respecto a los compuestos y grupos funcionales que conforman la parte hidrofílica del surfactante. Entre las estructuras que poseen los surfactantes comercialmente disponibles se encuentran:

¹⁰ WITHAY, P, A., Extended surfactants: Characterization and microemulsion properties, tesis de doctorado, Univeridad de Oklahoma, USA, 2008.

- a)** Grupos alquilo de cadena lineal larga (C_8-C_{22}), con una estructura química de la forma $(CH_3(CH_2)_n-S)$.
- b)** Grupos alquilo de cadena ramificada (C_8-C_{22}), que siguen la fórmula química $(CH_3(CH_2)_n C(CH_3)H(CH_2)_mCH_2-S)$.
- c)** Cadenas de alquilo insaturadas, $(CH_3(CH_2)_nCH=CH(CH_2)_m-S)$.
- d)** Alquibencenos ($C_9H_{19}(C_6H_4)-S$).
- e)** Alquilnaftalenos (C_3 o mayor), con una estructura química de la forma $(R_n-C_{10}H_{(7-n)}-S)$.
- f)** Grupos fluoroalquilo, $(CF_3(CF_2)_n-S)$.
- g)** Polidimetilsiloxanos, $(CH_3-(OSi[CH_3]_2O)_n-S)$.
- h)** Derivados polioxipropilenglicol $(CH_3CH(OH)-CH_2-O(-CH(CH_3)CH_2O)_n-S)$.
- i)** Biosurfactantes.

La estructura molecular de los surfactantes como se mencionó anteriormente varía de un tipo a otro, como se puede observar en la Figura 4, y al cambiar ligeramente la naturaleza o posición de alguna molécula constituyente puede alterar su comportamiento interfacial notoriamente, como por ejemplo, al aumentar la longitud del grupo hidrofóbico, normalmente disminuye la solubilidad del surfactante en el agua, generando un mayor empaquetamiento de las moléculas en la interface, aumentando a la vez su tendencia a formar micelas e incrementando su sensibilidad a altas concentraciones de sales, generando un fenómeno de precipitación en presencia de contra-iones en el agua. Mientras la presencia de ramificaciones o hidrocarburos insaturados, favorece la solubilidad en solventes polares e incrementa su inestabilidad térmica, los núcleos aromáticos en la parte hidrocarbonada favorecen la adsorción de surfactantes sobre superficies polares. Por otra parte, si la parte apolar tiene unidades de polioxipropileno, se aumenta la afinidad por el aceite y se genera más adsorción sobre superficies polares o si posee unidades de polioxietileno disminuye el carácter hidrofóbico del tensoactivo.

Figura 4. Estructura molecular de los distintos tipos de surfactantes



Fuente: Modificado de EASTOE, J., TABOR, R.F., *Surfactants and Nanoscience*. Colloidal Foundation of Nanoscience, First Edition. Elsevier, 2014.

1.2. FUNDAMENTO TEÓRICO DEL PROCESO

La proporción de crudo que se genera por energía natural del yacimiento o por la implementación de técnicas como la inyección de gas o agua, generalmente no es superior al 40% del hidrocarburo original en sitio. Esto se atribuye al efecto de las fuerzas viscosas que inhiben el flujo del petróleo y las fuerzas capilares que inmovilizan el crudo en el medio poroso (LU, J., *et al.*, 2014). En consecuencia, la movilidad del hidrocarburo residual se ve afectada por una competencia entre fuerzas capilares y viscosas, que se expresa mediante el número capilar, dado por la siguiente expresión:

$$N_c = \frac{\mu\gamma}{\sigma \cos\theta}$$

Ecuación 2

En donde:

μ : viscosidad del fluido desplazante.

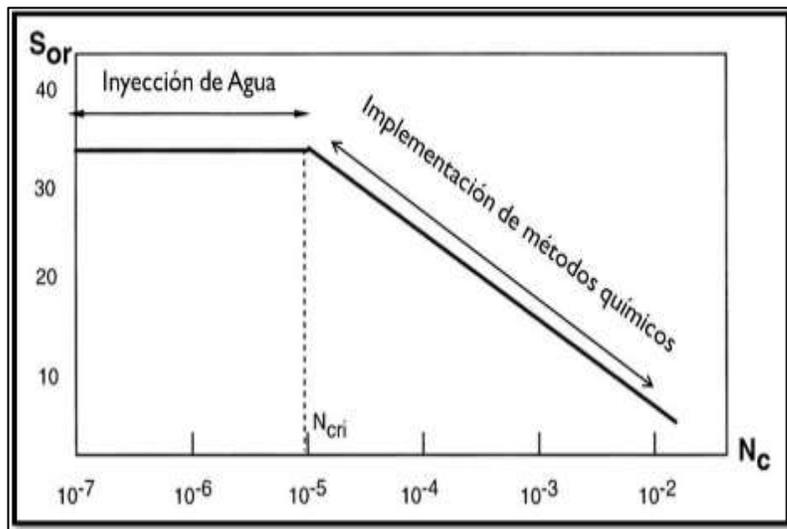
γ : velocidad del fluido desplazante.

θ : ángulo de contacto.

σ : tensión interfacial.

En la figura 5, se percibe la tendencia del número capilar con relación a la saturación residual de hidrocarburo, en la cual se observa un decremento en la saturación cuando se da un incremento en el número capilar. Esto obedece a la disminución en la tensión interfacial o aumento de la viscosidad de la fase desplazante. Se debe tener en consideración lo propuesto por Somasundaran & Zhang (2006), los cuales dicen que el número capilar debe aumentar en un orden de tres a cuatro veces su magnitud para yacimientos mojados por aceite y en un orden aún mayor para sistemas mojados por agua.

Figura 5. Saturación de aceite residual vs Número capilar



Fuente: Tomada y modificada de DONALDSON, E. CHILINGARIAN, G. YEN, T. "Enhanced Oil Recovery, II Processes and Operations", ELSEVIER, 1989.

Con el incremento del número capilar se pueden generar tensiones interfaciales ultrabajas en rangos de 10^{-2} a 10^{-5} dinas/cm. De igual manera, al idealizar la ecuación presentada anteriormente se estimaría una tensión interfacial igual a cero y por ello el número capilar tendería al infinito, lo que representa la desaparición de la interfaz entre el fluido desplazado y el fluido desplazante; esto quiere decir que el hidrocarburo exhibe un desplazamiento miscible y una eficiencia de barrido en el medio poroso igual al 100%; no obstante, este comportamiento no se puede establecer como un modelo idealizado debido a que el medio poroso es heterogéneo y presenta gran variedad de fuerzas que interactúan entre sí. Gracias a esto, se emplean diferentes técnicas de recobro mejorado para recuperar la mayor cantidad de crudo original en sitio.

Considerando los diferentes escenarios, la aplicación de tensoactivos bajo condiciones físico-químicas óptimas permite la obtención de bajas tensiones interfaciales, teniendo en cuenta que la retención del mismo debe ser mínimo en la superficie de la roca para favorecer económicamente el proceso.

1.3. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Como se mencionó anteriormente, la inyección de surfactantes tiene como objetivo la reducción de la tensión interfacial entre el agua y el crudo. Generalmente, este método se aplica después de procesos por inyección de agua; sin embargo, se pueden generar recobros para yacimientos en los cuales inicialmente se realizó una inyección de vapor.

El procedimiento, el cual puede ser visualizado en el esquema de la figura 6, se fundamenta en la inyección de un tapón de tensoactivos, para la disminución de la tensión interfacial agua-crudo, el cual oscila inicialmente entre 20-60 dinas/cm; luego de la inyección, la tensión interfacial baja a valores comprendidos dentro del rango de 10^{-3} - 10^{-5} dinas/cm. Esto, gracias a la generación de una micro emulsión que busca establecer miscibilidad entre ambos fluidos en el medio acuoso, creando

un banco de hidrocarburo, es decir, una fase continua del petróleo que se encuentra atrapado en los intersticios de la roca. Posteriormente, se inyecta una solución polimérica, la cual incrementa la viscosidad del agua e impide que su movilidad sea mayor a la del aceite. Se genera, entonces, un aumento de la resistencia al flujo en zonas de alta permeabilidad y un considerable empuje al banco de petróleo, incrementando de esta manera la eficiencia de barrido dentro del yacimiento. Finalmente, el sistema de coalescencia otorgado por la aplicación de tensioactivo reduce la saturación residual de aceite, aumentando el factor de recobro.

Cuando existe incompatibilidad entre el surfactante y el polímero, habrá una reducción en la razón de movilidad, ya que existirá una separación entre los componentes, disminuyendo el empuje para la fase continua. De igual manera, cabe destacar que en la mayoría de las operaciones de este tipo, es necesario aplicar previamente un preflush o salmuera, con el fin de estabilizar las concentraciones salinas dentro del yacimiento e incrementar la absorción del tensioactivo dentro del banco de petróleo.

Figura 6. Proceso de inyección de surfactantes



Fuente: Modificado de KANICKY, J *et al.* Surface chemistry in the petroleum industry, Center for surface science and engineering, Department of chemical engineering. University of Florida, USA. 2001.

1.4. PROBLEMAS ASOCIADOS A LA INYECCIÓN DE SURFACTANTES

La retención de surfactantes es uno de los problemas que más afectan la viabilidad económica del proyecto, y se da cuando el surfactante, que es una molécula de alta complejidad, entra en contacto con la solución acuosa en situ, lo que ocasiona una alteración del equilibrio físico químico existente para favorecer el equilibrio del sistema mediante fenómenos de transferencia de masa y energía que conllevan a la adsorción, precipitación y/o entrapamiento de fase¹¹, junto con otros fenómenos que no hacen parte de la retención pero que si son causados por el desequilibrio presente en el yacimiento, como es la formación de emulsiones muy estables de alta viscosidad que taponan los canales de flujo, causando que el químico no esté disponible en el medio poroso para desempeñar adecuadamente su función.

Grosso modo se pueden identificar las causas más comunes de la retención de surfactantes:

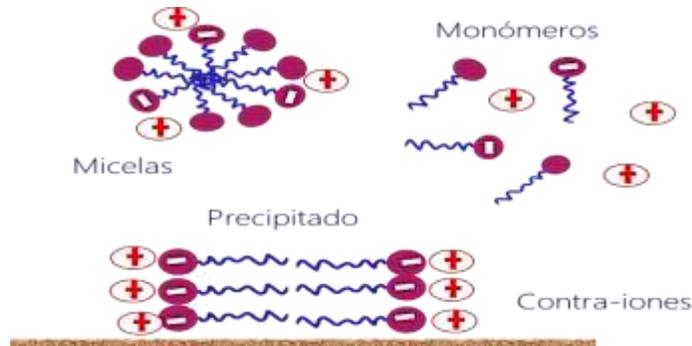
- **La precipitación¹²:** Consiste en la disminución de la solubilidad del químico en la solución acuosa debido a altas salinidades o presencia de cationes de calcio y magnesio que ocasionan la disociación y asentamiento del surfactante ante la formación de cristales líquidos que producen taponamiento y retención de los surfactantes (ver figura 7); este fenómeno se contrarresta inyectando un pre flujo de agua antes de contactar el químico con los fluidos de formación.

¹¹ JIMENEZ. M.A.M., Análisis E Interpretación De Yacimientos Sometidos A Inyección De Químicos (Surfactantes, Polímeros Y Miscelares) Mediante Analogías. Universidad Industrial de Santander.2009

¹² GUERRERO P.C.M., Evaluación De Un Proceso De Inyección De Surfactantes- Polímero A Partir Del Dimensionamiento De Sus Concentraciones Y Volúmenes De Bache. Universidad Industrial de Santander.2015.

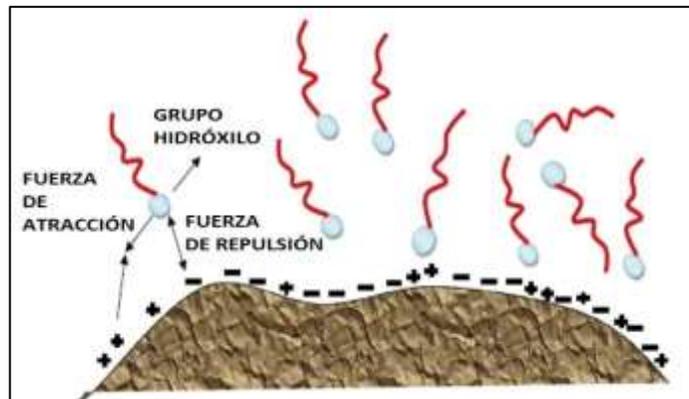
- **El entrapamiento de fase:** Es otro problema no ajeno a la inyección de químicos y se da ante un flujo multifásico que favorece el entrapamiento mecánico o hidrodinámico de las moléculas y/o la partición de fase, como mecanismo ligado a los tipos de micro emulsiones formadas y al menor diámetro de los poros presentes en la formación productora.
- **La adsorción del surfactante:** consiste en la adhesión de moléculas del tensioactivo a los minerales y rocas, como se puede observar en la figura número 8, provocando una disminución de la concentración química disponible para actuar sobre la disminución de la tensión interfacial y trayendo como consecuencia un bajo recobro de aceite, además de las propiedades originales del químico; Existen varios factores que afectan la adsorción (SOLAIRAJ, S., *et al.*, 2102) como son la temperatura, el pH, la salinidad, el tipo de surfactante y de superficie rocosa disponible, de los cuales tan solo el tipo de surfactante se puede manipular adaptándose a las condiciones de yacimiento, y buscando la mejor alternativa para minimizar las pérdidas por este mecanismo. Es fundamental, además, calcular la cantidad de surfactante adsorbido mediante pruebas de laboratorio; ya sea de forma dinámica (núcleos o empaques de arena) o de forma estática (usando arena de la formación de interés).

Figura 7. Precipitación de surfactantes aniónicos en presencia de cationes



Fuente: Modificado de STELLNER, K.L., SCAMEHORN, J. F., Surfactant Precipitation in Aqueous Solutions Containing Mixtures of Anionic and Nonionic Surfactants. University of Oklahoma, JAOCS, Vol. 63, no. 4. Oklahoma, 1986.

Figura 8. Adsorción de surfactantes en medios porosos



Fuente: SHENG, James. Modern Chemical Enhanced Oil Recovery. Theory and Practice. Elsevier. 2011.

El éxito del proyecto de inyección de químicos depende en gran medida de la cantidad de surfactante requerido y de la cantidad perdida por estos tres fenómenos, en lo que se puede resumir como retención; esto debido a que el costo del surfactante es el más alto con respecto a los otros químicos ya que éste será calculado como la inversión necesaria para adquirir el químico y para reemplazar

los volúmenes perdidos por retención que llegan a ser considerables. Por ende, el aceite producido debe ser suficiente para justificar el capital invertido en el proyecto por concepto de precio pagado por el surfactante, la ingeniería, los equipos y las operaciones durante varios años, hasta que el retorno económico sea factible en un mercado de alta volatilidad donde los precios del crudo fluctúan ampliamente desde el comienzo hasta el fin de la producción. Por ende, se debe entender los mecanismos y los factores que intervienen en la retención de surfactantes, desde el punto de vista del fenómeno y de las interacciones roca-fluido.¹³

1.5. RETENCIÓN DE SURFACTANTES: GENERALIDADES Y TEORÍA

Como se explicó anteriormente, la retención de surfactantes consta de la precipitación, entrampamiento de fase y del fenómeno de adsorción en medios porosos. Este último es el que mayor incidencia tiene sobre la retención de surfactante (Shamsijazeyi) por lo que su estudio debe ser más riguroso para comprender el fenómeno.

La adsorción debe ser entendida como el desplazamiento de moléculas del seno de una fase para concentrarse en otra interface no saturada; es un fenómeno de gran importancia para las sustancias coloidales y busca promover una disminución de la energía total del sistema, desde interfaces de alta energía hacia otras de menor buscando un equilibrio cinético y termodinámico.

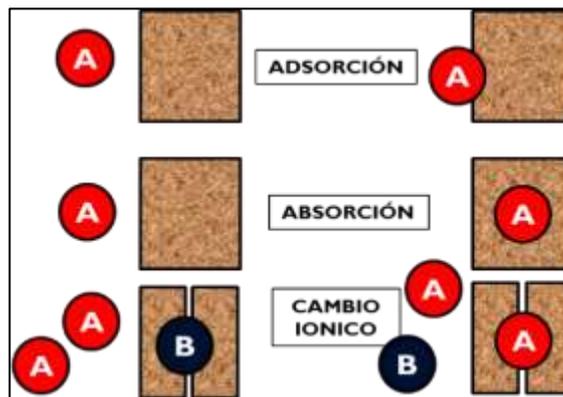
Puede ocurrir entre líquido-gas, sólido-gas y líquido-sólido. Es importante no confundir este fenómeno interfacial con otros tipos de fenómenos que involucran la sorción, como lo son:

- **La absorción:** Se diferencia de la adsorción porque en este caso hay una penetración física de la fase invadida, y se forma una solución nueva debido a la dilución de un nuevo componente, como la absorción del dióxido de carbono en una solución acuosa de etanolaminas.

¹³ SCHRAMM L.L., *Op cit.*

- **El intercambio iónico:** Es el proceso por el cual los iones que equilibran una superficie cargada son reemplazados por otros, al introducirse una concentración iónica diferente a la original, como en el caso de la arcilla montmorillonita con una superficie cargada negativamente y ante una salmuera de distinta concentración sus cationes divalentes son reemplazados por monovalentes, ocasionando su hinchamiento y dispersión. En la figura número 9 se puede observar los diferentes procesos de sorción.

Figura 9. Diferentes mecanismos de sorción



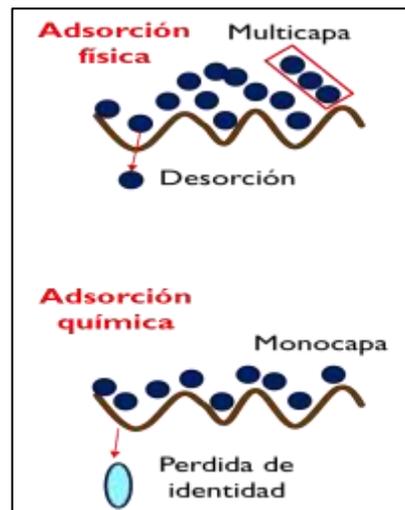
Fuente: Modificado de APPELO, C.A.J. and D. POSTMA. Geochemistry, Groundwater and Pollution. Balkema, Rotterdam, 536 pp. 1993.

Existen diferentes tipos de adsorción según la atracción entre el adsorbato y el adsorbente, como la de tipo eléctrico que se da por intercambio iónico, el cual es favorecido por fuerzas atractivas electrostáticas que mantienen a los iones cerca de las superficies cargadas para equilibrarlas, teniendo en cuenta que el radio de hidratación influye en el orden preferencial de adsorción; es posible que se formen multicapas, como se observa en la figura 10, pero esto ocurre por medio de la adsorción física porque un enlace químico implica reacción entre reactivos, valga la redundancia. Si se aumenta la temperatura o se disminuye la presión, la desorción ocurre y la molécula adsorbida conserva su identidad, a diferencia de la

quimisorción, donde las energías de adsorción son elevadas, estableciendo un enlace fuerte localizado en los centros activos de la superficie sólida. Ésta última es de tipo irreversible lo que implica la poca probabilidad de que ocurra desorción de las moléculas.

Como la retención de surfactantes está fuertemente influenciada por la adsorción (SOMASUNDARAN, 2006), a continuación se mencionan algunas características principales de ésta.

Figura 10. Tipos de adsorción



Fuente: Modificado de APPELO, C.A.J. and D. POSTMA. Geochemistry, Groundwater and Pollution. Balkema, Rotterdam, 1993.

1.5.1 Unidades de la adsorción-retención. Las unidades de la retención de surfactante empleadas en laboratorio pueden ser masa de surfactante adsorbido por unidad de masa de roca (mg/g roca), masa por unidad de volumen poroso (mg/mL de PV), moles por unidad de área superficial ($\mu\text{eq}/\text{m}^2$), y moles por unidad de masa de roca ($\mu\text{eq}/\text{g}$ roca); mientras que las unidades usadas en aplicaciones de campo pueden ser volumen de surfactante adsorbido por unidad de volumen

poroso (mL/mL PV) o masa por unidad de volumen poroso (mg/mL de PV) ¹⁴. En el presente estudio se emplea “mg/g” como unidades para la retención.

1.5.2 Características principales de la adsorción¹⁵. La adsorción es un fenómeno complejo de estudiar; sin embargo, se han definido las siguientes características:

- Altamente selectiva, es decir, no depende del material poroso.
- La cantidad adsorbida depende de la naturaleza y del tratamiento previo al que ha sido sometido la superficie del adsorbente y de la estructura molecular del adsorbato.
- Al aumentar la superficie del sólido y la concentración de adsorbato, se genera una mayor adsorción.
- Es un proceso generalmente rápido, cuya velocidad es normalmente favorecida por la temperatura y afectada por la cantidad adsorbida.
- Presenta un ΔG (energía de Gibbs) negativo de tipo exotérmico, y se da de forma espontánea.
- Al aumentar la temperatura disminuye la cantidad adsorbida, pero aumenta la velocidad de adsorción.

1.5.3 Adsorción de surfactantes en la interface líquido-sólido. La adsorción de surfactantes, en este caso, es la transferencia que se da desde la fase en solución hasta la interface líquido-sólido, formando una cobertura alrededor de las rocas del yacimiento, y que puede orientarse de una u otra manera dependiendo de la tendencia hidrofílica o lipofílica de la molécula. Existen un número de fuerzas propias de este proceso y que normalmente involucran iones simples en vez de

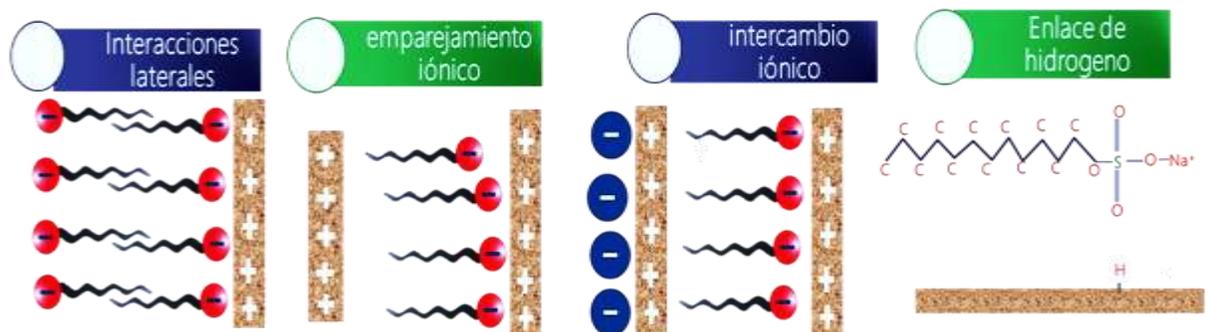
¹⁴ SHENG, J. Modern chemical enhanced oil recovery: Theory and practice. Elsevier. 2011

¹⁵ AVENDAÑO B.J.A, Influencia del pH en la adsorción de surfactantes catiónicos sobre diversas superficies rocosas. Universidad de los Andes.Merida.2008.

micelas. Estas fuerzas pueden verse en el esquema de la figura 11, y son las siguientes:¹⁶

- **Intercambio iónico:** Sustitución de iones enlazados a una roca por un surfactante iónico de carga similar al reemplazado.
- **Emparejamiento iónico:** Adsorción de iones del surfactante con carga opuesta a la de la superficie rocosa en sitios no ocupados por iones enlazados al sólido.
- **Enlace hidrofóbico:** Se da ante la atracción de grupos hidrofóbicos de la molécula adsorbida y la concentración aún presente en solución acuosa.
- **Adsorción por polarización de electrones pi:** Cuando los surfactantes tienen núcleos aromáticos ricos en electrones, ligados a sólidos adsorbentes con superficies muy positivas.
- **Adsorción por fuerzas de dispersión:** Implican la acción de fuerzas de London y de Van der Waals que generan una interacción entre el adsorbente y el adsorbato, efecto que se intensifica con el peso molecular del surfactante.

Figura 11. Principales mecanismos de adsorción de surfactantes sobre sólidos

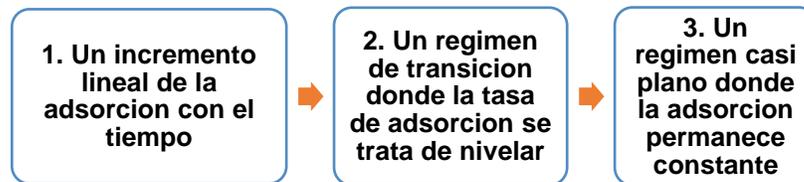


Fuente: Modificado de ROSEN, M.J., Surfactants and Interfacial Phenomena. Third Edition, USA, 2004.

¹⁶ PARIÁ S., KHILAR C., A Review on Experimental Studies of Surfactant Adsorption at the Hydrophilic Solid-Water Interface. Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology Bombay, India. **En:** Advances in Colloid and Interface Science 110, Pág 75-79. 2004

1.5.4 La cinética de adsorción de surfactantes. Estudios realizados sobre la adsorción y desorción de surfactantes en superficies sólidas hidrofílicas se llevan a cabo usando oxido de silicio como adsorbente (Avedaño, 2008) y se ha observado la formación de tres regímenes que caracterizan la velocidad de adsorción como se muestra en la figura 12, resaltando que el rango de adsorción en que cada región se extiende dependiendo de la concentración de masa, la naturaleza del surfactante, la presencia de sal, la naturaleza de la superficie sólida (que puede ser hidrofóbica o hidrofílica) y las reacciones químicas que juegan un papel clave en la cinética de la adsorción de surfactantes sobre la interface sólido-líquido.

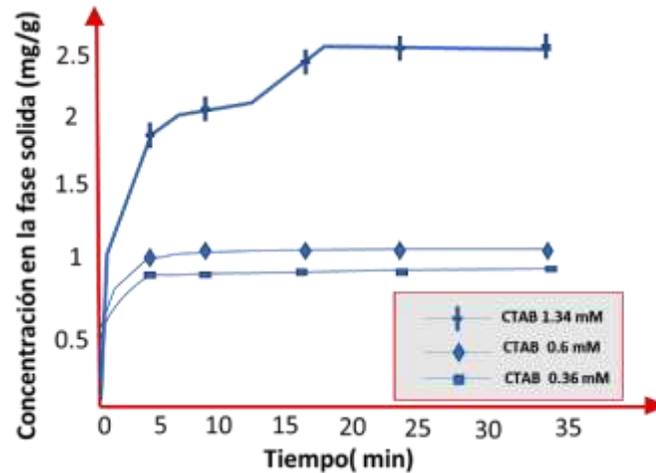
Figura 12. Cinética en la adsorción de surfactantes



Fuente: SHENG, James. Modern Chemical Enhanced Oil Recovery. Theory and Practice. Elsevier. 2011.

En cuanto a la cinética de adsorción de surfactantes iónicos, se puede verificar que la tasa promedio de adsorción se calcula con base en la pendiente a partir del tiempo medio donde se alcanza el equilibrio en una curva de adsorción como la que se visualiza en la figura 13; en este caso, para el surfactante catiónico Cetil-trimetil bromuro de amonio en la interface celulosa-agua, donde se puede observar que la adsorción de surfactante en la fase sólida es proporcional a la concentración de surfactante en solución acuosa y que alcanza altos valores de adsorción en comparación con surfactantes de tipo aniónico y no iónico.

Figura 13. Curva de adsorción de surfactante catiónico en la interface celulosa-agua.



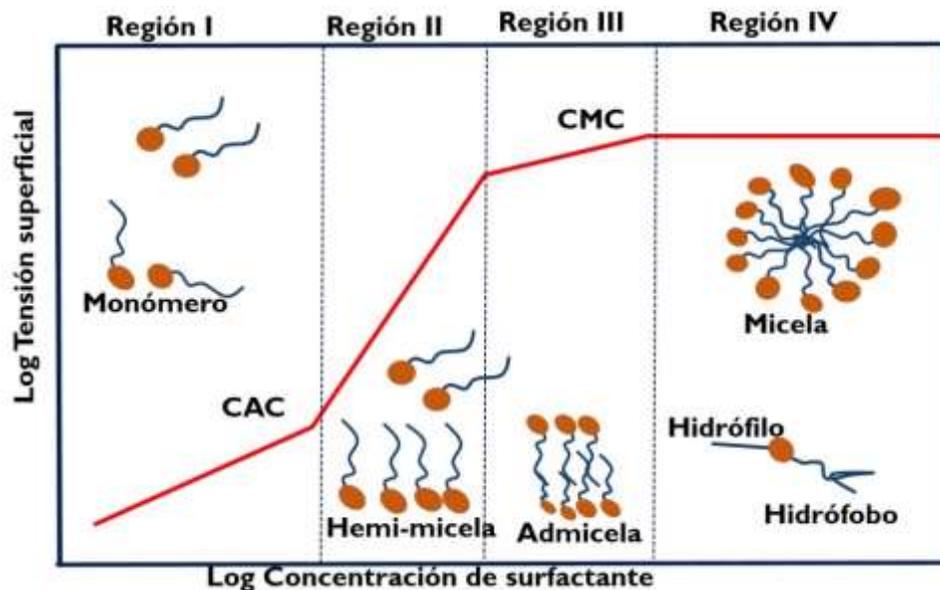
Fuente: PARIAS S., KHILAR C., A Review on Experimental Studies of Surfactant Adsorption at the Hydrophilic Solid-Water Interface. Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology Bombay, India. **En:** Advances in Colloid and Interface Science 110, Pág 75-79. 2004.

1.5.5 Equilibrio de adsorción de surfactantes¹⁷. Las isothermas de adsorción permiten determinar la máxima cantidad adsorbida por unidad de área o de masa del adsorbente. Se grafica la cantidad de surfactante adsorbido mediante la variación de la concentración de adsorbato contra la concentración de equilibrio como se muestra en la figura número 14. En general, una isoterma típica puede subdividirse en cuatro regiones al trazarse en escala logarítmica; En la región I la adsorción obedece la ley de Henry, en la cual la adsorción incrementa linealmente con la concentración y la pendiente de la curva es aproximadamente uno. Este estado ocurre a bajas concentraciones de surfactantes y actúan fuerzas electrostáticas; En la región II se presenta un repentino incremento por interacciones laterales entre el monómero adsorbido que crea una agregación superficial de surfactante alrededor del sólido; En la región III la tasa se hace más lenta que la

¹⁷ ZHANG R., SOMASUNDARAN P., Advances in Adsorption of Surfactants and their Mixtures at Solid/Solution Interfaces. Columbia University, New York, 2006.

fase anterior debido a una alta saturación de adsorbato en la roca y a los pocos espacios vacíos en la superficie como resultado de una neutralización de cargas; Finalmente en la región IV, superando la concentración micelar crítica (CMC), se estabiliza la adsorción y se observa una región plana. Dependiendo de algunos factores, en esta última región se puede alcanzar un valor máximo. Estas isotermas de cuatro regímenes son propias de surfactantes iónicos sobre sólidos con superficies de carga opuesto y la explicación del incremento que se da en la fase II es debido a la formación de una superficie agregada de moléculas de surfactantes llamadas hemi-micelas a una concentración hemicelular crítica (HMC) menor que la CMC; esta teoría fue planteada por Gaudin y Ferstenau (1955).

Figura 14. Isotherma de adsorción de 4 regiones.



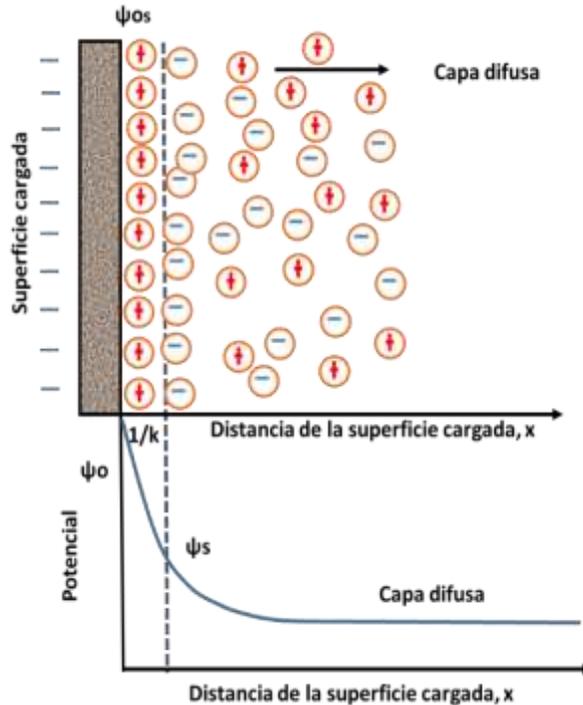
1.5.6 Carga superficial y doble capa eléctrica. En cualquier interface, las cargas se distribuyen de manera desigual entre las dos fases, lo que ocasiona que un lado de la interface sólido-líquido se cargue con signo opuesto al lado contrario, generando un potencial iónico a lo largo de la interface. Este fenómeno se conoce

como *doble capa eléctrica*, presentado en la figura número 15, donde se puede verificar su dualidad de cargas. Se usa el modelo de la doble capa para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad del surfactante cargado y para explicar cómo actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. Es posible entender este modelo como una secuencia de etapas que ocurren alrededor de un solo coloide negativo, si los iones que neutralizan sus cargas son repentinamente sacados.

Inicialmente, la atracción del monómero negativo hace que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente alrededor de la superficie del coloide; esta capa de contra-iones es conocida como la *capa de Stern*. Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el monómero negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como por otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una *capa difusa* de contra-iones. Los contra-iones tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contra-iones en el seno de la disolución.

En forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados *co-iones*, pues, tienen la misma carga que el monómero. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse del monómero, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al surfactante. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del monómero de surfactante y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan. Los contra-iones de la capa de Stern y de la capa difusa son los que juntos llamaremos la *doble capa*. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución.

Figura 15. Doble capa eléctrica.



Fuente: PARIÁ S., KHILAR C., A Review on Experimental Studies of Surfactant Adsorption at the Hydrophilic Solid-Water Interface. Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology Bombay, India. **En:** Advances in Colloid and Interface Science 110, Pág 75-79. 2004.

1.5.7 Energía en la adsorción de surfactantes. La energía libre de adsorción está formada por las interacciones eléctricas que incluyen, a su vez, las interacciones de Coulomb, dipolar y la energía específica de adsorción que tiene en cuenta el enlace covalente (ΔG°_{chem}), las relaciones laterales cadena-cadena de los surfactantes y que son fundamentales en el proceso de formación de hemi-micelas (ΔG°_{c-c}), y la interacción sólido-líquido entre la cadena de hidrocarburos de la cola apolar y los sitios hidrofóbicos en el sólido (ΔG°_{c-s}); también incluye el enlace de hidrogeno gracias a los grupos carboxilo de la superficie de las partículas, lo que genera un efecto de apantallamiento de las cargas superficiales (ΔG°_H); otro aporte es dado

por el termino referente a la solvatación o desolvatación de las especies hidratadas que son adsorbidas ($\Delta G^{\circ}_{H_2O}$).¹⁸

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta G^{\circ}_{elec} + \Delta G^{\circ}_{spec} \quad \text{Ecuación 3}$$

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta G^{\circ}_{coul} + \Delta G^{\circ}_{dip} + \Delta G^{\circ}_{chem} + \Delta G^{\circ}_{c-c} + \Delta G^{\circ}_{c-s} + \Delta G^{\circ}_H + \Delta G^{\circ}_{H_2O} \quad \text{Ecuación 4}$$

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = zF\Psi_s + \sum \Delta n_j \mu_j E_{ads} + \Delta G^{\circ}_{chem} + \Delta G^{\circ}_{c-c} + \Delta G^{\circ}_{c-s} + \Delta G^{\circ}_H + \Delta G^{\circ}_{H_2O} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde:

$zF\Psi_s$ representa la interacción electrostática ΔG°_{coul} y z es la valencia del adsorbato; F es la constante de Faraday y Ψ_s es el potencial de la placa; Δn_j es el número de moléculas adsorbidas j ; μ_j es el momento dipolar de j y E_{ads} es la fuerza de campo eléctrico que atraviesa el plano de las especies adsorbidas. En el caso en que ΔG°_{dip} se pueda despreciar, la interacción eléctrica estará dada por $zF\Psi_s$ con tres posibles casos según las cargas presentes:

- Si z y Ψ_s tienen signos opuestos, $zF\Psi_s < 0$ y las interacciones eléctricas promueven la adsorción. Esta situación existirá para surfactantes catiónicos/ superficie cargada negativamente y un surfactante aniónico/ superficie cargada positivamente.
- La densidad de carga neta ($\sigma_o + \sigma_s$) superficial tiene igual signo que el surfactante iónico, entonces z y Ψ_s son de la misma electronegatividad y $zF\Psi_s > 0$, por

¹⁸ SOMASUNDARAN P., SHROTRI S., HUANG L., Thermodynamics of Adsorption of Surfactants at Solid-Liquid Interface. Langmuir Center for Colloids and Interfaces, Columbia University. New York, 2004.

consiguiente, las interacciones eléctricas se oponen a la adsorción. Existirá en situaciones con surfactantes aniónicos/ superficie cargada negativamente y surfactante catiónicos/ superficie cargada positivamente.

- Bajo el punto isoeléctrico, ΔG°_{elec} será cero omitiendo ΔG°_{dip} y la adsorción será gobernada por el termino ΔG°_{spec} .

1.6. PARÁMETROS QUE AFECTAN LA RETENCIÓN DE SURFACTANTE EN EL MEDIO POROSO

La retención de surfactante puede estar influenciada por muchos factores (Solairaj, 2012), para lo cual es importante tener en cuenta la incidencia de cada parámetro sobre éste, con el objetivo de optimizar la eficiencia del proceso cuando el surfactante es inyectado.

1.6.1 Efecto de la concentración de surfactante. A medida que se incrementa la concentración de surfactante en solución, aumenta la retención del tensioactivo en el sistema roca-salmuera-aceite.¹⁹

1.6.2 Efecto del tipo de surfactante. A continuación se describe el comportamiento de la adsorción, dependiendo del tipo de surfactante.

• Surfactantes aniónicos

Debido a que estos surfactantes están cargados negativamente, es de esperarse que se adsorban preferencialmente sobre superficies con carga positiva. De esta forma, a las condiciones predominantes en la mayoría de los yacimientos, los

¹⁹ DANG, C., CHEN, Z., NGOC, T., BAE, W., PHUNG, T. Development of isotherm polymer/surfactant adsorption models in chemical flooding. SPE. Indonesia, 2012.

surfactantes aniónicos presentan alta adsorción en carbonatos, mientras que en areniscas la adsorción es menor, debido a que se generan fuerzas de repulsión con las cargas negativas de los grupos polares de los surfactantes. No obstante, a bajo pH, las areniscas exhiben alta adsorción. Por su parte, en las arcillas, la adsorción de surfactantes aniónicos es moderada²⁰.

• Surfactantes no iónicos

A bajo pH, los surfactantes no iónicos se adsorben sobre sílice debido a la ausencia de repulsión electrostática. La magnitud de esta adsorción aumenta con la cantidad de minerales arcillosos presentes en los adsorbentes; así mismo, la amplitud de este efecto varía dependiendo del tipo de arcilla: la montmorillonita adsorbe más que la illita y esta última adsorbe más que la caolinita²¹. De acuerdo con Ahmed²², los surfactantes no iónicos tienden a ser fuertemente adsorbidos sobre el *shale*, comparado con la arenisca; el posible mecanismo de sorción para surfactantes no iónicos es la adsorción por puentes de hidrógeno y parece mostrar fuerte correlación con minerales arcillosos. Por otro lado, se considera que la adsorción de surfactantes no iónicos sobre la superficie de carbonatos es despreciable²³.

Un hecho interesante tiene que ver con la relación entre la adsorción y el peso molecular del surfactante. Según Trogus *et al*²⁴, la adsorción disminuye con el

²⁰ BERA, A *et al*. Adsorption of surfactants on sand Surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. En: Elsevier, Applied surface science. 2013.

²¹ AMIRIANSHOJA, Tahmineh. A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals. En: Elsevier, Journal of petroleum science and engineering. 2013.

²² AHMED, M. Equilibrium adsorption isotherms of anionic, noionic surfactants and their mixtures to shale and sandstone. En: Modern applied science, vol 3, No. 2, 2009.

²³ SHENG, *Op cit*.

²⁴ TROGUS, F, *et al*. Static and dynamic adsorption of anionic and nonionic surfactants. SPE. Texas. 1977.

incremento en el peso molecular para surfactantes no iónicos, mientras que esta aumenta para el caso de los surfactantes aniónicos.

- **Surfactantes catiónicos**

Debido a que los surfactantes catiónicos están cargados positivamente, estos se adsorben preferencialmente sobre superficies con carga negativa. Así, a las condiciones predominantes en la mayoría de los yacimientos, los surfactantes catiónicos presentan alta adsorción en areniscas, mientras que en carbonatos la adsorción es menor, debido a que se generan fuerzas de repulsión con las cargas positivas de los grupos polares de los surfactantes.

- **Surfactantes anfóteros**

Según Mannhardt *et al* (1993), los surfactantes anfóteros exhiben un comportamiento de adsorción complejo, pues cuando predominan las fuerzas electrostáticas, estos se comportan como cationes en algunas situaciones y como aniones en otras. La adsorción de estos surfactantes sobre núcleos Berea, toma lugar principalmente por el grupo amonio cuaternario, mientras que en carbonatos puede ocurrir la adsorción tanto por el grupo amonio cuaternario como por el grupo carboxilo. La presencia de iones calcio, ya sea en solución o en la superficie del sólido, favorece la adsorción por el grupo carboxilo, posiblemente a través de formación de complejos²⁵.

De acuerdo con resultados de adsorción estática, Weifeng (2011) reporta que los surfactantes anfóteros se adsorben sobre la caolinita a una tasa mayor que los surfactantes aniónicos, lo cual se atribuye a la fuerte atracción electroestática entre

²⁵ MANNHARDT, K, *et al*. Effect of rock type and brine composition on adsorption of two foam-forming surfactants. SPE Advanced technology series, vol 1. 1993.

la carga negativa en la superficie de la caolinita y la carga catiónica en la cabeza de una molécula de surfactante anfótero.

• Mezclas de surfactantes

Es necesario tomar en cuenta los cambios en la concentración micelar crítica (CMC) con cambios en la composición²⁶. Para la adsorción de mezclas de surfactantes con propiedades similares, donde la CMC es la misma que en mezclas ideales, la cantidad adsorbida de las mezclas cae entre las cantidades adsorbidas de los surfactantes individuales. En contraste, la adsorción de mezclas de surfactantes que exhiben sinergismo en la CMC (la CMC es más baja que en las mezclas ideales), puede mostrar incluso menores tendencias de adsorción, lo cual se relaciona con el menor potencial químico de los monómeros de surfactante en solución.

Somasundaran y colaboradores²⁷, encontraron que para una mezcla de surfactantes aniónicos y no iónicos en sílice:

1. La adsorción del surfactante aniónico es baja.
2. La adsorción del surfactante no iónico es moderada.
3. La presencia del surfactante aniónico incrementa la adsorción del surfactante no iónico en la región pre micelar.
4. La adsorción del surfactante aniónico es incrementada notoriamente por la presencia de surfactante no iónico.

Azam *et al* (2013) reportan que los surfactantes aniónicos en presencia de surfactantes no iónicos, presentan adsorción por la interacción de sus cadenas

²⁶ AHMED, *Op cit.*

²⁷ SOMASUNDARAN, *Op cit.*

hidrocarbonadas (colas) ²⁸. Así mismo, Hirasaki *et al*²⁹ y Wang³⁰ también reportan que la adsorción de surfactantes sobre areniscas depende más de la superficie de las arcillas que de la superficie del cuarzo.

1.6.3 Efecto del pH. Las superficies sólidas pueden ser positivas o negativas según el grado de ionización/ disociación de grupos funcionales en la superficie o por la adsorción de iones de la solución acuosa en una superficie sin carga,³¹ por ende, la carga superficial de los minerales depende del pH.³²

Se ha encontrado también que la cantidad adsorbida de surfactante aniónico decrece a altos valores de pH ya que las rocas se cargan negativamente y se genera una fuerza de repulsión entre cargas iguales³³; sin embargo, a bajo pH y altas concentraciones de sales, la adsorción del surfactante llega a niveles críticos³⁴. La explicación de este fenómeno radica básicamente en el concepto del Point of Zero Charge o PZC (PH en el cual la carga neta en la superficie del mineral es cero).³⁵

²⁸ AZAM, Muhammad, *et al.* Static adsorption of anionic surfactant onto crushed Berea Sandstone. En: J Petrol Explor Prod Technol (2013) 3: 195-201.

²⁹ HIRASAKI, G *et al.* Recent advances in surfactant EOR. En: SPE International, Conference Paper 115386-MS. 2008.

³⁰ WANG, F.H.L. Effects of reservoir anaerobic, reducing conditions on surfactant retention in chemical flooding. En: SPE International, Paper 22648-PA. 1993.

³¹ WEIFENG, L., *et al.* , Static And Dynamic Adsorption Of Anionic And Amphoteric Surfactants With And Without The Presence Of Alkali. Elsevier, China, 2011.

³²DANG, C. T.Q. et a l., Development of Isotherm Polymer/Surfactant Adsorption Models in Chemical Flooding. En SPE 147872. Indonesia, 2012.

³³ SOLAIRAJ, S., *et al.* , Measurement and Analysis of Surfactant Retention. En SPE 154247. Oklahoma, 2012.

³⁴ FIGDORE, Phillip. Adsorption of Surfactants on Kaolinite: NaCl versus CaCl₂ Salt Effects. Journal of Colloid and Interface Science. June 1982.

