

**PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE SULFONATOS DE PETRÓLEO A PARTIR
DE CRUDOS DE DIFERENTE AROMATICIDAD Y SU POTENCIAL APLICACIÓN
EN RECOBRO MEJORADO**

MAYRA FERNANDA RUEDA PELAYO



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
MAESTRÍA EN INGENIERÍAS DE HIDROCARBUROS
BUCARAMANGA
2016**

**PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE SULFONATOS DE PETRÓLEO A PARTIR
DE CRUDOS DE DIFERENTE AROMATICIDAD Y SU POTENCIAL APLICACIÓN
EN RECOBRO MEJORADO**

MAYRA FERNANDA RUEDA PELAYO

(Ingeniera Química)

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de
Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos

Director:

Samuel Fernando Muñoz Navarro, M.Sc.

Escuela de Ingeniería de Petróleos UIS

Directora:

Zarith del Pilar Pachón Contreras, Mg.

Instituto Colombiano del Petróleo ECOPETROL-ICP

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
MAESTRÍA EN INGENIERÍAS DE HIDROCARBUROS
BUCARAMANGA
2016**

Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Química de Producción del Instituto Colombiano del Petróleo (ECOPETROL-ICP) bajo el Convenio de Cooperación Tecnológica No. 03 de 2011 suscrito entre ECOPETROL y la Universidad Industrial de Santander (UIS).

AGRADECIMIENTOS

A Zarith Pachón y Álvaro Villar por su colaboración, guía y total disposición durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

Al profesor Samuel Muñoz por darme la oportunidad de desarrollar el presente trabajo de investigación y el apoyo durante el desarrollo del mismo.

A Miguel, Fernando, Juliana, Diego, Carlos, Luis, Alejo, Fredy por sus orientaciones, sugerencias, paciencia y constante apoyo.

A mis demás compañeros de laboratorio de química de producción, por su colaboración.

A mis compañeros de estudio, Dani, Silvis, Marta, Jose y Cindy, con quienes inicié este camino.

Al Instituto Colombiano del Petróleo por brindarme la posibilidad de participar en el convenio.

A todos aquellos que de una u otra forma contribuyeron a la realización de este trabajo de investigación.

Gracias.

DEDICATORIA

A Dios, porque siempre está conmigo.

A mis padres, por su amor y apoyo incondicional.

TABLA DE CONTENIDO

Pág.

INTRODUCCIÓN	18
1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	20
1.1. <i>RECOBRO QUÍMICO</i>	20
1.1.1. Características principales de la inyección de surfactantes	21
1.1.2. Surfactantes	22
1.2. <i>SULFONATOS DE PETRÓLEO</i>	23
1.2.1. Sulfonación	23
1.2.2. Reactores de sulfonación	26
1.3. <i>METODOLOGÍAS DE CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE SULFONATOS DE PETRÓLEO</i>	28
1.3.1. Porcentaje de Ingrediente activo	29
1.3.2. Análisis UV-Vis de sulfonatos de petróleo	30
1.3.3. Análisis Infrarrojo de Sulfonatos de petróleo	31
1.4. <i>FORMULACIÓN DE SISTEMAS SURFACTANTE-AGUA-ACEITE</i>	32
1.4.1. Relación R de Winsor	34
1.4.2. Desviación Hidrofílica-Lipofílica (HLD)	37
1.4.3. Caracterización de la naturaleza lipofílica-hidrofílica del surfactante	39
1.4.4. Barridos de formulación	39
1.4.5. Localización de la formulación óptima	40
1.5. <i>EVALUACIÓN FINANCIERA DE PROYECTOS</i>	41
1.5.1. Flujo de caja libre (FCL)	41
1.5.2. Medidas de desempeño	42
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	45
2.1. <i>CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS DE LOS CAMPOS PALAGUA, LA CIRA Y TIBÚ</i> 45	45
2.2. <i>PREPARACIÓN DE LOS SULFONATOS DE PETRÓLEO</i>	48
2.2.1. Reactores de sulfonación	49
2.2.2. Variables del Proceso	55
2.3. <i>CARACTERIZACIÓN DE LOS SULFONATOS DE PETRÓLEO</i>	56
2.3.1. Porcentaje de Ingrediente activo	56
2.3.2. Análisis UV-Vis de sulfonatos de petróleo	58
2.3.3. Análisis Infrarrojo de Sulfonatos de petróleo	58
2.4. <i>CARACTERIZACIÓN DE LA NATURALEZA LIPOFÍLICA-HIDROFÍLICA DEL SURFACTANTE</i>	58
2.4.1. Barridos de Formulación	58
2.4.2. Determinación del parámetro sigma (σ)	60
2.5. <i>EVALUACIÓN DEL USO DE SULFONATOS DE PETRÓLEO PARA SU USO POTENCIAL EN RECOBRO QUÍMICO</i>	60
2.5.1. Evaluación de los sulfonatos de petróleo obtenidos por el método Batch	60