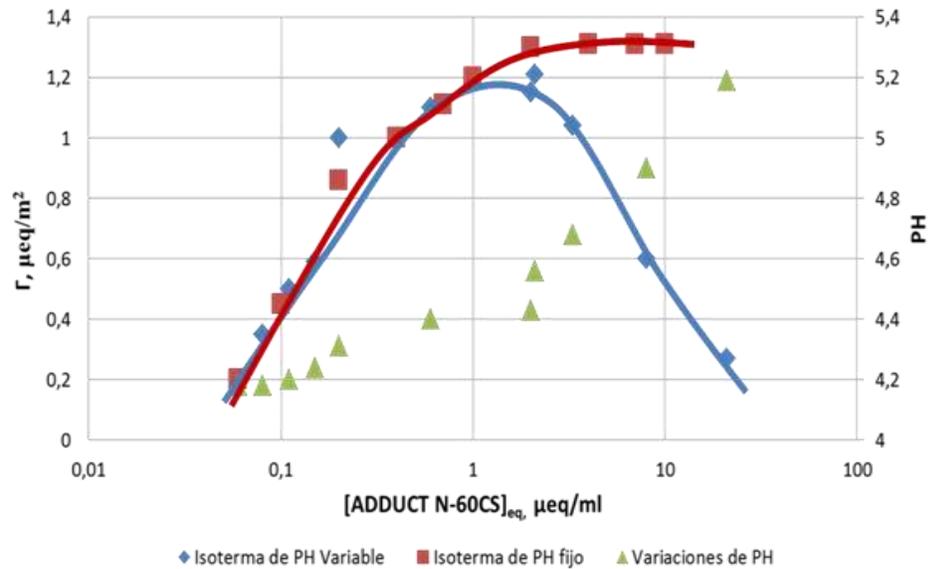
³⁵ SALAGER, J. Fenómenos Electrocinéticos. Universidad De Los Andes, Mérida, 1998.

Una limitación importante a la hora de estudiar la retención del tensioactivo es que la carga de la superficie de sílice (en el caso de la adsorción), varía no sólo con el pH, sino también con la adsorción de surfactante, ya que la ionización de los grupos superficiales alterará el pH de la solución.

Esto significa que, sin el control cuidadoso del pH, los cambios de pH pueden ocurrir no sólo de isoterma a isoterma, sino también a lo largo de una misma isoterma; sin embargo, la mayoría de los estudios sólo informan del pH inicial³⁶ (Atkin *et al*, 2003) y se asume un pH constante, sin tener en cuenta, que el cambio en el pH modifica el comportamiento de la isoterma misma, como se observa en la Figura 16, donde se puede observar el comportamiento de una isoterma con pH variable (línea azul) a medida que aumenta el pH (puntos verdes) comparándolo con una isoterma a pH constante (línea roja).

³⁶ ATKIN, R., CRAIG, V., WANLESS, E., BIGGS, S. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface. Elsevier. En: Advances in Colloid and Interface Science. UK. 2003.

Figura 16. Isotermas en función del pH



Fuente: FIDGORE, Phillip. Adsorption of Surfactants on Kaolinite: NaCl versus CaCl₂ Salt Effects. Journal of Colloid and Interface Science. June 1982.

1.6.4 Efecto de la salinidad. La retención de surfactantes normalmente se incrementa con un aumento en la salinidad y con el incremento del contenido de iones divalentes, esto gracias a que la sal disminuye la repulsión electrostática entre los grupos funcionales en la capa adsorbida, altera la fuerza iónica³⁷ y comprime la doble capa eléctrica, causando un aumento abrupto en la retención, como se observa en la Figura 17.^{38,39}

En los estudios realizados por Figdore en 1982, se corroboró que a altas concentraciones de CaCl₂, la adsorción aumenta significativamente, ya que el área

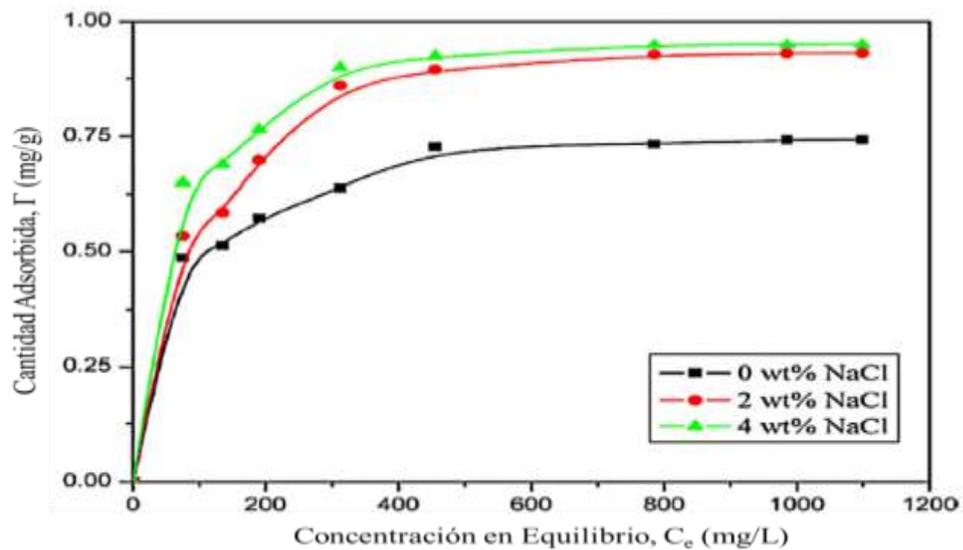
³⁷ DANG, C., CHEN, Z., NGOC, T., BAE, W., PHUNG, T., Op cit.

³⁸ MUHAMMAD, R. A. *et al.*, Op cit.

³⁹ TAY, A *et al.* Adsorption inhibitors: a new role to mitigate adsorption in chemical enhanced oil recovery. En: Society of Petroleum Engineers, SPE-174603. 2015.

ocupada por cada molécula de surfactante se reduce significativamente debido a un incremento significativo de la fuerza iónica; no obstante, al seguir adicionando iones divalentes al sistema, se alcanza un punto donde la adsorción de surfactante no se altera para un valor de pH fijo.

Figura 17. Adsorción del SDS a diferentes concentraciones de NaCl.



Fuente: BERA *et al.* Adsorption of Surfactants on Sand Surface in Enhanced Oil Recovery: Isotherms, Kinetics and Thermodynamic Studies. En Elsevier. 2013.

Posteriormente, Nevskaja en 1998, observó que la adición de CaCl_2 a un sistema con surfactante no iónico sobre dolomita conduce a una reducción en los niveles de adsorción, sin embargo, para los surfactantes aniónicos, se demostró que la dureza normalmente es cómplice de la adsorción sobre distintas superficies minerales.⁴⁰

⁴⁰ NEVSKAIA *et al.* Adsorption of polyoxyethylene nonionic and anionic surfactants from aqueous solution: effects induced by the addition of NaCl and CaCl_2 . En Journal of Colloid and Interface Science, 1998.

1.6.5 Efecto de la mineralogía. Hay una gran variedad de sólidos usados en las pruebas de retención de surfactantes, entre los cuales se pueden nombrar la alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2), areniscas, rocas carbonatadas y arcillas como caolinita, montmorillonita, etc.

Es importante tener en cuenta, que los surfactantes iónicos que poseen en su grupo hidrofílico una carga de signo contrario al sustrato sólido, se adsorberán con mayor rapidez a la interface sólido-líquido y alcanzarán el equilibrio en un menor tiempo⁴¹. De este modo, las superficies cargadas positivamente atraerán preferencialmente surfactantes aniónicos, mientras que los surfactantes catiónicos serán más adsorbidos por rocas cargadas negativamente, esto se debe a la acción de las fuerzas electrostáticas, las cuales rigen el comportamiento de los surfactantes iónicos sobre superficies polares a bajas concentraciones de tensoactivos en el sistema.⁴²

Entre las superficies minerales más comunes, se pueden distinguir:

1. **Caolín:** es una arcilla con gran porcentaje de caolinita, un mineral arcilloso con fórmula química $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ o $(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}$. La unidad básica de la caolinita consiste en una lámina tetraédrica de sílice y una lámina octaédrica de alúmina, de forma que los átomos de oxígeno en los bordes de la estructura tetraédrica forman una capa común con los oxígenos de la lámina octaédrica de Alúmina⁴³. A pH neutro, las arcillas se cargan negativamente en las caras y con cargas positivas en la superficie de los bordes de los minerales, atrayendo

⁴¹ AHMED, *Op cit.*

⁴² LIU, Q., DONG, M., AYUB, M., ZHANG, Y., HUANG, S. Improved oil recovery by adsorption-desorption in chemical flooding, Elsevier, Canadá, 2003.

⁴³ SCHRAMM, L. Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. Firt published, Cambridge University Press, USA, 2000.

preferencialmente surfactantes catiónicos, no iónicos y en menor medida tensioactivos aniónicos. El punto isoeléctrico de la caolinita ocurre a pH bajo, así que, su densidad de cargas negativas se mantiene baja hasta un pH de 4.6, para luego aumentar a medida que aumenta el pH⁴⁴.

Adicionalmente, Amirianshoja en el 2012, observo que el nivel de adsorción de surfactantes sobre las arcillas es mayor en comparación con otros sólidos porosos, debida a su gran área superficial específica y demostró que la adsorción de un tensioactivo no iónico es mayor en la montmorillonita que en la illita y a su vez que en la caolinita⁴⁵. Por otro lado, Sánchez *et al.* en el 2007, identificó que el mecanismo de adsorción de las arcillas con un surfactante no iónico, consiste primordialmente en una interacción de tipo dipolo-ión o en un enlace de hidrógeno, entre la parte hidrófila del surfactante y las moléculas de agua existentes alrededor de los cationes intercambiables de los minerales arcillosos.

- 2. Arenisca:** es un tipo de litología, en la que prima el contenido de sílice, el cual consiste en unidades de siloxano unidas entre sí en una red tetraédrica. De forma similar a otros minerales, la sílice adquiere una carga superficial dependiendo de la concentración relativa de H⁺ y OH⁻ en solución, como se observa en las Ecuación 3 y 4. Por otra parte, el punto isoeléctrico de la sílice se da aproximadamente a un pH de 2, por tanto, la densidad de cargas negativas permanece baja hasta que el pH de la solución alcance un valor de 6 y aumenta bruscamente entre pH 6 y 11⁴⁶.

⁴⁴ SCHROTH, B., SPOSITO, G., Surface charge properties of kaolinite, Clays and Clay Minerals, Vol 45 N°1, California, 1997.

⁴⁵ AMIRIANSHOJA, T., JUNIN, R., IDRIS, K., RAHMANI, O. A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals. Elsevier. En: Journal of Petroleum Science and Engineering. Malasia, 2012.

⁴⁶ ATKIN, *et al.* Op cit.



3. Caliza: es una roca sedimentaria, cuyo componente principal es la calcita y presenta una carga superficial opuesta a la de la mayoría de minerales arcillosos y al sílice, puesto que presenta un punto isoeléctrico de pH 10, por lo cual, a bajos valores de pH exhibirá una alta densidad de carga, la cual ira disminuyendo a medida que aumente el pH.

1.6.6 Temperatura. Se ha observado que al incrementar la temperatura, se genera una disminución considerable en la cantidad máxima de surfactantes iónicos absorbidos. Pavan *et al*⁴⁷, estudiaron el efecto de la temperatura en la adsorción de un surfactante aniónico en arcillas, y observaron que la disminución en la adsorción máxima a altas temperaturas es debida a un incremento de la energía cinética de los monómeros de surfactante, lo cual conlleva a un incremento en la entropía del sistema, y resulta finalmente en una disminución en la organización de los agregados en la superficie del adsorbente⁴⁸.

1.6.7 Área superficial. El área del medio poroso tiene un efecto considerable en la adsorción del surfactante. En general, una mayor área superficial proporciona mayor interacción entre las interfaces y por tanto, una mayor adsorción⁴⁹. Esto se explica porque, a mayor área superficial, hay una mayor cantidad de sitios disponibles en la roca para la adsorción de surfactantes. De esta forma, por ejemplo,

⁴⁷ PAVAN, P *et al*. Sorption of anionic surfactants on layered double hydroxides. *En*: Elsevier, Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 229 (2), 346-352.

⁴⁸ PARIA (2003), *Op cit*.

⁴⁹ AMIRIANSHOJA, *Op cit*.

una roca cuyo tamaño de granos sea pequeño, tendrá un área superficial mayor, comparada con una con granos más grandes. Similarmente, cuanto mayor sea la permeabilidad y la porosidad efectiva de una roca, mayor será su área superficial.

1.6.8 Concentración de cationes. La presencia de cationes divalentes influencia la cantidad de surfactante adsorbido principalmente cuando se trata de surfactantes tradicionales tales como sulfonatos de petróleo. De acuerdo con Solairaj⁵⁰, un incremento en la concentración de cationes divalentes conduce a un incremento en la adsorción de surfactante. Además, según Alagic *et al*⁵¹ con esto se promueve la alteración de la mojabilidad a altas temperaturas, debido a que los iones calcio y magnesio (Ca^{2+} , Mg^{2+}) pueden ubicarse entre las superficies negativas de las arcillas y grupos cargados negativamente presentes en la interfaz agua aceite. En presencia de iones multivalentes, estos se adsorben específicamente en los sitios cuyas cargas son opuestas, y lo que hacen es invertir el signo de la carga de la superficie de los minerales, afectando directamente la adsorción de los surfactantes iónicos⁵².

1.6.9 Tasa de inyección. Según Kwok *et al* (1994), cuanto mayor es la tasa de inyección, y especialmente, la velocidad de flujo radial, mayor es la tasa de adsorción, lo cual se explica por un aumento en la concentración de monómeros de surfactante en la solución o una disminución en la resistencia a la transferencia de masa cerca de la superficie. Así mismo, Kwok *et al* reportan que la mayor tasa de adsorción ocurre cerca del punto de inyección, lo cual resulta en una disminución abrupta de la concentración de surfactante⁵³.

⁵⁰ SOLAIRAJ, *Op cit.*

⁵¹ ALAGIC, E *et al.* Effect of crude oil ageing on low salinity surfactant flooding. En: Elsevier, Journal of industrial and engineering chemistry. 2011.

⁵² AZAM, *Op cit.*

⁵³ KWOK, W *et al.* Modelling dynamic adsorption of an anionic surfactant on Berea sandstone with radial flow. En: Elsevier, Chemical Engineering Science, Vol 50. No 5. Pp 769-783, 1995.

1.7. CUANTIFICACIÓN DE LA ADSORCIÓN EN LABORATORIO

La adsorción de surfactante puede ser estimada por pruebas estáticas (pruebas de equilibrio *batch* sobre granos de roca disgregados) y/o pruebas dinámicas (desplazamientos) en el laboratorio⁵⁴.

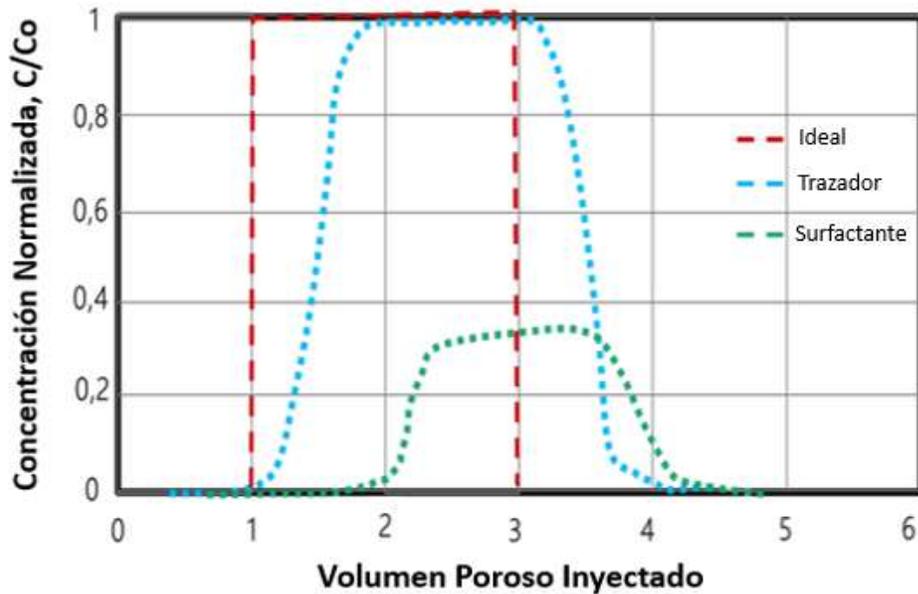
Las pruebas estáticas se realizan con granos disgregados, por lo cual el área superficial es mayor comparada con el área de la roca no disgregada, razón por la cual, los valores de adsorción obtenidos de mediciones estáticas son mayores que los obtenidos de mediciones dinámicas.

Las pruebas de adsorción dinámica, consisten en la inyección de una formulación química en un núcleo de la formación, un empaque o *plug* sintético, además de la inyección de una sustancia que no se adsorbe sobre la superficie de la roca, conocida comúnmente como trazador. Durante la prueba, los efluentes son monitoreados frecuentemente, para determinar la concentración de surfactante y de trazador. Es común analizar los resultados de estas pruebas en gráficas de concentración normalizada, en función del volumen poroso inyectado (perfil del surfactante/trazador). La concentración normalizada, se define como el cociente entre la concentración del surfactante (o trazador) en los efluentes y la concentración de surfactante (o trazador) en el puerto de inyección. La Figura 18, muestra los perfiles típicos de una sustancia ideal, de un trazador y de un surfactante. En un desplazamiento totalmente uniforme, donde la sustancia inyectada no exhibe dispersión ni difusión, el perfil en los efluentes sería como la curva roja de la Figura 18, denotado como el caso ideal. Cuando el desplazamiento es uniforme, pero se presenta dispersión y/o difusión, el perfil será como el de la curva azul, correspondiente al perfil de un trazador típico. Finalmente, cuando además de dispersión y difusión, la sustancia se adsorbe en el medio poroso (como los surfactantes), el perfil será como el de la curva verde. Este perfil está

⁵⁴ SHENG, *Op cit.*

caracterizado por un tiempo de irrupción que no necesariamente es 1, y cuya concentración normalizada máxima, en la mayoría de los casos, es menor a 1 (debido a la adsorción).

Figura 18. Perfiles típicos de surfactante y trazador en los efluentes.



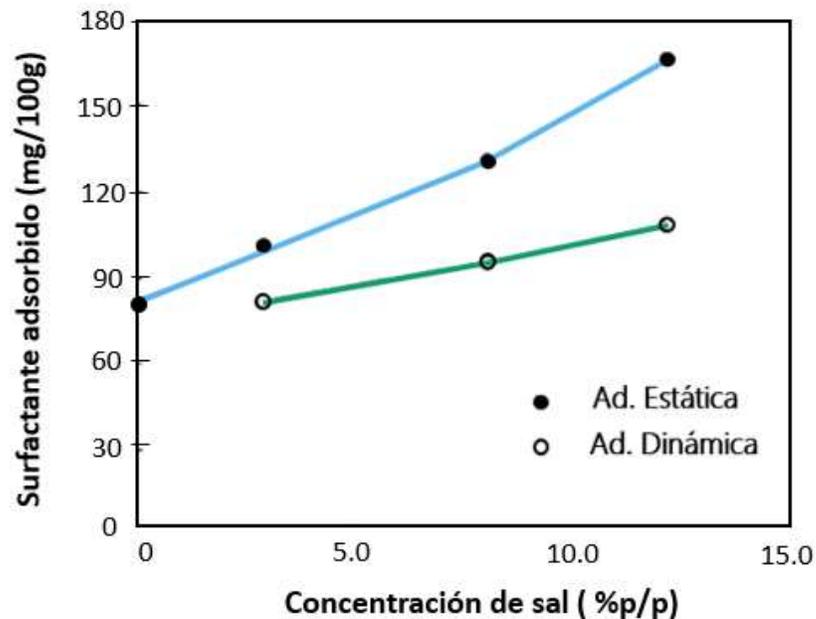
Para medir la adsorción, se puede hacer un balance de masa entre el surfactante inyectado y el surfactante recolectado en los efluentes⁵⁵, así como también, se puede calcular comparando el área bajo la curva del surfactante y del trazador.

De acuerdo con Weifeng⁵⁶, el método dinámico describe mejor el proceso de adsorción y el resultado es más confiable. Además, tal como se ilustra en la Figura 19, las tendencias de los resultados del método dinámico corresponden a los mismos obtenidos con el método estático.

⁵⁵ SHAMSIJAZEVI, H *et al.* Reducing adsorption of anionic surfactant for enhanced oil recovery: Part II. Applied aspects. *En:* Elsevier, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2014.

⁵⁶ WEIFENG, *Op cit.*

Figura 19. Comparación entre adsorción estática y adsorción dinámica.



Fuente: KWOK, W *et al.* Static and dynamic adsorption of a non-ionic surfactant on Berea sandstone. *En:* Elsevier, Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 78. 1993.

De acuerdo con Somasundaran *et al*⁵⁷, si las pruebas dinámicas son llevadas a cabo sin la fase aceite y en la ausencia de precipitación (salinidad constante), la retención de surfactante en el medio poroso es atribuida principalmente a la adsorción.

1.8. AVANCES Y SOLUCIONES PARA MITIGAR LA ADSORCIÓN DE SURFACTANTES

El enfoque tradicional para reducir la adsorción de surfactantes en un medio poroso consiste en inyectar químicos conocidos como agentes de sacrificio. Los agentes de sacrificio más utilizados han sido los álcalis; no obstante, de acuerdo con los

⁵⁷ SUMASUNDARAN, P., *et al.* The role of surfactant precipitation and redissolution in the adsorption of sulfonate on minerals. SPEJ 24 (2): 233-239. 1984.

estudios de adsorción estática y dinámica realizados por Shamzijazevy⁵⁸, el uso de poliacrilato de sodio como agente de sacrificio, tiene un desempeño superior, comparado con el uso de álcali, especialmente en la presencia de anhídrita. De acuerdo con Austad⁵⁹, el polímero en la formulación química de inyección también actúa como agente de sacrificio, causando una disminución en la adsorción del surfactante cercana al 20%, pero solo en el caso de concentraciones por debajo de la CMC; para concentraciones de surfactante por encima de la CMC, la adsorción de surfactante no fue afectada significativamente por la presencia de polímero.

Otra alternativa para mitigar la adsorción de surfactante, consiste en emplear un gradiente de salinidad, una vez que inicia el proceso de inyección de surfactantes, con el cual se busca optimizar la relación entre la salinidad del agua de formación, del preflujo, del bache de surfactante y del postflujo⁶⁰.

El enfoque presentado en el presente trabajo de grado se fundamenta en el diseño de un bache cuyo tamaño y concentración minimicen la adsorción del surfactante en el medio poroso, sin la necesidad de utilizar otros químicos que añadan costo y complejidad a un proyecto determinado. Para esto, es importante resaltar la relación existente entre la cantidad total de surfactante inyectado, la adsorción de surfactante, el factor de recobro de petróleo resultante y el costo asociado del surfactante empleado (Figura 20), teniendo en cuenta que, como se verá más adelante, el análisis más importante del presente estudio se centra en la comparación de la adsorción para diferentes escenarios de inyección, manteniendo constante la cantidad de surfactante inyectada. Tal como se ve en esta figura, en

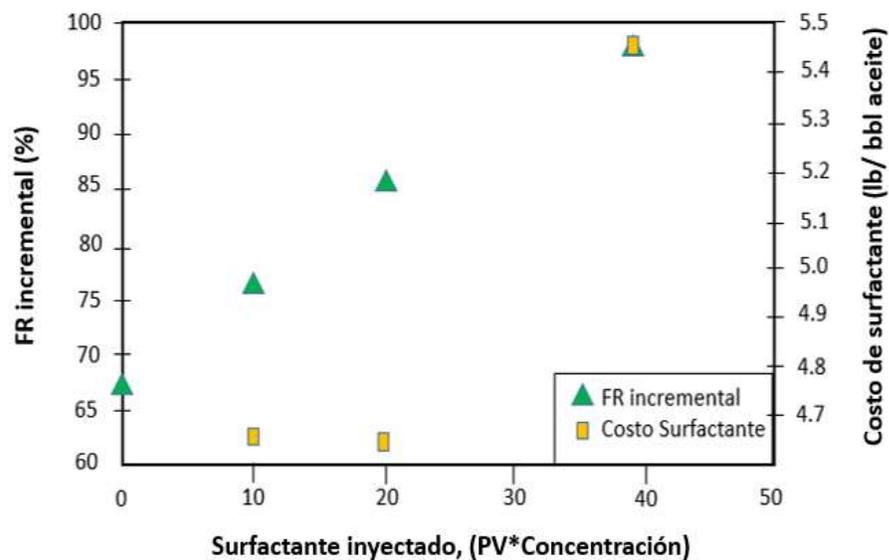
⁵⁸ SHAMSIJAZEVI, *Op cit.*

⁵⁹ AUSTAD, T. Chemical flooding of oil reservoirs. Part 9. Dynamic adsorption of surfactant onto sandstone cores from injection water with and without polymer present. *En*: Elsevier, Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 127 (1997) 69-82.

⁶⁰ HIRASAKI, G *et al.* Evaluation of the salinity gradient concept in surfactant flooding. *En*: Society of Petroleum Engineers, SPE-8825-PA. 1983.

general, cuanto mayor es la cantidad de surfactante inyectada, mayor es el porcentaje de recobro incremental, pero, el costo al que se incurre con el surfactante empleado para recuperar ese petróleo, también es mayor, en parte porque la adsorción de surfactante resultante también es mayor⁶¹.

Figura 20. Relación entre la cantidad total de surfactante inyectada, el factor de recobro incremental y los costos del surfactante.



Fuente: SHENG, J. Modern chemical enhanced oil recovery: Theory and practice. Elsevier. 2011.

⁶¹ MALMBERG, E., SMITH, L. The adsorption losses of surfactants in tertiary recovery systems. En: Science Direct, Academic Press, Inc. 1977

1.9. RELACIÓN ENTRE LA RETENCIÓN DEL SURFACTANTE, TENSIÓN INTERFACIAL Y NÚMERO CAPILAR.

La efectividad de este método químico está relacionada al comportamiento de fase, y consecuentemente a la tensión interfacial del sistema salmuera – aceite - surfactante. El efecto de disminución de la tensión interfacial sobre la saturación de aceite residual se describe con el número capilar (NC), que se determina como la relación entre las fuerzas viscosas de drenaje y las fuerzas capilares (Sheng 2011):

$$N_c = \frac{\text{Fuerzas viscosas}}{\text{Fuerzas capilares}} = \frac{\mu v}{\gamma} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde,

μ =La viscosidad del fluido inyectado.

v =La velocidad de desplazamiento del fluido de inyección.

γ =La tensión interfacial entre el aceite y la salmuera.

La retención del surfactante en un proceso EOR depende fuertemente de la presencia de aceite y el flujo en el yacimiento. Cuando un bache de surfactante es inyectado como fluido desplazante, éste se somete a dividirse en el aceite y en el agua, reduciendo la tensión interfacial entre estos dos fluidos y aumentando el número capilar. Como resultado, el aceite inmóvil atrapado se convierte a aceite móvil. Al mismo tiempo, una emulsión de aceite en agua es formada, lo cual bloquea los poros más grandes y conducen a una mejora en la relación de movilidades. Siguiendo esto, el surfactante inyectado fluye a través de las zonas más permeables sin contactar el aceite atrapado en los poros pequeños.

El surfactante inyectado continúa movilizándolo al aceite hasta que luego es diluido o es gastado debido a la adsorción en la superficie de la roca o entrampado en la fase

agua o aceite. Consecuentemente, la solución de surfactante con baja concentración no podría reducir la tensión interfacial y movilizar el aceite. Hasta ese punto, el proceso es degenerado hasta una inyección de agua normal, lo que indica la importancia del diseño y de un completo conocimiento de la adsorción de un surfactante en específico en la roca bajo las condiciones en las que se encuentre el yacimiento.

1.10. MOJABILIDAD EN MEDIOS POROSOS

La mojabilidad es la capacidad que tiene un líquido de extenderse sobre un sólido. Depende de las interacciones intermoleculares entre las moléculas superficiales de ambas sustancias. Se puede determinar a partir del ángulo que el líquido forma en la superficie de contacto con el sólido, denominado ángulo de contacto; a menor ángulo de contacto, mayor mojabilidad.⁶²

La mojabilidad está relacionada con otros efectos, como la capilaridad. Independientemente del valor de la mojabilidad, cualquier líquido sobre una superficie sólida forma un casquete esférico. Algunas sustancias disueltas en el agua pueden modificar su tensión superficial y por tanto su mojabilidad.

La mojabilidad depende de las fuerzas intermoleculares de los materiales en contacto; las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido provocan que el líquido se extienda por la superficie, mientras que las cohesivas del líquido hacen que éste se contraiga y tienda a evitarla.

El ángulo de contacto θ es el ángulo que forma el líquido respecto a la superficie de contacto con el sólido, y está determinado por la resultante de las fuerzas adhesivas y cohesivas. Como la tendencia de una gota a expandirse en una superficie plana

⁶² LÉVY, ÉLIE, Diccionario de física. AKAL. ISBN 9788446001447, p. 537, (1993).

aumenta con la disminución del ángulo de contacto, este ángulo proporciona una medida de la inversa de la mojabilidad.⁶³

Un ángulo de contacto pequeño ($< 90^\circ$) indica que la mojabilidad es muy alta, y el fluido se extenderá sobre la superficie; ángulos de contacto grandes ($> 90^\circ$) significan que la mojabilidad es baja y el fluido disminuirá el contacto con la superficie, formando una gota compacta.

En el caso del agua, una superficie en la cual la mojabilidad sea alta se denomina hidrofílica, y en caso contrario hidrofóbica. Las superficies super hidrofóbicas presentan ángulos de contacto mayores a 150° , produciéndose un escaso contacto entre la gota líquida y la superficie. Este fenómeno se denomina efecto lotus. Para líquidos distintos al agua, se utiliza el término liófilo para designar a la condición de ángulo de contacto pequeño, y liófilo para ángulos de contacto grandes. De modo similar, se utilizan los términos onmifóbico y onmifílico para líquidos polares y apolares, respectivamente.

1.10.1 Tipos de superficie. Existen dos tipos principales de superficies sólidas con las que los líquidos pueden interactuar. Tradicionalmente se han dividido en superficies sólidas de alta y de baja energía. Sólidos como los metales, los vidrios y las cerámicas, se conocen como “sólidos duros” porque sus enlaces químicos son muy fuertes. Por tanto, es necesaria una gran cantidad de energía para romper dichos sólidos; se les denomina superficies de «alta energía». La mayoría de los líquidos moleculares presentan mojabilidad completa al estar en contacto con este tipo de superficies.

⁶³ SHARFRIN, E., Constitutive relations in the wetting of low energy surfaces and the theory of the retraction method of preparing monolayers. *The Journal of Physical Chemistry* 64 (5): 519-524. doi:10.1021/j100834a002. (1960).

Por otro lado, entre las superficies de “baja energía” se encuentran los cristales moleculares débiles, como los fluorocarbonos y los hidrocarburos, en los que las moléculas se encuentran unidas esencialmente por las interacciones entre las mismas, ya sea mediante puentes de hidrógeno o fuerzas de van der Waals. En este caso, la mojabilidad dependerá del tipo de líquido escogido, pudiendo ser parcial o completa.^{64,65}

1.10.2 Mojabilidad en superficies de baja energía. Las superficies de baja energía interactúan con los líquidos principalmente a través de las fuerzas de dispersión (fuerzas de van der Waals). Zisman (1993) observó que el coseno del ángulo de contacto θ aumenta linealmente a medida que la tensión superficial del líquido disminuye. Determinó estos valores para varios líquidos orgánicos.

La mojabilidad es mayor cuanto menor sea el ángulo de contacto, y por consiguiente, cuanto menor sea la tensión superficial. Se define la tensión superficial crítica como la tensión superficial necesaria para que la mojabilidad sea nula, es decir, $\cos(\theta)=1$. Este término es un parámetro importante porque depende solamente de las características del sólido.

Conociendo la tensión superficial crítica de un sólido, es posible predecir la mojabilidad que tendrá una superficie. La mojabilidad de una superficie está determinada por los grupos químicos de la parte externa del sólido. Las diferencias en la mojabilidad entre superficies que poseen estructuras similares se deben al distinto empaquetamiento de los átomos. Por ejemplo, el empaquetamiento de una

⁶⁴ SCHRADER, M.E; LOEB, G.I., Modern Approaches to Wettability. Theory and Applications. Nueva York: Plenum Press. ISBN 0306439859. . (1992).

⁶⁵ GENNES, P.G. Wetting: statics and dynamics. Reviews of Modern Physics 57 (3): 827-863. doi:10.1103/RevModPhys.57.827, (1985).

superficie que posea cadenas ramificadas será peor que una que posea cadenas lineales.

1.10.3 Superficies sólidas ideales. Se dice que una superficie sólida es ideal cuando es plana, rígida, perfectamente lisa, químicamente homogénea, y no posee histéresis del ángulo de contacto. La ausencia de histéresis implica que los ángulos de contacto de avance y retroceso son iguales. En otras palabras, solamente existe un ángulo de contacto termodinámicamente estable.

Cualquier gota que sufra una perturbación en una superficie de este tipo recuperará su forma original.⁶⁶

1.10.4 Minimización de la energía (tres fases). En equilibrio termodinámico, la fuerza neta por unidad de longitud que actúa a lo largo del límite en el que las tres fases están en contacto debe ser nula. Estas relaciones también pueden expresarse mediante el denominado triángulo de Neumann. Al ser un triángulo, se cumple la restricción geométrica y al aplicar la ley del seno y la ley del coseno se deducen las relaciones que describen la dependencia entre los ángulos de contacto y las energías superficiales.⁶⁷

En el triángulo de Neumann los lados representan las energías superficiales, y por tanto se deben cumplir las desigualdades triangulares; esto quiere decir que cualquiera de las tensiones superficiales no puede exceder la suma de las otras dos. Si se ponen en contacto tres fluidos con energías superficiales tales que no cumplen las desigualdades anteriores, no existirá ninguna configuración de equilibrio.

⁶⁶ ZHU, RUZENG; CUI, SHUWEN Y WANG, XIAOSONG, Theoretical foundation of Zisman's empirical equation for wetting of liquids on solid surfaces. *European Journal of Physics* (en inglés) 31 (2): 251. doi:10.1088/0143-0807/31/2/001. (2010)

⁶⁷ ROWLINSON, J.S.; WIDOM, B., *Molecular Theory of Capillarity*. Oxford, UK: Clarendon Press. ISBN 019855642X. (1982)

1.10.5 Superficies sólidas no ideales. Al contrario que las superficies ideales, las reales no son perfectamente rígidas, lisas, u homogéneas químicamente. Estas desviaciones de lo ideal producen un fenómeno denominado histéresis del ángulo de contacto, el cual se define como la diferencia entre los ángulos de contacto de avance (θ_a) y de retroceso (θ_r).⁶⁸

En términos más simples, la histéresis del ángulo de contacto es esencialmente el desplazamiento de una línea de contacto, ya sea por expansión o retracción de la gota. Este fenómeno ocurre debido a que en un sólido no ideal existen diferentes ángulos de contactos termodinámicamente estables; el ángulo de contacto de avance es el ángulo estable más elevado, mientras que el de retroceso es el ángulo estable más pequeño posible. Estos estados se conocen como estados termodinámicos metaestables.⁶⁹

Un ejemplo de desviación de lo ideal sucede cuando la superficie en cuestión posee una textura rugosa.

1.10.6 Métodos para determinar la mojabilidad. Existen diferentes métodos para determinar la mojabilidad, algunos cualitativos y otros cuantitativos. Entre los cuantitativos se pueden mencionar, el método del ángulo de contacto, el de Ammot-Harvey, el USBM y el de la resistividad eléctrica.

Entre los métodos cualitativos están el método de flotación, el de la permeabilidad relativa y el de las curvas de recobro por desplazamiento inmiscible.

⁶⁸ ROBERT J. GOOD., Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review. J. Adhesion Sci. Technol. 6 (12): 1269-1302. doi:10.1163/156856192X00629. (1992)

⁶⁹ CHOW, T.S., Wetting of rough surfaces. Journal of Physics: Condensed Matter 10 (27): L445. doi:10.1088/0953-8984/10/27/001. (1998).

El método que se usará en la presente investigación es el de la permeabilidad relativa. Craig (1971) sugirió algunas reglas que sirven para diferenciar sistemas con mayor tendencia de mojado hacia el agua o hacia el aceite, las cuales son:

- a) La saturación irreducible de agua es generalmente mayor en sistemas mojados al agua que en sistemas mojado al aceite.
- b) La saturación de agua a la cual las curvas de permeabilidad relativa se intersectan (son iguales) es menor que 50% para sistemas mojados al aceite y mayor que 50% para sistemas mojados al agua.
- c) La permeabilidad relativa al agua es mayor en sistemas con tendencia de mojado al aceite que en sistemas mojados al agua

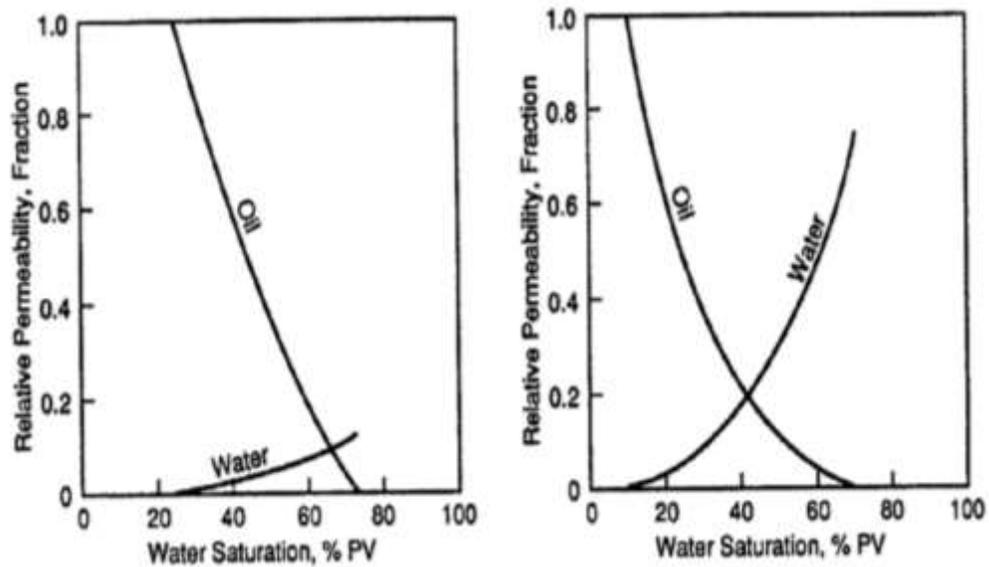
La Figura 21 muestra las curvas de permeabilidad relativa según la condición de mojada de un medio poroso.

1.10.7 Factores que afectan la mojabilidad. La mojabilidad nativa de un medio poroso, como lo es el de los yacimientos de petróleo, depende de varios factores, principalmente de la composición del aceite (particularmente si tiene surfactantes naturales) o de su característica parafínica o aromática, la salinidad, dureza y pH del agua, la mineralogía y distribución de tamaño de poro de la roca y de la temperatura.

En general cuando el crudo es más parafinico el sistema tiende a ser más mojado al aceite que cuando es más aromático, ya que los eventualmente presentes surfactantes naturales tipos asfaltenos, carboxilatos y amonios tienen mayor tendencia a salir de solución y por tanto mayor tendencia a adsorberse a la interfase aceite/sólido. Por otra parte, la relación salinidad y pH del agua tiene un

comportamiento más complejo, que según Drummond⁷⁰ tiene a ser más mojado al agua en sistemas de baja salinidad y alcalino y salado y ácido que en sistemas de baja salinidad y ácido y salado y alcalino en los que tiene a ser mojado al aceite.

Figura 21. Curvas de permeabilidad relativa típicas agua-aceite según la condición de mojado prevaeciente (a) Mojado al agua (b) mojado al aceite.



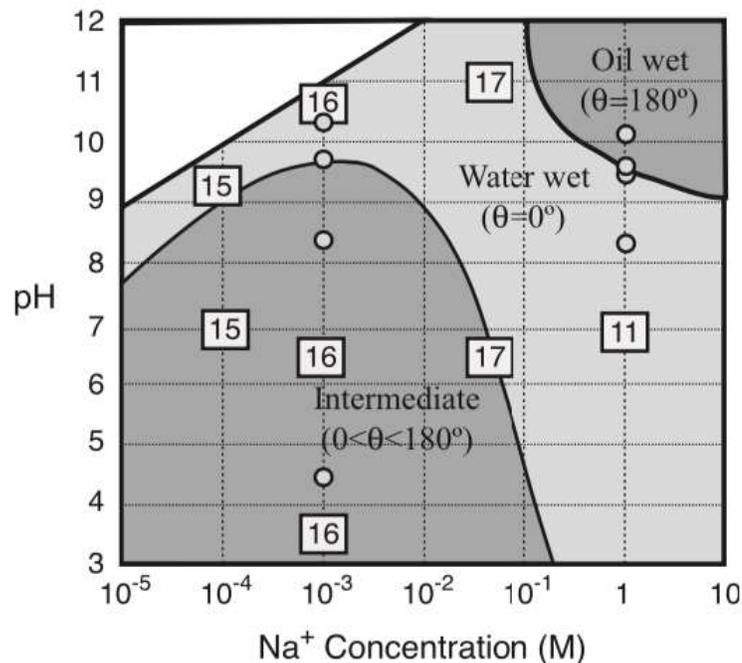
Fuente: Craig, F.: "The Reservoir Engineering Aspects of Water flooding", SPE, Chapter 2, Richardson, (1971).

La Figura 22 muestra un mapa salinidad- pH en los que se tiene parametrizada la mojabilidad según los resultados de los experimentos de Drummond. Se piensa que las fronteras que separan los diferentes comportamientos se podrían desplazar cuando se cambia la composición química del aceite, la química de la superficie

⁷⁰ DRUMMOND C, ISRAELACHCILI J., Fundamental studies of crude oil–surface water interactions and its relationship to reservoir wettability, Journal of Petroleum Science and Engineering 45, p 61–81, (2004).

sólida, la temperatura o si se incorporan sustancias interfacialmente activas al sistema

Figura 22. Mapa de mojabilidad en un plano salinidad Salinidad vs pH.



Fuente: DRUMMOND C, ISRAELACHCILI J., Fundamental studies of crude oil–surface water interactions and its relationship to reservoir wettability, Journal of Petroleum Science and Engineering 45, p 61–81, (2004).

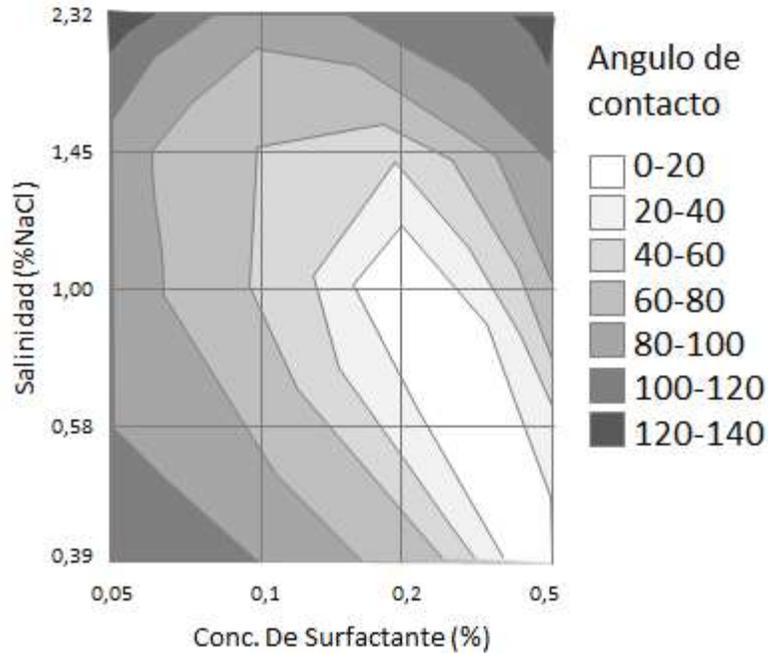
Finalmente los minerales silíceos tienden a ser más mojados al agua que los calcáreos carbonaticos. Ninguna de las tendencias aquí mencionadas se puede considerar reglas generales dado que los otros parámetros influncian; es decir, por ejemplo, no se puede decir que siempre una superficie silíceas es mojada al agua, porque si el agua es salada y alcalina y el aceite es parafínico y contiene asfaltenos, el aceite podría tender a mojar la superficie.

1.10.8 Modificación de la mojabilidad. En un yacimiento, la composición del petróleo, la temperatura, la mineralogía y estructura de la matriz porosa prácticamente no se pueden cambiar, sin embargo, el agua si es más factible que se pueda modificar, por adición de químicos o dilución de lo que se inyecta al yacimiento.

Cuando se hace un barrido de salinidad a pH constante o de pH a salinidad constante, se modifica la energía superficial de la arena, es decir, se activan o desactivan los surfactantes naturales en el crudo lo cual cambia el material adsorbido de cada fase sobre la superficie, las fuerzas interfaciales y por tanto, el ángulo de contacto y la mojabilidad.

Igualmente, la mojabilidad puede ser modificada por la estructura molecular y concentración de surfactante añadido al sistema. Como ejemplo se muestra la Figura 23 en la que se ve que el ángulo de contacto depende la concentración de surfactante y de la salinidad del agua. Ambas variables determinan cuanto surfactante se va a adsorber sobre la superficie sólida y por tanto se modifica la energía y carga superficial, y la atracción de grupos semejantes, polar o apolar, que queda expuesto sobre la superficie.

Figura 23. Angulo de contacto en función de la salinidad y de la concentración de surfactante. Reconstruido con los datos del artículo de Gupta.



Fuente: GUPTA R., MOHAN K., MOHANTY K.K., Surfactant screening for wettability alteration in Oil-Wet fractured carbonates. SPE 124822 (2009).

Se piensa que la morfología de este mapa pudiera ser general, sin embargo, las fronteras o curvas iso-ángulo de contacto se desplazarán a valores mayores o menores de salinidad y/o concentración de surfactante según sean: la composición química del aceite, la química de la superficie sólida, la temperatura y la estructura molecular del surfactante utilizado. Gráficos similares pudieran construirse usando la dureza, estructura molecular del surfactante, etc., en los ejes del mapa bidimensional, con lo que se pueden identificar las condiciones más favorables para la movilización de crudo residual de un yacimiento en particular.

2. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALES Y REACTIVOS

2.1.1 Surfactante y Salmuera. Basado en los análisis de diferentes fuentes de agua del pozo de captación “pozo 1” y del agua de inyección “pozo 2”, se determinó la concentración de diferentes sales para la preparación de la salmuera sintética representativa. Las fuentes de agua en el campo son básicamente dos, una de inyección (con aproximadamente 0.785% de sólidos totales disueltos, de los cuales 500ppm son de iones Ca^{+2} y 24 ppm de iones Mg^{+2}) y una de agua cuya dureza es menor. Como agua de inyección y agua de postflujo (water drive), se empleó una salmuera sintética con una salinidad total de 0,785% p/p de sólidos totales disueltos. Adicionalmente, con el fin de caracterizar la dispersión en el medio poroso, se utilizó un trazador salino de 1,6% TDS, con 13224 ppm de NaCl y 2776 ppm de CaCl_2 .

En la tabla número 1 se puede observar la composición química del agua de inyección

Tabla 1. Composición del agua de inyección sintética representativa

	NaCl (g/L)	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g/L)	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g/L)	KCl (g/L)
Pozo 1	6.46	1.05	0.20	0.136
Pozo 2	0.165	0.085	-	-

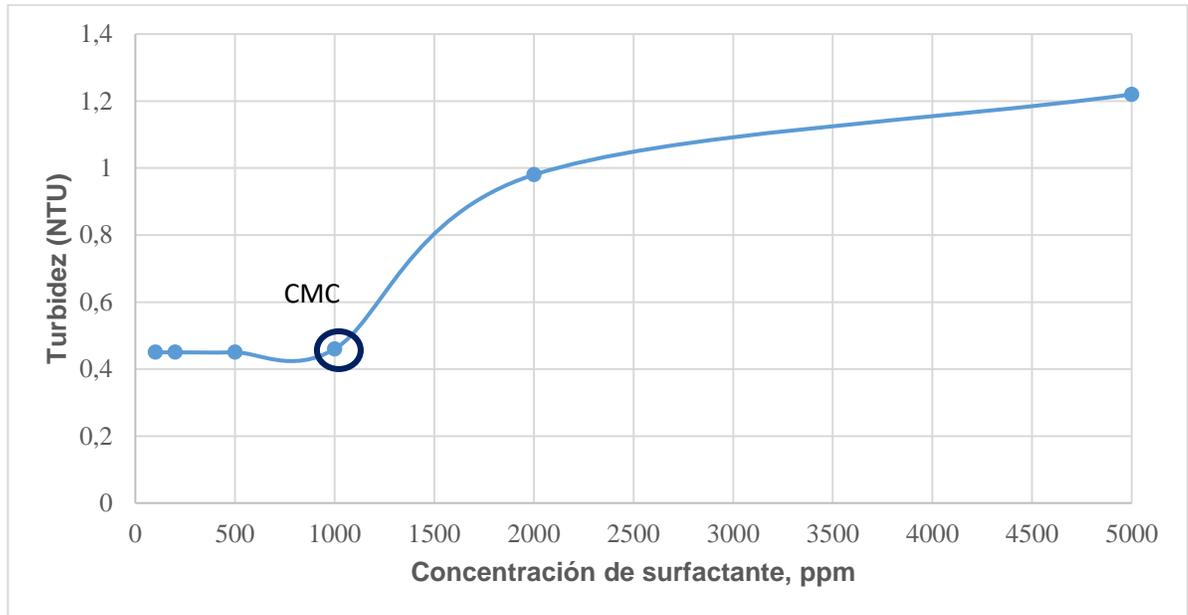
En lo que respecta al surfactante utilizado, se realizaron distintas pruebas de tensiometría y comportamiento de fase para 5 surfactantes, con el objetivo de seleccionar el más adecuado en la evaluación del proceso; sin embargo, a continuación sólo se detalla las propiedades del surfactante elegido para las pruebas de desplazamiento. Los resultados obtenidos en la evaluación de los surfactantes preseleccionados se presentan en el capítulo 3.

El tensoactivo utilizado fue una mezcla de surfactantes aniónicos, de nombre comercial ENORDET J13131 y ENORDET O332, de la compañía SHELL®. El surfactante ENORDET J13131 es un Alcohol alcoxi sulfato (AAS), con una cadena de carbonos C12-C13; tiene una aplicabilidad salina media y baja; contiene 13 moles de óxidos de propileno (13PO) / mol de alcohol (mol/mol) y es tolerante a la presencia de cationes divalentes. Por su parte, el surfactante O332 es un sulfonato de oleofina interna (IOS); posee una cadena de carbonos C15-C18, cuya aplicabilidad salina es extensa pero es limitada a la presencia de cationes divalentes⁷¹. La solución madre estuvo conformada por 5% en peso de materia activa de surfactante, preparada en agua destilada.

Para caracterizar la mezcla del surfactante, se determinó la concentración micelar crítica del mismo. Este parámetro es muy importante en el proceso de inyección de surfactantes y puede ser obtenido por diferentes métodos, tales como espectroscopía UV, tensión superficial, calorimetría, conductividad, turbidimetría, entre otros. El método empleado en este estudio fue el turbidimétrico. Para esto, se prepararon 6 soluciones acuosas a una salinidad constante de 0,785 % TDS, variando la concentración de surfactante entre 100, 200, 500, 1000, 2000 y 5000 ppm. Con la ayuda de un turbidímetro Hach, se determinó el nivel de turbidez de cada una de las soluciones preparadas, a una temperatura de 23° C. Los resultados se observan en la Figura 24, en el cual la CMC corresponde a la concentración a la cual ocurre el cambio de pendiente, en este caso, a una concentración de 1000 ppm (0,1%) de surfactante.

⁷¹ BARNES, J., *et al*, Development of Surfactant for Chemical Flooding at Difficult Reservoir Conditions. Shell Global Solutions-Rice University. Improved Oil Recovery Symposium held in Tulsa, Oklahoma, U.S.A. **En:** Society of Petroleum Engineers, SPE 113313. 2008

Figura 24. Turbidez en función de la concentración de surfactante.



2.1.2 Caracterización del crudo del campo Colombiano. El crudo del campo colombiano debe ser deshidratado para poder caracterizarlo y usarlo como fluido de saturación en los medios porosos. Luego de obtener un contenido de agua menor a 1%, se realiza su caracterización mediante los siguientes análisis:

- **Número de ácido (TAN):** El número de ácido es un indicativo de la acidez total de un crudo, la cual es originada por los ácidos presentes naturalmente en el crudo, así como por los ácidos generados por la oxidación de sus componentes y la contaminación con sustancias ácidas. Su valor indica los miligramos de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar la acidez de un gramo de crudo (mg KOH/g). En el presente trabajo, éste se determinó por titulación potenciométrica de acuerdo con la norma ASTM D664 (ASTM D664-11a).
- **Densidad:** La densidad de los crudos (g/mL) se determinó a diferentes temperaturas en un densímetro digital portátil Mettler Toledo Densito 30PX,

siguiendo la metodología validada en el Laboratorio de Química de Producción del Instituto Colombiano del Petróleo.

- Gravedad API: La gravedad API del crudo ($^{\circ}$ API) se calculó a partir de los valores de densidad a diferentes temperaturas utilizando la Ecuación (9):

$$^{\circ}API = \left(\frac{141.5}{\text{Gravedad específica del crudo a } 60^{\circ}F} \right) - 131.5 \quad \text{Ecuación 9}$$

- Viscosidad: La viscosidad se determinó a una velocidad de cizallamiento (shear rate) de 100 s^{-1} a las temperaturas de 40, 60 y 80°C . Las mediciones de viscosidad se realizaron en un viscosímetro Haake siguiendo la metodología validada en el Laboratorio de Fenómenos Interfaciales y Reología del Instituto Colombiano del Petróleo.

En la tabla 2 se pueden observar algunas características del crudo analizado.

Tabla 2. Parámetros que caracterizan el crudo del campo colombiano

Viscosidad	Grav. API	EACN⁷²	GOR SCF/STB	TAN mgKOH/g
10.5 cP a 52°C	26.3 - 27.2	8.8	170 - 850	0.214

⁷² VIDAL, J. Factibilidad del uso de álcalis orgánicos como sustitutos de álcalis inorgánicos para recobro químico de crudo de los campos Dina Cretáceo y San Francisco. Tesis de maestría en ingeniería química, Universidad Industrial de Santander. 2014

2.1.3 Medios porosos. Un medio poroso es un arreglo de granos (de origen natural o sintético) con unas propiedades petrofísicas particulares. En esta investigación, se emplearon empaques de arena no consolidados, conformados por una mezcla de arena de referencia Ottawa malla 120/140 y arcilla (caolín), en una proporción de 95% y 5% en peso, respectivamente. Los empaques fueron contruidos utilizando tubo PVC de 3,03 cm de diámetro interno y 35 cm de longitud, y se les determinó las siguientes propiedades:

- **Porosidad:** En términos generales, la porosidad representa el volumen disponible para el almacenamiento de fluidos en el medio poroso. Se calcula de la relación existente entre el espacio vacío que puede contener fluidos y el volumen total del medio poroso. Existen dos maneras para definirla: la primera se denomina porosidad absoluta y cuantifica el espacio vacío dentro de un medio poroso que puede ser ocupado por fluidos (interconectados o no), la segunda se denomina porosidad efectiva y representa los espacios comunicados que contienen fluidos dentro del medio poroso. La porosidad es afectada por variables como el tamaño y la forma de los granos, así como por la forma de empaquetamiento del medio poroso.
- **Permeabilidad absoluta:** La permeabilidad es una medida de la facilidad con que fluye un fluido en el medio poroso. Al igual que la porosidad su valor depende del material empleado y la forma de empaquetamiento.
- **Saturación de fluidos:** La saturación se define como la fracción volumétrica de fluido que se encuentra en determinado punto del medio poroso a cierto tiempo.

Los materiales empleados y el procedimiento detallado para la fabricación de los empaques de arena empleados en este trabajo de investigación se presentan en el anexo A del presente documento.

2.2 APARATOS Y CONDICIONES

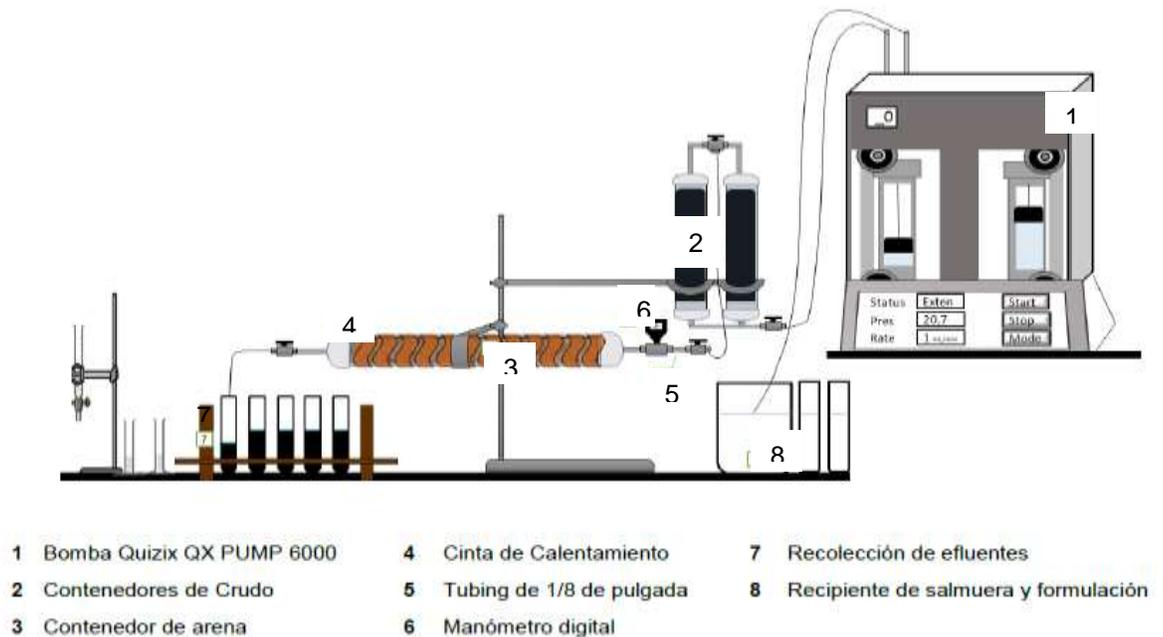
2.2.1 Medición de la tensión interfacial. La tensión interfacial de las formulaciones de surfactante fueron analizadas mediante un tensiómetro de gota giratoria de marca “Grace Instrument”, con capacidad para medir la tensión interfacial entre 2 fluidos inmiscibles a una revolución de 11,000 RPM y 100°C (límites máximos) y generar valores de tensión interfacial ultrabajas del orden de magnitud de 10^{-5} mN/m (miliNewton/metro).

2.2.2 Sistema de inyección. El sistema de inyección consiste de una bomba Quizix QX PUMP 6000, de alta precisión, con capacidad para manejar presiones de hasta 6000 psi, y tasas de flujo desde 0,001 hasta 50 mililitros por minuto⁷³. La tubería de inyección está compuesta de un tubing de 1/8 de pulgada (3.175 milímetros) de diámetro externo y 1/16 de pulgada (1.5875 milímetro) de diámetro interno, constituido principalmente por plástico flexible. Para recolectar los efluentes de las pruebas de desplazamiento, se utilizaron tubos de ensayo, con capacidad de 10 mL cada uno. Todas las pruebas de desplazamiento fueron desarrolladas a temperatura del laboratorio (23°C) y a una presión de inyección definida por la presión de producción, la cual fue establecida a presión atmosférica (101.35 KPa), equivalente a 14,7 psi en el sistema inglés de medida. La tasa de inyección estuvo entre 0,15 y 0.25 mL/min, lo que supone un escalamiento de 0.98 pies/día (29.87 cm/día) y 1.638 pies/día (49.68 cm/día) en la velocidad del frente de avance, respectivamente. Estos valores para la tasa de flujo fueron definidos para asegurar que los experimentos sean representativos de las condiciones del yacimiento y para que los resultados de las pruebas de recuperación de aceite y pruebas de adsorción dinámica estén cercanas al equilibrio.

⁷³ Chandler Engineering Company L.L.C. Quizix QX Series Pump System User’s Manual. Tulsa, Oklahoma. 2012.

2.2.3 Montaje experimental. Con los materiales descritos anteriormente, se realizó el montaje presentado en la Figura 25. Cada uno de los empaques fue ubicado en posición horizontal y conectado a la Bomba Quizix por uno de sus extremos. La bomba, a su vez, se conectó a los recipientes contenedores de la formulación de surfactante, agua de inyección y aceite de la formación. Por el otro extremo del empaque, fueron recolectados los efluentes de las pruebas de desplazamiento, en intervalos de 0,17 (1/6) volúmenes porosos. Un manómetro de presión digital fue instalado para medir la caída de presión (0-100 psi) entre el puerto de inyección y el puerto de producción. Los efluentes fueron analizados para determinar las concentraciones de surfactante, y de esta forma cuantificar la retención de surfactante.

Figura 25. Esquema del montaje experimental.



2.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LOS DESPLAZAMIENTOS

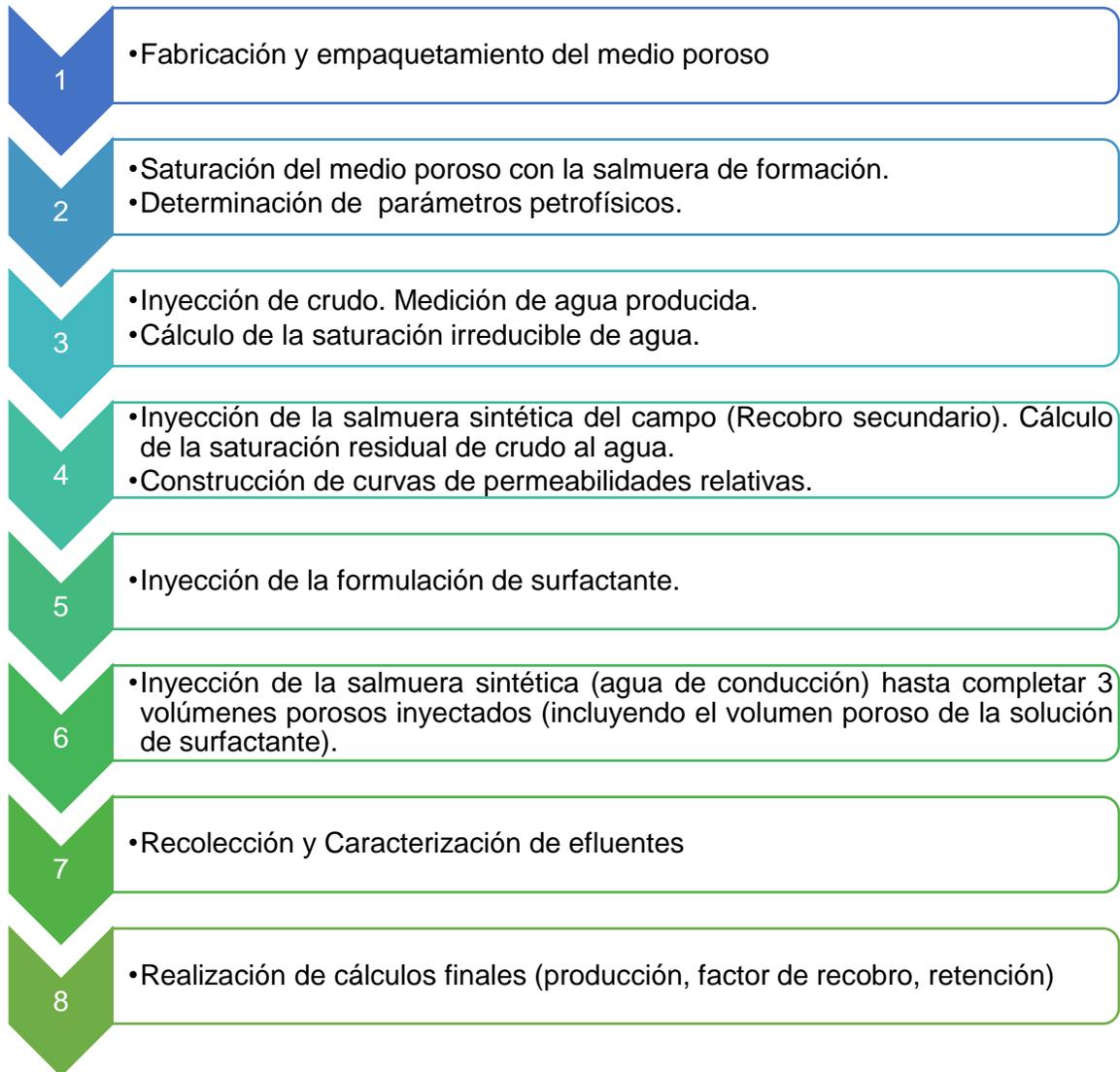
Todas las pruebas de desplazamiento fueron desarrolladas a temperatura del laboratorio (22°C) y a una presión de inyección definida por la presión en el puerto de producción (presión atmosférica). La tasa de inyección para la saturación inicial de cada empaque de arena/arcilla, fue de 0.5 mL/min, mientras que durante la inyección de la salmuera (inyección de agua como método de recobro secundario), del bache de surfactante y de la salmuera de postflujo, se mantuvo una tasa entre 0.15 y 0.25 mL/min para todos los experimentos. Estos valores para la tasa de flujo fueron definidos para asegurar que los experimentos sean representativos de las condiciones del yacimiento⁷⁴ y para reducir el tiempo de duración de las pruebas de desplazamiento conservando el orden de magnitud característico (se asume que la velocidad promedio del frente de avance de la solución inyectada en un yacimiento es de 1 pie/día; sin embargo, todo depende de la tortuosidad del medio, la densidad de la solución, la presión a la cual se inyecta el fluido, entre otras cosas).

Es importante resaltar que el primer fluido a saturar el medio poroso condicionaba la mojabilidad del medio poroso, es decir, para el caso en que se quisiera obtener un medio poroso mojado al aceite, el crudo del campo colombiano era el primer fluido a saturar el empaque de arena, caso contrario ocurre en los medios porosos mojados al agua. Para comprobar lo anterior, se usó la medición cualitativa de este parámetro mediante la construcción de curvas de permeabilidades relativas, con el objetivo de verificar la mojabilidad deseada para los desplazamientos planteados inicialmente. Cualquier empaque que no cumpliera con los requisitos de mojabilidad deseada es desechado. Lo anterior se explicará más adelante, así como el paso a paso para la construcción de las curvas de permeabilidades relativas.

El procedimiento que se llevó a cabo durante los experimentos de desplazamiento unidimensional en empaques de arena con mojabilidad al agua se esquematiza en la Figura 26, y se describe a continuación:

⁷⁴ MALMBERG, *Op cit.*

Figura 26. Protocolo para la realización de los experimentos de desplazamiento unidimensional en empaque de arena mojado al agua.



Como se puede observar, lo anterior es el protocolo para los empaques cuya mojabilidad es preferencial a la fase agua.

El procedimiento que se llevó a cabo durante los experimentos de desplazamiento unidimensional en empaques de arena con mojabilidad al aceite se esquematiza en la Figura 27, y se describe a continuación.

Figura 27. Protocolo para la realización de los experimentos de desplazamiento unidimensional en empaque de arena mojado al aceite.



A continuación, se explica el paso a paso realizado para el desarrollo de la investigación, teniendo en cuenta que la única diferencia existente entre el procedimiento descrito para los medios porosos de mojabilidad preferencial al agua y aquellos mojados al aceite es un ciclo adicional de inyección de aceite para llevar a condición de saturación de agua irreducible (se inyecta primero aceite, luego agua

hasta llegar a condición de aceite residual, luego se inyecta aceite de nuevo) y poder empezar la inyección de agua como método de recobro secundario, por lo que sólo se explicarán los pasos generales realizados como si se tratara de un empaque con mojabilidad preferencial al agua.

2.3.1 Fabricación y empaquetamiento del medio poroso. El procedimiento para la construcción de los empaques de arena/arcilla se describe en el anexo A del presente documento.

2.3.2 Saturación del empaque de arena con salmuera de formación (medios porosos mojados al agua). La saturación del empaque de arena se realizó con salmuera sintética equivalente al agua de inyección del campo colombiano, a una razón de flujo de 0.5 mL/min. Para evacuar el aire que inicialmente satura el medio poroso y facilitar el desplazamiento de la salmuera, se instaló una válvula de aguja en el puerto de producción con el fin de generar una contrapresión de 50 psi en el puerto de inyección.

Una vez saturado con salmuera, se realizan mediciones para calcular el volumen poroso y la porosidad el empaque de arena se conecta a la bomba de inyección y al transductor diferencial de presión y se procede a la determinación de la permeabilidad absoluta. Para este fin, se enciende la bomba y se inyecta salmuera a diferentes caudales (0.33, 0.6 y 1.0 mL/min). En cada caudal se espera cierto tiempo hasta alcanzar un valor estable en el diferencial de presión, el cual es registrado. La permeabilidad es calculada a partir de los valores de diferencial de presión usando la Ley de Darcy.

2.3.3 Saturación del empaque de arena con aceite de la formación (medios porosos mojados al aceite). Para el caso de los medios porosos con mojabilidad a la fase oleica, el aceite proveniente del campo colombiano era inyectado como primer fluido de saturación del medio, con el objetivo de que éste entrara en contacto

con el grano de la arena del empaque y pudiera condicionar la mojabilidad del sistema. La tasa de flujo empleada fue de 0.5 mL/min y se inyectaba durante mucho tiempo para asegurar que el aceite entrara en contacto con la mayor parte del medio poroso. Luego de esto, se detuvo la inyección y se dejó en reposo el empaque de arena saturado de aceite durante un día; es importante resaltar que el aceite usado tenía que estar deshidratado, con el objetivo de proporcionar valores correctos al momento de realizar el balance de materia posterior.

2.3.4 Determinación de parámetros petrofísicos. Para la caracterización petrofísica de los empaques de arena, se determinó la porosidad y la permeabilidad. Para el caso de la porosidad, se determinó el volumen poroso y el volumen total (poros + granos) de cada empaque de arena. El volumen total fue el mismo para todos los medios porosos; éste se calculó con base en el diámetro interno y la longitud del empaque, teniendo en cuenta la forma cilíndrica del mismo:

$$V_t = \frac{\pi * ID^2 * L}{4} = \frac{\pi * 3,03^2 * 35}{4} = 252.37 \text{ mL} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde:

V_t: Volumen total (cm³),

ID: es el diámetro interno (cm),

L: es la longitud del empaque (cm)

Por su parte, el volumen poroso se calculó comparando el peso del medio poroso sin saturar, y luego de ser saturado con salmuera sintética, así, para luego hallar la porosidad:

$$V_p = \frac{M_s - M_{ss}}{\rho}; \quad \phi = \frac{V_p}{V_t} \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde:

Vp: Volumen poroso (cm³).

Ms: Peso del empaque saturado con el fluido de saturación (g).

Mss: Peso del empaque sin saturar (g).

ρ: Densidad del fluido de saturación (g/mL).

∅: Porosidad del medio poroso.

Para el cálculo de la permeabilidad, se procedió a saturar el medio poroso (ya sea con salmuera de 0,785% TDS o el aceite del campo colombiano), a tres tasas de inyecciones diferentes, y a aplicar la ley de Darcy, así:

$$K = \frac{1000 * Q * \mu * L}{0,068046 * \Delta P * A} \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde:

Q: Tasa de inyección (cm³/s)

μ: Viscosidad del fluido de saturación (cP)

L: Longitud del empaque (cm)

ΔP: Diferencial de presión entre el puerto de inyección y el de producción (psi)

A: Área transversal del empaque (cm²)

Según la norma API RP 40, las constantes que aparecen en la ecuación 12, ayudan a que la ecuación sea dimensionalmente consistente.

2.3.5 Inyección de crudo hasta saturación de agua irreducible (S_{wi}). Una vez saturado el medio poroso con salmuera, se le inyecta crudo previamente deshidratado a una razón de flujo de 0.25 mL/min. El sistema se mantiene cerrado durante 12 h con el fin de alcanzar el equilibrio en la distribución de fluidos en el espacio poroso. La cantidad de agua desplazada fuera del medio poroso es cuantificada y la S_{wi} se calcula a través de un balance de materia.

2.3.6 Inyección de salmuera hasta saturación de crudo residual (S_{orw}).

Posterior a la inyección de crudo, se inyectan entre 2.5 a 3 volúmenes porosos de salmuera a una razón de flujo de 0,25 mL/min, con el objetivo de simular la recuperación de aceite obtenida de un proceso de recobro secundario como lo es la inyección de agua convencional; la inyección se detiene al obtener un corte de agua de al menos 0.97. La cantidad de crudo desplazado es cuantificada y la saturación de aceite residual al agua se calcula a través de un balance de materia.

2.3.7 Construcción de las curvas de permeabilidades relativas. Los experimentos para la determinación de la permeabilidad relativa pueden clasificarse en dos grandes grupos, experimentos en estado estacionario y estado no estacionario.

En los experimentos de estado estacionario todos los fluidos involucrados son simultáneamente inyectados en el medio poroso, manteniendo caudales constantes hasta alcanzar condiciones de estabilidad, es decir, caídas de presión y distribución de saturaciones constantes en el tiempo; esto permite una determinación directa y sencilla.

Aunque este tipo de experimentos ha sido ampliamente aceptado como robusto y certero, el tiempo que demanda para su ejecución es muy elevado y por esto su uso no práctico, especialmente en los casos de tres fases donde un gran rango de saturaciones debe ser cubierto.

Por otro lado, los experimentos de estado no-estacionario (o dinámicos) son menos precisos y requieren una interpretación más compleja, pero presentan la ventaja de que el tiempo de realización de los experimentos es menor en comparación con los experimentos estacionarios. El método de estado no-estacionario más conocido y usado en la industria es el propuesto por Johnson, Bossler y Naumann (1959) también llamado método JBN. Este método fue desarrollado para la estimación de

permeabilidades relativas de dos fases con base en la teoría de flujo de Buckley y Leverett (1942) y el enfoque de Welge (1952) para la determinación de la saturación en desplazamientos dinámicos, por lo tanto, su eficacia está sujeta a que el sistema propuesto pueda ser descrito adecuadamente por dichos modelos. Una de las condiciones para aplicar este método es que la velocidad de flujo en el experimento sea lo suficientemente alta para: (1) lograr que las fuerzas viscosas sean bastante superiores a las capilares para despreciar estas últimas y (2) que se produzca una ruptura rápida ya que el método sólo puede ser interpretado cuando la producción de la fase inyectada comienza. Adicionalmente, Kreig y Watson (1986) señalan que estos métodos requieren diferenciación numérica o gráfica de la información medida en laboratorio, lo que aumenta las inexactitudes en dicha información.

Debido a lo anterior, diversos autores han señalado que la interpretación usando este método puede conducir a resultados que no sean representativos del yacimiento y que otros métodos de análisis pueden capturar mejor la realidad del experimento. Por ejemplo, Fassihi (1989) señala que a tasas altas no existen las condiciones de mojabilidad normales de la roca y que los efectos de “fin” (end effects), que son producidos por la presión capilar, pueden tener un impacto importante en la determinación de las curvas. Para superar lo anterior, este autor propone el uso un enfoque de “ajuste histórico” en el que se busca reproducir los resultados del experimento por medio de la simulación numérica del mismo, usando como parámetro de ajuste la permeabilidad relativa y la presión capilar. Es importante señalar que actualmente los métodos de análisis que se basan en el enfoque de ajuste histórico son conocidos como métodos indirectos o implícitos, mientras que los métodos que permiten estimar directamente la permeabilidad relativa mediante la interpretación analítica de los resultados del experimento, por ejemplo, el método JBN son conocidos como métodos directos o explícitos.

El enfoque de ajuste histórico ha sido usado por diversos autores, por ejemplo, Sigmund y McCaffery (1979), lo propusieron como una alternativa para analizar los

experimentos dinámicos en carbonatos con heterogeneidades significativas y donde otros métodos como el JBN producían resultados inconsistentes. En este trabajo, los autores afirman que la presión capilar tiene un efecto fuerte sobre los experimentos a tasas bajas, que son más representativas del yacimiento que las tasas trabajadas en el JBN, y que el enfoque de ajuste histórico permite considerar las fuerzas capilares actuando en el flujo y una mejor interpretación de los experimentos dinámicos, sin embargo, nunca se estimó la exactitud de las presiones capilares estimadas. Similarmente, Grattoni y Bidner (1990) usaron este enfoque para determinar simultáneamente permeabilidad relativa y presión capilar en un sistema agua-aceite. Usaron optimización de Levenberg-Marquardt por medio de un procedimiento de mínimos cuadrados no lineales (nonlinear least squares) para alcanzar el ajuste de los resultados, las curvas de permeabilidad relativa y presión capilar fueron representadas con funciones exponenciales como las mostradas en las ecuaciones (13) y (14) respectivamente.

$$Kr_w = Kr_w^* \left(\frac{S_w - S_{wc}}{1 - S_{wc} - S_{or}} \right)^{nw} \quad \text{Ecuación 13}$$

$$P_c = P_c^* \left(\frac{1 - S_w - S_{or}}{1 - S_{wc} - S_{or}} \right)^{nw} \quad \text{Ecuación 14}$$

Dónde,

nw : Parámetro variado para alcanzar el ajuste,

Kr_w^* y P_c^* fueron determinados experimentalmente,

S_w : Saturación de agua,

S_{wc} : Saturación de agua connata y

S_{or} : Saturación residual de aceite.

Con los resultados obtenidos concluyen que, las fuerzas capilares tienen una fuerte influencia en la historia de producción cuando se trabaja a tasas de flujo bajas,

además, afirman que las curvas tanto de permeabilidad relativa como de presión capilar pueden ser descritas por una función exponencial con un solo parámetro ajustable.

Por otro lado, diversos autores han realizado estudios con el fin de mejorar las estimaciones de los métodos directos, por ejemplo, Fassihi y Potter (2009) propusieron un método que combina el análisis de los experimentos de estado estacionario y no estacionario. Con este método, la información de estado no estacionario que se genera entre puntos de estabilidad de las pruebas de estado estacionario, puede ser usada para estimar permeabilidades relativas para todo el rango de saturaciones.

Similarmente, Helset *et al.* (1998) Propusieron un método directo que permite realizar experimentos a tasas bajas, mientras se considera el efecto de las fuerzas capilares, además de permitir encontrar valores de permeabilidad relativa para todo el rango de saturaciones. Para aplicar este método se requiere medir saturaciones in-situ y presiones de las fases. Los autores afirman que este método puede extenderse fácilmente al análisis de tres fases.

Dado lo anterior, en el presente experimento se construyeron las curvas de permeabilidades relativas mediante el método JBN y mediante el método de ajuste histórico realizado en el programa MATLAB®⁷⁵ para comprobar la generación de las curvas para los medios de distinta mojabilidad.

⁷⁵ Ortiz, A. et al, "Metodología experimental para la estimación de permeabilidades relativas en tres fases por medio de ajuste histórico", Tesis de Maestría, Universidad Industrial de Santander, 2017

- **Cálculo de las permeabilidades relativas por el método JBN**

- a. Se asegura de tener todos los datos requeridos de la muestra, tales como: volumen poroso, longitud, saturación de agua inicial, permeabilidad absoluta, porosidad; de los fluidos, viscosidad del agua, viscosidad del aceite y caída de presión.
- b. Cálculo de la saturación de agua promedio. Debido a que la presión de inyección será relativamente alta, el fluido se comporta como incompresible. La saturación de agua promedio, después de que ocurra la irrupción, se calcula así:

$$S_{w, prom} = \frac{w_i - w_p}{V_p} + S_{wi} \quad \text{Ecuación 15}$$

Dónde,

$S_{w, prom}$: Saturación de agua promedio, en fracción,

w_i : Volumen de agua inyectada, en cm^3 ,

w_p : Volumen de agua producida, en cm^3 ,

V_p : Volumen poroso, en cm^3 .

- c. Cálculo del volumen poroso de agua inyectada, Q_i : Se aplica la siguiente ecuación:

$$Q_i = \frac{w_i}{V_p} \quad \text{Ecuación 16}$$

Dónde,

Q_i : Volumen poroso de agua inyectada, en fracción.

w_i : Volumen de agua inyectada, en cm^3 ,

V_p : Volumen poroso, en cm^3 .

En la Tabla 3 se registran los datos de la prueba de desplazamiento inmisible por el método de Johnson, Bossler y Naumann (JBN).

Tabla 3. Datos de la prueba de desplazamiento con agua

Tiempo (min.)	Wi (cm ³)	Np (cm ³)	ΔP (Psi)	Swprom (fracción)	Qi=Wi/Vp (fracción)

d. Cálculo del flujo fraccional de aceite, f_o : Se determina solo después de la erupción de agua:

$$f_o = \frac{\Delta S_w}{\Delta(Q_i)} \quad \text{Ecuación 17}$$

Dónde:

f_o : Flujo fraccional de aceite

ΔS_w : Cambio en la saturación de agua, en fracción,

ΔQ_i : Cambio en el volumen poroso de agua inyectada, en cm³.

e. Cálculo del flujo fraccional de agua actual:

$$f_w = (1 - f_o) \quad \text{Ecuación 18}$$

Dónde:

f_w : Flujo fraccional de agua, en fracción,

f_o : Flujo fraccional de aceite, en fracción.

- f. Cálculo de la saturación de agua actual, S_{w2} : Las curvas de permeabilidades relativas calculadas por el método JBN, se reportan como una función de las saturaciones de agua puntuales, S_{w2} , no de los valores de saturación promedios.

$$S_{w2} = S_{w,prom} \pm (Q_i * f_{o2}) \quad \text{Ecuación 19}$$

Dónde:

S_{w2} : saturación de agua actual, en fracción,

$S_{w,prom}$: Saturación de agua promedio, en fracción,

Q_i : Volumen poroso de agua inyectada, en fracción,

f_{o2} : Flujo fraccional de aceite actual, en fracción.

En la Tabla 4 se registran los cálculos de flujos fraccionales de aceite y agua.

Tabla 4. **Cálculo de los flujos fraccionales de agua y aceite.**

$\Delta S_{w,prom}$ (fracción)	ΔW_i (cm ³)	$\Delta Q_i = W_i / V_p$ (fracción)	f_o (fracción)	f_w (fracción)	S_{w2} (fracción)

- g. Cálculo de la inyectividad relativa, I_r : La I_r es la variación de la movilidad del agua en el núcleo cuando se continúa con la inyección.

$$I_r = \frac{\left(\frac{\Delta W_i}{\Delta t}\right)}{\left(\frac{\Delta W_i}{\Delta t_i}\right)} \quad \text{Ecuación 20}$$

Dónde:

Ir: inyectividad relativa, en fracción

ΔW_i : Cambio de la inyección de agua, en cm^3

Δt : Cambio de tiempo, en minutos

Δt_i : Delta de tiempo inicial, en minutos.

En la Tabla 5 se registran los cálculos de inyectividad relativa obtenidos.

Tabla 5. Cálculo de la inyectividad relativa.

f_o (fracción)	f_w (fracción)	S_{w2} (fracción)	$\Delta W_i/\Delta t$ ($\text{cm}^3/\text{min.}$)	I_r (fracción)

- h.** Cálculo de la permeabilidad relativa al aceite y al agua, K_{ro} y K_{rw} : a la saturación de agua irreducible, la K_{ro} es igual a 1.0 y la K_{rw} es cero. Las permeabilidades relativas a Sor son, la K_{ro} es igual a cero y la K_{rw} es igual a su máximo valor. Las siguientes ecuaciones son para el cálculo de las permeabilidades relativas:

$$K_{ro} = f_o * \frac{\Delta\left(\frac{1}{w_i}\right)}{\Delta\left(\frac{1}{w_i I_r}\right)} \quad \text{Ecuación 21}$$

$$K_{rw} = K_{ro} * \frac{(1 - f_o) \mu_w}{f_o \mu_o} \quad \text{Ecuación 22}$$

Dónde:

K_{ro} : Permeabilidad relativa del aceite, en fracción

F_o : Flujo fraccional de aceite, en fracción

Wi: Volumen de agua inyectada, en cm³

Ir: Inyectividad relativa, en fracción

Krw: Permeabilidad relativa del agua, en fracción

μ_w: Viscosidad del agua, en cP

μ_o: Viscosidad del aceite, en cP

En la Tabla 6, se tabulan los cálculos de las permeabilidades relativas al aceite y al agua.

Tabla 6. Cálculo de las permeabilidades relativas

1/Wi*Ir	Δ(1/Wi*Ir)	1/Wi	Δ(1/Wi) (cm ³ /min.)	Δ(1/Wi*Ir)/ Δ(1/Wi)	Kro	Krw

- i. Cálculo de la permeabilidad efectiva al agua: Se calcula la permeabilidad efectiva al agua cuando la muestra esté en saturación de aceite residual (Sor), es decir, al final de la inyección de agua, cuando no se produzca más aceite. La permeabilidad efectiva al aceite se realiza cuando la saturación de agua es irreducible, Swiir (antes de la irrupción del agua en la prueba de inyección). Ésta es la ecuación general:

$$K_{eff(w,o)} = \frac{Q * \mu_w * L}{A * \Delta P} \quad \text{Ecuación 23}$$

Dónde:

K_{eff(w,o)}: Permeabilidad efectiva al agua o al aceite, en Darcy's

Q: Caudal del fluido a través de la muestra, en cm³/seg

μL: Viscosidad del fluido respectivo, en cP (centipoises)

L: Longitud de la muestra, en cm

ΔP : Caída de presión, en psi

A: Área transversal de la muestra, en cm^2

- j. Construcción de la gráfica $K_{r(w,o)}$ Vs S_w : Se construye la gráfica de permeabilidades relativas versus saturación de agua, a partir de los cálculos realizados en los pasos anteriores.

La Tabla 7 muestra los cálculos obtenidos de saturación de agua actual y permeabilidades relativas en cada punto, por el método JBN

Tabla 7. Resultados finales de S_w , K_{ro} y K_{rw} por el método JBN

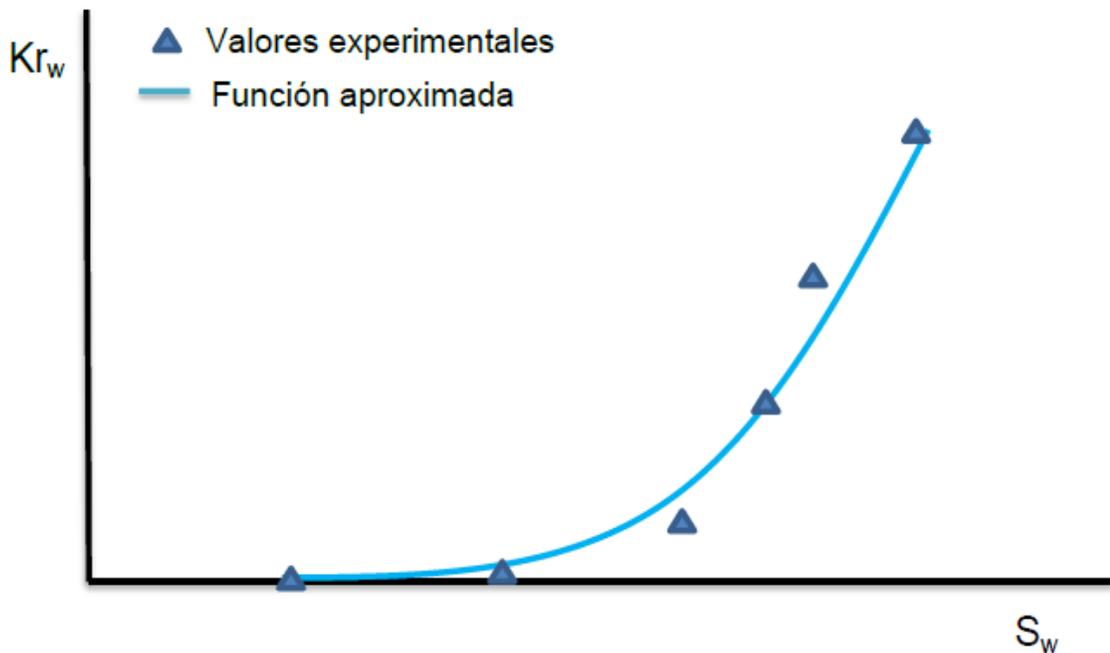
S_w (fracción)	K_{ro} (fracción)	K_{rw} (fracción)

- **Enfoque de ajuste histórico para cálculo de permeabilidades relativas.**

Para usar el enfoque de ajuste histórico, las permeabilidades relativas deben definirse como funciones de las saturaciones de las fases, de manera, que el ajuste entre lo simulado y lo observado se busca cambiando los parámetros de dichas funciones. Diversos autores han propuesto diferentes funciones para estos casos, por ejemplo, Grattoni y Bidner (1990), proponen para el caso bifásico usar funciones exponenciales como las mostradas en la ecuación (13), mientras que otros autores proponen que se usen funciones numéricas como B-splines tanto para los casos de dos y tres fases (Urkedal, et al., 1995) (Nordtvedt, et al., 1997).

Teniendo en cuenta lo anterior, es importante notar que puede existir un error asociado a la incapacidad del tipo de función para ajustarse a las permeabilidades relativas reales, el cual fue descrito por Kreig y Watson (1986) y que fue denominado error de Bias error (erro de tendencia). La Figura 28 esquematiza la situación. Los autores también señalan que este error se puede evitar al aumentar el número de parámetros de las funciones que representan la permeabilidad relativas dándoles así más “flexibilidad”, (por ejemplo B-splines cúbicos), sin embargo, esto produce que la determinación de estos parámetros, que involucra la resolución de un problema de optimización numérica, se haga más ineficiente y computacionalmente más costosa, adicionalmente, incrementar en gran manera el número de parámetros lo que favorece la aparición de mínimos locales.

Figura 28. Esquema del Bias error.



Como se mencionó anteriormente, las funciones que se seleccionen para representar las permeabilidades relativas tienen un impacto directo sobre la estimación de las mismas. Para este caso, en el sistema de dos fases se propone usar el modelo propuesto por Corey (Corey, 1954) (Brooks & Corey, 1964) el cual representa la permeabilidad relativa como una potencia de la saturación normalizada, tal como se muestra en las ecuaciones de la (24) a la (26).

$$Krow_{(sw)} = Krow_{(max)}(1 - swn)^{Now} \quad \text{Ecuación 24}$$

$$Krw_{(sw)} = Krw_{(max)}(swn)^{Nw} \quad \text{Ecuación 25}$$

$$Swn_{(sw)} = \frac{sw - sw_c}{1 - sw_i - sorw} \quad \text{Ecuación 26}$$

En estas ecuaciones, los exponentes Nw y Now para el caso agua-aceite se convierten en los parámetros a ajustar en la determinación de las curvas, pues los demás parámetros pueden ser estimados directamente del experimento. Esto genera que el número de parámetros a estimar en cada caso sea bajo, lo que es computacionalmente conveniente.

Para aplicar el enfoque de ajuste histórico, es necesaria la simulación de los experimentos realizados; con este fin, se desarrolla un motor numérico en Matlab® especializado en coreflooding; el modelo de simulación se construye en base a la ecuación de continuidad y la ley de Darcy, se usa como base lo expresado por Aziz y Settari (1979) y por Ertekin et al. (2001), se utiliza el método de solución simultánea (SS) y el método de Newton-Rhapson.

Éste motor numérico desarrollado en Matlab® fue realizado en el trabajo de investigación por Ortiz, A. *et al* (2017), y se denomina “RockFlooding”, el cual fue

compartido para tener otra herramienta en la que se pueda calcular las curvas de permeabilidades relativas mediante otro enfoque distinto al método JBN.

En la figura 29 se visualiza la interfaz del software creado en ese trabajo, el cual es muy práctico y preciso en los cálculos desarrollados.

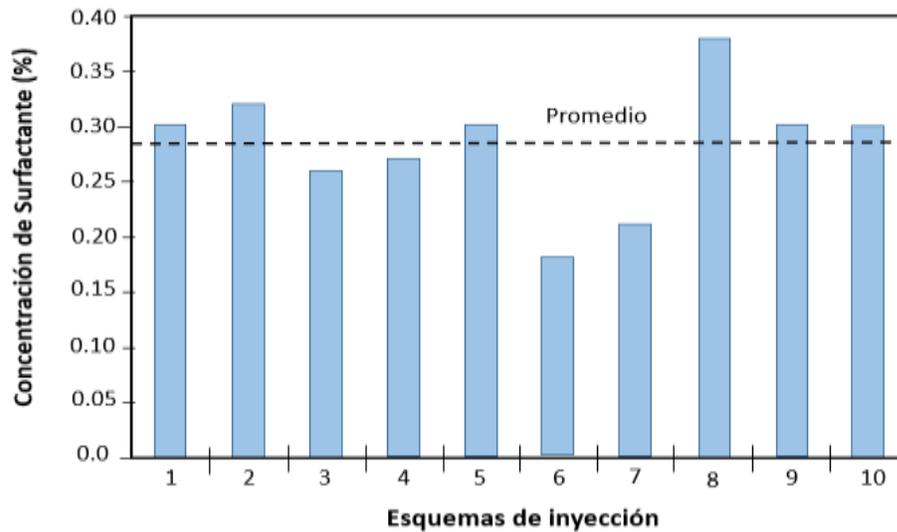
Figura 29. Entrada de datos en la interfaz del software RockFooding para el cálculo de las permeabilidades relativas.

The screenshot shows a software window titled "Entrada de datos Agua-Aceite". The interface is organized into two main columns of input fields. The left column contains: "Permeabilidad [mD]", "Porosidad [frac]", "Largo [cm]", "Diámetro [cm]", "Viscosidad Agua [cp]", "Viscosidad Aceite [cp]", "Tasa Inyección [cc/min]", and "Tiempo Inyección [min]". The right column contains: "Sw inicial [frac]", "Sw irreducible [frac]", "Kro @ Sw irreducible", "So residual [frac]", "Krw @ So residual", "Exponente agua Nw", and "Exponente aceite No". Each field is accompanied by a small "Ajustar" checkbox. At the top, there are buttons for "Guardar Entradas" and "Cargar Entradas". Below the input fields are buttons for "Visualizar Curvas" and "Exportar Curvas". At the bottom, there are buttons for "Simular", "Exportar Resultados", and "Mostrar resultados". A section titled "Cargar Información Experimental" includes buttons for "Cargar tiempo", "Cargar Np", and "Cargar Dp", each with a "Utilizar" checkbox. A "Visualizar Info. Experimental" button is also present. At the very bottom is an "Estimar/Ajustar" button.

Fuente: Ortiz, A. et al, "Metodología experimental para la estimación de permeabilidades relativas en tres fases por medio de ajuste histórico", Tesis de Maestría, Universidad Industrial de Santander, 2017.

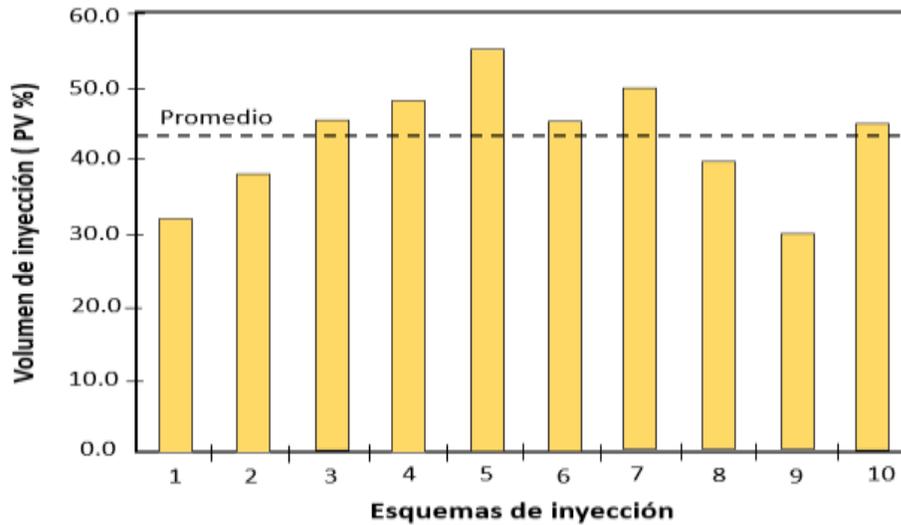
2.3.8 Inyección de la formulación a evaluar. Posterior al paso anterior, se procedió a inyectar las soluciones de surfactante, y en este mismo instante se empezó la recolección de efluentes. Todos los desplazamientos de formulación de surfactante fueron realizados a una tasa de inyección de 0,125 mL/min. Este paso del procedimiento está condicionado por la concentración y el tamaño de bache de surfactante, parámetros que varían en los diferentes desplazamientos realizados. Las concentraciones, tamaños de bache y cantidades totales inyectadas de surfactante usadas en los experimentos, fueron seleccionados de acuerdo con los valores reportados en la literatura (Figuras 30-32), además se escogieron otros valores por fuera de estos intervalos para ampliar el rango de estudio. Todas las soluciones de surfactante empleadas en los experimentos fueron preparadas diluyendo la solución madre (5% de surfactante), en salmuera de 0,785% TDS, para asegurar la salinidad constante en los diferentes baches que se inyectan en cada prueba.

Figura 30. Valores de concentración de surfactante reportados en la literatura.



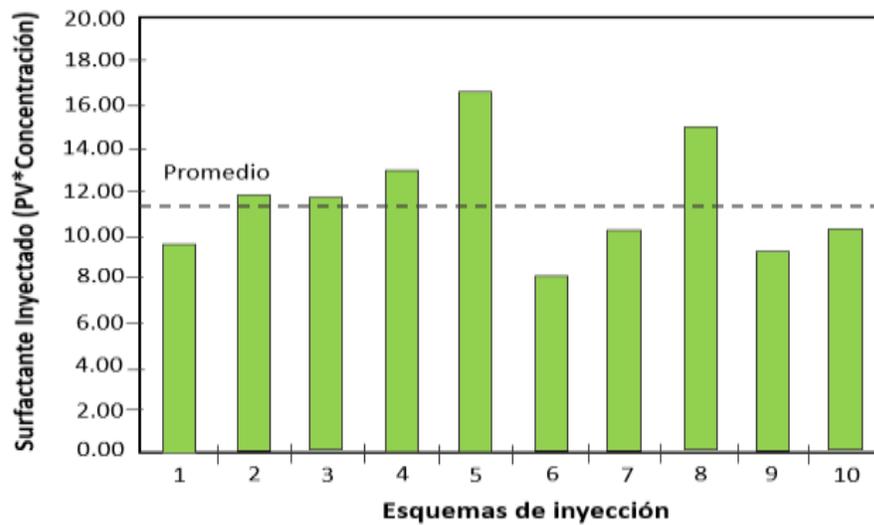
Fuente: SHENG, J. Modern chemical enhanced oil recovery: Theory and practice. Elsevier. 2011.

Figura 31. Valores de tamaño de bache de surfactante inyectado reportados en la literatura.



Fuente: SHENG, J. Modern chemical enhanced oil recovery: Theory and practice. Elsevier. 2011.

Figura 32. Valores de cantidad total inyectada de surfactante inyectado reportados en la literatura.



Fuente: SHENG, J. Modern chemical enhanced oil recovery: Theory and practice. Elsevier. 2011.

En la tabla 8, se presenta la información referente a las características del bache de surfactante inyectado, enumeradas en el orden en que se realizaron los experimentos.

Tabla 8. Descripción de los experimentos desarrollados.

Experimento	Concentración de surfactante inyectado, Cs (% p/p)	Volumen inyectado en porcentaje del volumen poroso (% VPI)	Cantidad total inyectada (%Cs* VPI%)
1-Mojado al agua	0.5	30	15
2-Mojado al aceite	0.5	30	15
3-Mojado al agua	1.5	30	45
4-Mojado al aceite	1.5	30	45
5-Mojado al agua	0.15	100	15
6-Mojado al aceite	0.15	100	15

Para la posterior discusión de los resultados de los desplazamientos realizados, se presentan 3 esquemas de análisis. Uno de estos esquemas corresponde al factor de recobro obtenidos en los ensayos experimentales; el otro esquema relaciona lo obtenido con la retención del surfactante, teniendo en cuenta que es lo primordial en la presente investigación; por último, y no menos importante, se analizan los resultados obtenidos en lo que respecta a la misma cantidad inyectada, teniendo en cuenta lo recuperado de aceite, producto de la inyección del químico, y la retención

del tensoactivo, ya que el factor de recobro y la pérdida del material en el medio poroso condicionan la implementación y viabilidad técnica del proceso.

2.3.9 Inyección de salmuera de postflujo. Posterior a la inyección de surfactante, de acuerdo con la matriz experimental presentada, se procedió a inyectar una solución salina de 0,785% TDS (agua de formación), con el objetivo de barrer el medio poroso y desplazar el surfactante hacia el puerto de producción. En todos los experimentos se inyectó salmuera de postflujo, de tal manera que se completaran, incluyendo el volumen de surfactante inyectado y como máximo, 3 volúmenes porosos inyectados al final de cada prueba. De esta forma, en cada prueba se recolectaron entre 16 y 20 efluentes (tubos de ensayo), los cuales fueron analizados para determinar la concentración de surfactante en cada uno de ellos.

2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS EFLUENTES

En la literatura referente al análisis de los efluentes de pruebas de retención o adsorción dinámica de surfactantes, se reportan la cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC), analizador de carbono orgánico total (TOC), sustancias activas al azul de metileno y titulación potenciométrica, como métodos para cuantificar la concentración de surfactante.

El método HPLC es apropiado para analizar mezclas de surfactantes y consiste en la generación de un espectro HPLC, de acuerdo al tiempo de retención en la columna del equipo⁷⁶. El método de carbono orgánico total, es una medida de la cantidad de materia orgánica, el cual se ha utilizado principalmente en procesos surfactante-polímero (SP), para determinar la concentración total de polímero más

⁷⁶ PARIA (2003), *Op cit.*

surfactante, por lo cual, para determinar la concentración de surfactante es necesario emplear otro método⁷⁷.

En el presente estudio, se emplearon los dos últimos métodos, es decir, el de titulación potenciométrica y el de sustancias activas al azul de metileno. El método de titulación potenciométrica consiste en medir el potencial (voltaje) en una solución por medio de un electrodo, como función de volumen de agente titulante. La ventaja de medir potencial es que éste se cuantifica por medio de un electrodo que es selectivo a la especie o analito que se quiere determinar, y por tanto este voltaje es representativo de la concentración de la especie en solución, en este caso, el surfactante inyectado⁷⁸. Este método es especialmente útil para concentraciones de surfactante elevadas (mayores a 500 ppm). Por su parte, el método de sustancias activas al azul de metileno⁷⁹, también conocido como titulación colorimétrica en dos fases, permite la determinación de bajas concentraciones de surfactante (0,025 a 2 ppm)⁸⁰ en un medio consistente de una fase acuosa (H₂O) y una fase orgánica (cloroformo, CHCl₃)⁸¹.

Tanto el método de titulación potenciométrica, como el método de sustancias activas al azul de metileno, se basan en la formación de un complejo entre las cabezas del surfactante aniónico y un catión (Tegotrانت® y azul de metileno, respectivamente), el cual al precipitar, permite la determinación cuantitativa del surfactante a analizar; en el caso de la titulación potenciométrica, estos precipitados

⁷⁷ WANG (2015), *Op cit.*

⁷⁸ MARTÍNEZ, R. Titulación potenciométrica. Universidad de Puerto Rico-Humacao. Departamento de química. 2014.

⁷⁹ CHITIKELA, S., DENTEL, S & ALLEN, H. Modified method for the analysis of anionic surfactants as methylene blue active substances. *The Analyst Journal*. Newar, USA. 1995.

⁸⁰ VIDAL, *Op cit.*

⁸¹ MUHR, H & ROHNER, R. *Good titration practice™* in surfactant titration. Mettler-Toledo AG, Analytical. 2010.

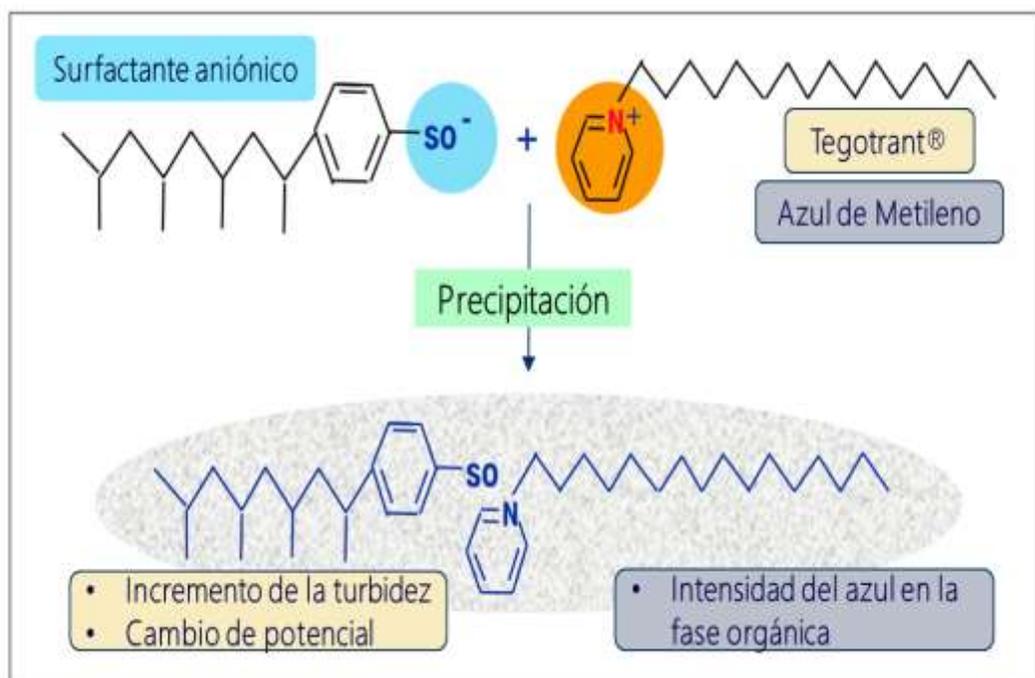
conducen a un incremento en la turbidez de la muestra y a un cambio de potencial; mientras que en el método colorimétrico en dos fases, los precipitados están directamente relacionados con la intensidad del color azul de la fase orgánica, la cual es medida con espectrofotometría UV⁸². La formación de estos complejos se esquematiza en la Figura 33.

El procedimiento seguido para cuantificar la concentración de surfactante en los efluentes con estos dos métodos se describe en los anexos B y C.

Una vez cuantificadas las concentraciones de surfactante, se procedió a realizar la gráfica del perfil de surfactante en los efluentes, para cada una de las pruebas. En estas gráficas, aparece la concentración normalizada en el eje de las ordenadas y los volúmenes porosos inyectados en el eje de las abscisas, empezando desde el momento en que inicia la inyección de la formulación de surfactante y finalizando cuando se han inyectado 2,5 o 3 volúmenes porosos.

⁸² Ibid.

Figura 331. Fundamento de los métodos de titulación potenciométrica y sustancias activas al azul de metileno.



Fuente: MUHR, H & ROHNER, R. Good titration practice™ in surfactant titration. Mettler-Toledo AG, Analytical. 2010.

2.5 CUANTIFICACIÓN DE LA RETENCIÓN DE SURFACTANTE

La cantidad de surfactante retenido en miligramos, se determinó por medio de un balance de masa, correspondiente a la diferencia entre la cantidad de surfactante en el puerto de inyección y en los efluentes. La cantidad total de surfactante en los efluentes, en miligramos, se calculó sumando las cantidades de surfactante en cada tubo de ensayo recolectado, la cual a su vez, se calculó multiplicando la concentración de surfactante medida (en ppm) por el volumen del efluente presente en cada vial. Finalmente, para obtener el valor de la retención en unidades prácticas (mg/g), se dividió la cantidad de surfactante retenido, en miligramos, entre el peso de la mezcla de arena y arcilla, expresada en gramos.

2.6 CÁLCULO DE PARÁMETROS

a) Saturación de agua irreducible. La saturación de agua irreducible es calculada a través de un balance de materia durante la inyección de crudo. Cuando el medio poroso se encuentra saturado con salmuera, se inicia la inyección de crudo y se mide el volumen de salmuera producida durante esta inyección hasta que solo se produzca aceite.

$$S_{wi} = \frac{V_P - V_{wd}}{V_P} \quad \text{Ecuación 13}$$

En donde,

S_{wi} : Saturación irreducible de agua

V_P : Volumen poroso (cm³)

V_{wd} : Volumen de agua desplazada durante la inyección de crudo (mL)

b) Saturación de crudo residual después de inyectar salmuera. La saturación de crudo residual es calculada a través de un balance de materia durante la inyección de salmuera. Cuando el empaque de arena se encuentra saturado con crudo, se inicia la inyección de salmuera y se mide el volumen de crudo producido durante esta inyección hasta que sólo se produzca salmuera.

$$S_{orw} = \frac{V_{oi} - V_{od}}{V_P} \quad \text{Ecuación 14}$$

En donde,

S_{orw} : Saturación de crudo residual después de inyectar salmuera sintética

V_{oi} : Volumen de crudo al inicio de la inyección de salmuera sintética (mL), igual al volumen de agua desplazada durante la inyección de crudo (V_{wd})

V_{od} : Volumen de crudo desplazado durante la inyección de salmuera sintética (mL)

V_P : Volumen poroso (cm³)

c) Volumen de crudo residual después de la inyección de la formulación. Este volumen corresponde al volumen de aceite que queda en el empaque de arena una vez terminado el desplazamiento (es decir, corresponde al volumen de crudo no recuperado). Se calcula de la siguiente manera:

$$V_{roc} = V_{row} - \frac{\%TOR}{100} \times V_{row} \quad \text{Ecuación 15}$$

En donde,

V_{roc} : Volumen de crudo residual después de la inyección de la formulación (mL).

TOR : Factor de recobro terciario

d) V_{row} = Volumen de crudo residual después de la inyección de salmuera.

$$V_{row} = V_{oi} - V_{od} \quad \text{Ecuación 16}$$

En donde,

V_{oi} : Volumen de crudo al inicio de la inyección de salmuera (mL), igual al volumen de agua desplazada durante la inyección de crudo (V_{wd})

V_{od} : Volumen de crudo desplazado durante la inyección de salmuera (mL)

e) Saturación de crudo residual después de la inyección de la formulación.

$$S_{orc} = \frac{V_{roc}}{V_P} \quad \text{Ecuación 17}$$

En donde,

S_{orc} : Saturación de crudo residual después de la inyección de la formulación

V_{roc} : Volumen de crudo residual después de la inyección de la formulación (mL)

VP : Volumen poroso (cm³)

f) Porcentaje de recobro terciario. Se calcula

$$\%TOR = \frac{\sum_{i=1} V_{opi}}{V_{oi} - V_{op}} \times 100 \quad \text{Ecuación 18}$$

En donde,

$\% TOR$: Porcentaje de recobro terciario de crudo (%)

V_{opi} : Volumen de crudo producido en el tubo "i" (mL)

V_{oi} : Volumen de crudo al inicio de la inyección de salmuera (mL), igual al volumen de agua producida durante la inyección de crudo (V_{wp})

El porcentaje de recobro terciario también puede ser calculado de la siguiente forma:

$$V_{roc} = \left(\frac{S_{orw} - S_{orc}}{S_{orw}} \right) \quad \text{Ecuación 19}$$

g) Porcentaje de recobro total

$$\%TR = \left(1 - \frac{V_{roc}}{V_{oi}} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación 20}$$

En donde,

$\% TR$: Porcentaje de recobro total de crudo (%)

V_{roc} : Volumen residual de crudo después de la inyección de la formulación (mL)

V_{oi} : Volumen de crudo al inicio de la inyección de salmuera (mL), igual al volumen de agua producida durante la inyección de crudo (V_{wd})

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en lo que respecta a la selección del surfactante, seguido de la generación de las curvas de permeabilidades relativas mediante el método JBN y ajuste histórico, y por último, los resultados de los desplazamientos hechos en los medios porosos.

3.1 SELECCIÓN DE LA FORMULACIÓN ÓPTIMA

Las formulaciones fisicoquímicas óptimas son el resultado de la selección de la estructura molecular y concentración de un surfactante o una mezcla de surfactantes técnica y económicamente efectiva mediante medidas de tensión interfacial siguiendo los principios de la teoría del parámetro HLD.

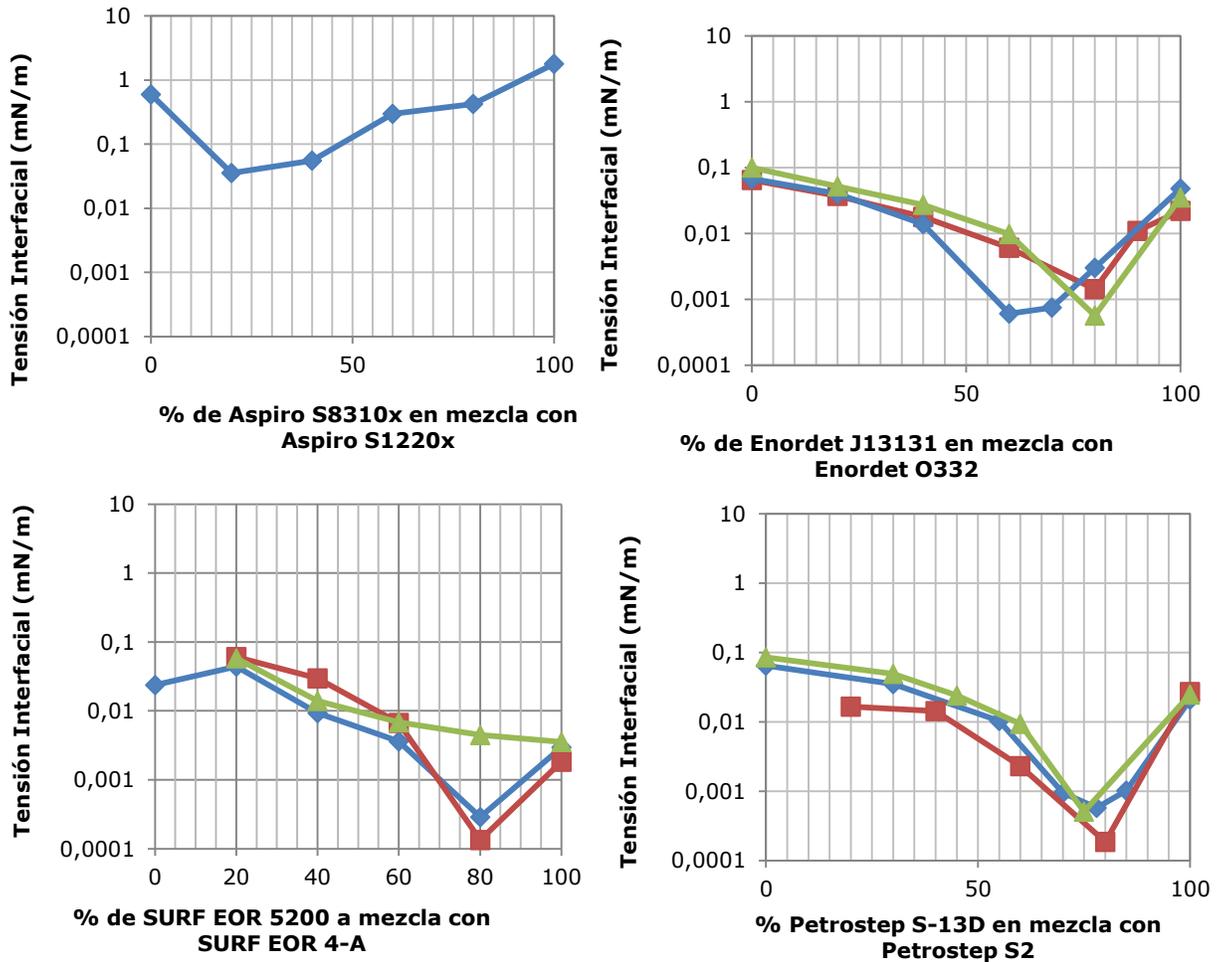
La fase acuosa usada es una salmuera sintética basada en un límite inferior de salinidad correspondiente a una mezcla en partes iguales de: agua de inyección “pozo 2” con 0.785% TDS con agua de captación llamado “pozo 1” y un límite superior que implica la adición de 1% de NaCl al agua de inyección.

En este caso particular, se tuvieron en cuenta algunos surfactantes brindados amablemente por las compañías OILCHEM, BASF, SHELL, SOLVAY y TIORCO, los cuales suministraron productos cuyo balance hidrófilo – lipófilo permiten prever un posible efecto sinérgico al hacer mezclas ya que la salinidad optima determinadas para cada producto individualmente son mayor y/o menor que la correspondiente al rango especificado; Fijando la salinidad y la concentración total, y variando la proporción de mezcla de los surfactantes se determina la relación de mezcla óptima, la cual produce los valores mínimos de tensión interfacial para cada combinación de surfactantes por compañía. La tabla 9 proporciona los surfactantes evaluados y la Figura 34 muestra los resultados de la evaluación de estas mezclas binarias.

Tabla 9. Surfactantes seleccionados para evaluación de formulaciones para el Campo Colombiano.

Compañía	Surfactantes
BASF	ASPIRO S8310 ASPIRO S1220X
OILCHEM Technologies	ORS 25-11-12 RB ORS-30 RB ES 28-16-3 ES 28-16-5CR
SHELL Chemicals	Enordet O332 Enordet J13131
SOLVAY	SURF EOR ASP 5200 SURF EOR ASP 4-A
TIORCO	PETROSTEP S-13D LA PETROSTEP S-2

Figura 34. Tensión interfacial en función de la composición de mezclas binarias de productos de las compañías BASF, SHELL, SOLVAY y TIORCO a diferentes salinidades en el rango especificado.



Según se puede observar en la Figura 34, la mezcla de los productos de la compañía BASF no permite obtener valores de tensión interfacial menores de 3×10^{-3} mN/m por lo que ésta es descartada; sin embargo, las mezclas binarias de los productos de las compañías SHELL, SOLVAY y TIORCO si permiten, en determinada proporción, obtener valores de tensión interfacial suficientemente bajos como para considerarlos potenciales para el recobro mejorado del crudo del campo colombiano.

La tabla 10 muestra el tipo de familia al que pertenecen los surfactantes y la Tabla 11 resume las formulaciones potenciales resultado de la evaluación de productos surfactantes suministrados por las compañías

Tabla 10. Familias/Tipo de surfactantes

Mezcla sulfato – co- surfactantes 72/28	Aquil etoxi sulfato	Alquil propoxi sulfato	Olefina interna sulfonato	Alquil benceno sulfonato
ES-28-16-3	SURF EOR ASP 5200	Enordet J- 13131 Petrostep S13D	Enordet O- 332 Petrostep S2	SURF EOR ASP 4-A

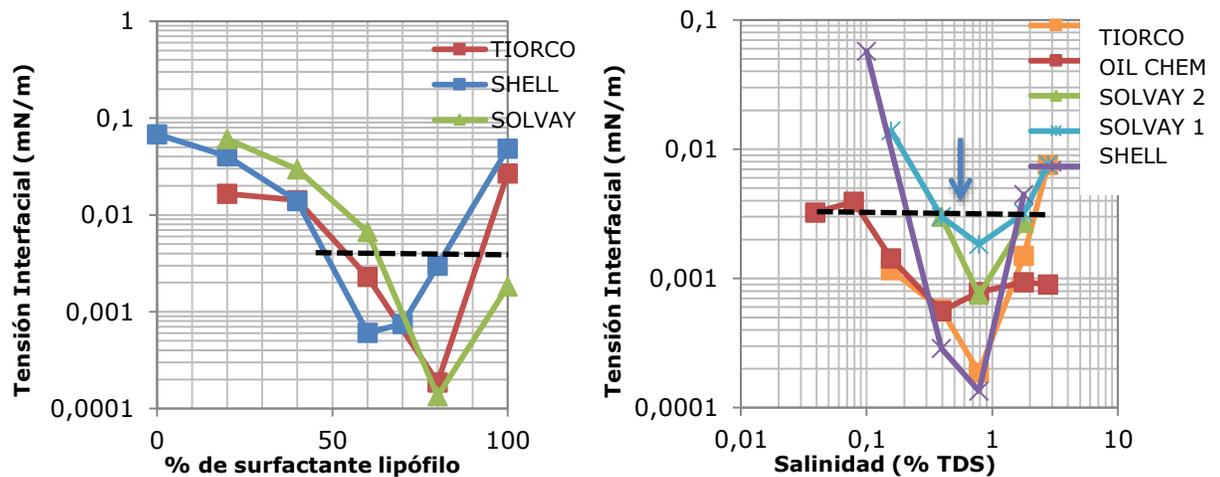
Tabla 11. Formulaciones potenciales optimizadas usando agua del “pozo 2” como vehículo de preparación.

Compañía	Surfactante 1 (lipófilo)	Surfactante 2 (hidrófilo)	pH sin álcali
OIL-CHEM TECH	0.2% ES-28-16-3	-	4.05
SOLVAY 1	0.2% SURF EOR ASP 5200	-	4.00
SOLVAY 2	0.16% SURF EOR ASP 5200	0.04% SURF EOR ASP 4-A	6.56
SHELL	0.14% Enordet J13131	0.06% Enordet O-332	10.16
TIORCO	0.16% Petrostep S13D	0.04% Petrostep S2	4.42

3.1.1 Evaluación de la robustez de formulaciones optimizadas. Las fórmulas potenciales obtenidas deben ser comparadas según su robustez a las variaciones de los principales parámetros que caracterizan el proceso. Para esto se realiza un estudio sistemático que consiste en mantener todos los parámetros fijos excepto uno que se varía ligeramente por encima y por debajo del valor correspondiente al óptimo o al promedio esperado durante el proceso. Las variables evaluadas son: la salinidad, la proporción de mezcla binaria de surfactantes y la concentración de surfactante. Se hacen ensayos de sensibilidad de a 2 parámetros a la vez.

La Figura 35 muestra la variación de la tensión interfacial con respecto cambios en la composición de formulaciones de mezclas binarias de surfactantes y con respecto a la salinidad.

Figura 35. Tensión interfacial en función de la proporción de mezcla binaria de surfactantes (a salinidad constante de 0.785% TDS) y de la salinidad para distintas formulaciones optimizadas.



En las figuras de arriba se observa que cuando se cambia la composición de formulaciones de mezclas binarias de surfactantes o la salinidad se produce un

mínimo de tensión interfacial, en la condición que se denomina la formulación óptima. En el caso de la salinidad, este se encuentra según diseño alrededor de 0.785% sólidos totales disueltos del agua de inyección “pozo 2” que será usada como vehículo de la fórmula. La amplitud del rango de composición y de salinidad en el cual se obtienen valores ultra bajos permite comparar la robustez de las diferentes formulaciones.

3.1.2 Desempeño de las formulaciones preseleccionadas mediante tensiometría Interfacial. El método para medir la tensión interfacial para la selección de surfactantes para recobro químico debe ser el de la gota giratoria ya que es el único que permite determinar valores ultra bajos de este parámetro con precisión. Consiste en colocar una gota de crudo dentro de un capilar de 2mm de diámetro cerrado en uno de los extremos previamente lleno con la solución acuosa a evaluar. El capilar se coloca en el eje del motor del equipo el cual se le ajusta la temperatura de trabajo y se hace girar a velocidades comprendidas entre 1.000 y 10.000 rpm. La gota dentro del capilar se estira bajo la fuerza centrífuga creada por la rotación del motor y su extensión depende del balance entre esta fuerza centrífuga, la fuerza de gravedad y la tensión interfacial, la cual se calcula mediante la ecuación de Vonegut a la condición de equilibrio, que para efectos prácticos se asume en este trabajo, se alcanza luego de una hora. La siguiente ecuación, llamada de Vonegut, es utilizada para el cálculo de la tensión interfacial.

$$\text{Tensión interfacial} = \gamma = 1.44 \times 10^{-7} \times \Delta\rho \times D^3 \times \theta^2 \quad \text{Ecuación 21}$$

Dónde,

$\Delta\rho$: Diferencia de densidad entre la fase acuosa y la fase aceite,

D: Diámetro transversal de la gota estirada y

θ : Velocidad de rotación del motor.

Dado lo anterior, Se prepararon las 5 formulaciones potenciales y se midió la tensión interfacial con respecto al crudo del campo colombiano seleccionado. La Tabla 12 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 12. Tensión interfacial entre formulaciones preseleccionadas, en salmuera sintética de inyección, 0.785% TDS.

Compañía	Oilchem Tech	Solvay 1	Solvay 2	Shell	Tiorco
Formulación	0.2% ES 28-16-3	0.2% surf eor asp 5200	0.16% surf eor asp 5200 + 0.04% surf eor asp 4- A	0.14% Enordet J13131 + 0.06% Enordet O- 332	0.16% Petrostep S13D + 0.04% Petrostep S2
Tensión interfacial, mN/m	1.15×10^{-3}	8.3×10^{-4}	2.04×10^{-3}	2×10^{-5}	1.4×10^{-4}

Se puede observar que para todas las formulaciones preparadas se obtienen tensiones interfaciales ultra bajas con el crudo del campo colombiano seleccionado y a 0.785%TDS de salinidad, lo que comprobaría su potencial eficacia para movilizar crudo residual en las pruebas de desplazamiento.

La obtención de valores de tensión interfacial ultra baja en todos los casos comprueba la representatividad tanto de las muestras de productos surfactantes como la de la muestra de crudo ya que tal condición es muy difícil de conseguir y no se obtendría si las muestras hubiesen cambiado por cualquier forma de degradación o contaminación. Asimismo, si se es objetivo y consecuente con los resultados, la formulación realizada de la mezcla de surfactantes extendidos de la

compañía Shell es la que genera el menor valor de tensión interfacial entre la salmuera y el crudo del campo seleccionado.

3.1.3 Comportamiento de fase. El comportamiento de las mezclas crudo + surfactante + salmuera dependen de la salinidad de la fase acuosa o de la estructura molecular o composición del surfactante o mezcla de surfactantes.

La prueba de comportamiento de fase consiste en realizar barridos de formulación, ya sea variando la salinidad o composición de mezcla de surfactante, manteniendo constante la concentración total del surfactante, polímero y/o agente de sacrificio a la temperatura de yacimiento, realizando el seguimiento durante varios días o semanas; se realizan para comprobar el efecto de usar volúmenes mayores de muestra, teniendo en cuenta la relación agua-aceite ya que los protocolos tensiométricos se hacen con una relación agua-aceite muy elevada. Asimismo, esta prueba permite establecer los tiempos de equilibrio y adicionalmente, identificar problemas con macroemulsiones y otros comportamientos indeseables. La matriz experimental comprende barridos de Salinidad (%TDS) usando la proporción constante $\text{Na}^+/\text{Ca}^{+2}$ del agua de inyección “pozo 2” con cada una de las 5 formulaciones.

Cada sistema debe contener 3ml de cada formula + 1ml de crudo (5 tubos por fórmula x 5 formulaciones = 25 tubos)

Salinidades	0.5	0.75	1.0	1.25	1.5
--------------------	-----	------	-----	------	-----

X

Formulaciones		Oilchem Tech	Solvay-1	Solvay-2	Shell	Tiorco
----------------------	--	-----------------	----------	----------	-------	--------

La Figura 36 muestra un registro fotográfico de los barridos de salinidad usando las formulaciones preseleccionadas preparadas en salmuera sintética similar al agua

de inyección y crudo del campo colombiano seleccionado, con una relación agua/aceite = 3 a 52°C. La finalidad de estos ensayos es verificar que la formulación que se optimiza mediante tensiometría interfacial usando el método de gota giratoria es la misma para cuando se ponen en contacto mayores volúmenes de muestra de agua y crudo a una relación agua/aceite menor o si hay una variación de la salinidad óptima.

La salinidad óptima, en todo caso esperado, es de aproximadamente 0.785% TDS. Como se puede observar en la Figura, cuando se usa la formulación de Oilchem Tech se observa la fase acuosa cada vez más turbia hasta una salinidad de 1.0 %TDS, lo que se atribuye a comportamiento de fases tipo Winsor I. A partir del sistema con salinidad de 1.25%TDS, se observa más claro lo que implica la ocurrencia de la transición hacia comportamiento tipo Winsor II.

Cuando se usa la formulación Solvay 1, se observa turbidez de la fase acuosa en casi todos los sistemas, sin embargo, la fase acuosa se observa un poco más turbia en el sistema con 0.75% TDS. Normalmente este tipo de observación es típica cuando se está muy cerca del óptimo del lado de comportamiento tipo Winsor I. Los cambios son muy leves, lo que dificulta la interpretación e impone cierta duda.

En el caso de la formulación de Solvay 2, hasta una salinidad de 1% TDS se observa turbidez cada vez más alta la cual disminuye en el sistema con 1.25% TDS y más aún en el sistema con 1.5% TDS. Este implicaría que la transición de comportamiento de fase donde generalmente la TIF es mínima se encuentra alrededor de 1%TDS

Con la formulación preparada con los surfactante de la compañía Shell, se observa la mayor actividad en cuanto a la solubilización de aceite en agua, que alcanza un máximo cuando la fase acuosa tiene una salinidad de 1% TDS. Ésto es, quizás, debido a que ésta formulación es la que tiene el pH más elevado. Debido a la alta

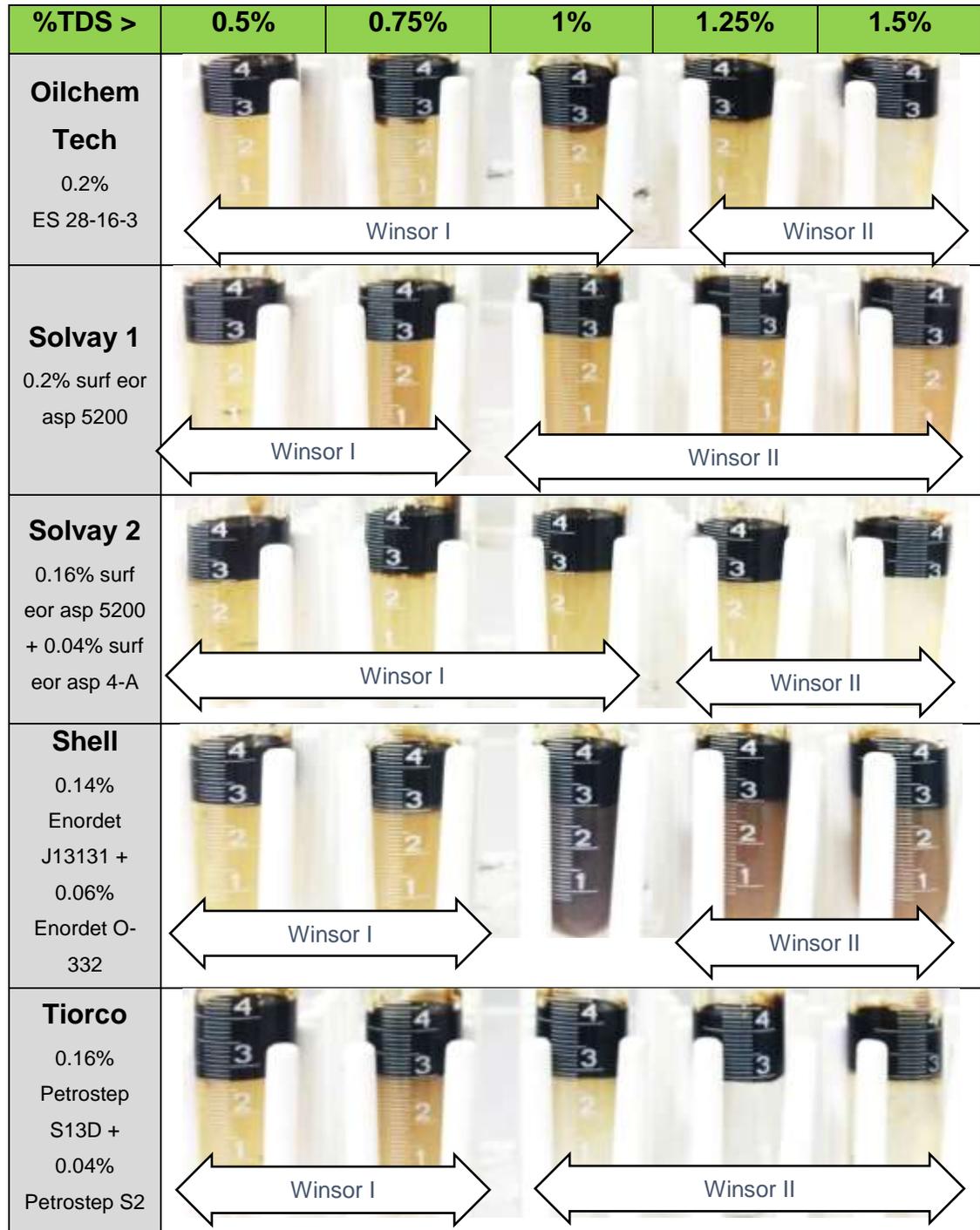
turbidez de la fase acuosa, se podría afirmar que el sistema con 1% es de tipo Winsor III, según estudios de comportamiento de fase realizado por Salager y Anton (1991). Para los sistemas con salinidad mayor, la turbidez disminuye, lo cual implica que la transición de un sistema a otro es efectiva; remanentes de crudo solubilizado en agua tiene que ver con lo altamente hidrófilo de uno de los componentes (Enordet O-332) de la mezcla binaria de surfactantes, combinado con el relativamente elevado pH del sistema.

Finalmente, para la formulación que contiene los productos de la compañía Tiorco (Stepan), se incrementa la turbidez de la fase acuosa de 0.5 a 0.75%TDS. Luego, a partir de 1% TDS, la fase acuosa se observa transparente o con muy baja turbidez, aspecto que caracteriza el comportamiento de fase tipo Winsor II.

En general, en ninguno de los barridos de comportamiento de fase usando las 5 formulaciones preseleccionadas se observa micro emulsión en fase media. Esto es debido a la relativamente baja concentración de surfactante e hipotéticamente también a la presencia de iones divalentes en el sistema.

Aunque los cambios son muy leves, lo que dificulta la interpretación e impone cierta duda, en todos los casos se observan claros indicios de la transición alrededor de 0.75 a 1% de TDS, lo cual es lo esperado según los resultados de las mediciones de tensiometría. Las pequeñas diferencias serían debidas a la formación de surfactantes in-situ mediante reacción de ácido / base de la formulación con los ácidos y/o bases naturalmente presentes en el crudo y/o al fraccionamiento de la mezcla surfactante debido a la diferencia significativa que puede haber en la hidrofiliidad de los surfactantes de las mezclas binarias de cada formulación y la diferencia entre lo que se adiciona a la formula y lo que realmente va a la interfase cuando se varía la relación agua aceite, como es el caso de los barridos de formulación aquí presentados con respecto a las mediciones de tensión interfacial.

Figura 36. Barridos de salinidad con las formulaciones potenciales usando salmuera sintética similar al agua de inyección del campo San Francisco. WOR=3.



Dado lo anterior, para la selección de la formulación basado en comportamiento de fases, se hace necesario evaluar los sistemas en presencia de polímero y y álcali para determinar si se logra obtener un sistema Winsor tipo III (formulación óptima)⁸³. Sumado a lo anterior, estos surfactantes hacen parte de un estudio de factibilidad para la implementación de un piloto de un proceso Surfactante-polímero en un campo colombiano, por lo que la adición de estos componentes ayuda en la selección del mejor surfactante según las mejores condiciones del sistema.

La matriz experimental comprende barridos de Salinidad (%TDS):

Salinidades /TDS	0.4	0.6	0.785	1,285	1,785
	50% "pozo 2" 50% "pozo 1"	75% "pozo 2" 25% "pozo 1"	Agua de inyección "pozo 2"	"pozo 2"+0.5% NaCl	"pozo 2" +1%NaCl

X

Formulaciones	Oilchem Tech	Solvay-1	Solvay-2	Shell	Tiorco
---------------	--------------	----------	----------	-------	--------

X

Sistemas	0.2% surfactante	1%Surfactante – 0.15% Polímero	0.3% Alkali (NaBO ₂) – 1% Surfactante – 0.15% Polímero
----------	------------------	-----------------------------------	--

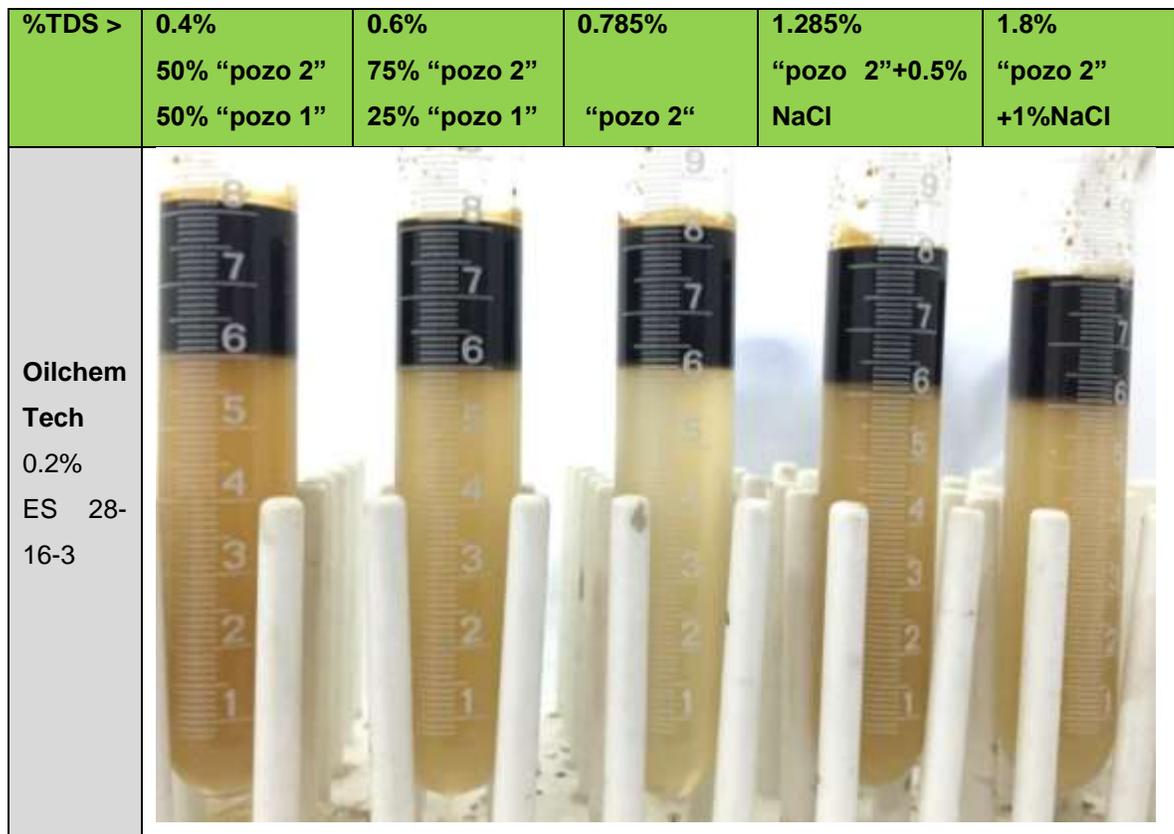
Cada sistema debe contener 6ml de cada formula + 2ml de crudo (5 tubos por fórmula x 5 formulaciones x 3 sistemas = 75 tubos)

⁸³ SALAGER, J., ANTON, R., Comportamiento de fase de los sistemas Surfactante-Agua-Aceite: Diagramas y barridos. Cuaderno FIRP S220A, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Universidad de los Andes, Mérida-Venezuela. 1991.

- **Oilchem Tech**

La Figura 37 muestra un registro fotográfico de los barridos de salinidad usando la formulación preseleccionada de la compañía Oilchem Tech, con una relación agua/aceite =3. Como se puede observar, la fase acuosa se observa turbia en general en todo el barrido, siendo el sistema con 0.8% de sólidos totales disueltos la que menos aspecto turbio presenta. Un óptimo se encontraría entre alrededor de 0.5% TDS; se observa una nueva transición hacia un comportamiento tipo Winsor I al agregar 0.5% NaCl al agua de inyección “pozo 2”, que se infiere por el incremento de la turbidez a pesar del incremento de los sólidos disueltos; se piensa que esto es debido a la disminución de la proporción de iones Ca^{+2}/Na^{+} . En ninguno de los sistemas se observa comportamiento tipo Winsor III (microemulsión en fase media) pero si la transición de comportamiento de fase asociada al concepto de formulación óptima.

Figura 37. Barridos de salinidad con 0.2 % del surfactante de la compañía Oilchem, WOR=3, Después de 1 día.



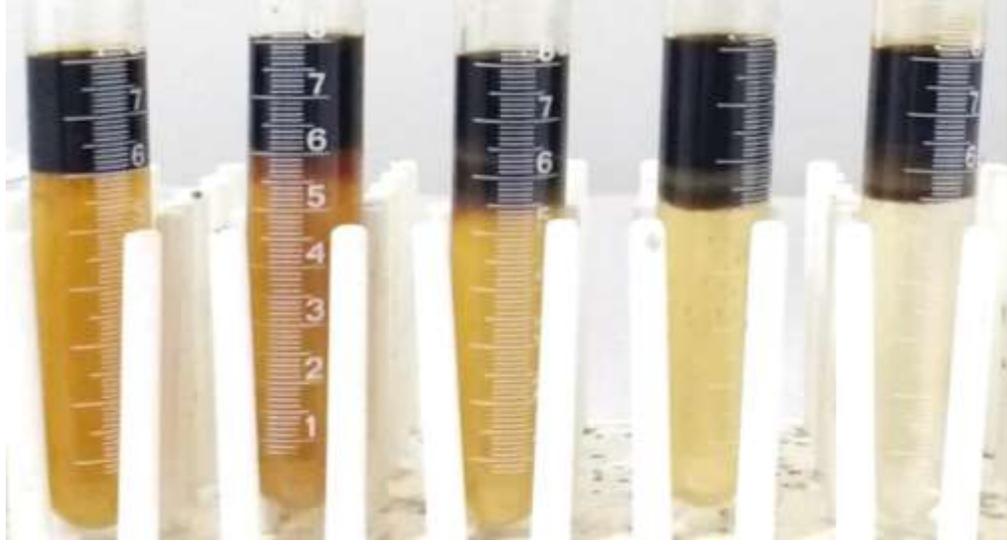
La Figura 38, muestra el mismo barrido de salinidad pero realizado en presencia de 1% surfactante y 1500ppm de polímero FLopaam 3330. Según se puede observar, nuevamente la fase acuosa se presenta ligeramente turbia con un máximo de turbidez en 0.6% TDS, lo que implica que el óptimo se encuentra entre 0.6 y 0.8%TDS. Para la formulación con 0.8% y 1.3% TDS se observa una delgada capa color café claro entre el agua y el crudo, lo que se correspondería con una microemulsión típica del comportamiento de fase tipo Winsor III.

Figura 38. Barridos de salinidad con 1% del surfactante de la compañía Oilchem y 1500ppm de polímero FLOpaam 3330, WOR=3. Después de 5 días.

TDS >	0.4%	0.6%	0.785%	1.285%	1.8%
	50% "pozo 2" 50% "pozo 1"	75% "pozo 2" 25% "pozo 1"	"pozo 2"	"pozo 2"+0.5% NaCl	"pozo 2" +1%NaCl
Oilchem Tech 1.0% ES 28-16- 3 + 1500ppm F3330S					

Finalmente la Figura 39 muestra el mismo barrido para el cual, además de tener 1% surfactante y polímero, se incluye la presencia de 0.3% NaBO₂. En esta figura se observa más claramente un volumen significativo de microemulsión de fase media en los 3 últimos tubos del barrido, lo cual confirma que la presencia de valores de tensión interfacial ultrabajos y que para obtenerlos con el surfactante de Oilchem es aparentemente necesario aumentar el pH.

Figura 39. Barridos de salinidad con 1% del surfactante de la compañía Oilchem y 1500ppm de polímero Flopaam 3330S + 0.3% NaBO₂. WOR=3. Después de 5 días.

%TDS >	0.4%	0.6%	0.785%	1.285%	1.8%
	50% "pozo 2" 50% "pozo 1"	75% "pozo 2" 25% "pozo 1"	"pozo 2"	"pozo 2"+0.5% NaCl	"pozo 2" +1%NaCl
Oilchem Tech 0.2% ES 28-16- 3 + 1500ppm F3330S + 0.3% NaBO ₂					

- **Comportamiento de fase con formulación Solvay-1**

La Figura 40 muestra un registro fotográfico de los barridos de salinidad usando la formulación preseleccionada de la compañía Solvay. Como se puede observar, la fase acuosa se observa turbia en todo el barrido, estando el sistema con 0.785% de sólidos totales disueltos la que más aspecto turbio presenta. Un óptimo se encontraría alrededor de este punto ya que al aumentar la salinidad el agua se vuelve menos turbia. En ninguno de los sistemas se observa comportamiento tipo Winsor III (microemulsión en fase media) pero si la transición de comportamiento de fase asociada al concepto de formulación óptima

Figura 40. Barridos de salinidad con 0.2% del surfactante de la compañía Solvay usando salmuera sintética similar al agua de inyección. WOR=3. Luego de 1 día.

%TDS	0.4%	0.6%	0.785%	1.285%	1.8%
>	50% "pozo 2" 50% "pozo 1"	75% "pozo 2" 25% "pozo 1"	"pozo 2"	"pozo 2"+0.5% NaCl	"pozo 2" +1%NaCl
Solvay 1 0.2% surf eor asp 5200					

Cuando se incrementa la concentración hasta 1%, se sigue observando coloración de la fase acuosa en todos los sistemas, aunque un poco más traslúcido, siendo un poco más coloreada en el sistema con 0.785% TDS. Este sistema y el de 1.3% TDS presentan una capa intermedia de color gris entre el agua y el aceite que correspondería con la microemulsión en fase media del sistema tipo Winsor III. Normalmente este tipo de observación es típica en condiciones cercanas al óptimo en este tipo de barridos de formulación. (Figura 41).

La Figura 42 muestra el mismo barrido para el cual, además de tener 1% surfactante y 0.15% polímero, se incluye la presencia de 0.3% NaBO₂. En esta figura se observa más claramente un volumen significativo de microemulsión de fase media en los 2 últimos tubos del barrido, lo cual confirma que es aparentemente necesario aumentar el pH del sistema para obtener valores de tensión interfacial ultrabajos con el surfactante de Solvay (surf eor asp 5200). El sistema con fase acuosa de

mayor coloración pasa a ser ahora el que tiene 1.3% de sólidos disueltos, lo que ubicaría el óptimo de salinidad entre 1.3 y 1.8% TDS por adición entre 0.5 y 1% de NaCl al agua de inyección (pozo 2).

Figura 41. Barridos de salinidad con 1% del surfactante de la compañía Solvay y 1500ppm de polímero Flopaam 3330S, WOR=3. Luego de 5 días.

%TDS >	0.4% 50% "pozo 2" 50% "pozo 1"	0.6% 75% "pozo 2" 25% "pozo 1"	0.785% "pozo 2"	1.285% "pozo 2"+0.5% NaCl	1.8% "pozo 2" +1%NaCl
Solvay 1 1% surf eor asp 5200 + 1500ppm F3330S					

Figura 42. Barridos de salinidad con 1% del surfactante de la compañía Solvay, 1500ppm de polímero Flopaam 3330S y 0.3% NaBO₂, WOR=3. Luego de 5 días.

%TDS >	0.4%	0.6%	0.785%	1.285%	1.8%
	50% "pozo 2" 50% "pozo 1"	75% "pozo 2" 25% "pozo 1"	"pozo 2"	"pozo 2"+0.5% NaCl	"pozo 2" +1%NaCl
Solvay 1 1% surf eor asp 5200 + 1500ppm F3330S + 0.3%NaBO ₂					

- **Comportamiento de fase con formulación Solvay-2**

En la Figura 43 se observa el caso de la formulación de Solvay 2, con 0.2% surfactante y 1500ppm de polímero. La fase acuosa presenta turbidez en todos excepto el sistema con 0.8% de sólidos totales disueltos. Un óptimo se encontraría entre alrededor de 0.5% TDS; se observa una nueva transición hacia comportamiento tipo Winsor I al agregar 0.5% NaCl al agua PIA que se infiere por el incremento de la turbidez a pesar del incremento de los sólidos disueltos, se piensa que esto es debido a la disminución de la proporción de iones Ca⁺²/Na⁺. En el sistema con a 0.785% TDS se observa una muy delgada capa color café oscuro que se interpreta como la presencia de microemulsión en sistema de tipo Winsor tipo III, lo que comprobaría el óptimo obtenido por estudios de tensiometría con esta formulación incluso en presencia de polímero y a una relación agua –aceite menor.

La Figura 44 muestra el mismo barrido pero cuando se incrementa la concentración hasta 1% y con la presencia de polímero. En el mismo se observa una coloración de la fase acuosa en todos los sistemas, aunque un poco más traslúcido, siendo un poco más coloreada en el sistema con 0.6% TDS. Esto lleva a concluir que, en este caso, la salinidad del óptimo sería un valor entre 0.6 y 0.8% TDS.

Finalmente, la Figura 45 muestra el mismo barrido con la mezcla binaria de surfactantes de la compañía Solvay 2 pero en presencia de 0.15% polímero y 0.3%NaBO₂. Se observa un degradado de color a nivel de la interfase, pero no se observa un volumen significativo de microemulsión en fase media. Esto podría hacer pensar que esta formulación no es suficientemente buena en cuanto a los resultados obtenidos en este tipo de ensayos.

Figura 43. Barridos de salinidad con 0.2% del surfactante de la mezcla binaria de surfactantes de la compañía Solvay 2, WOR=3. Luego de 1 día.

%TDS >	0.4% 50% "pozo 2" 50% "pozo 1"	0.6% 75% "pozo 2" 25% "pozo 1"	0.785% "pozo 2"	1.285% "pozo 2"+0.5% NaCl	1.8% "pozo 2" +1%NaCl
Solvay 2 0.16% surf eor asp 5200 + 0.04% surf eor asp 4-A					

Figura 44. Barridos de salinidad con 1% del surfactante de la mezcla binaria de surfactantes de la compañía Solvay 2 +1500ppm de polímero Flopaam 3330S. WOR=3, luego de 5 días.

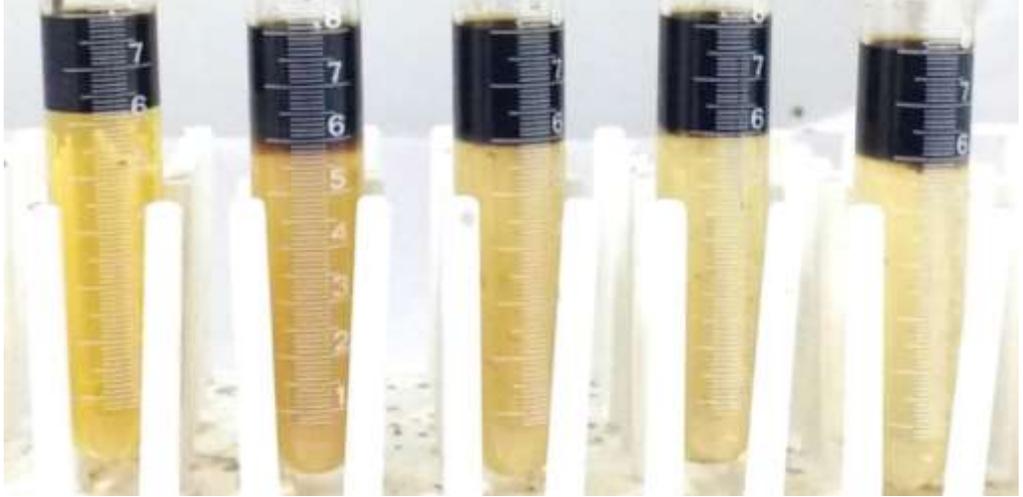
%TDS >	0.4% 50% "pozo 2" 50% "pozo 1"	0.6% 75% "pozo 2" 25% "pozo 1"	0.785% "pozo 2"	1.285% "pozo 2"+0.5% NaCl	1.8% "pozo 2" +1%NaCl
Solvay 2 0.8% surf eor asp 5200 + 0.2% surf eor asp 4-A + 0.15% F3330S					

Figura 45. Barridos de salinidad con 1% del surfactante de la mezcla binaria de surfactantes de la compañía Solvay 2, 1500ppm de Flopaam 3330S y 0.3% NaBO₂. WOR=3, Luego de 5 días.

%TDS	0.4%	0.6%	0.785%	1.285%	1.8%
>	50% "pozo 2" 50% "pozo 1"	75% "pozo 2" 25% "pozo 1"	"pozo 2"	"pozo 2"+0.5% NaCl	"pozo 2" +1%NaCl
Solvay 2 0.8% surf eor asp 5200 + 0.2% surf eor asp 4-A + 0.15% F3330S + 0.3% NaBO ₂					

- **Comportamiento de fase con formulación de Shell**

En la Figura 46 se observa que con la formulación preparada con los surfactante de la compañía Shell, se observa un máximo de turbidez del agua para el sistema con la salinidad equivalente al agua de inyección del campo "pozo 2", lo que se interpreta que el óptimo es cercano a esa condición de salinidad. Una delgada capa color café en el sistema con 1.3% TDS, estaría indicando la presencia de microemulsión de fase media característica de comportamiento de fase tipo Winsor III.

La Figura 47 muestra el mismo mismo barrido pero con una concentración de surfactante mayor, de 1% y la adición del componente polímero. Aquí se observa

claramente un volumen de microemulsión de fase media, color gris oscuro, de poco menos de un mililitro entre el agua y el crudo en los 4 últimos sistemas del barrido de salinidad.

La Figura 48 muestra el mismo barrido usando la formulación preseleccionada con los productos de la compañía Shell, para el cual se ha añadido, además de 0.15% de polímero, 0.3% NaBO₂ como agente de sacrificio. Se puede observar que el sistema con 1% de NaCl añadido presenta una turbidez mucho mayor que los demás sistemas descritos hasta ahora, lo que hace pensar en una transición retrógrada dada por la reducción de la relación Ca⁺²/Na⁺. Por otra parte, un coloreado más intenso del agua cerca de la interfase indicaría la presencia de una dispersión coloidal típico de sistemas de muy baja tensión interfacial alrededor de la salinidad del agua de inyección (pozo 2), lo que indica que se está alrededor de la condición óptima.

Figura 46. Barridos de salinidad con 0.2% de la mezcla binaria de surfactantes de la compañía Shell, WOR=3. Luego de 1 día.

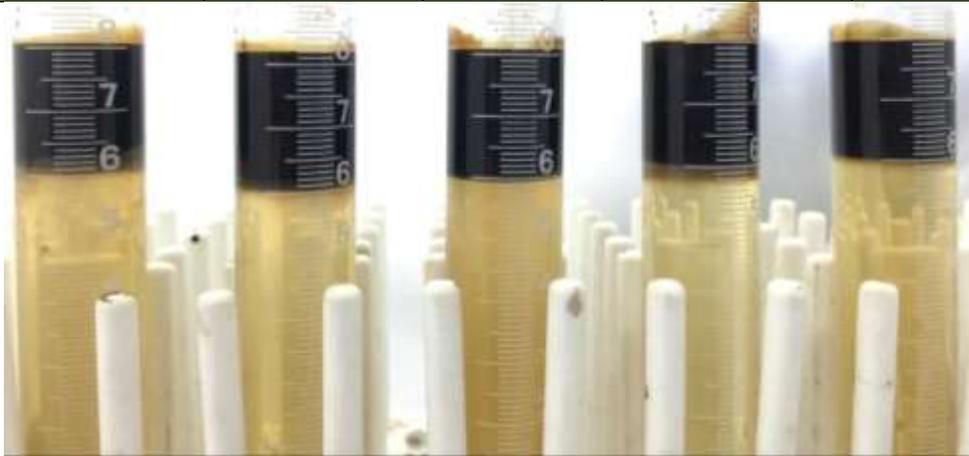
%TDS	0.4%	0.6%	0.785%	1.285%	1.8%
>	50% "pozo 2" 50% "pozo 1"	75% "pozo 2" 25% "pozo 1"	"pozo 2"	"pozo 2"+0.5% NaCl	"pozo 2" +1%NaCl
Shell 0.14% Enordet J13131 + 0.06% Enordet O-332					

Figura 47. Barridos de salinidad con 1% del surfactante de la compañía Shell y 1500ppm de polímero Flopaam 3330S, WOR=3. Luego de 5 días.

%TDS >	0.4% 50% "pozo 2" 50% "pozo 1"	0.6% 75% "pozo 2" 25% "pozo 1"	0.785% "pozo 2"	1.285% "pozo 2"+0.5% NaCl	1.8% "pozo 2" +1%NaCl
Shell 0.7% Enordet J13131 + 0.3% Enordet O-332 + 0.15% F3330S					

Figura 48. Barridos de salinidad con 1% de la mezcla binaria de surfactantes de la compañía Shell, 1500ppm de polímero Flopaam 3330S y 0.3% NaBO₂, WOR=3, Luego de 5 días.

TDS >	0.4%	0.6%	0.785%	1.285%	1.8%
	50% "pozo 2" 50% "pozo 1"	75% "pozo 2" 25% "pozo 1"	"pozo 2"	"pozo 2"+0.5% NaCl	"pozo 2" +1%NaCl
Shell 0.7% Enordet J13131 + 0.3% Enordet O-332 + 0.15% F3330S + 0.3% NaBO ₂					

- **Comportamiento de fases formulación de Stepan/Tiorco**

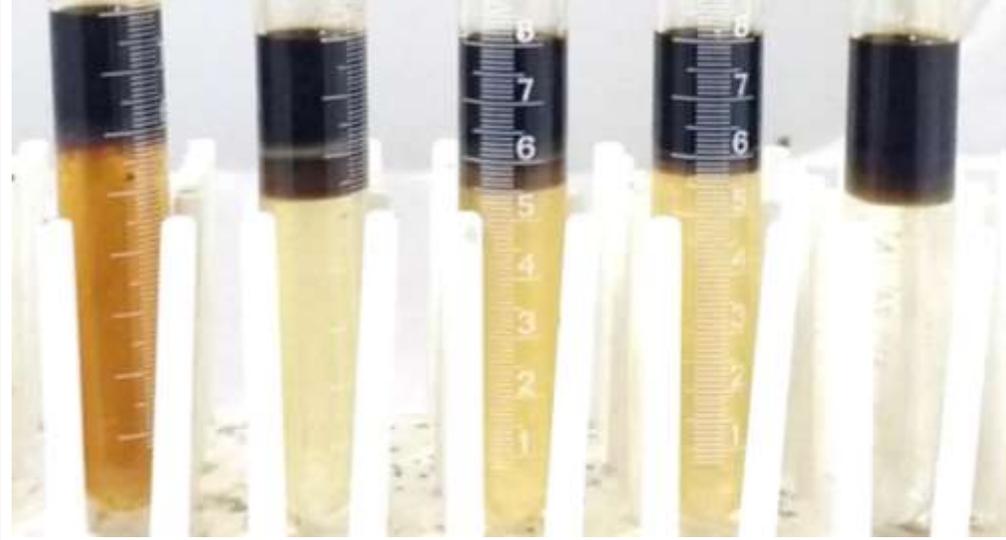
Finalmente, para la formulación que contiene la formulación preseleccionada con los productos de la compañía Tiorco (Stepan), se incrementa la turbidez de la fase acuosa de 0.4 a 0.6%TDS. Esto implicaría que el sistema óptimo se corresponde con una salinidad de alrededor de 0.5% TDS para esta formulación. En todo el barrido, mostrado en la Figura 49, no se observa microemulsión que indique la presencia de un sistema tipo Winsor III, el cual si es evidente cuando se incrementa la concentración hasta 1%, tal y como se observa en la Figura 50. Una fase entre el agua y el crudo en los tres sistemas del centro del barrido indicarían que esta fórmula tendría la condición óptima muy cerca de la salinidad del agua de inyección del campo (pozo 2). Una observación interesante es la transparencia de la fase

acuosa del sistema cuya salinidad corresponde a 1% NaCl añadido al agua “pozo 2”.

Figura 49. Barridos de salinidad con 0.2 % de la mezcla de surfactantes de la compañía Stepan/ Tiorco, WOR=3. Luego de 1 día.

TDS >	0.4% 50% “pozo 2” 50% “pozo 1”	0.6% 75% “pozo 2” 25% “pozo 1”	0.785% “pozo 2”	1.285% “pozo 2”+0.5% NaCl	1.8% “pozo 2” +1%NaCl
Stepan/ Tiorco 0.16% Petrostep S13D + 0.04% Petrostep S2					

Figura 50. Barridos de salinidad con 1% del surfactante de la compañía Tiorco y 1500ppm de polímero Flopaam 3330S, WOR=3. Luego de 5 días.

TDS >	0.4%	0.6%	0.785%	1.285%	1.8%
	50% "pozo 2" 50% "pozo 1"	75% "pozo 2" 25% "pozo 1"	"pozo 2"	"pozo 2"+0.5% NaCl	"pozo 2" +1%NaCl
Stepan/ Tiorco 0.8% Petrostep S13D + 0.2% Petrostep S2 + 0.15% F3330S					

La Figura 51 muestra un barrido de salinidad con los surfactantes de la compañía Stepan/Tiorco, para el cual se ha añadido, además de 1500ppm de polímero, 0.3% de NaBO_2 como agente de sacrificio. Se puede observar, nuevamente, la presencia de microemulsión típica del comportamiento de fase tipo Winsor III en casi todos los sistemas del barrido, lo que implica valores de tensión interfacial ultrabajos buscados alrededor de la salinidad del agua de inyección del campo pero al mismo tiempo, implica que se debe aumentar el pH al sistema para poder conseguir el mejor comportamiento que supondría la formulación óptima en el proceso de selección del surfactante.

Figura 51. Barridos de salinidad con 1% del surfactante de la compañía Stepan/Tiorco, 1500ppm de polímero Flopaam 3330S y 0.3% NaBO₂, WOR=3. Luego de 6 días.

TDS >	0.4%	0.6%	0.785%	1.285%	1.8%
	50% "pozo 2" 50% "pozo 1"	75% "pozo 2" 25% "pozo 1"	"pozo 2"	"pozo 2"+0.5% NaCl	"pozo 2" +1%NaCl
Stepan/ Tiorco 0.8% Petrostep S13D + 0.2% Petrostep S2 + 0.15% F3330S + 0.3% NaBO ₂					

Dado lo anterior, se puede concluir que el surfactante adecuado para el experimento, según las condiciones dadas, sería el surfactante de la compañía SHELL debido a la presencia de la microemulsión Winsor III en casi todos los barridos, incluyendo en presencia de polímero y del metaborato de sodio, y con este último existe la particularidad de que no es necesario aumentar el pH del sistema para obtener el comportamiento esperado, lo que también se podría reducir o ahorrar en costos que conlleva la compra de este álcali. Asimismo, mediante pruebas de tensiometría, se pudo observar anteriormente que la mezcla binaria de los surfactantes de esta compañía generó la tensión interfacial más baja posible, lo que puede apoyar la selección del surfactante para la continuación de los experimentos.

Cabe resaltar que la tensiometría y la prueba de comportamiento de fases no son las únicas pruebas requeridas para la evaluación técnica y selectiva de un surfactante; estas pruebas deben estar acompañadas de otras pruebas como la prueba de detergencia, la cual consiste en impregnar arena con crudo y luego ponerla en contacto con las formulaciones a ser evaluadas. La observación principal es la cantidad de crudo que se despega de la arena, sobrenadando la solución acuosa y la limpieza de la arena en el fondo del tubo de ensayos. Otras pruebas disponibles que se deben realizar son la prueba de la adsorción estática y dinámica y la evaluación de las formulaciones mediante ensayos de desplazamiento para la recuperación mejorada del aceite. Estas pruebas no se hicieron con el objetivo de solo evaluar la interacción fluido-fluido ya que la sola presencia del componente sólido (roca), puede incidir sobre los resultados de las formulaciones. Sumado a lo anterior, en la presente investigación se medirá la retención del surfactante mediante pruebas de desplazamiento, en los que los resultados pueden ayudar a inferir conclusiones en los fenómenos analizados en las pruebas anteriormente mencionadas.

3.2 EXPERIMENTOS DE DESPLAZAMIENTO UNIDIMENSIONAL EN MEDIO POROSO (CORE FLOODING)

Una vez fueron evaluadas las formulaciones de surfactante a través de experimentos de comportamiento de fases y tensiometría, se procedió a realizar la inyección de fluidos a los empaques para la evaluación del proceso de recobro y del desempeño de las formulaciones seleccionadas en experimentos de desplazamiento unidimensional en empaques de arena.

Primero, siguiendo el orden secuencial del procedimiento, se construyeron los medios porosos (ver anexo A); en cada caso, se establecieron inicialmente las propiedades petrofísicas de cada uno de los empaques de arena, el volumen poroso (V_p), la saturación de agua irreducible (S_{wi}) y la saturación de crudo residual después

de inyectar salmuera sintética equivalente al agua de inyección para simular la condición de recobro obtenido mediante inyección de agua como método de recuperación secundaria (S_{orw}).

Luego de lo anterior, se procede a la construcción de las curvas de permeabilidades relativas para la verificación del estado de mojabilidad requerido según el experimento.

3.2.1 Curvas de permeabilidades relativas. Como se explicó en el capítulo 2, las curvas de permeabilidades relativas fueron construidas mediante el método JBN y el método de ajuste histórico.

Para la presente investigación, se hace necesario recordar que fueron 3 medios porosos construidos con tendencia a ser mojados por la fase agua y 3 medios porosos con tendencia a ser mojados por la fase aceite (ver tabla 8), con el objetivo de evaluar la retención de surfactante bajo diferentes esquemas de inyección.

La determinación cualitativa de la mojabilidad de los empaques fue establecida mediante los parámetros o criterios de Craig (ver capítulo 2, mojabilidad), teniendo en cuenta la forma como se saturó el empaque para condicionar la mojabilidad del mismo, tal como se aprecia en las figuras 26 y 27.

Cabe resaltar que aquellos empaques que no cumplían con los criterios establecidos por Craig para la condición de mojabilidad esperada, eran desechados, por lo que tocaba realizar nuevamente el proceso de construcción de los empaques y la saturación del medio poroso.

En la tabla 13 se puede observar los parámetros petrofísicos de los empaques construidos. Los medios porosos fueron empaques de arena no consolidados, conformados por una mezcla de arena de referencia Ottawa malla 120/140 mesh y

arcilla (caolín), en una proporción de 95% y 5% en peso, respectivamente. Esto generó 6 medios porosos con porosidad promedio de 28% y una permeabilidad absoluta al primer fluido de saturación de 752 mD. Estos valores fueron hallados con las ecuaciones 10, 11 y 12 del presente documento.

Tabla 13. Características petrofísicas de los empaques construidos

Experimento	Diámetro, D	Longitud, L	Volumen poroso, V_p	Porosidad,	Permeabilidad absoluta	Peso seco	Peso húmedo
Número, mojabilidad	(cm)	(cm)	(cm ³)	Φ	k (mD)	(gr)	(gr)
1-Mojado al agua	3.03	35	64.03	0.254	767.23	612.63	676.66
2-Mojado al aceite	3.03	35	76.514	0.30	805.59	604.78	673
3-Mojado al agua	3.03	35	66.21	0.26	743.26	613.4	679.61
4-Mojado al aceite	3.03	35	71.01	0.28	805.59	616.46	679.77
5-Mojado al agua	3.03	35	69.81	0.28	609.85	619.15	688.96
6-Mojado al aceite	3.03	35	76.380	0.30	780.42	618.12	686.22

De acuerdo a lo anterior, en las siguientes figuras (52-55) se puede observar las curvas de permeabilidades relativas de dos empaques ejemplares con mojabilidad distinta, calculadas con el método JBN y con el método de ajuste histórico. Si se desea ver las otras curvas de permeabilidades, por favor ver anexo D.

Figura 52. Curvas de permeabilidades relativas de un empaque con mojabilidad al agua, Método JBN.

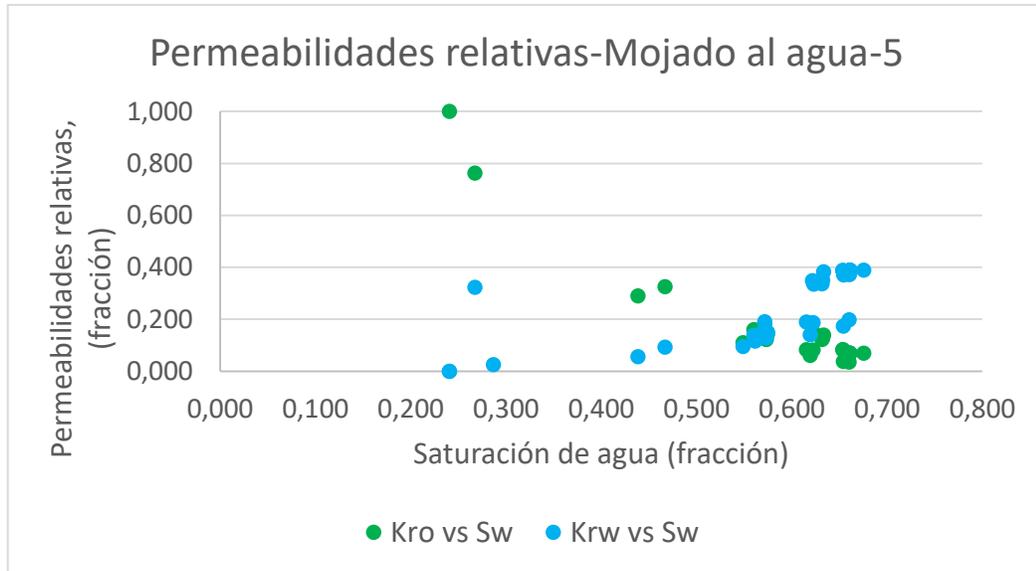


Figura 53. Curvas de permeabilidades relativas de un empaque con mojabilidad al agua, Enfoque de ajuste histórico.

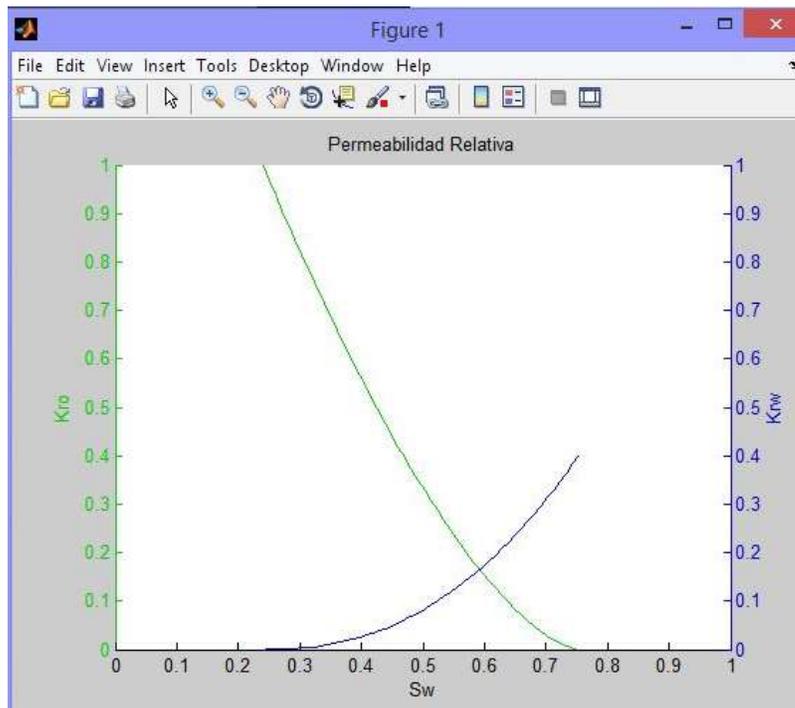


Figura 54. Curvas de permeabilidades relativas de un empaque con mojabilidad al aceite, Método JBN.

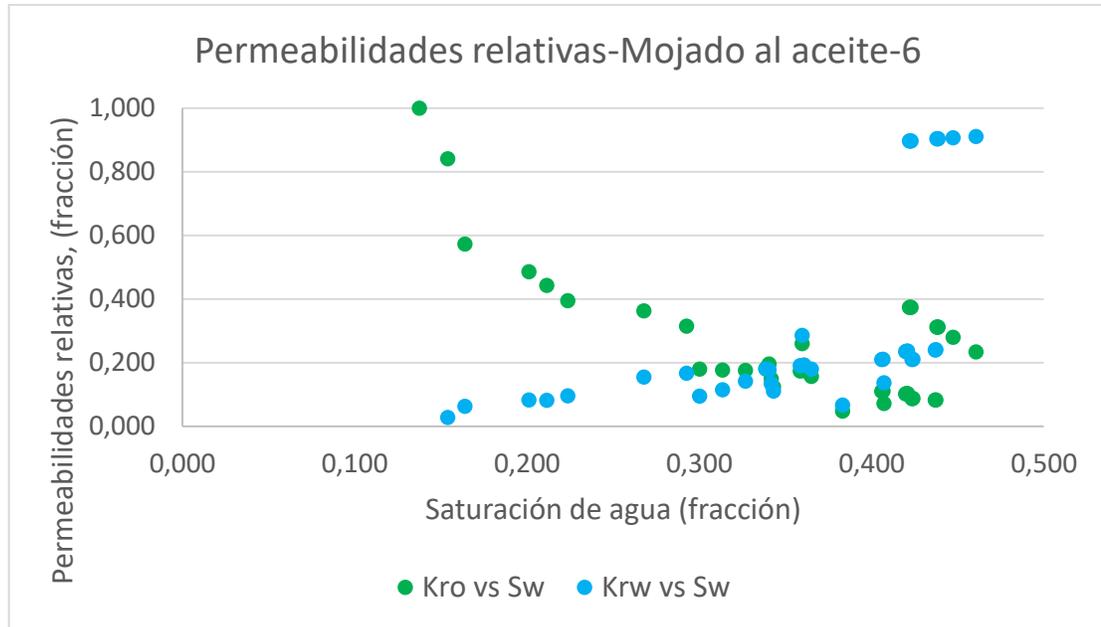
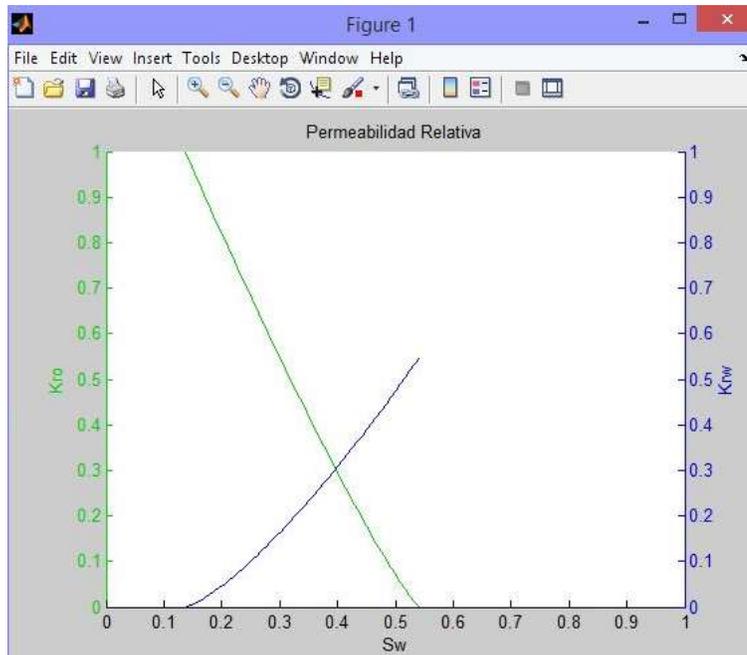


Figura 55. Curvas de permeabilidades relativas de un empaque con mojabilidad al aceite, Enfoque de ajuste histórico.



Como se explicaba anteriormente, las reglas básicas para determinar cualitativamente la permeabilidad de los medios porosos mediante los métodos empleados se detalla en el corte de las curvas y en los valores de permeabilidades relativas en los end-points, es decir, si se obtiene un medio poroso mojado al agua, el corte entre las curvas de permeabilidades relativas ocurre a valores de saturación de agua (eje x) mayores a 50%, adicionando que la permeabilidad relativa al agua a saturación máxima de agua es menor respecto a su homólogo en medios porosos mojados al aceite, tal como se observa en las figuras 52 y 53. En las figuras 54 y 55, cuya mojabilidad es preferencial a la fase aceite, el corte entre las curvas ocurre a una saturación de agua menor al 50%, sumando que la condición de saturación de agua crítica (S_{wc}) es menor que en el caso de mojabilidad al agua.

3.2.2 Inyección de la formulación y el agua de conducción al empaque de arena. Ya en las condiciones requeridas de mojabilidad, se inyectaron los volúmenes porosos de formulación, según la matriz experimental planteada, seguida de otros volúmenes porosos de agua de conducción, el cual posee la misma salinidad del agua inyectada como método de recobro secundario. La primera tiene como objetivo formar el banco de crudo y la segunda movilizar el banco de crudo formado. El proceso anterior finalizó cuando se hayan inyectado, como máximo, 3 volúmenes porosos entre el volumen de la formulación y el volumen del agua de conducción, para luego calcular la saturación de crudo residual después de este proceso. Este parámetro se denominó S_{orch} .

Estas formulaciones cumplen la condición de presentar tensiones ultrabajas con el crudo del campo colombiano seleccionado. La tabla 14 muestra los valores de tensión interfacial alcanzados por las formulaciones a inyectar, según la concentración planteada en cada escenario.

Tabla 14. Valores de tensión interfacial para cada experimento.

Experimento	Concentración de surfactante	Tensión interfacial
Número, mojabilidad	(ppm)	(TIF, mN/m)
1-Mojado al agua	5000	0.000998
2-Mojado al aceite	5000	0.000914
3-Mojado al agua	15000	0.000552
4-Mojado al aceite	15000	0.000421
5-Mojado al agua	1500	0.012754
6-Mojado al aceite	1500	0.013651

Posteriormente, se analizaron los efluentes para poder cuantificar la concentración del surfactante y la retención del mismo en el medio poroso.

A continuación, se presentan de manera general los resultados de los ensayos de desplazamiento para cada empaque construido.

Cabe resaltar que, en una sección posterior, se hará el análisis comparativo de los escenarios de mojabilidad según el diseño de inyección planteado.

- Medio poroso mojado al agua, Inyección del 30% del volumen poroso y 5,000 ppm (0.5 %) de concentración de surfactante (escenario 1).

Tabla 15. Parámetros de inyección de crudo al empaque (llevar a S_{wi})

Fluido	Razón de inyección de flujo, (mL/min)	Volumen de agua desplazada, V_{wd} (mL)	Saturación de agua irreducible, S_{wi}	Permeabilidad efectiva al crudo @ S_{wi} k_D (mD)
Crudo	0.5	48.0	0.250	297.3

Tabla 16. Parámetros y resultados de la inyección de agua como método de recobro secundario.

Fluido	Razón de flujo de inyección, (mL/min)	Volumen de crudo desplazado, V_{od} (mL)	Volumen de crudo residual, V_{row} (mL)	Saturación de crudo residual después de inyectar salmuera sintética, S_{orw}	Recobro por inyección de agua, (%)	Permeabilidad efectiva al agua @ S_{orw} k_w (mD)	Diferencial de presión a S_{orw} (psi)
salmuera 0.785% TDS	0.25	34.8	13.20	0.206	72.50	135.1	2.2

Tabla 17. Resultados en la eficiencia de recobro obtenida en el desplazamiento en empaque de arena empleando la formulación de Shell (Enordet J13131 – Enordet O332), concentración de 5000 ppm y volumen de 30% VP.

Parámetro	Valor
Tasa de inyección (mL/min)	0.125
Volumen de crudo desplazado por la fórmula, mL	4.00
Volumen de crudo residual después de Chemical Flooding, mL V_{roc}	9.20
Saturación de crudo residual después de la inyección de la formulación S_{orc}	0.144
Eficiencia de desplazamiento, porcentaje de recobro terciario, % $\%TOR$	24.13
Porcentaje de recobro total, con respecto a OOIP, % $\%TR$	80.83
Presión Final, psi	3.60

Tabla 18. Resultados de la retención de surfactante obtenida en el desplazamiento en empaque de arena empleando la formulación de Shell (Enordet J13131 – Enordet O332), concentración de 5000 ppm y volumen de 30% VP.

Parámetro	Valor
Concentración de surfactante inyectado, mg/L	5000
Volumen de formulación inyectado, L	0.0192
Cantidad de surfactante inyectado, mg	96.05
Cantidad de surfactante en efluentes, mg	57.92
Surfactante retenido, mg	38.1
Peso inicial de empaque, g	321.61
Retención de surfactante, mg Surfactante/g Arena	0.12

- **Medio poroso mojado al aceite, Inyección del 30% del volumen poroso y 5,000 ppm (0.5 %) de concentración de surfactante (escenario 2).**

Tabla 19. Parámetros de la primera inyección de agua al empaque (llevar a S_{orw1})

Fluido	Razón de flujo de inyección, (mL/min)	Volumen de crudo desplazado, V_{od} (mL)	Volumen de crudo residual, V_{row} (mL)	Saturación de crudo residual después de inyectar salmuera S_{orw}	Saturación de agua final	Permeabilidad efectiva al agua @ S_{orw} k_w (mD)	Diferencial de presión a S_{orw} (psi)
salmuera 0.785% TDS	1	46	30.51	0.399	0.60	475.7	2.5

Tabla 20. Parámetros de la segunda inyección de crudo al empaque (llevar a S_{wi} final)

Fluido	Razón de inyección de flujo, (mL/min)	Volumen de agua desplazada, V_{wd} (mL)	Saturación de agua irreducible, S_{wi}	Permeabilidad efectiva al crudo @ S_{wi} k_{ϕ} (mD)	Volumen de oil restante (mL)
Crudo	0.5	31.0	0.196	318.0	61.51

Tabla 21. Parámetros y resultados de la inyección de agua como método de recobro secundario.

Fluido	Razón de flujo de inyección, (mL/min)	Volumen de crudo desplazado, V_{od} (mL)	Volumen de crudo residual, V_{row} (mL)	Saturación de crudo residual después de inyectar salmuera S_{orw}	Saturación de agua final	Permeabilidad efectiva al agua @ S_{orw} k_w (mD)	Diferencial de presión a S_{orw} (psi)
salmuera 0.785% TDS	0.25	36.75	24.7641	0.324	59.74	297.3	1

Tabla 22. Resultados en la eficiencia de recobro obtenida en el desplazamiento en empaque de arena empleando la formulación de Shell (Enordet J13131 – Enordet O332), concentración de 5000 ppm y volumen de 30% VP.

Parámetro	Valor
Tasa de inyección (mL/min)	0.125
Volumen de crudo desplazado por la fórmula, mL	6.50
Volumen de crudo residual después de Chemical Flooding, mL V_{roc}	18.264
Saturación de crudo residual después de la inyección de la formulación S_{orc}	0.239
Eficiencia de desplazamiento, porcentaje de recobro terciario, % $\%TOR$	26.25
Porcentaje de recobro total, con respecto a OOIP, % $\%TR$	70.31
Presión Final, psi	0.90

Tabla 23. Resultados de la retención de surfactante obtenida en el desplazamiento en empaque de arena empleando la formulación de Shell (Enordet J13131 – Enordet O332), concentración de 5000 ppm y volumen de 30% VP.

Parámetro	Valor
Concentración de surfactante inyectado, mg/L	5000
Volumen de formulación inyectado, L	0.0230
Cantidad de surfactante inyectado, mg	114.77
Cantidad de surfactante en efluentes, mg	92.47
Surfactante retenido, mg	22.3
Peso inicial de empaque, g	312.62
Retención de surfactante, mg Surfactante/g Arena	0.071

- Medio poroso mojado al agua, Inyección del 30% del volumen poroso y 15,000 ppm (1.5 %) de concentración de surfactante (escenario 3).

Tabla 24. Parámetros de inyección de crudo al empaque (llevar a S_{wi})

Fluido	Razón de inyección de flujo, (mL/min)	Volumen de agua desplazada, V_{wd} (mL)	Saturación de agua irreducible, S_{wi}	Permeabilidad efectiva al crudo @ S_{wi} , k_o (mD)
Crudo	0.5	53.0	0.1995	341.2

Tabla 25. Parámetros y resultados de la inyección de agua como método de recobro secundario.

Fluido	Razón de flujo de inyección, (mL/min)	Volumen de crudo desplazado, V_{od} (mL)	Volumen de crudo residual, V_{row} (mL)	Saturación de crudo residual después de inyectar salmuera sintética, S_{orw}	Recobro por inyección de agua, (%)	Permeabilidad efectiva al agua @ S_{orw} k_w (mD)	Diferencial de presión a S_{orw} (psi)
salmuera 0.785% TDS	0.25	33.5	19.50	0.295	63.21	135.1	2.2

Tabla 26. Resultados en la eficiencia de recobro obtenida en el desplazamiento en empaque de arena empleando la formulación de Shell (Enordet J13131 – Enordet O332), concentración de 15,000 ppm y volumen de 30% VP.

Parámetro	Valor
Tasa de inyección (mL/min)	0.125
Volumen de crudo desplazado por la fórmula, mL	4.20
Volumen de crudo residual después de Chemical Floodig, mL V_{roc}	15.30
Saturación de crudo residual después de la inyección de la formulación S_{orc}	0.231
Eficiencia de desplazamiento, porcentaje de recobro terciario, % $\%TOR$	21.54
Porcentaje de recobro total, con respecto a OOIP, % $\%TR$	71.13
Presión Final, psi	3.40

Tabla 27. Resultados de la retención de surfactante obtenida en el desplazamiento en empaque de arena empleando la formulación de Shell (Enordet J13131 – Enordet O332), concentración de 15,000 ppm y volumen de 30% VP.

Parámetro	Valor
Concentración de surfactante inyectado, mg/L	15000
Volumen de formulación inyectado, L	0.0199
Cantidad de surfactante inyectado, mg	297.95
Cantidad de surfactante en efluentes, mg	205.27
Surfactante retenido, mg	92.7
Peso inicial de empaque, g	323.48
Retención de surfactante, mg Surfactante/g Arena	0.286

- **Medio poroso mojado al aceite, Inyección del 30% del volumen poroso y 15,000 ppm (1.5 %) de concentración de surfactante (escenario 4).**

Tabla 28. Parámetros de la primera inyección de agua al empaque (llevar a S_{orw1})

Fluido	Razón de flujo de inyección, (mL/min)	Volumen de crudo desplazado, V_{od} (mL)	Volumen de crudo residual, V_{row} (mL)	Saturación de crudo residual después de inyectar salmuera S_{orw}	Saturación de agua final	Permeabilidad efectiva al agua @ S_{orw} k_w (mD)	Diferencial de presión a S_{orw} (psi)
Agua PIA 0.785% TDS	1	44.5	26.51	0.373	0.63	475.68	2.5

Tabla 29. Parámetros de la segunda inyección de crudo al empaque (llevar a S_{wi} final)

Fluido	Razón de inyección de flujo, (mL/min)	Volumen de agua desplazada, V_{wd} (mL)	Saturación de agua irreducible, S_{wi}	Permeabilidad efectiva al crudo @ S_{wi} k_o (mD)	Volumen de oil restante (mL)
Crudo	0.5	33.0	0.16196	317.97	59.5071781

Tabla 30. Parámetros y resultados de la inyección de agua como método de recobro secundario.

Fluido	Razón de flujo de inyección, (mL/min)	Volumen de crudo desplazado, V_{od} (mL)	Volumen de crudo residual, V_{row} (mL)	Saturación de crudo residual después de inyectar salmuera S_{orw}	Recobro por inyección de agua, (%)	Permeabilidad efectiva al agua @ S_{orw} k_w (mD)	Diferencial de presión a S_{orw} (psi)
salmuera 0.785% TDS	0.25	31.9	27.6072	0.389	53.61	297.30	1.2

Tabla 31. Resultados en la eficiencia de recobro obtenida en el desplazamiento en empaque de arena empleando la formulación de Shell (Enordet J13131 – Enordet O332), concentración de 15,000 ppm y volumen de 30% VP.

Parámetro	Valor
Tasa de inyección (mL/min)	0.125
Volumen de crudo desplazado por la fórmula, mL	9.00
Volumen de crudo residual después de Chemical Flooding, mL V_{roc}	18.61
Saturación de crudo residual después de la inyección de la formulación S_{orc}	0.262
Eficiencia de desplazamiento, porcentaje de recobro terciario, % $\%TOR$	32.60
Porcentaje de recobro total, con respecto a OOIP, % $\%TR$	68.73
Presión Final, psi	0.90

Tabla 32. Resultados de la retención de surfactante obtenida en el desplazamiento en empaque de arena empleando la formulación de Shell (Enordet J13131 – Enordet O332), concentración de 15,000 ppm y volumen de 30% VP.

Parámetro	Valor
Concentración de surfactante inyectado, mg/L	15000
Volumen de formulación inyectado, L	0.0213
Cantidad de surfactante inyectado, mg	319.53
Cantidad de surfactante en efluentes, mg	143.94
Surfactante retenido, mg	175.6
Peso inicial de empaque, g	320.84
Retención de surfactante, mg Surfactante/g Arena	0.55

- Medio poroso mojado al agua, Inyección de un volumen poroso y 1,500 ppm (0.15 %) de concentración de surfactante (escenario 5).

Tabla 33. Parámetros de inyección de crudo al empaque (llevar a S_{wi})

Fluido	Razón de inyección de flujo, (mL/min)	Volumen de agua desplazada, V_{wd} (mL)	Saturación de agua irreducible, S_{wi}	Permeabilidad efectiva al crudo @ S_{wi} k_D (mD)
Crudo	0.5	53.0	0.2408	341.167

Tabla 34. Parámetros y resultados de la inyección de agua como método de recobro secundario.

Fluido	Razón de flujo de inyección, (mL/min)	Volumen de crudo desplazado, V_{od} (mL)	Volumen de crudo residual, V_{row} (mL)	Saturación de crudo residual después de inyectar salmuera sintética, S_{orw}	Recobro por inyección de agua, (%)	Permeabilidad efectiva al agua @ S_{orw} k_w (mD)	Diferencial de presión a S_{orw} (psi)
salmuera 0.785% TDS	0.25	33.5	19.50	0.279	63.21	135.138	2.2

Tabla 35. Resultados en la eficiencia de recobro obtenida en el desplazamiento en empaque de arena empleando la formulación de Shell (Enordet J13131 – Enordet O332), concentración de 1,500 ppm y un volumen poroso.

Parámetro	Valor
Tasa de inyección (mL/min)	0.125
Volumen de crudo desplazado por la fórmula, mL	3.77
Volumen de crudo residual después de Chemical Flooding, mL V_{roc}	15.73
Saturación de crudo residual después de la inyección de la formulación S_{orc}	0.225
Eficiencia de desplazamiento, porcentaje de recobro terciario, % $\%TOR$	20.98
Porcentaje de recobro total, con respecto a OOIP, % $\%TR$	70.32
Presión Final, psi	3.60

Tabla 36. Resultados de la retención de surfactante obtenida en el desplazamiento en empaque de arena empleando la formulación de Shell (Enordet J13131 – Enordet O332), concentración de 1,500 ppm y un volumen poroso.

Parámetro	Valor
Concentración de surfactante inyectado, mg/L	1500
Volumen de formulación inyectado, L	0.0698
Cantidad de surfactante inyectado, mg	104.72
Cantidad de surfactante en efluentes, mg	29.07
Surfactante retenido, mg	75.6
Peso inicial de empaque, g	325.74
Retención de surfactante, mg Surfactante/g Arena	0.232

- Medio poroso mojado al aceite, Inyección de un volumen poroso y 1,500 ppm (0.15 %) de concentración de surfactante (escenario 6).

Tabla 37. Parámetros de la primera inyección de agua al empaque (llevar a S_{orw1})

Fluido	Razón de flujo de inyección, (mL/min)	Volumen de crudo desplazado, V_{od} (mL)	Volumen de crudo residual, V_{row} (mL)	Saturación de crudo residual después de inyectar salmuera S_{orw}	Saturación de agua final	Permeabilidad efectiva al agua @ S_{orw} k_w (mD)	Diferencial de presión a S_{orw} (psi)
salmuera 0.785% TDS	1	43.5	32.88	0.430	0.5695	349.8	3.4

Tabla 38. Parámetros de la segunda inyección de crudo al empaque (llevar a S_{wi} final)

Fluido	Razón de inyección de flujo, (mL/min)	Volumen de agua desplazada, V_{wd} (mL)	Saturación de agua irreducible, S_{wi}	Permeabilidad efectiva al crudo @ S_{wi} k_o (mD)	Volumen de oil restante (mL)
Crudo	0.5	33.0	0.13747	317.971	65.880

Tabla 39. Parámetros y resultados de la inyección de agua como método de recobro secundario.

Fluido	Razón de flujo de inyección, (mL/min)	Volumen de crudo desplazado, V_{od} (mL)	Volumen de crudo residual, V_{row} (mL)	Saturación de crudo residual después de inyectar salmuera S_{orw}	Recobro por inyección de agua, (%)	Permeabilidad efectiva al agua @ S_{orw} k_w (mD)	Diferencial de presión a S_{orw} (psi)
salmuera 0.785% TDS	0.25	29.9	35.9795	0.471	45.39	297.303	1

Tabla 40. Resultados en la eficiencia de recobro obtenida en el desplazamiento en empaque de arena empleando la formulación de Shell (Enordet J13131 – Enordet O332), concentración de 1,500 ppm y un volumen poroso.

Parámetro	Valor
Tasa de inyección (mL/min)	0.125
Volumen de crudo desplazado por la fórmula, mL	7.30
Volumen de crudo residual después de Chemical Flooding, mL V_{roc}	28.68
Saturación de crudo residual después de la inyección de la formulación S_{orc}	0.375
Eficiencia de desplazamiento, porcentaje de recobro terciario, % $\%TOR$	20.29
Porcentaje de recobro total, con respecto a OOIP, % $\%TR$	56.47
Presión Final, psi	0.90

Tabla 41. Resultados de la retención de surfactante obtenida en el desplazamiento en empaque de arena empleando la formulación de Shell (Enordet J13131 – Enordet O332), concentración de 1,500 ppm y un volumen poroso.

Parámetro	Valor
Concentración de surfactante inyectado, mg/L	1500
Volumen de formulación inyectado, L	0.0764
Cantidad de surfactante inyectado, mg	114.57
Cantidad de surfactante en efluentes, mg	37.19
Surfactante retenido, mg	77.4
Peso inicial de empaque, g	326.21
Retención de surfactante, mg Surfactante/g Arena	0.237

Para la posterior discusión de los resultados de los desplazamientos, se presentan 4 esquemas de análisis. Uno de estos esquemas corresponde al análisis hecho a los datos de producción de los 6 experimentos luego de la etapa de inyección de agua como método de recuperación secundaria; el segundo esquema se basa en la producción obtenida por la inyección de surfactante y salmuera de postflujos (agua de conducción); el tercer esquema de análisis trata con los datos obtenidos de retención para cada escenario de mojabilidad, explicando las diferencias entre cada uno debido al volumen y la concentración de surfactante inyectado, y por último y no menos importante, el cuarto esquema de análisis trata lo referente al diseño de inyección teniendo en cuenta la cantidad total inyectada y su reflejo en el factor de recobro y retención del surfactante.

3.3 ANÁLISIS DE LA RECUPERACIÓN DE ACEITE Y RETENCIÓN DE SURFACTANTE EN EL MEDIO POROSO.

A continuación, se presenta la explicación y análisis de los cuatro esquemas mencionados. Las siglas cuyos acrónimos sean “OW” o WW” hacen referencia a la mojabilidad de los medios, es decir, “OW” son medios porosos mojados al aceite (por su homólogo en inglés, Oil Wet) y “WW” son los empaques con mojabilidad al agua (por su homólogo en inglés, Water Wet).

3.3.1 Recobro obtenido por inyección de agua como método de recuperación secundaria. La figura 56 muestra el factor de recobro obtenido en los 6 desplazamientos. Los experimentos 1, 3 y 5 obedecen el comportamiento de un sistema mojado al agua; se puede observar que las tres curvas sobrepasan el valor de 60 % en comparación con los experimentos 2, 4 y 6 (aquellos empaques con tendencia a mojabilidad al aceite). Además, los desplazamientos hechos en los sistemas mojados al agua empiezan a poseer un comportamiento constante en la producción luego de haber inyectado 0.5 volúmenes porosos de agua, lo que genera que el corte de agua se eleve a valores por encima del 90 % de manera rápida.

Por otro lado, las curvas de los experimentos 2, 4 y 6 siguen la tendencia de un proceso de inyección de agua realizado en medios porosos con mojabilidad al aceite, debido a su pronta producción de agua (irrupción) en comparación con los sistemas mojados al agua. Esto ocurre por la formación de caminos preferenciales de la fase agua sobre el medio poroso (digitación viscosa), logrando un avance inestable del frente al momento de barrer la zona que contiene aceite, y generando un bajo factor de recobro en comparación con los medios porosos mojados al agua (no alcanzan a sobrepasar un 60% en la producción). La figura 57 detalla el valor de la irrupción para cada experimento, notando que en los casos de mojabilidad al aceite (experimentos 2, 4 y 6) la irrupción temprana de agua se obtiene antes de inyectar 0.25 volúmenes porosos, típico de los sistemas con mojabilidad al aceite. Cabe resaltar que para efectos de representatividad y escalamiento, todos los

desplazamientos con agua finalizaron cuando el corte de agua alcanzaba un valor de 95 %, que al mismo tiempo coinciden con un máximo valor de volumen poroso inyectado de 3, lo que son considerados como límite económico en proyectos de inyección de agua.

Figura 56. Factor de recobro obtenido luego de inyectar agua en los 6 experimentos.

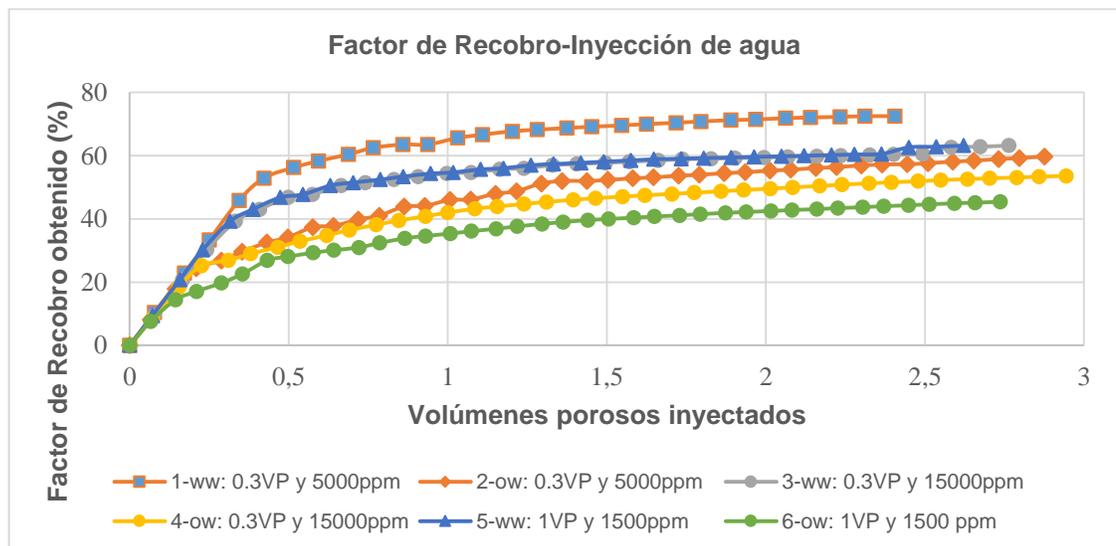
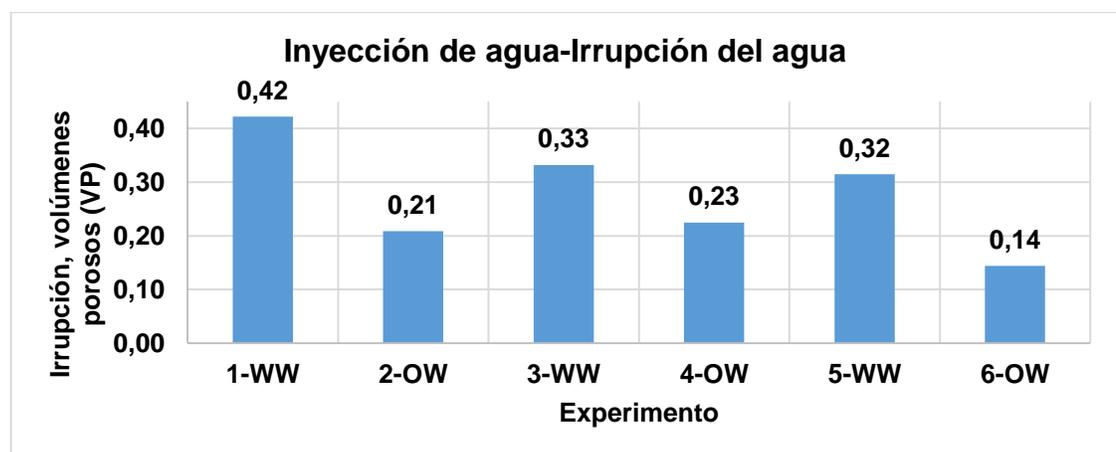


Figura 57. Irrupción del frente de agua en los 6 experimentos luego de inyectar agua como método de recobro secundario.



3.3.2 Recobro obtenido por inyección de surfactante y salmuera de conducción. La inyección del surfactante se realizó bajo diferentes escenarios de mojabilidad, concentración y tamaño de bache. Para un mejor entendimiento de lo ocurrido, se dividirán los experimentos por las diferentes mojabilidades e iguales parámetros de inyección (concentración y tamaño de bache).

- **Inyección del 30% del volumen poroso y 5,000 ppm (0.5 %) de concentración de surfactante.**

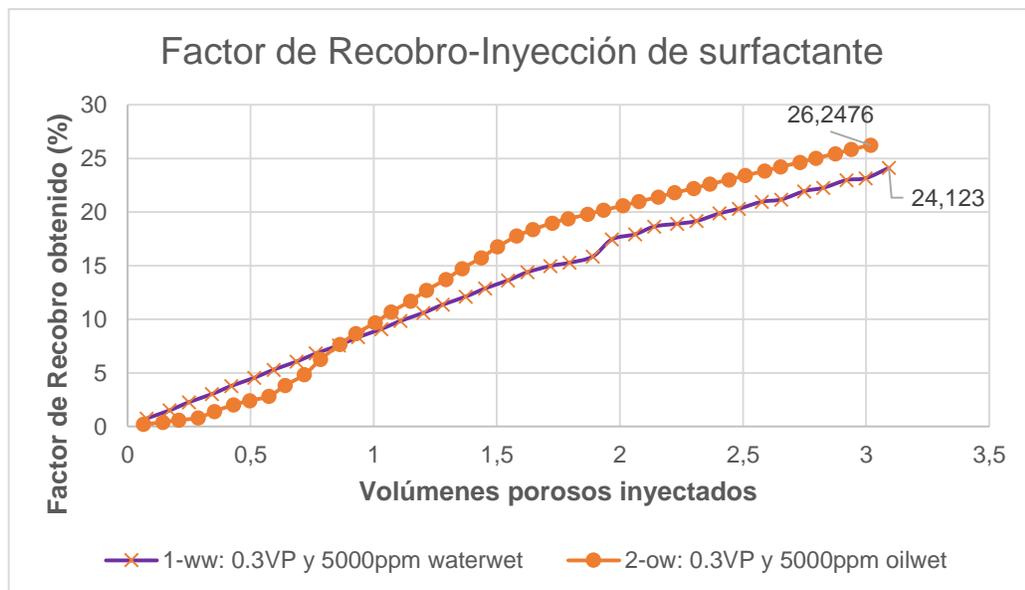
En la Figura 58, se observa las curvas de factor de recobro terciario para el experimento 1 y el experimento 2. En el experimento 1, cuyo caso de mojabilidad es preferencial al agua (por sus siglas en inglés, wáter wet, ww), se puede observar que el valor total de lo recuperado es menor en comparación con el valor obtenido por el medio poroso mojado al aceite (oil wet, ow); además, se observa que existe un crecimiento acelerado de la producción de aceite para el caso de mojabilidad al aceite, mientras que el crecimiento de la producción obtenida por el medio mojado al agua es constante. Cabe apreciar que las curvas para ambos escenarios aún se mantienen en crecimiento, por lo que quizás es posible predecir una mejora en la reducción de la saturación de aceite residual luego de la inyección de agua (Sorw) si se hubiera seguido inyectando agua de postflujo (agua de conducción) para una mejor dispersión del surfactante previamente inyectado.

- **Inyección del 30% del volumen poroso y 15,000 ppm (1.5 %) de concentración de surfactante.**

Al aumentar la concentración de surfactante inyectado, se produce una gran diferencia en el factor de recobro obtenido por el medio poroso mojado al aceite. La figura 59 muestra que para el experimento 4, cuyo caso de mojabilidad es al aceite, se recupera mayor hidrocarburo (32.6 %) que en el caso del medio poroso mojado al agua (21.54 %); esto se le atribuye a la afinidad del surfactante lipofílico de la

mezcla de surfactantes con el aceite atrapado en los poros más pequeños, actuando bajo el principio de detergencia⁸⁴ sobre la superficie de la roca, lo que puede generar un cambio en la mojabilidad de la roca; a parte de haber una gran diferencia en los valores de recobro obtenidos, la producción de hidrocarburos en el caso del medio poroso mojado al aceite comienza su etapa de estabilización no tan notable luego de 1.5 volúmenes porosos, debido posiblemente a la irrupción temprana del surfactante hacía el pozo productor como se puede visualizar en la figura 60; esto haría que el surfactante disminuya la tensión interfacial entre el crudo y el agua en etapa temprana del chemical flooding, por lo que la disminución de la pendiente se debería al desplazamiento realizado por el agua de postflujo (agua de conducción).

Figura 58. Inyección del 30% del volumen poroso y 5,000 ppm (0.5 %) de concentración de surfactantes



⁸⁴ Salager, J.L, Detergencia, fenómenos y mecanismos, Laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos FIRP, Universidad de los Andes, Mérida-Venezuela, 1988.

Figura 59. Inyección del 30% del volumen poroso y 15,000 ppm (1.5 %) de concentración de surfactantes.

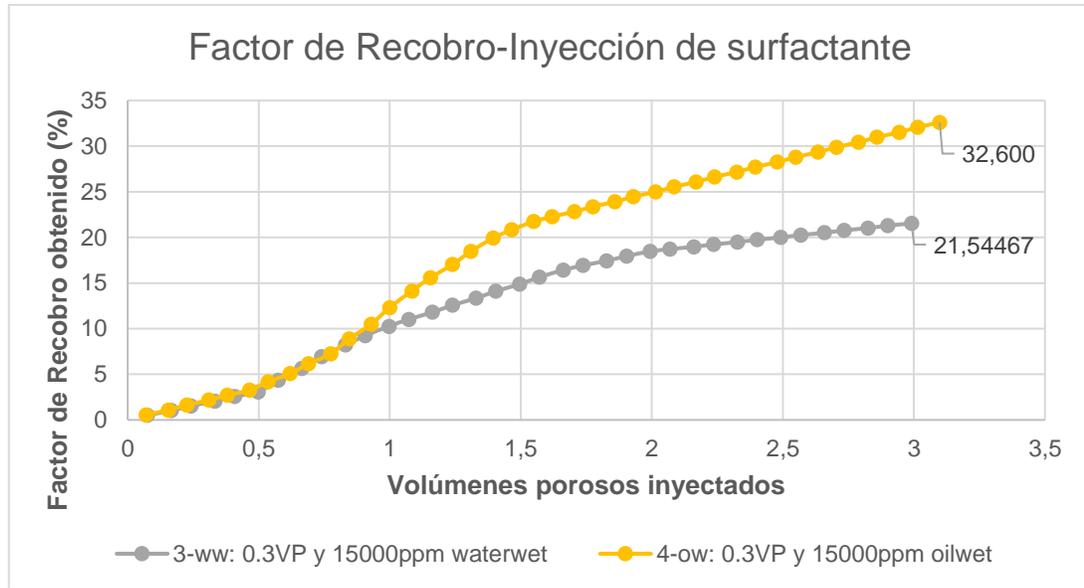
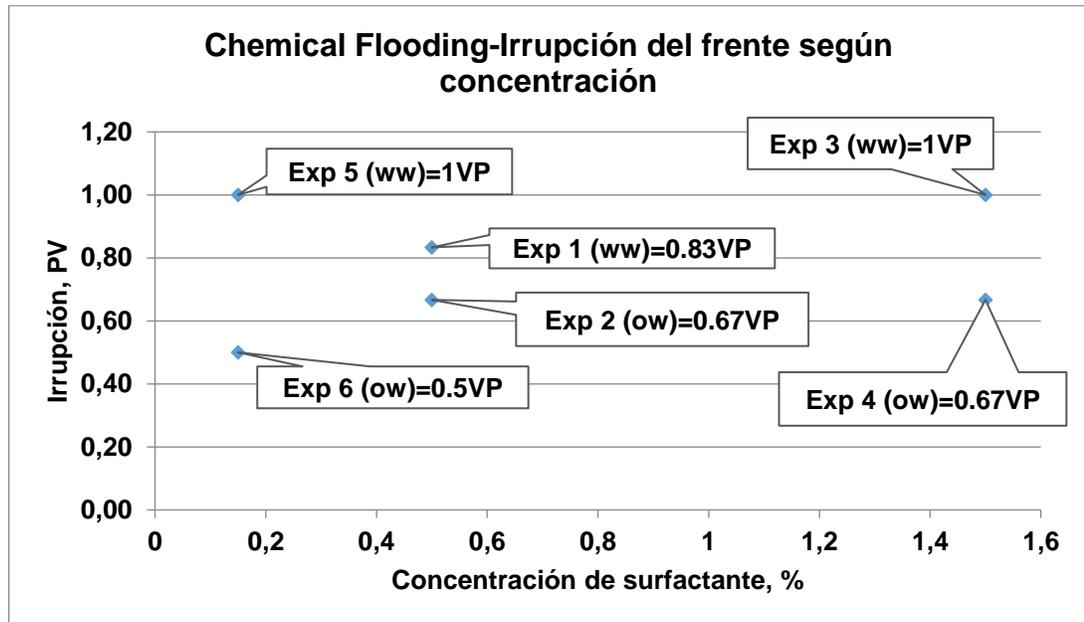


Figura 60. Irrupción del frente de surfactante en los 6 experimentos durante la inyección del químico.



- **Inyección de 1 volumen poroso de surfactante a concentración de 1,500 ppm (0.15 %).**

Para este set de experimentos, se planteó realizar desplazamientos con la misma cantidad de surfactante inyectada que en los experimentos 1 y 2 (al hablar de la misma cantidad de surfactante se hace referencia al producto entre la concentración de surfactante en porcentaje y el tamaño del bache en porcentaje), es decir, aumentar el volumen del bache a ser inyectado y disminuir la concentración para dar un total de 15% $C_s \cdot V_P$ de surfactante; esto con el fin de analizar el efecto que tiene la concentración y tamaño de bache sobre la recuperación mejorada de hidrocarburos y redefinir los conceptos en el diseño de la formulación de un proceso de recobro químico al incluir la mojabilidad como parámetro de importancia en el análisis petrofísico.

La figura 61 muestra que, incluso con un tamaño de bache de surfactante mucho mayor para ambos casos, no es favorable la recuperación de hidrocarburos cuando el surfactante se encuentra diluido, a diferencia de los experimentos 1 y 2, en los cuales el volumen fue pequeño pero el surfactante estuvo concentrado.

Si bien es cierto que el valor final del factor de recobro para el caso del medio poroso mojado al agua (FR=20.98%) es mayor que en el medio poroso mojado al aceite (FR=20.85%), ambos experimentos muestran la misma tendencia en cuanto a comportamiento, y la diferencia entre ambos es relativamente insignificante, en comparación con la diferencia que se obtiene entre los escenarios de los experimentos anteriormente analizados, lo que se puede concluir que la mojabilidad no es un parámetro a tener en cuenta si se inyecta surfactante bajo este esquema o diseño de inyección.

Dado todo el análisis anterior, la figura 62 muestra las curvas de factor de recobro para los 6 casos planteados, demostrando que para los medios porosos mojado al

aceite, la mejor opción para recuperar la mayor cantidad de aceite sería el diseño del experimento número 4, es decir, un tamaño de bache del 30% VP y una concentración de 1.5% de surfactante; por otra parte, para los medios porosos mojados al agua, el diseño a ser implementado sería el igual al experimento 1, es decir, un volumen de bache del 30% VP y una concentración de 0.5% de surfactante. Cabe resaltar que las curvas obtenidas en todos los escenarios no presentan una zona de estabilización o de producción constante (las pendientes de las curvas no muestran un acercamiento a un valor constante de producción), por lo que se podría afirmar que aún es posible recuperar gran cantidad de hidrocarburos si se hubiera seguido inyectando agua de conducción para el desplazamiento del aceite.

Figura 61. Inyección de 1 volumen poroso de surfactante a concentración de 1,500 ppm (0.15 %)

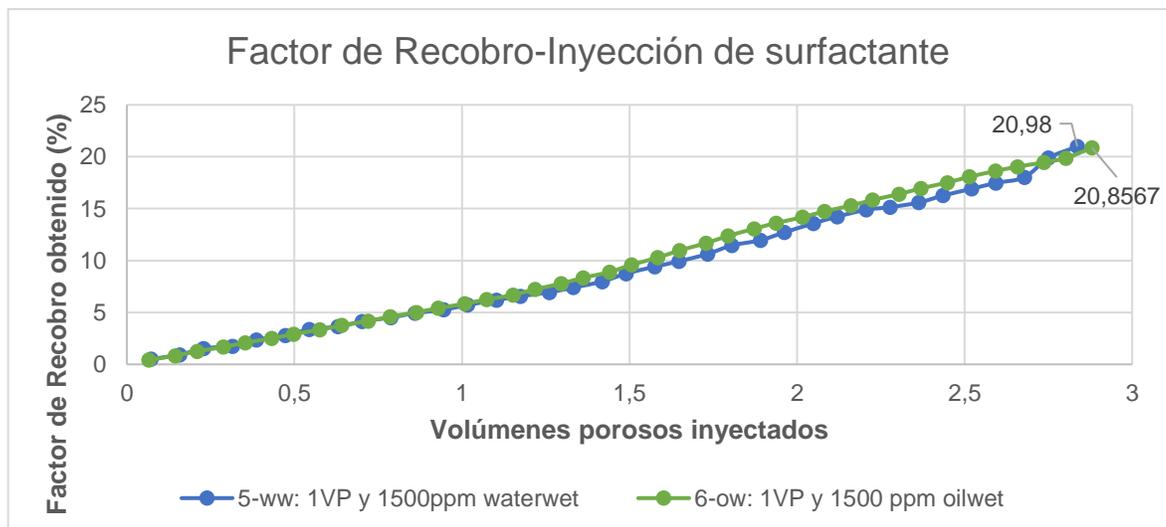
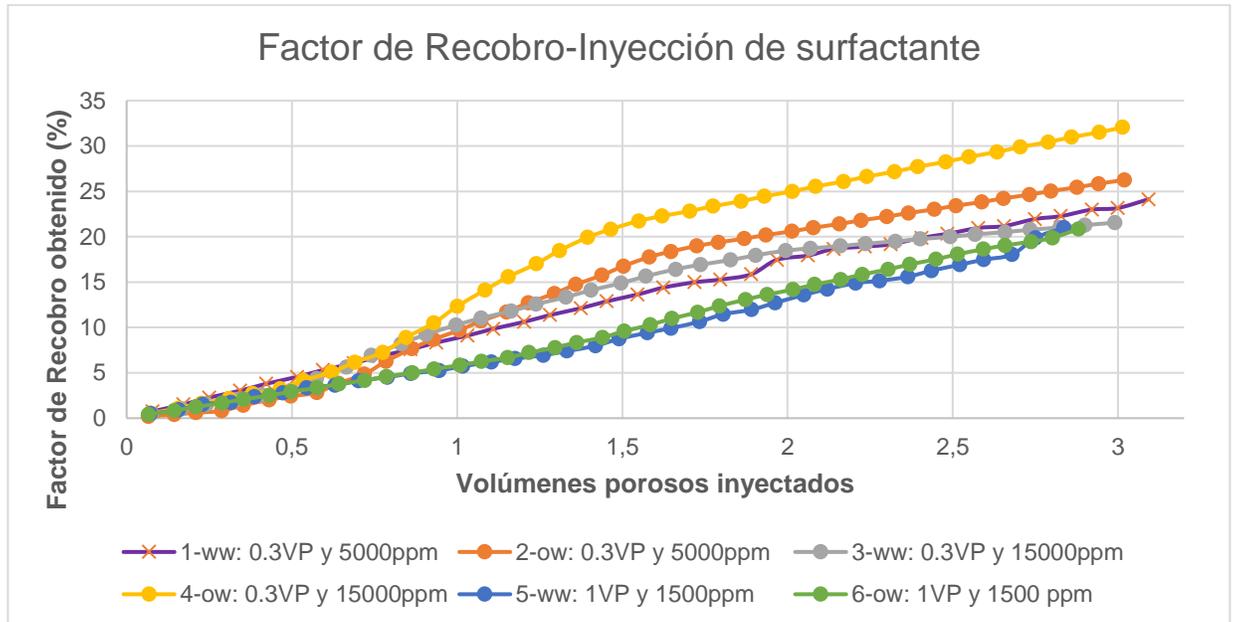


Figura 62. Factor de recobro terciario para los 6 experimentos



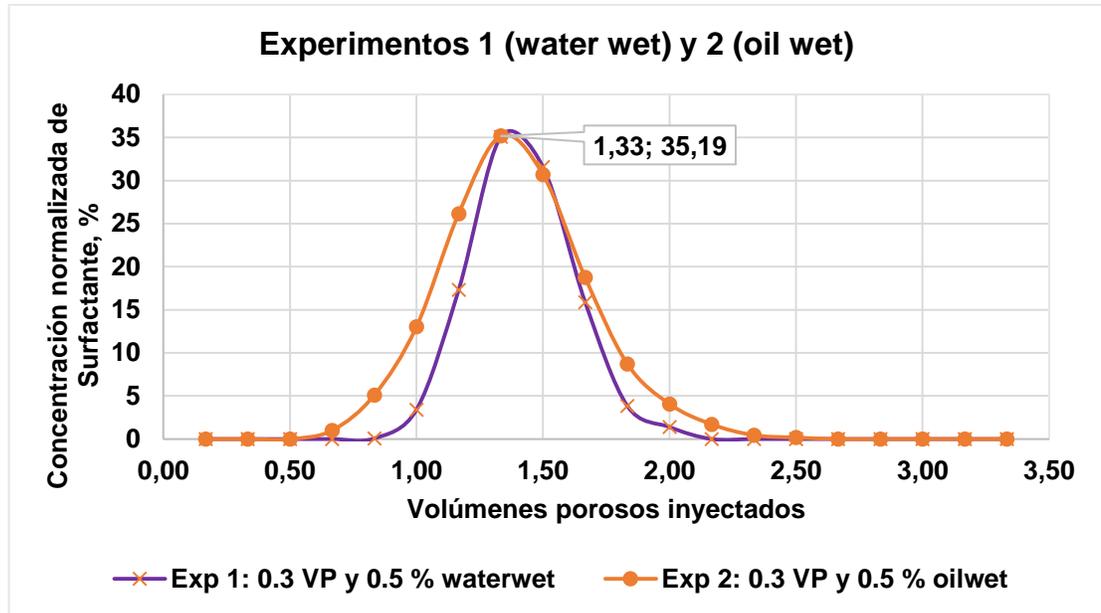
3.3.3 Retención del surfactante. La retención de surfactante es el fenómeno bajo el cual la adsorción y el entrapamiento de fase actúan simultáneamente durante un proceso de inyección en un medio poroso.

Para efectos prácticos en el análisis de este fenómeno, se decidió sumar la concentración de surfactante obtenida en el efluente agua con la concentración de surfactante obtenida en el efluente aceite, de tal manera que se genere una sola curva de concentración vs tamaño de bache para cada experimento realizado. Cabe resaltar que en los anexos de este escrito se podrán visualizar los perfiles de concentración de surfactante vs tamaño de bache para cada experimento planteado, teniendo en cuenta el tensoactivo recuperado en los dos efluentes, agua y aceite.

- **Inyección del 30% del volumen poroso y 5,000 ppm (0.5 %) de concentración de surfactante.**

En la figura 63 se observa el perfil de surfactante para los experimentos 1 (mojado al agua) y 2 (mojado al aceite). De esta figura se puede observar que de una concentración de 5,000 ppm de surfactante inyectado, el pico máximo de concentración obtenida en los efluentes es menor a 1760 ppm para ambos casos, es decir, para el caso del medio poroso mojado al aceite se logra recuperar el 35.18% del total inyectado, mientras que en el caso del medio poroso mojado al agua se recupera el 35.09% del total inyectado. También se puede apreciar que el perfil del experimento 2 se extiende por más tiempo (mayor dispersión) que el perfil obtenido para el medio poroso mojado al agua; esto se le atribuye a la poca interacción que tiene el surfactante con la roca y a la estabilidad del surfactante por repartirse casi que equitativamente en el aceite y en la roca, logrando que la retención para este caso de mojabilidad al aceite sea menor (0.07 mg surfactante/gr roca) en comparación con el medio poroso mojado al agua (0.12 mg surfactante/gr roca).

Figura 63. Retención en la inyección del 30% del volumen poroso y 5,000 ppm (0.5 %) de concentración de surfactante.



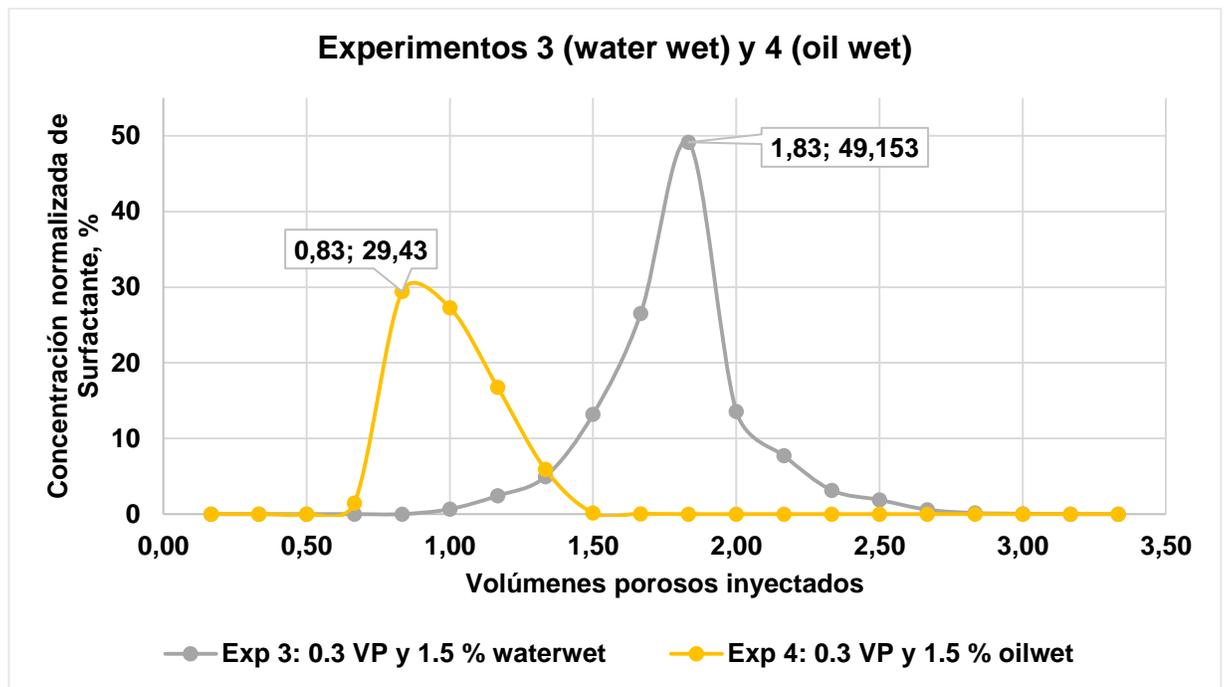
- **Inyección del 30% del volumen poroso y 15,000 ppm (1.5 %) de concentración de surfactante.**

Al aumentar la concentración de surfactante, el pico alcanzado por ambos perfiles es mucho mayor en comparación con los alcanzados en los anteriores experimentos, tal como se demuestra en la figura 64. Esto se explica por el hecho que cuanto mayor es la concentración, mayor es la cantidad de surfactante que se está inyectando (pues el volumen poroso es constante), y por tanto mayor adsorción⁸⁵. Se puede observar que para el sistema mojado al agua (experimento 3), el pico máximo muestra que se logra recuperar hasta un 49.15% del total inyectado, en comparación con el sistema mojado al aceite (experimento 4), en el cual el pico muestra que se recupera un 29.43% de lo inyectado; además, para el caso del medio poroso mojado al agua, se puede ver que el perfil del surfactante en

⁸⁵ MALMBERG, op cit

los efluentes es más disperso que el perfil del surfactante para el sistema mojado al aceite, logrando reportar un valor de retención mucho más bajo (la retención fue de 0.29 mg surfactante/ gr roca, mientras que para el experimento 4 el valor de retención fue de 0.55 mg surfactante/ gr roca). Lo anterior se cree que, para el caso de mojabilidad al aceite, es debido a una mayor masa y mayor afinidad del surfactante lipofílico de la mezcla con la fase aceite presente en el medio poroso y que se encuentra en los poros más pequeños, haciendo que gran parte del tensoactivo se pierda en el aceite que no fue barrido luego de inyectar el surfactante al medio poroso.

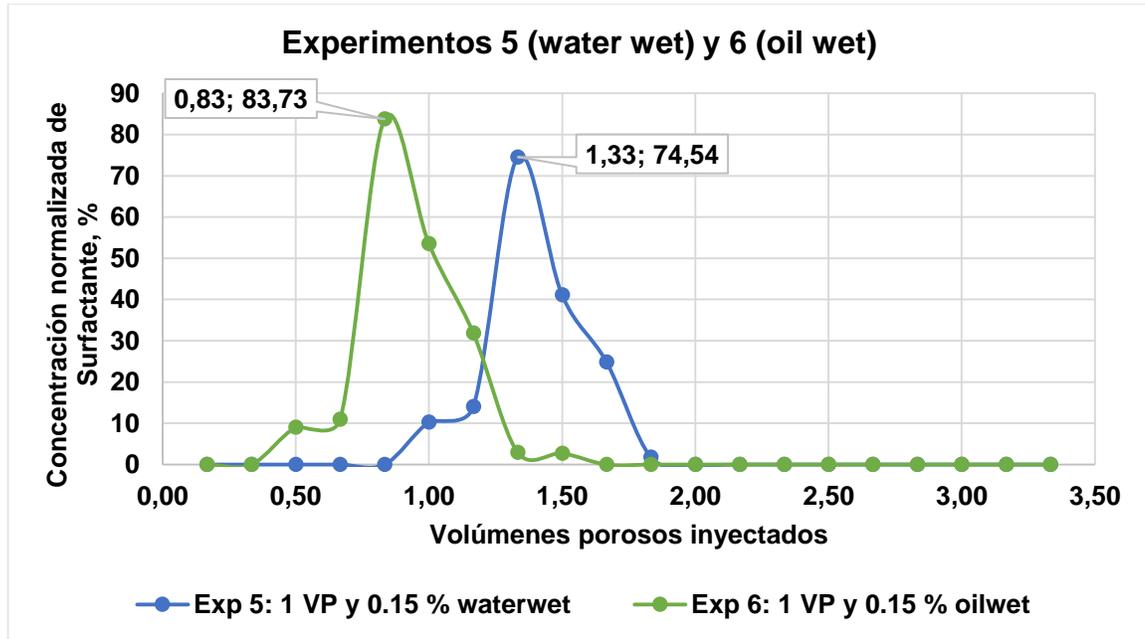
Figura 64. Retención en la inyección del 30% del volumen poroso y 15,000 ppm (1.5 %) de concentración de surfactante.



- **Inyección de 1 volumen poroso de surfactante a concentración de 1,500 ppm (0.15 %).**

En el diseño experimental planteado, se quiso evaluar la retención del surfactante en los dos escenarios de mojabilidad para el caso en que se mantuviera la cantidad total inyectada de los 2 primeros experimentos (15% Cs*VP de surfactante). La figura 65 muestra el perfil de los efluentes obtenidos para ambos casos; se puede apreciar que para el medio poroso mojado al aceite (experimento 6), el pico máximo muestra un valor de 1,256 ppm de los 1,500 ppm inyectados, es decir, equivaldría a un 83.7% de la concentración inyectada, valor mayor al pico obtenido para el caso de mojabilidad al agua (experimento 5) que fue de 74.54% del total inyectado; no obstante, el perfil del surfactante para ambos casos es muy similar, por lo que el valor de retención reportado para cada uno no tiene mucha diferencia y se pueden considerar iguales (la retención para el experimento 5 fue de 0.23 mg surfactante/ gr roca, mientras que para el experimento 6 el valor de retención fue de 0.24 mg surfactante/ gr roca).

Figura 65. Retención en la inyección de 1 volumen poroso de surfactante a concentración de 1,500 ppm (0.15 %).



Analizados los 6 casos, se puede seleccionar el mejor escenario, en cuanto a menor valor de retención, para cada caso de mojabilidad. La figura 66 muestra los perfiles de concentración vs tamaño de bache inyectado para los 6 desplazamientos realizados, y la figura 67 detalla los valores de retención obtenidos en los 6 experimentos. Según estas gráficas, para obtener la menor retención posible en los medios porosos mojados al aceite es mejor inyectar un diseño similar al experimento número 2, es decir, 30% VP y una concentración de 5,000 ppm de surfactante; por otra parte, para los medios porosos mojados al agua, el diseño a ser implementado sería el igual al experimento 1, es decir, un volumen de bache del 30% VP y una concentración de 5,000 ppm de surfactante.

Figura 66. Perfiles de concentración vs volúmenes porosos inyectados de surfactante en los 6 experimentos.

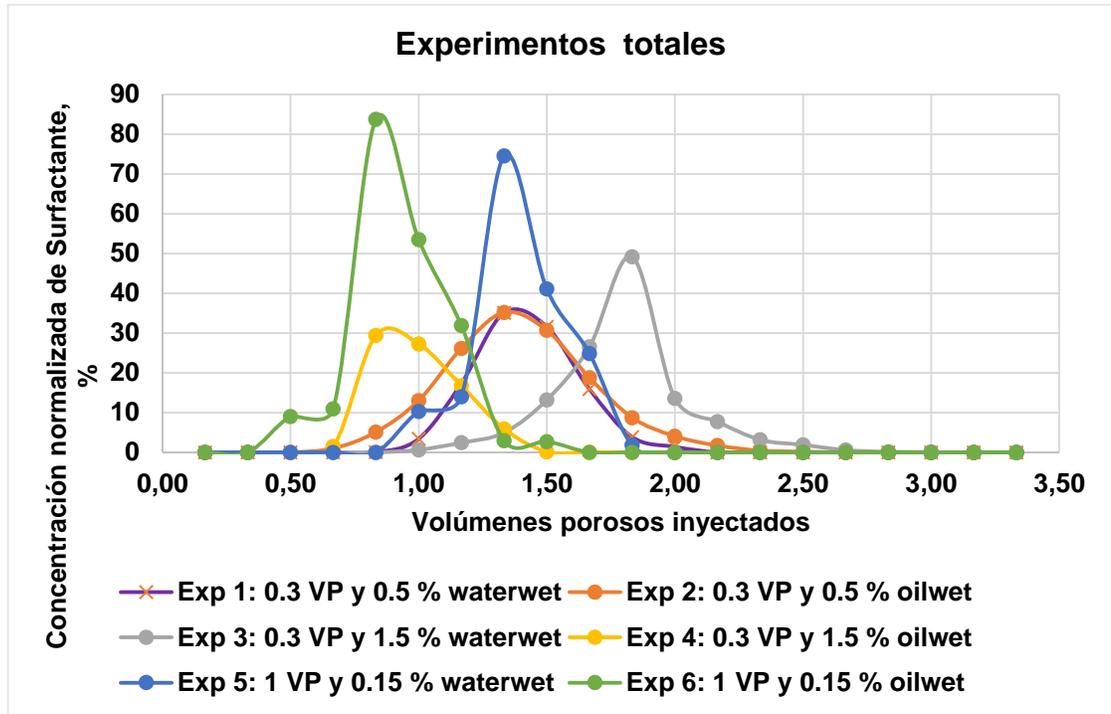
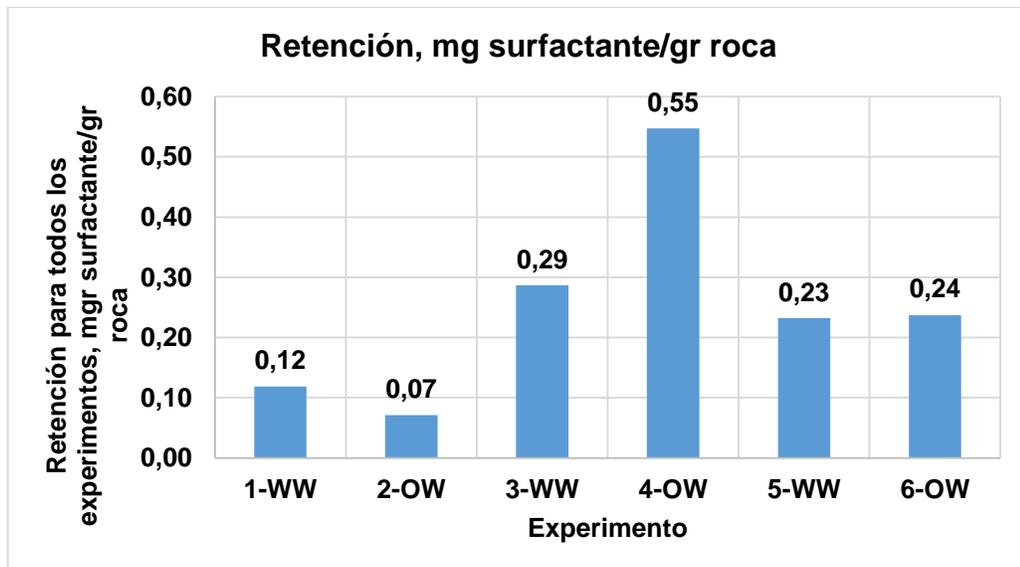


Figura 67. Retención de surfactante en los 6 experimentos.



3.3.4 Diseño de inyección según la cantidad total inyectada de 15% Cs*VP de surfactante. Para lograr una mayor precisión en la formulación y diseño de un proceso de recobro terciario por inyección de surfactantes, es necesario analizar los datos obtenidos de los experimentos que se hayan desarrollado bajo las mismas cantidades inyectadas con el fin de determinar el efecto del tamaño del bache y la concentración sobre el factor de recobro y la retención. Para esto, es necesario dividir el análisis según la misma condición de mojabilidad.

- **Inyección de 15% Cs*VP de surfactante en medios porosos mojados al agua.**

La figura 68 muestra las curvas de factor de recobro para el experimento 1 (30% VP y 5,000 ppm) y el experimento 5 (100% VP y 1,500 ppm). Se puede observar que el mejor factor de recobro es obtenido en el experimento 1, es decir, inyectar un bache pequeño y concentrado de surfactante que un bache largo y diluido. Del mismo modo, la figura 69 muestra los perfiles de concentración vs tamaño de bache de ambos experimentos. Como se analizó previamente, el experimento 1, que se resume en un bache pequeño y concentrado, la máxima concentración alcanzada en los efluentes es de 35.08%, caso contrario al perfil obtenido para el experimento 5, cuya concentración máxima de surfactante en los efluentes es del 74.54% según el pico generado en la curva; no obstante, al inyectarse un bache grande y diluido como en el experimento 5, se reporta un valor de retención de 0.23 mg surfactante/ gr roca, valor casi el doble que el reportado por el experimento 1, el cual fue de 0.12 mg surfactante/ gr roca; esto puede indicar que a concentraciones muy bajas (o tamaños de bache muy grandes), predomina la adsorción multicapa, siendo esta la razón para el retraso del bache de surfactante, hecho reportado previamente por Meyers (1981), Solairaj (2011) y Alagic (2011). Otra característica a destacar de esta última figura es que, a excepción del experimento 1, cuanto mayor es el tamaño de bache inyectado, mayor es el pico de concentración de surfactante en los efluentes, y el perfil tiende a ser menos disperso.

Figura 68. Factor de recobro obtenido en los experimentos 1 y 5.

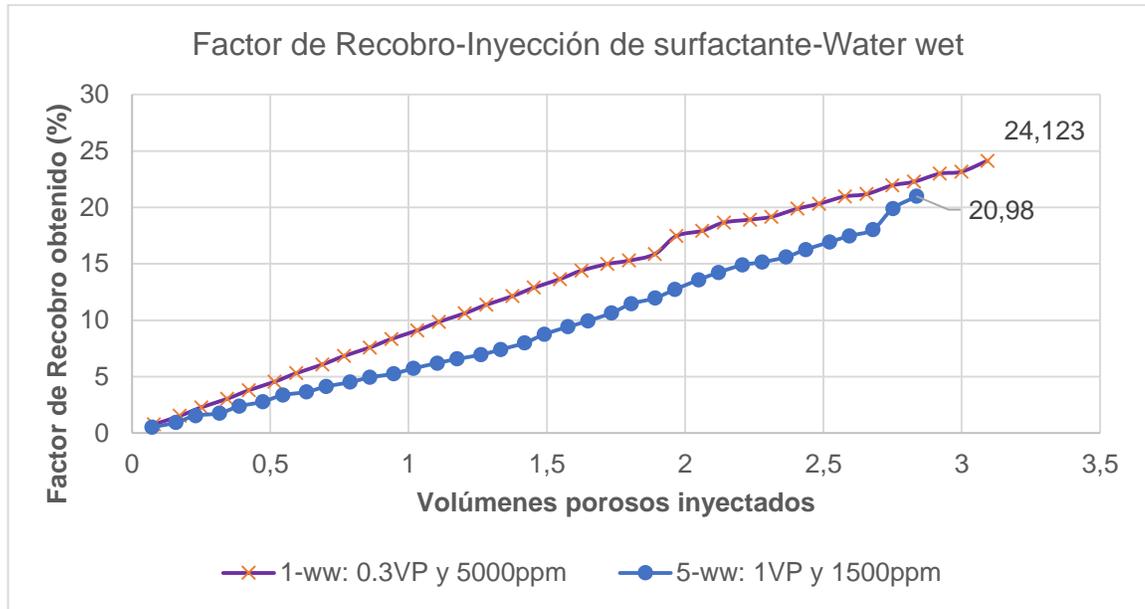
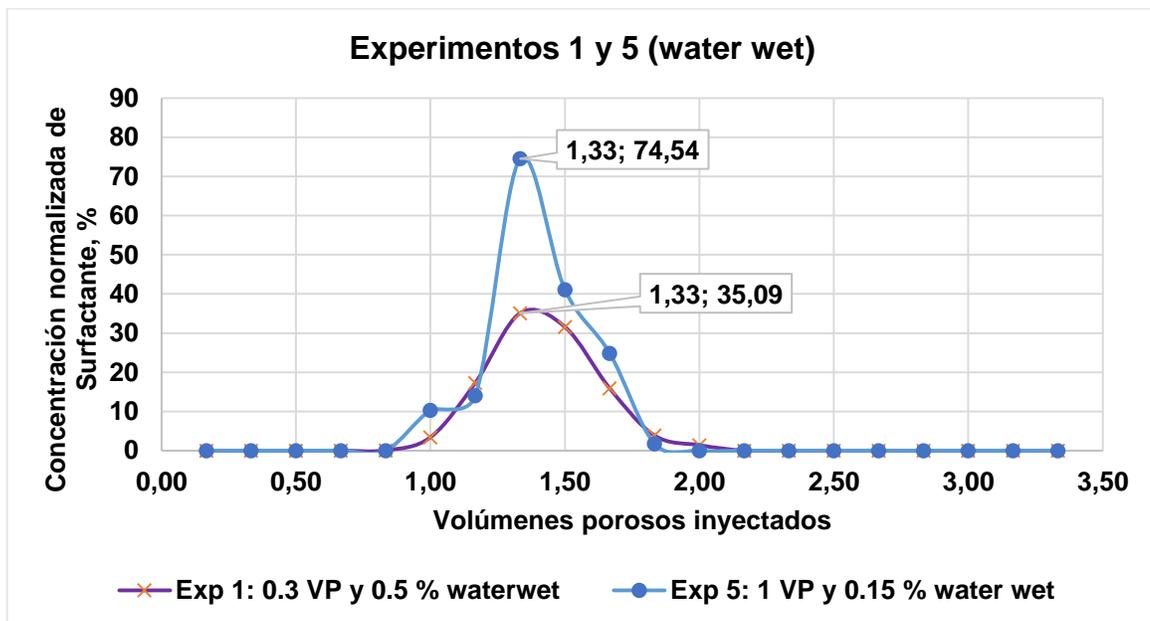


Figura 69. Perfil de concentración vs volúmenes porosos inyectados en los experimentos 1 y 5.



- **Inyección de 15% Cs*VP de surfactante en medios porosos mojados al aceite.**

De acuerdo con la figura 70, el desplazamiento que provee un mejor factor de recobro es el experimento 2 (30% VP y 5,000 ppm), caso similar al del medio poroso mojado al agua, lo que soporta la idea de inyectar un bache pequeño y concentrado incluso en medios porosos de mojabilidad al aceite.

En lo que respecta a retención, la figura 71 muestra los perfiles de concentración vs tamaño de bache de ambos experimentos, logrando coincidir con el análisis hecho para los medios porosos mojados al agua (para el experimento 2, se obtuvo un valor de retención de 0.07 mg surfactante/ gr roca, mientras que para el experimento 6 se reportó un valor de retención de 0.24 mg surfactante/ gr roca); sin embargo, un hecho curioso es notable y es lo referente a la irrupción del surfactante, es decir, el surfactante llegó primero en el experimento 6 que es el del bache grande y diluido (irrupción a los 0.5 VP) que en el experimento 2 que es el bache pequeño y concentrado (irrupción a los 0.67 VP), lo que puede indicar que la adsorción multicapa no es predominante como en el caso de los medios porosos mojados al agua (ver figura 60).

Figura 70. Factor de recobro obtenido en los experimentos 2 y 6.

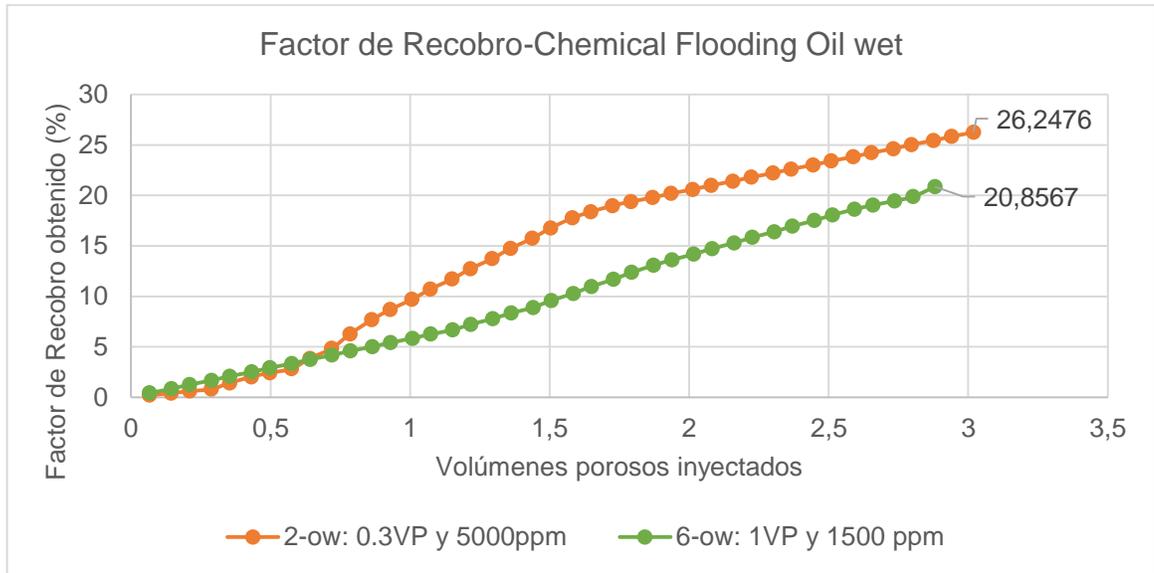
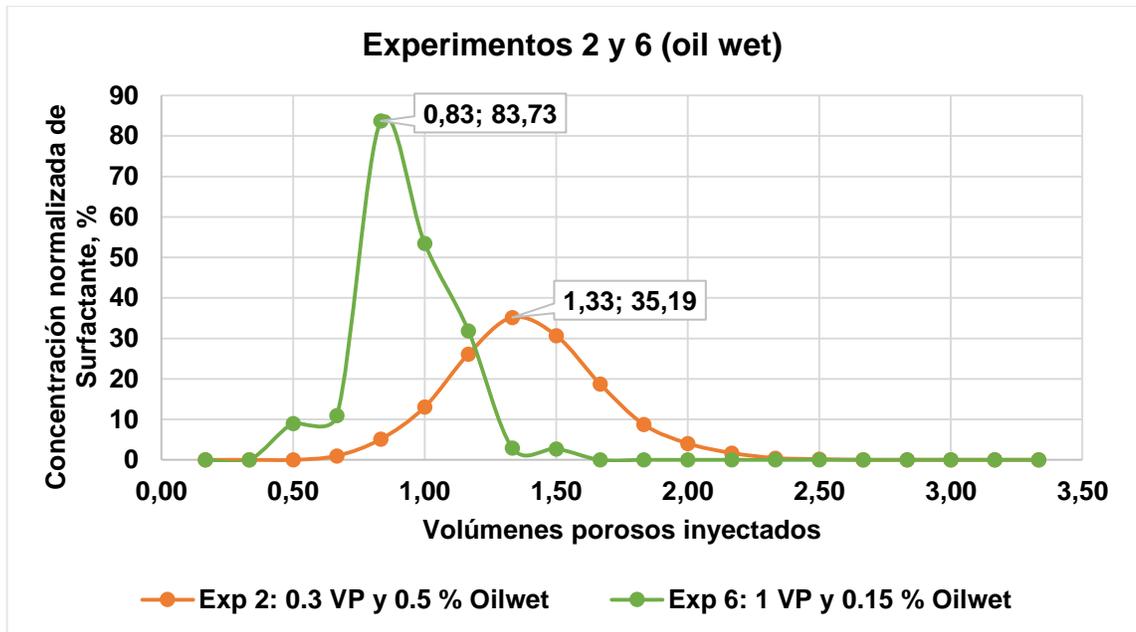


Figura 71. Perfil de concentración vs volúmenes porosos inyectados en los experimentos 2 y 6.



4. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados de los desplazamientos unidimensionales llevados a cabo en empaques de arena/arcilla no consolidados, fue posible establecer el efecto de variables como la concentración de surfactante y el tamaño del bache inyectado sobre la retención de una mezcla de surfactantes extendidos, así como la evaluación del proceso de inyección de surfactantes como método de recobro terciario, de acuerdo con los esquemas de análisis planteados anteriormente: recobro obtenido por inyección del químico, retención del surfactante en el medio poroso y diseño de inyección. Las conclusiones obtenidas se presentan a continuación:

- La mejor eficiencia de la inyección de surfactantes, para los casos estudiados en estos experimentos, se obtiene al inyectar un tamaño de bache pequeño y concentrado que un tamaño de bache grande y diluido en ambos escenarios de mojabilidad. Los escenarios que proporcionan la menor retención del surfactante coincide con las características del bache de surfactante que, según lo reportado en la literatura por diferentes autores (GOGARTY, 1976; TODD, 1978; MURTADA, 1982; KWOK, 1993), permite obtener el mejor factor de recobro de petróleo; con esto se refuerzan los aportes de quienes afirman que el uso de un bache diluido no es viable desde el punto de vista económico. Además, con estos resultados se valida el hecho de que el esquema de un bache de surfactante pequeño y concentrado es el que más ha sido usado en aplicaciones prácticas.
- Si se mantiene constante el tamaño de bache inyectado, a mayor concentración, mayor retención del surfactante para ambos escenarios de mojabilidad. Esto se explica por la mayor masa de surfactante que entra al medio poroso, lo que supondría mayor contacto entre el tensoactivo y el área superficial de la roca disponible para interactuar.

- Si se mantiene constante la cantidad de surfactante total inyectada, la retención de surfactante aumenta si el volumen del bache se agranda y si se reduce la concentración de surfactantes a valores relativamente cercanos a la concentración micelar crítica. La explicación de esto se le atribuye al mayor tiempo de contacto existente entre el surfactante y la roca, por lo que es posible que casi todos los mecanismos de retención del tensoactivo se generen al estar expuesto a un mayor tiempo de equilibrio entre las fases.
- Para los casos estudiados de medios porosos mojados al aceite, si se mantiene constante la cantidad de surfactante total inyectada, al aumentar el volumen del bache y disminuir concentración, posiblemente la adsorción multicapa no tendría efecto alguno. Esto puede atribuirse, posiblemente, a que el fenómeno de entrapamiento de fase es más predominante por utilizarse una mezcla de surfactantes, es decir, el surfactante más lipofílico se “entrapa” en la fase aceite que se encuentra en los poros más pequeños, por lo que aumenta la cantidad del tensoactivo que es retenido en los medios porosos.
- La mayor eficiencia de recuperación terciaria obtenida en el experimento 4 (30% VP y 1.5% de concentración de surfactante) con condición inicial con más tendencia de mojado al aceite, pudiera ser debido a la posibilidad de formar multicapas de surfactante, lográndose el fenómeno de detergencia, lo que a su vez aumenta la movilización del aceite adherido y entrapado en los poros más pequeños.
- Al tener en cuenta la relación costo-beneficio, el mejor planteamiento sería la del primer set de experimentos (1 y 2) debido a su mayor producción y menor retención con respecto a los experimentos 3 y 4; si bien es cierto que en el experimento 4 se obtuvo el mayor factor de recobro terciario, se usa el triple de surfactante (respecto a la cantidad) y no se obtiene el triple de aceite producido.

5. RECOMENDACIONES

De acuerdo con los resultados de este estudio, se recomienda que durante la fase de diseño para la implementación de un piloto de inyección de surfactante, se realicen desplazamientos de surfactantes siguiendo la metodología desarrollada en el presente trabajo; esto con el objetivo de encontrar la combinación entre la concentración de surfactante y el tamaño de bache a inyectar, propios del sistema roca fluido que se esté evaluando, de manera que proporcionen la menor retención del tensoactivo y pueda garantizar la viabilidad técnica y económica del proceso.

Para estudios futuros se recomienda:

- Dado que los resultados obtenidos en la presente investigación, y las conclusiones obtenidas a partir de los mismos, sólo son aplicables para el caso de un desplazamiento lineal y unidimensional en laboratorio, se recomienda desarrollar trabajos con simulación numérica en modelos a escala de campo, y realizar análisis económicos, que tengan en cuenta el costo del surfactante inyectado y los ingresos obtenidos con el petróleo incremental producido.
- Teniendo en cuenta que las pruebas de laboratorio realizadas en el presente trabajo se basaron en desplazamientos lineales, se recomienda realizar los mismos experimentos en laboratorio pero en flujo radial para simular las condiciones de propagación de los surfactantes en el yacimiento.
- Reproducir la metodología presentada en el presente trabajo para estudiar el efecto de la concentración y el tamaño de bache inyectado sobre la retención de surfactantes catiónicos, no iónicos y anfóteros.

- Evaluar en laboratorio la retención de surfactante para diferentes escenarios de mojabilidad, donde se varíe la viscosidad del fluido de postflujo, para simular el desplazamiento de la solución de surfactante con un bache de polímero.
- Realizar desplazamientos en escenarios de distinta mojabilidad, variando sistemáticamente la salinidad del agua de preflujo, del bache de surfactante y del postflujo, con el objetivo de evaluar si con el uso de un gradiente de salinidad se logra disminuir la retención, o si por el contrario, este gradiente contribuye a que una mayor cantidad de surfactante sea retenido en el medio poroso, debido al mecanismo de precipitación.

BIBLIOGRAFÍA

- ADKINS S, LIYANAGE PJ, ARACHCHILAGE GW, MUDIYANSELAGE T, WEERASOORIYA U, POPE GA. A new process for manufacturing and stabilizing high-performance EOR surfactants at low cost for high temperature, high salinity oil reservoirs. **En:** SPE 129923, presented at the SPE Improved Recovery Symposium, Tulsa.2013.
- AHMADI, M & SHADIZADEH, S. Experimental investigation of a natural surfactant adsorption on shale-sandstone reservoir rocks: static and dynamic conditions. **En:** Elsevier, Fuel 159. 2015.
- AHMED MUHEREI M, JUNIN R. Equilibrium adsorption isotherms of anionic, nonionic surfactants and their mixtures to shale and sandstone. **En:** *Modern Applied Science*. 2009; 3(2): p158-167.
- ALAGIC, E *et al.* Effect of crude oil ageing on low salinity surfactant flooding. **En:** Elsevier, Journal of industrial and engineering chemistry. 2011.
- AMIRIANSHOJA, T *et al.* A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals. **En:** Elsevier, Journal of petroleum science and engineering. 2013.
- ARANDIA, M.A., FORGIARINI, A.M., AND SALAGER, J.L. Resolving an Enhanced Oil Recovery Challenge: Optimum Formulation of a Surfactant-Oil-Water System Made Insensitive to Dilution. **En:** Journal of Surfactants and Detergents 13(2): 119–126. 2010.
- AUSTAD, T. Chemical flooding of oil reservoirs. Part 9. Dynamic adsorption of surfactant onto sandstone cores from injection water with and without polymer present. **En:** Elsevier, Colloids and surfaces: A Physicochemical and Engineering Aspects 127. 1997.
- AVENDAÑO, J. Influencia del pH en la adsorción de surfactantes catiónicos sobre diversas superficies rocosas. Trabajo de grado (Magister Scientiae en Ingeniería Química). Universidad de Los Andes. Facultad de ingeniería. Escuela de ingeniería química. Mérida, 2008.

- AZAM, M *et al.* Static adsorption of anionic surfactant onto crushed Berea Sandstone. En: J Petrol Explor Prod Technol 3: 195-201. 2013.
- BERA, A., *et al.*, Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. En: Applied Surface Science 284 (2013) 87– 99, Elsevier. 2013
- BORGOHAIN, S., Adsorption–Desorption of Surfactant for Enhanced Oil Recovery. En: Transp Porous Med (2011) 90:589–604, Springer. 2011
- CHEN, Z., *et al.*, Development of Isotherm Polymer/Surfactant Adsorption Models in Chemical Flooding. En: Society of Petroleum Engineers, SPE 147872, presented at the SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition held in Jakarta, Indonesia. 2011.
- CHITIKELA, S., DENTEL, S & ALLEN, H. Modified method for the analysis of anionic surfactants as methylene blue active substances. The Analyst Journal. Newar, USA. 1995.
- CURBELO, F *et al.* Adsorption of nonionic surfactants in sandstones. En: Elsevier, Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 293. 2007.
- DONGMEI W, RAYMOND B, HONG L, SALOWAH A. Surfactant Formulation Study For Bakken Shale Imbibition. En: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Denver, Colorado, USA: Society of Petroleum Engineers; 2011.
- FJELDE, I., AUSTAD, T & MILTER, J. Adsorption VII. Dynamic adsorption of a dual surfactant system onto reservoir cores at seawater salinities. En: Elsevier, Journal of petroleum science and engineering 13. 1995.
- FLAATEN, A. An integrated approach to chemical EOR opportunity valuation: Technical, economic, and risk considerations for Project development scenarios and final decision. Ph.D Thesis. Faculty of the graduate school. The University of Texas at Austin. Austin. 2012.

- GAO, P., AND TOWLER, B. Integrated Evaluation of surfactant-Polymer Floods. SPE 129590. **En:** SPE EOR Conference at Oil & Gas West Asia, Oman, 11-13 April 2010.
- GODDARD, W. Lower cost methods for improved oil recovery (IOR) via surfactant flooding. Final report. California Institute of Technology. California, 2004.
- GOGARTY, W. Status of surfactant or micellar methods. En: Society of Petroleum Engineers, SPE-5559. 1976.
- GOGOI, S. Adsorption-desorption of surfactant for Enhanced Oil Recovery. En: Springer, Transport Porous Med 90. 2011.
- GUERRERO, C.; Evaluación de un Proceso de Inyección de Surfactante-Polímero a partir del Dimensionamiento de Sus Concentraciones y Volúmenes de bache, Tesis de Maestría. Universidad industrial de Santander, Escuela de Ingeniería de Petróleos, Bucaramanga 2015.
- GUTIÉRREZ, H & SALAZAR, R. Análisis y diseño de experimentos. Segunda edición. McGraw Hill. México. 2012.
- HE, K *et al.* Minimizing surfactant adsorption using polyelectrolyte based sacrificial agent: a way to optimize surfactant performance in unconventional formations. En: Society of Petroleum Engineers, SPE-173750-MS. 2015.
- HE, K., XU, L., GAO, Y. *ET AL.* Validating Surfactant Performance in the Eagle Ford Shale: A Correlation between the Reservoir-on-a-Chip Approach and Enhanced Well Productivity. **En:** SPE Improved Oil Recovery Symposium. Presented at the SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, 12–16 April. SPE-169147-MS. 2014.
- HIRASAKI, G *et al.* Evaluation of the salinity gradient concept in surfactant flooding. En: Society of Petroleum Engineers, SPE-8825-PA. 1983.
- HIRASAKI, G *et al.* Recent advances in surfactant EOR. En: SPE International, Conference Paper 115386-MS. 2008.

- IGLAUER, S., *et al.*, New surfactant classes for enhanced oil recovery and their tertiary oil recovery potential. En: Journal of Petroleum Science and Engineering 71 (2010) 23–29, Elsevier. 2010.
- JAMES R. KANICKY, JUAN-CARLOS LOPEZ-MONTILLA, SAMIR PANDEY AND DINESH O. SHAH; Surface Chemistry in the Petroleum Industry, En: SPE Improved Oil Recovery Symposium. Presented at the SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, 12–16 April. 2014.
- JIMENEZ, A. Análisis e interpretación de yacimientos sometidos a inyección de químicos (Surfactantes, Polímero y micelares) mediante analogías. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2009.
- JOHANSEN, T. Investigation of adsorption of surfactants onto Kaolinite and relations to Enhanced Oil Recovery methods. Master Thesis. Norwegian University of Science and Technology. 2014.
- KAMARI, A., *et al.*, Reliable method for the determination of surfactant retention in porous media during chemical flooding oil recovery. En: Fuel 158 (2015) 122–128, Elsevier. 2015.
- KANICKY, J *et al.* Surface chemistry in the petroleum industry, Center for surface science and engineering, Department of chemical engineering. University of Florida, USA. 2001.
- KITTISRISAWAI S. Novel Surfactant Delivery System: The Solution to Surfactant Adsorption onto Rock Formations during Enhanced Oil Recovery Chemical Flooding. Fredericton, New Brunswick. En: The University of New Brunswick, 2010.
- KRUMRINE, P., FALCONE, J & CAMPBELL, T. Surfactant flooding 1: the effect of alkaline additives on IFT, surfactant adsorption, and recovery efficiency. En: Society of Petroleum Engineers of AIME. 1982.
- KWOK, W *et al.* Static and dynamic adsorption of a non-ionic surfactant on Berea sandstone. En: Elsevier, Colloids and surfaces: A Physicochemical and Engineering Aspects 78. 1993.

- KWOK, W., HAYES, R & NASR, A. Modelling dynamic adsorption of an anionic surfactant on Berea sandstone with radial flow. En: Elsevier, Chemical Engineering Science, Vol 50. No 5. Pp 769-783. 1995.
- LEWIS, S., VERKRUYSE, L & SALTER, S. Selection of nonionic surfactants for minimized adsorption and maximized solubilization. En: Society of Petroleum Engineers, SPE/DOE 14910. 1986.
- LIU, Q., *et al.*, Improved oil recovery by adsorption–desorption in chemical flooding. En: Journal of Petroleum Science and Engineering 43 (2004) 75– 86, Elsevier. 2004.
- LU, J *et al.* New surfactant developments for chemical enhanced oil recovery. En: Elsevier, Journal of industrial and engineering chemistry. 2014.
- LU, J., *et al.*, New surfactant developments for chemical enhanced oil recovery. En: Journal of Petroleum Science and Engineering 120 (2014) 94–101, Elsevier. 2014.
- MALMBERG, E., SMITH, L. The adsorption losses of surfactants in tertiary recovery systems. En: Science Direct, Academic Press, Inc. 1977.
- MANDAL, A., BERA, A., Surfactant Stabilized Nanoemulsion: Characterization and Application in Enhanced Oil Recovery. En: World Academy of Science, Engineering and Technology, Vol 6. 2012
- MANNHARDT, K, *et al.* Effect of rock type and brine composition on adsorption of two foam-forming surfactants. En: SPE Advanced technology series, vol 1. 1993.
- MARTÍNEZ, R. Titulación potenciométrica. Universidad de Puerto Rico-Humacao. Departamento de química. 2014.
- MEYERS, K & SALTER, S. The effect of oil/brine ratio on surfactant adsorption from microemulsion. En: Society of Petroleum Engineers of AIME. 1981.
- MIN, K., *et al.*, Surfactant flooding characteristics of dodecyl alkyl sulfate for enhanced oil recovery. En: Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20 (2014) 228–233, Elsevier. 2014

- MOHSENZADEH, A & HAIRI, J. Effects of concentration, salinity and injection scenario of ionic liquids analogue in heavy oil recovery enhancement. En: Elsevier, Journal of industrial and engineering chemistry. 2015.
- MUHR, H & ROHNER, R. Good titration practiceTM in surfactant titration. Mettler-Toledo AG, Analytical. 2010.
- MURTADA, H & MARX, C. Evaluation of the low tension flood process for high-salinity reservoirs-laboratory investigation under reservoir conditions. En: Society of Petroleum Engineers of AIME. 1982.
- NAGY, R., *et al.*, Selection Method of Surfactants for Chemical Enhanced Oil Recovery. En: Advances in Chemical Engineering and Science (2015) 5, 121-128, Scientific Research Publishing. 2015.
- NOLL, L., COOK, I & CASTEEK, J. Adsorption of a mixed surfactant system on silica. Status report. Annual Research Plan. National Institute for Petroleum and Energy Research. Oklahoma, 1993.
- PACHÓN, Z., ROJAS, F., RONDÓN, M., *et al.*, Petroleum Sulfonates Preparation and Evaluation for Chemical Enhanced Oil Recovery in Colombian Oil Fields. En: Ciencia, Tecnología y Futuro, CT&F, Vol. 5 Num. 5, Pag. 55 – 73; Journal of oil, gas and alternative energy sources. 2014.
- PARIA, S. Studies on surfactant adsorption at the Cellulose-Water interface. Ph.D Thesis. Department of Chemical Engineering. Indian institute of technology. Bombay. 2003.
- PARIA, S., KHILAR, K., A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface. En: Advances in Colloid and Interface Science 110 (2004) 75– 95, Elsevier. 2004.
- PARK, S., *et al.*, Adsorption behaviors of surfactants for chemical flooding in enhanced oil recovery. En: Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21 (2015) 1239–1245, Elsevier. 2014.

- PAVAN, P *et al.* Sorption of anionic surfactants on layered double hydroxides. En: Elsevier, Journal of Colloid and Interface Science 229 (2), 346-352. 2000.
- PAVAN, P.C., CREPALDI, E.L., DE A GOMES, G. *ET AL.* Adsorption of sodium dodecylsulfate on a hydrotalcite-like compound. Effect of temperature, pH and ionic strength. **En:** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 154(3): 399–410. 1999.
- POPE GA. Recent developments and remaining challenges of enhanced oil recovery. **En:** JPT; 63:64–8. 2011.
- POPE, G. The application of Fractional Flow Theory to Enhanced Oil Recovery. En: SPE International, Paper 7660-PA. 1980.
- RIZWAN, M., *et al.*, Static adsorption of anionic surfactant onto crushed Berea sandstone. **En:** J Petrol Explor Prod Technol (2013) 3:195–201, Springer. 2013.
- ROMERO, L & KITTISRISAWAI, S. Evaluation of a surfactant carrier for the effective propagation and target release of surfactants within porous media during enhanced oil recovery. Part I: Dynamic adsorption study. En: Elsevier, Fuel. 2015.
- SALAGER, L & FERNANDEZ, A. Surfactantes: V. Surfactantes catiónicos, VI. Otros surfactantes. Cuaderno FIRP S 304-PP. Venezuela. 2004.
- SAMPATH, R *et al.* Characterization of surfactants for enhanced oil recovery. Department of Engineering, Clark Atlanta University. Atlanta, 1997.
- SARA BÜLOW SANDERSEN; Enhanced Oil Recovery with Surfactant Flooding, Ph. D Thesis. **En:** Center for Energy Resources Engineering - CERE Department of Chemical and Biochemical Technical University of Denmark Engineering. 2012.
- SCHRAMM, L. Surfactants: Fundamentals and applications in the petroleum industry. Cambridge university press. First published. Reino Unido, 2000.
- SHAH, D., SCHECHTER, R. Improved Oil Recovery by surfactant and polymer flooding. Academic Press, Inc. 1977.

- SHAMSIJAZEYI, H., *et al.*, Reducing adsorption of anionic surfactant for enhanced oil recovery: Part II. Applied aspects. En: Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 453 (2014) 168–175, Elsevier. 2014.
- SHAMSIJAZEYI, H., *et al.*, Reducing adsorption of anionic surfactant for enhanced oil recovery: Part I. Competitive adsorption mechanism. En: Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 453 (2014) 162–167, Elsevier. 2014.
- SHENG, James. Modern Chemical Enhanced Oil Recovery. Theory and Practice. ELSEVIER. 2011. p 242.
- SOLAIRAJ, S. New Method of Predicting Optimum Surfactant Structure for EOR. Master Thesis. The University of Texas at Austin. Faculty of the Graduate School. Austin, 2011.
- SOLAIRAJ, S., *et al.*, Measurement and Analysis of Surfactant Retention. En: Society of Petroleum Engineers, SPE 154247 presented at the Eighteenth SPE Improved Oil Recovery Symposium Held, Tulsa. 2012.
- SOMASUNDARAN, P & ZHANG, R. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. En: Elsevier, Advances in colloid and interface science. 2006.
- SOMASUNDARAN, P., ZHANG, L., Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes. En: Journal of Petroleum Science and Engineering 52 (2006) 198–212, Elsevier. 2006.
- TAY, A *et al.* Adsorption inhibitors: a new role to mitigate adsorption in chemical enhanced oil recovery. En: Society of Petroleum Engineers, SPE-174603. 2015.
- TODD, M *et al.* Numerical simulation of competing chemical flood designs. En: Society of Petroleum Engineers, SPE-7077. 1978.
- TROGUS, F., SOPHANY, T & WADE, W. Static and dynamic adsorption of anionic and nonionic surfactants. En: Society of Petroleum Engineers of AIME. 1977.
- VIDAL, J. Factibilidad del uso de álcalis orgánicos como sustitutos de álcalis inorgánicos para recobro químico de crudo de los campos Dina Cretáceo y San

Francisco. Tesis de maestría en ingeniería química, Universidad Industrial de Santander. 2014.

- WANG, F. Effects of reservoir anaerobic, reducing conditions on surfactant retention in chemical flooding. En: SPE International, Paper 22648-PA. 1993.
- WANG, J *et al.* Surfactant adsorption in surfactant-polymer flooding for carbonate reservoirs. En: Society of Petroleum Engineers, SPE-172700. 2015.
- WEIFENG, L *et al.* Static and dynamic adsorption of anionic amphoteric surfactants with and without the presence of alkali. En: Elsevier, Journal of industrial and engineering chemistry. 2011.
- WESTON, J.S., HARWELL, J.H., SHIAU, B. *et al.* Disrupting Admicelle Formation and Preventing Surfactant Adsorption on Metal Oxide Surfaces Using Sacrificial Polyelectrolytes. Langmuir 30(22): **En:** Science Direct, 6384–6388. 2014.
- WU, W *et al.* Design and optimization of low-cost chemical flooding. En: Society of Petroleum Engineers, SPE-35355. 1996.
- ZEIGLER, V & HANDY, L. Effect of temperature on surfactant adsorption in porous media. En: Society of Petroleum Engineers. 1980.
- ZHANG, R., SOMASUNDARAN, P., Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. **En:** Advances in Colloid and Interface Science 123–126 (2006) 213–229, Elsevier. 2006.

ANEXOS

ANEXO A. PROCEDIMIENTO DE CONSTRUCCIÓN DE LOS MEDIOS POROSOS MODELOS (EMPAQUES DE ARENA/ARCILLA).

Materiales: Arena de referencia Ottawa malla 120/140, es decir, arena que pasa por la malla 120 (aberturas de 125 micrómetros) y se queda en la malla 140 (aberturas de 106 micrómetros)), caolín, espátula, balanza Ohaus Explorer EX2202 (Capacidad 2200 g, resolución 0.01 g), vaso de precipitado plástico, conectores Swagelok, macilla, adaptadores macho, tubo PVC, malla, empaques de caucho (O-ring).

Procedimiento: La fabricación de los empaques se divide en tres etapas, las cuales se describen a continuación:

1. Construcción del contenedor de la mezcla arena/arcilla.

El contenedor del empaque de arena consistió en un tubo PVC (diámetro interno 3.03 cm, longitud 10 cm). Inicialmente, los adaptadores macho fueron perforados en un extremo con la ayuda de un taladro. Estas perforaciones fueron acondicionadas para asegurar que los conectores Swagelok de 1/8 de pulgada, ubicados en los mismos, pudieran roscarse. Luego de esto, la parte inferior de los adaptadores fue rellenada con macilla, de tal forma que el espacio poroso corresponda solamente a la parte de los tubos, cuya longitud es conocida (10 cm). El tubo central fue ajustado con pegante a los dos adaptadores de los extremos. Se colocaron mallas y un empaque en la parte interior de los adaptadores, para evitar desplazamiento (migración) de finos y fugas, respectivamente. Finalmente, se acopló el adaptador inferior con la parte central del empaque. A continuación, se presentan esquemáticamente los pasos descritos anteriormente:

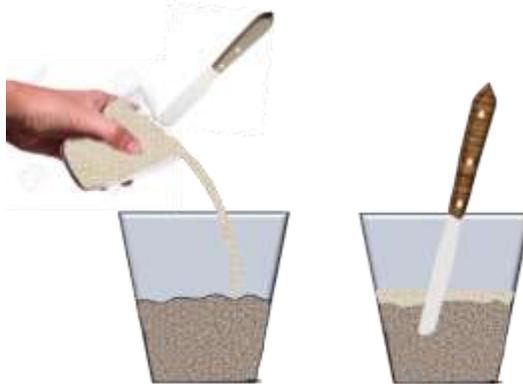
Figura A-1. Construcción del contenedor de la mezcla arena/arcilla



2. Preparación de la mezcla arena/arcilla.

El material con el cual se construyó el medio poroso consistió en una mezcla de arena de referencia Ottawa malla 120/140, y caolinita (caolín) en una proporción 95:5 en peso. Luego de medir la masa de arena y arcilla y establecer la proporción mencionada, la mezcla se homogenizó en un vaso de precipitado de plástico, tal como se ilustra a continuación:

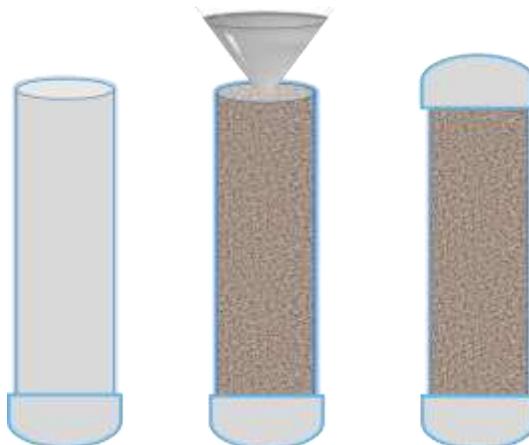
Figura A-2. Preparación de la mezcla arena/arcilla



3. Empaquetamiento de la mezcla arena/arcilla.

El contenedor de la arena se ubicó en forma vertical, con el extremo superior abierto. Con la ayuda de un embudo, se transfirió lentamente la mezcla arena/arcilla, asegurándose de compactarla periódicamente. Finalmente, se selló el empaque en la parte superior, con el adaptador previamente ensamblado, y se verificó la hermeticidad del mismo con aire comprimido.

Figura A-3. Empaquetamiento de la mezcla arena/arcilla



ANEXO B. PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE POR EL MÉTODO DE SUSTANCIAS ACTIVAS AL AZUL DE METILENO.

Equipos y materiales

- Frascos de vidrio de cierre hermético de 25 mL
- Balones aforados de 50, 100, 200, 500 y 1000 mL
- Espectrofotómetro Hach (2100 o 2500) con capacidad de medición en la región visible
- Micro pipetas de diferentes capacidades

Reactivos

- Solución de fenolftaleína
- Solución de hidróxido de sodio 1 N
- Ácido sulfúrico 1 N
- Agua destilada
- Cloroformo
- Solución de azul de metileno
- Solución lavadora: solución de ácido sulfúrico y fosfato de sodio monobásico mono hidratado

Procedimiento

- Tomar 25 mL de la muestra a la cual se le quiere medir la concentración
- Adicionar 1 gota de fenolftaleína, para comprobar que se tiene un medio alcalino (donde la fenolftaleína se torna de color rosado). Si la muestra no se torna de color rosado, agregar 1 o 2 gotas de hidróxido de sodio 1 N, para aumentar el pH y garantizar el medio básico para que actúe la fenolftaleína.
- Adicionar ácido sulfúrico 1 N, gota a gota, hasta neutralizar la fenolftaleína, lo cual ocurre cuando la solución se torna transparente.
- Adicionar 7 ml de solución de azul de metileno y 15 ml de cloroformo.
- Agitar vigorosamente 30 segundos y dejar que las fases se separen durante por lo menos 2 minutos, para permitir que la fase orgánica (cloroformo) arrastre las moléculas de surfactante hasta el fondo del recipiente (la fase agua queda en la parte superior). El punto de equivalencia (EQP, por sus siglas en inglés) de la titulación se indica por un cambio de color de la solución indicadora en la fase orgánica, de rosado a azul, y corresponde a la concentración de surfactante bajo análisis.
- Extraer y descartar la fase acuosa.
- Adicionar 25 mL de solución lavadora y agitar vigorosamente durante 30 segundos y nuevamente permitir la separación de las fases.
- Extraer el cloroformo que contiene al surfactante con la ayuda de una micropipeta, evitando succionar gotas de la fase acuosa.
- Llevar la muestra de cloroformo al espectrofotómetro Hach (2100 o 2500), con capacidad para medir en la región visible. Medir absorbancia a una longitud de onda de 652 nm, usando como blanco el cloroformo puro. Esta magnitud es un indicativo de la concentración de surfactante en la muestra.

Previo a este procedimiento de medición, se debe realizar una curva de calibración en el espectrofotómetro, siguiendo los mismos pasos presentados, con la diferencia

que se utilizan muestras estándar, es decir, a las cuales ya se les conoce la concentración de surfactante.

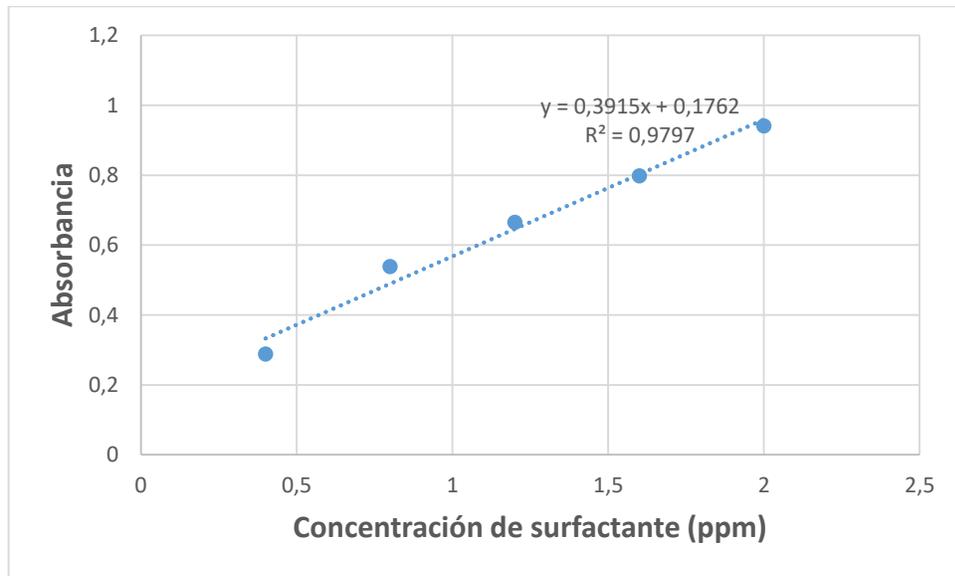
Para la construcción de la curva de calibración del surfactante Petrostep S13D, empleado en este estudio, se prepararon 5 soluciones conteniendo 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 y 2 ppm de surfactante. Los resultados de medición de absorbancia se muestran en la tabla.

Tabla B-1. Datos para la construcción de la curva de calibración.

Concentración de surfactante, ppm	Absorbancia
0,4	0,288
0,8	0,538
1,2	0,665
1,6	0,798
2	0,941

Con estos datos se construyó la curva de calibración que se muestra en la Figura C-1

Figura B-1. Absorbancia en función de la concentración de surfactante.



ANEXO C. PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE POR EL MÉTODO DE TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA.

Equipos y materiales

- Vasos de precipitado con capacidad de 50 mL
- Titulador potenciométrico 848 Titrino Plus (Metroohm)
- Micro pipetas de diferentes capacidades

Reactivos

- Solución de ácido clorhídrico, HCl 0.005 M
- Solución de agente titulante: TEGO®Trant 0.004 M.
- Metanol

Procedimiento

- Agregar la cantidad de muestra necesaria para que se requieran al menos 10 mL de solución de agente titulante
- Adicionar 40 mL de agua destilada
- Agregar 1 mL de HCl
- Adicionar metanol para evitar formación de espuma
- Realizar la medición y registrar los valores obtenidos

ANEXO D. CURVAS DE PERMEABILIDADES RELATIVAS DE LOS EXPERIMENTOS

Figura D-1. Curvas de permeabilidades relativas para el experimento 1, empaque de arena con condición de mojabilidad al agua, método JBN.

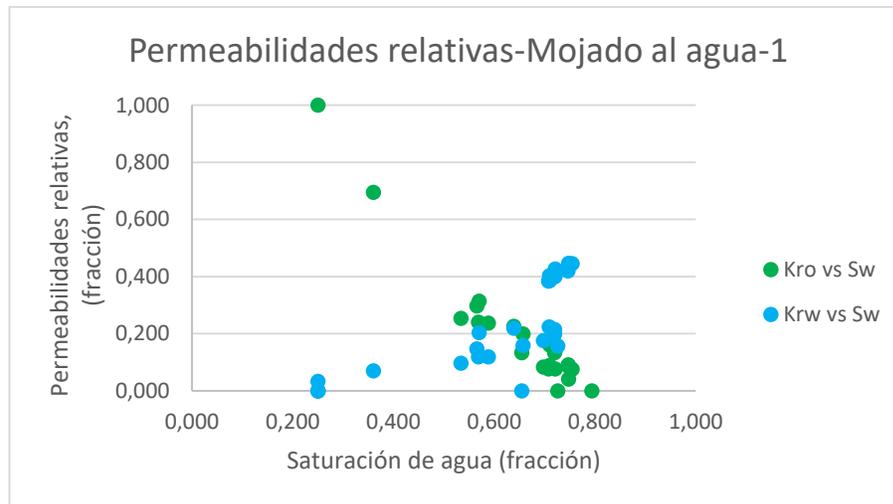


Figura D-2. Curvas de permeabilidades relativas para el experimento 1, empaque de arena con condición de mojabilidad al agua, método de ajuste histórico.

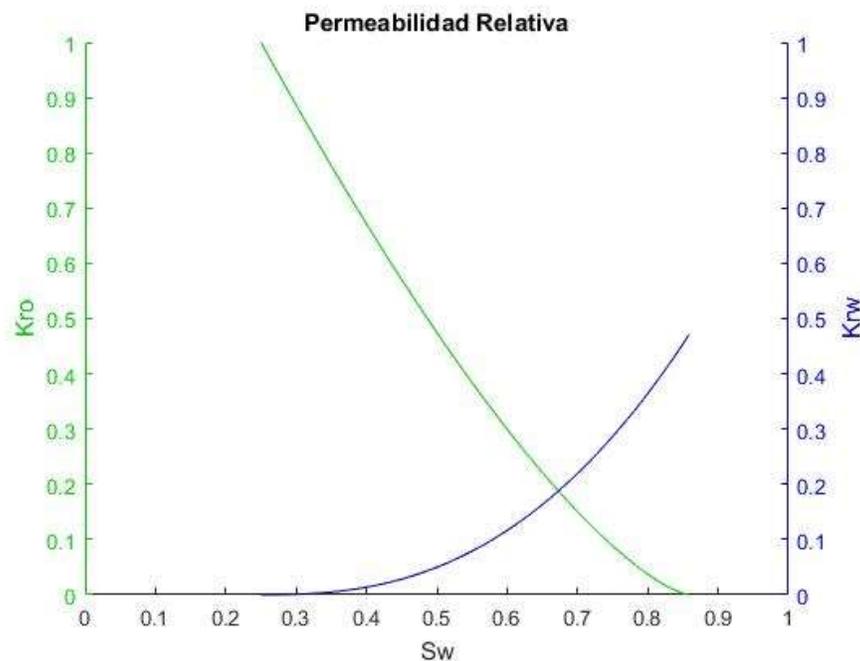


Figura D-3. Curvas de permeabilidades relativas para el experimento 2, empaque de arena con condición de mojabilidad al aceite, método JBN.

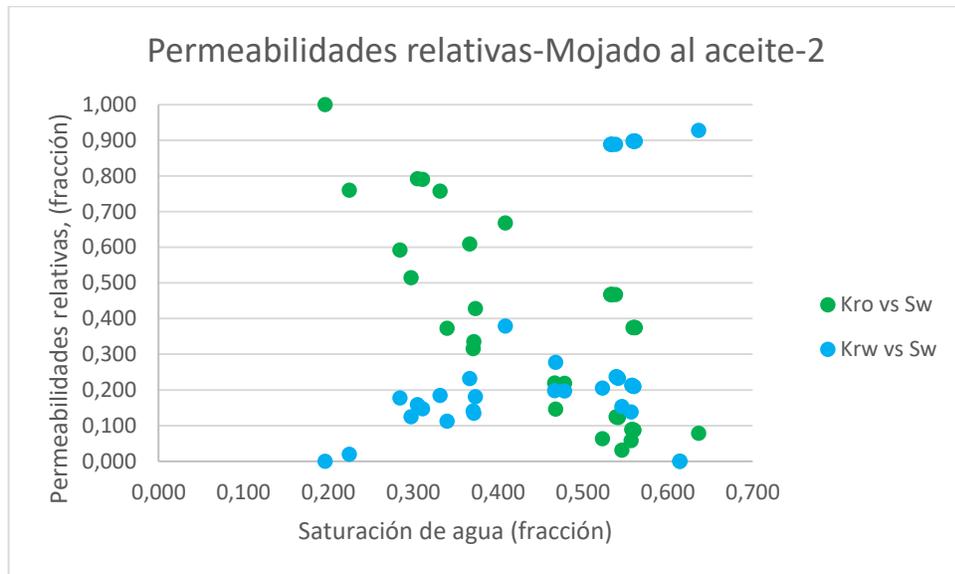


Figura D-4. Curvas de permeabilidades relativas para el experimento 2, empaque de arena con condición de mojabilidad al aceite, método de ajuste histórico.

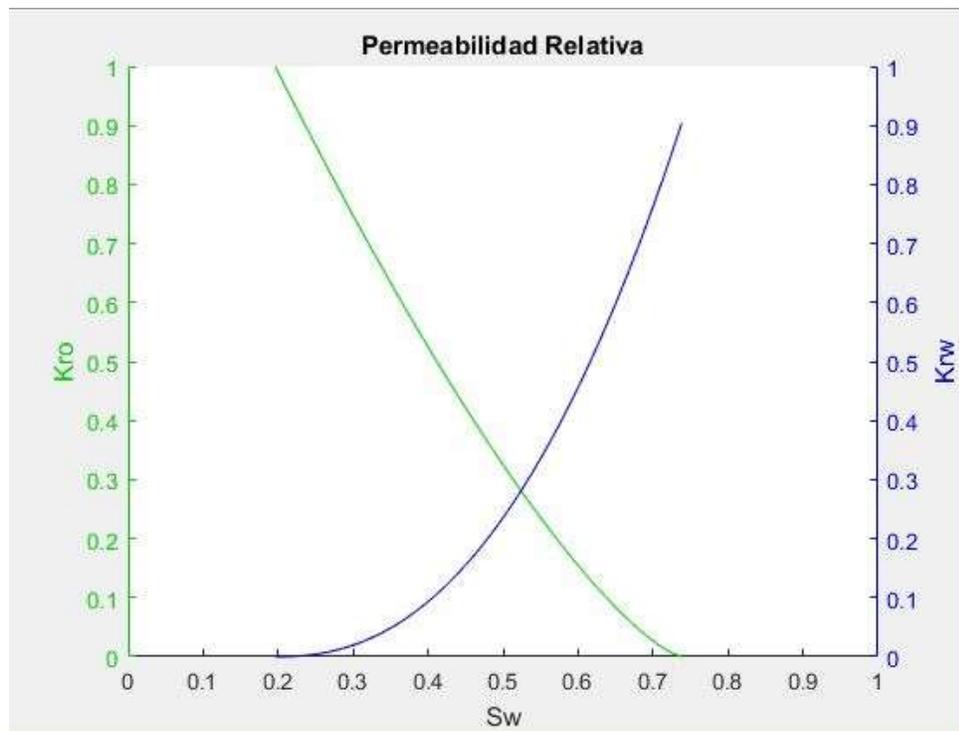


Figura D-5. Curvas de permeabilidades relativas para el experimento 3, empaque de arena con condición de mojabilidad al agua, método JBN.

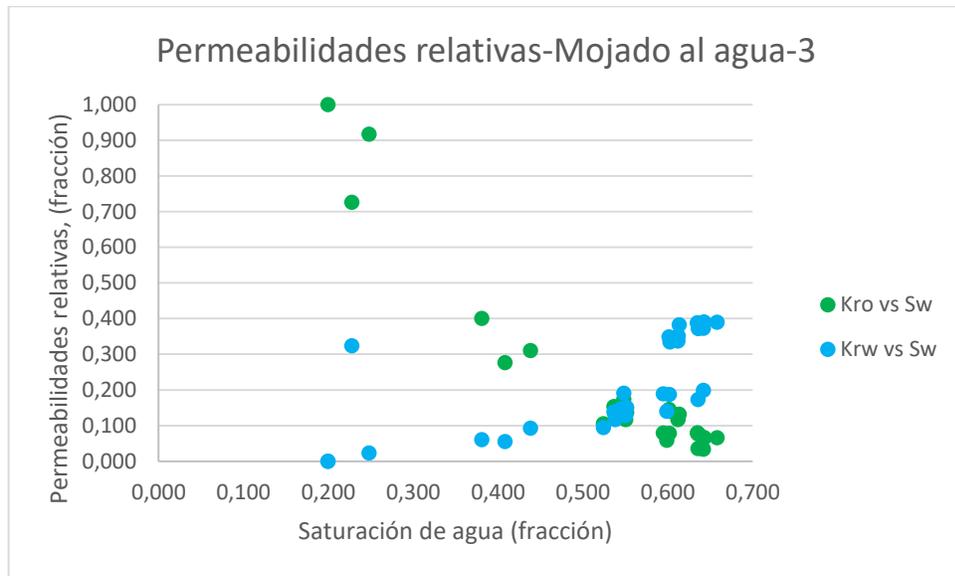


Figura D-6. Curvas de permeabilidades relativas para el experimento 3, empaque de arena con condición de mojabilidad al agua, método de ajuste histórico.

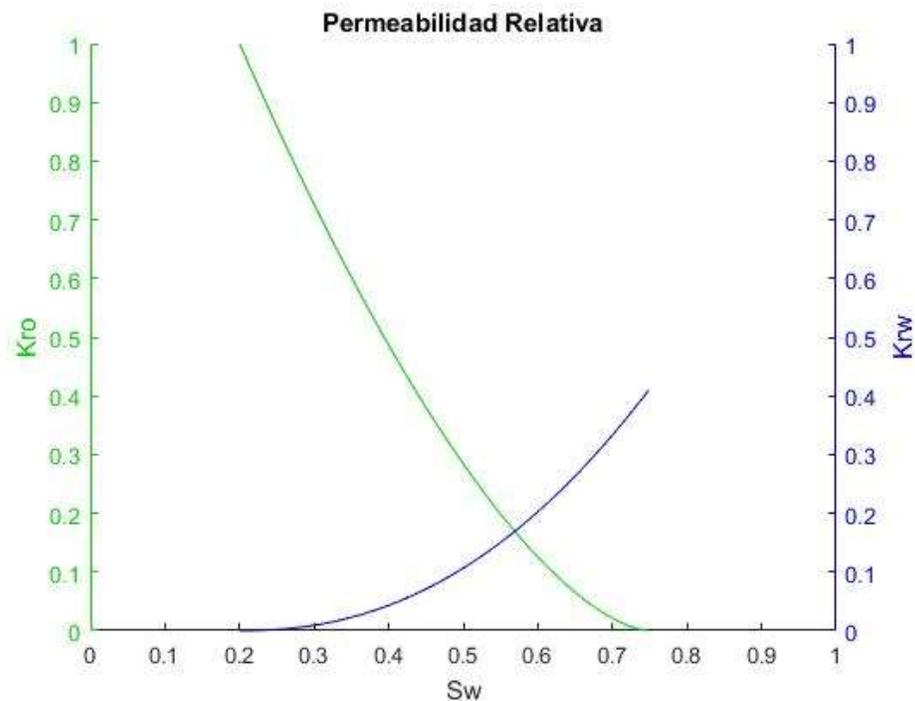


Figura D-7. Curvas de permeabilidades relativas para el experimento 4, empaque de arena con condición de mojabilidad al aceite, método JBN.

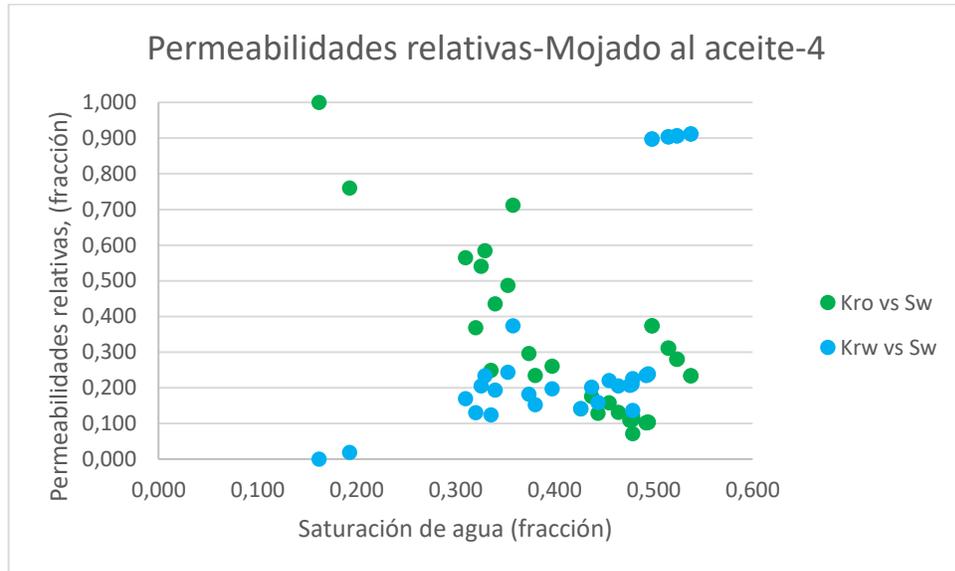


Figura D-8. Curvas de permeabilidades relativas para el experimento 4, empaque de arena con condición de mojabilidad al aceite, método de ajuste histórico.

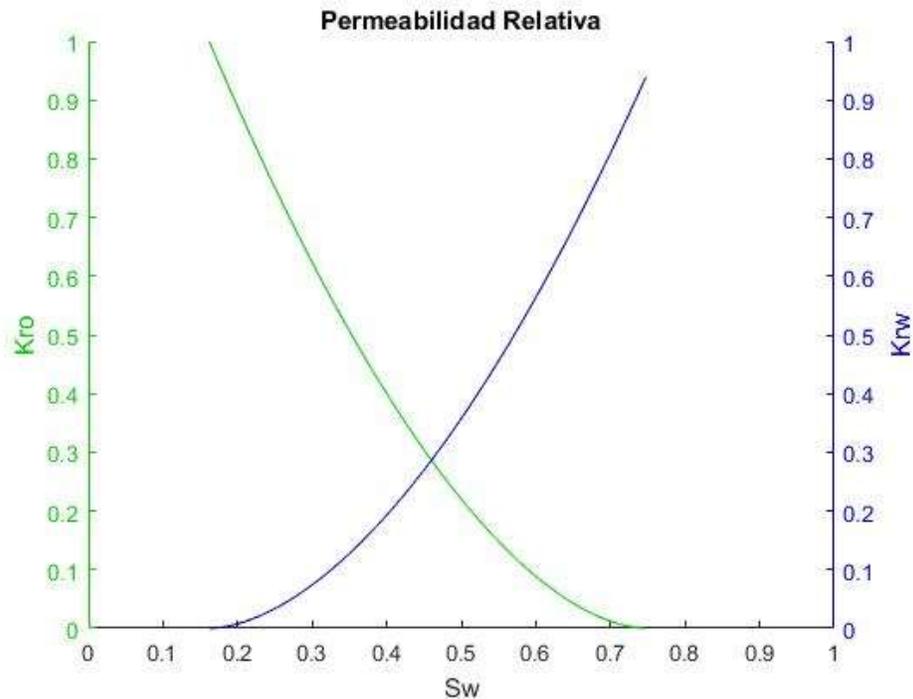


Figura D-9. Curvas de permeabilidades relativas para el experimento 5, empaque de arena con condición de mojabilidad al agua, método JBN.

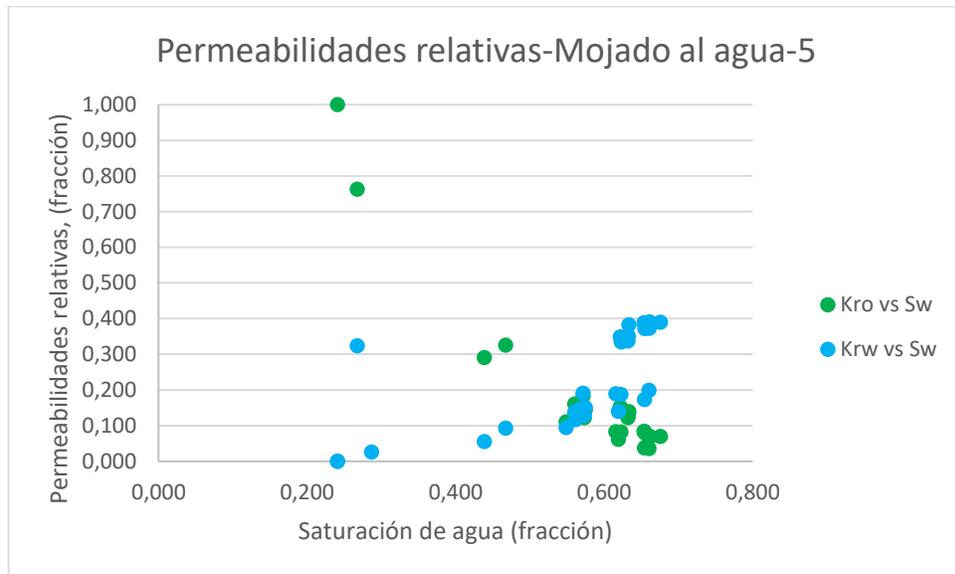


Figura D-10. Curvas de permeabilidades relativas para el experimento 5, empaque de arena con condición de mojabilidad al agua, método de ajuste histórico.

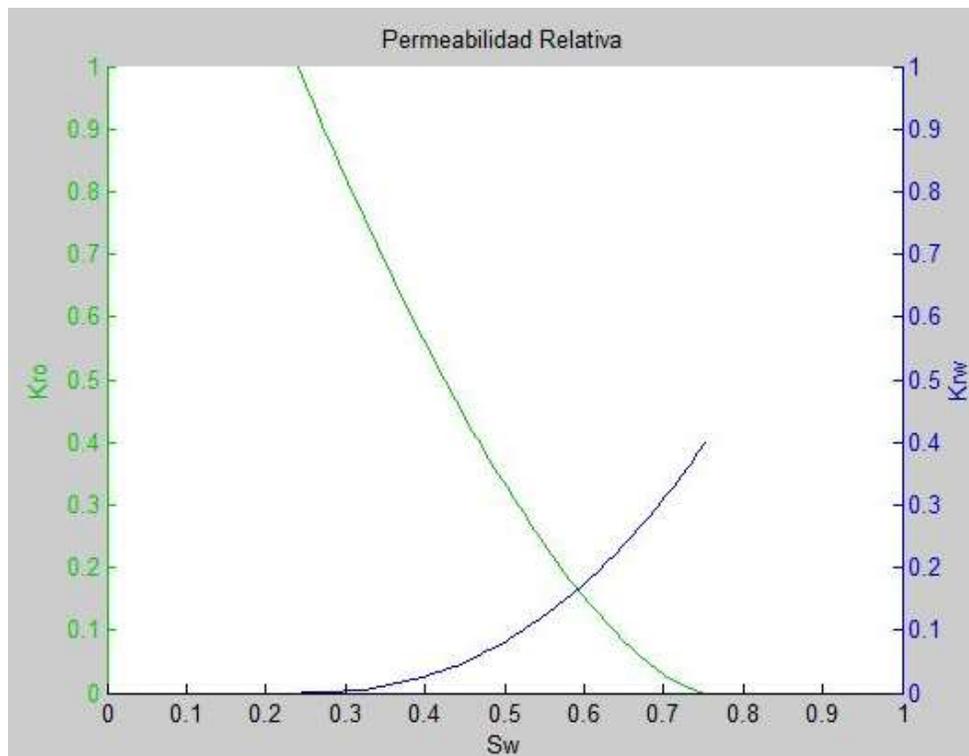


Figura D-11. Curvas de permeabilidades relativas para el experimento 6, empaque de arena con condición de mojabilidad al aceite, método JBN.

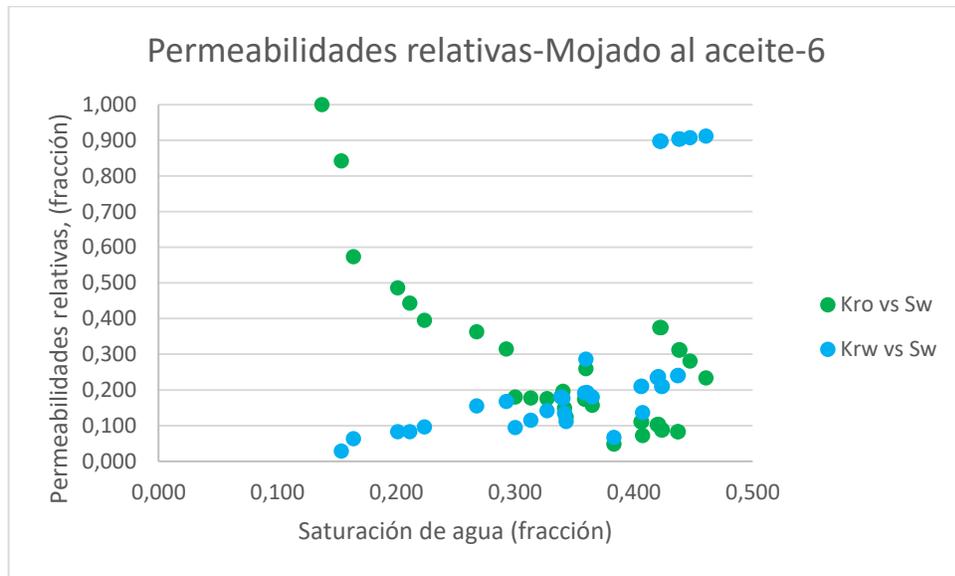
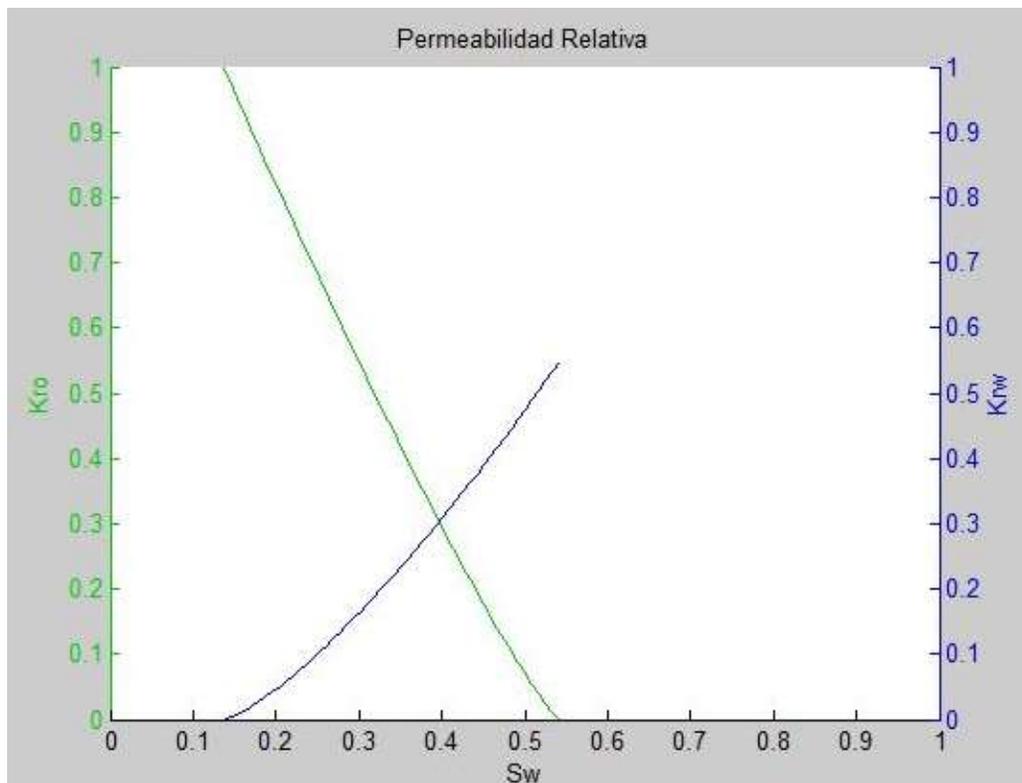


Figura D-12. Curvas de permeabilidades relativas para el experimento 6, empaque de arena con condición de mojabilidad al aceite, método de ajuste histórico.



ANEXO E. PERFILES DE CONCENTRACIÓN VS VOLÚMENES POROSOS INYECTADOS PARA LOS 6 EXPERIMENTOS EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE EN LOS EFLUENTES AGUA Y ACEITE

Figura E-1. Experimento 1: Inyección de 0.3 VP y 0.5 % de surfactante en medio poroso mojado al agua

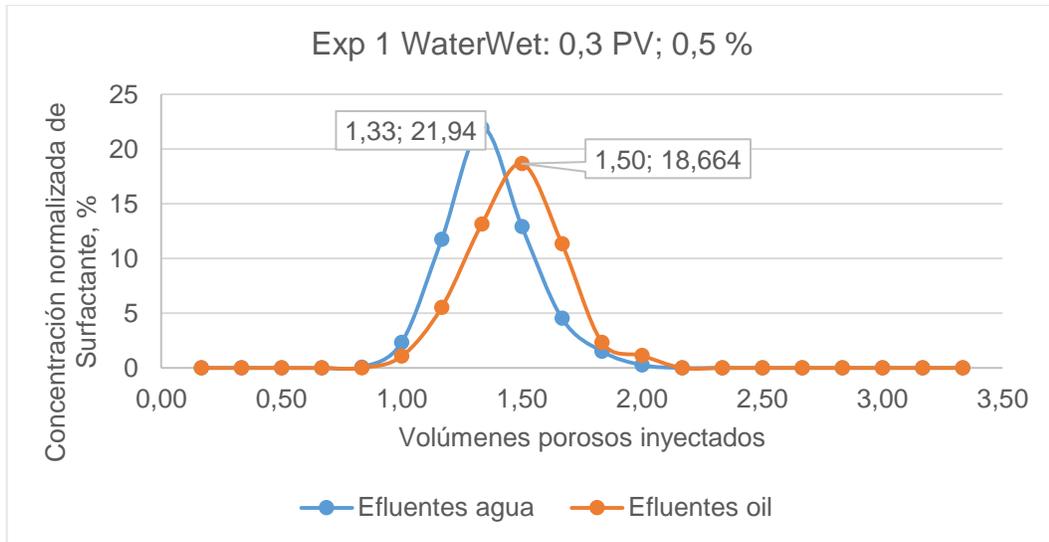


Figura E-2. Experimento 1: Inyección de 0.3 VP y 0.5 % de surfactante en medio poroso mojado al aceite

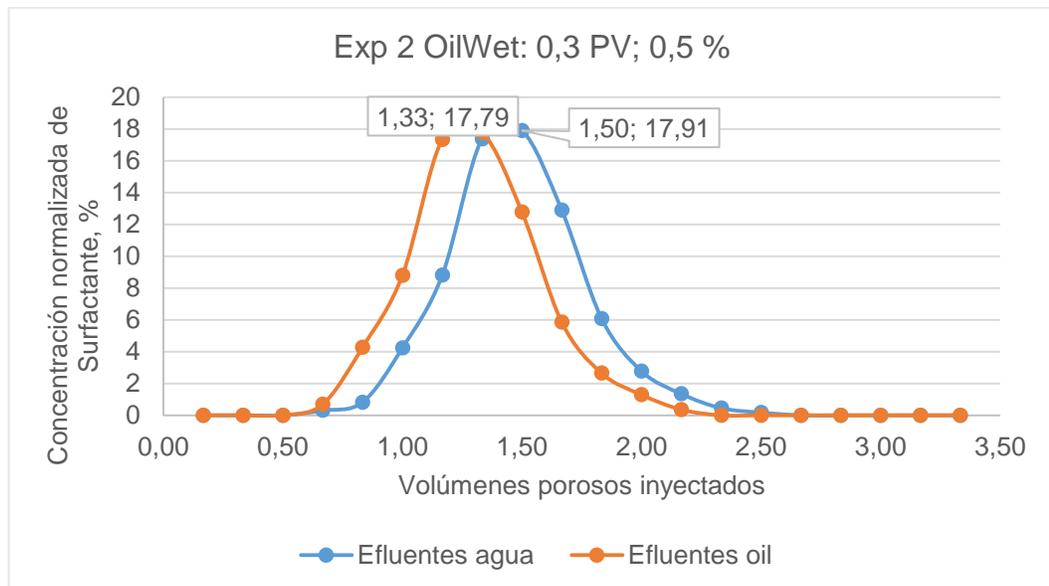


Figura E-3. Experimento 3: Inyección de 0.3 VP y 1.5 % de surfactante en medio poroso mojado al agua

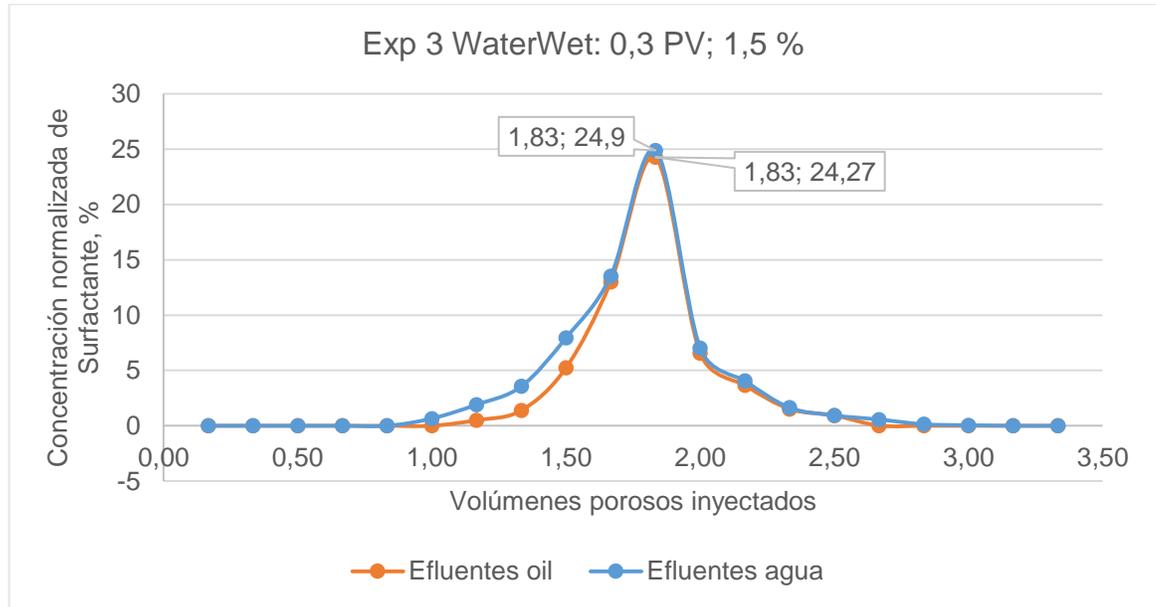


Figura E-4. Experimento 4: Inyección de 0.3 VP y 1.5 % de surfactante en medio poroso mojado al aceite

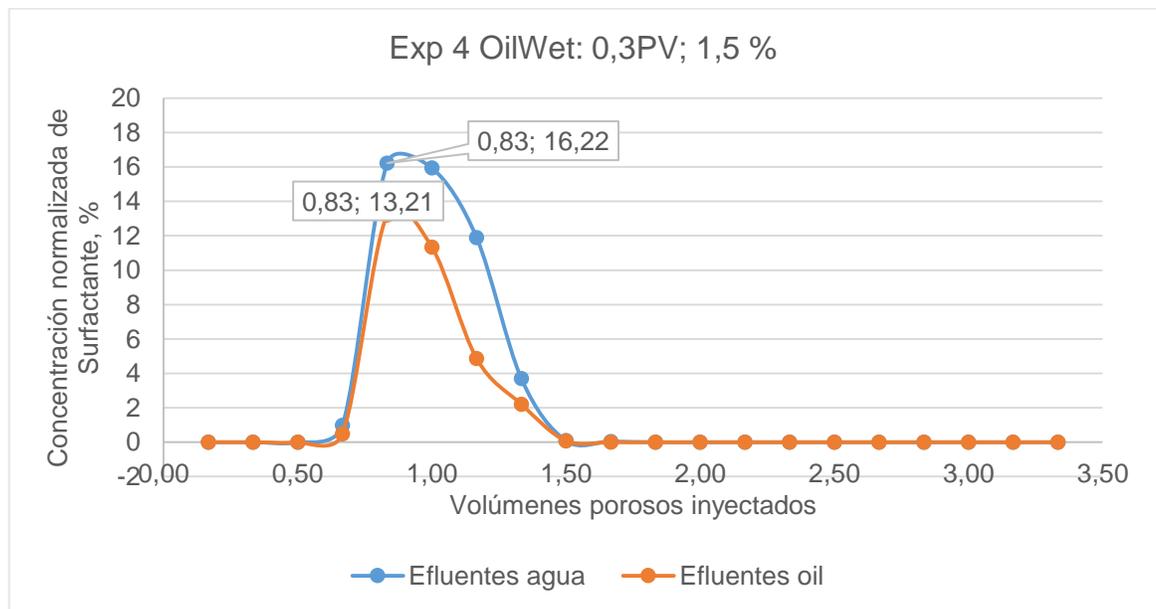


Figura E-5. Experimento 5: Inyección de 1 VP y 0.15 % de surfactante en medio poroso mojado al agua

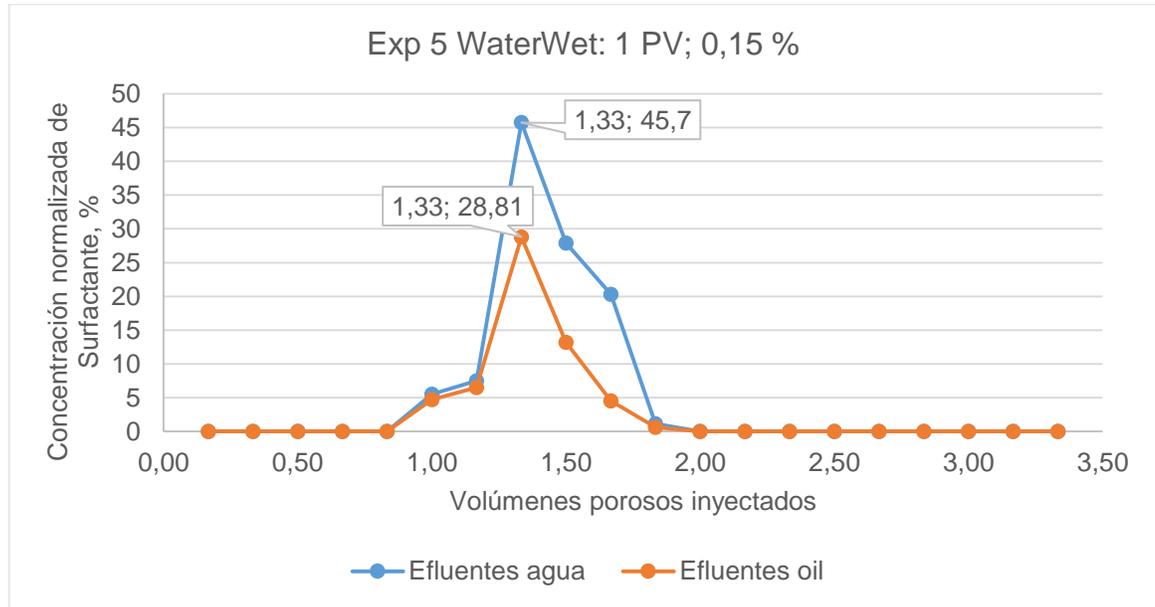
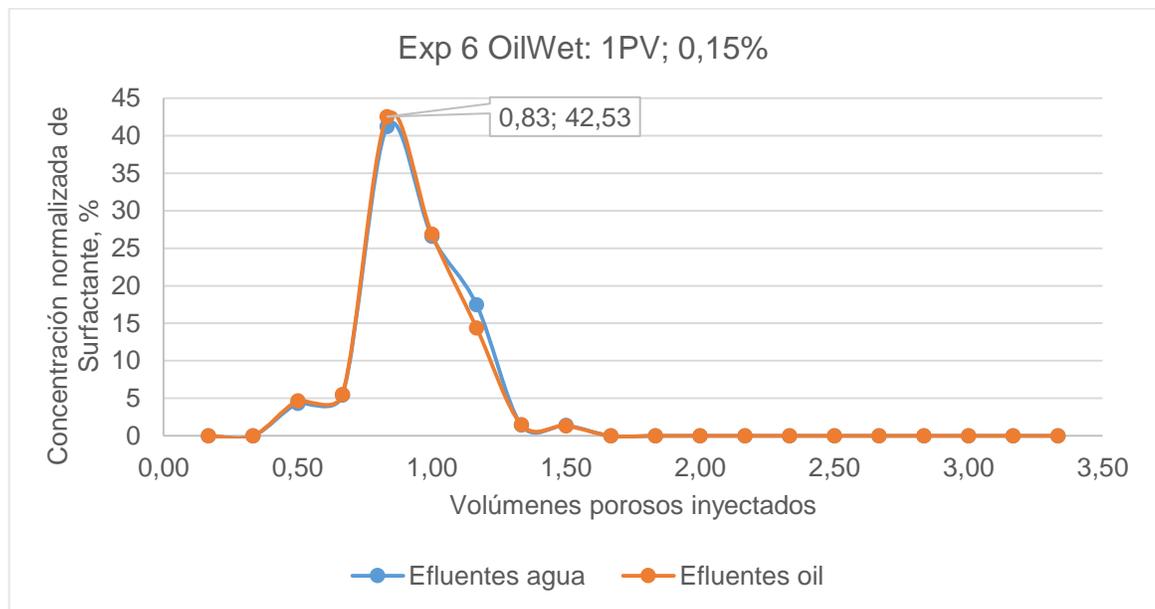


Figura E-6. Experimento 1: Inyección de 1 VP y 0.15 % de surfactante en medio poroso mojado al aceite



ANEXO F. FOTOS DE LOS EFLUENTES OBTENIDOS EN LOS EXPERIMENTOS

Figura F-1. Efluentes obtenidos luego de inyección de agua, experimento número 1: Inyección de 0.3 VP y 0.5 % de surfactante en medio poroso mojado al agua.



Figura F-2. Efluentes obtenidos luego de inyección de surfactante, experimento número 1: Inyección de 0.3 VP y 0.5 % de surfactante en medio poroso mojado al agua.



Figura F-3. Efluentes obtenidos luego de inyección de agua, experimento número 2: Inyección de 0.3 VP y 0.5 % de surfactante en medio poroso mojado al aceite.



Figura F-4. Efluentes obtenidos luego de inyección de surfactante, experimento número 2: Inyección de 0.3 VP y 0.5 % de surfactante en medio poroso mojado al aceite.



Figura F-5. Efluentes obtenidos luego de inyección de agua, experimento número 3: Inyección de 0.3 VP y 1.5 % de surfactante en medio poroso mojado al agua.



Figura F-6. Efluentes obtenidos luego de inyección de surfactante, experimento número 3: Inyección de 0.3 VP y 1.5 % de surfactante en medio poroso mojado al agua.



Figura F-7. Efluentes obtenidos luego de inyección de agua, experimento número 4: Inyección de 0.3 VP y 1.5 % de surfactante en medio poroso mojado al aceite.



Figura F-8. Efluentes obtenidos luego de inyección de surfactante, experimento número 4: Inyección de 0.3 VP y 1.5 % de surfactante en medio poroso mojado al aceite.



Figura F-9. Efluentes obtenidos luego de inyección de surfactante, experimento número 5 y 6: Inyección de 1 VP y 0.15 % de surfactante en medio poroso mojado al agua y aceite.



Nota: Para el último set de experimentos, es decir, inyección de un volumen poroso y 1500 ppm de surfactante, los efluentes obtenidos fueron idénticos, por lo que solo se adjunta una sola foto para dar una idea de lo obtenido en producción luego de la inyección del químico en los empaques de distinta mojabilidad. Lo anterior corrobora, además de los resultados obtenidos, que la mojabilidad no es un parámetro a tener en cuenta cuando el diseño de inyección del tensoactivo al medio poroso se hace de esta manera.