2.5.2.	Evaluación de los sulfonatos de petróleo obtenidos por el método HIGEE	61
2.5.3.	Selección de formulaciones para coreflooding	62
2.6.	<i>EXPERIMENTOS DE DESPLAZAMIENTO UNIDIMENSIONAL EN MEDIO POROSO (CORE FLOODING)</i>	63
2.6.1.	Formulaciones evaluadas	63
2.6.2.	Medio poroso empleado.....	63
2.6.3.	Descripción del equipo de desplazamiento unidimensional	65
2.6.4.	Condiciones de experimentación.....	65
2.6.5.	Protocolo experimental.....	66
2.6.6.	Caracterización de los efluentes.....	67
2.6.7.	Cálculo de parámetros	67
2.7.	<i>EVALUACIÓN FINANCIERA DEL USO DE SULFONATOS DE PETRÓLEO</i>	70
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	72
3.1.	<i>CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS DE LOS CAMPOS TIBÚ, PALAGUA Y LA CIRA-INFANTAS</i>	72
3.2.	<i>PREPARACIÓN DE LOS SULFONATOS DE PETRÓLEO</i>	76
3.2.1.	Reactores de sulfonación.....	78
3.2.2.	Variables del Proceso.....	78
3.3.	<i>CARACTERIZACIÓN DE LOS SULFONATOS DE PETRÓLEO</i>	83
3.3.1.	Porcentaje de Ingrediente activo	84
3.3.2.	Análisis UV-Vis de sulfonatos de petróleo.....	86
3.3.3.	Análisis Infrarrojo de Sulfonatos de petróleo	87
3.4.	<i>CARACTERIZACIÓN DE LA NATURALEZA LIPOFÍLICA-HIDROFÍLICA DEL SURFACTANTE</i>	90
3.5.	<i>EVALUACIÓN DEL USO DE SULFONATOS DE PETRÓLEO PARA SU USO POTENCIAL EN RECOBRO QUÍMICO</i>	91
3.5.1.	Evaluación de los sulfonatos de petróleo obtenidos por el método Batch	91
3.5.2.	Evaluación de los sulfonatos de petróleo obtenidos por el método HIGEE	95
3.5.3.	Selección de formulaciones para coreflooding	97
3.6.	<i>EXPERIMENTOS DE DESPLAZAMIENTO UNIDIMENSIONAL EN MEDIO POROSO (CORE FLOODING)</i>	100
3.7.	<i>EVALUACIÓN FINANCIERA DEL USO DE SULFONATOS DE PETRÓLEO</i>	104
4.	CONCLUSIONES.....	108
5.	RECOMENDACIONES.....	110
	BIBLIOGRAFÍA	111
	ANEXOS.....	115

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Técnicas de Sulfonación	25
Tabla 2. Concentraciones recomendadas de agente titulante TEGO® Trant A100.....	30
Tabla 3. Señales comunes de grupos funcionales presentes en moléculas de surfactantes aniónicos	32
Tabla 4. Variables de Formulación Química	33
Tabla 5. Interpretación Valores HLD	38
Tabla 6. Variables para la construcción del flujo de caja libre	42
Tabla 7. Criterios de evaluación del VPN.....	43
Tabla 8. Criterios de evaluación de la TIR	44
Tabla 9. Matriz experimental para los barridos de salinidad con alcanos puros utilizados en la determinación del número de carbonos del alcano equivalente (EACN).....	47
Tabla 10. Matriz experimental para los barridos de salinidad con los crudos de los campos La Cira-Infantas, Palagua y Tibú utilizados en la determinación del número de carbonos del alcano equivalente (EACN).....	48
Tabla 11. Matriz experimental para los barridos de salinidad con los sulfonatos de petróleo obtenidos por modo Batch	61
Tabla 12. Matriz de mezcla de surfactantes comerciales para coreflooding.....	62
Tabla 13. Formulaciones evaluadas en los experimentos de desplazamiento unidimensional en medio poroso (core flooding).....	63
Tabla 14. Materiales y procedimiento de preparación de los empaques de arena para el desplazamiento unidimensional	64
Tabla 15. Protocolo para la realización de los experimentos de desplazamiento unidimensional en empaque de arena	66
Tabla 16. Variables flujo de caja libre para la inyección de surfactantes.....	70
Tabla 17. Resumen Costos Productos Químicos.....	71
Tabla 18. Caracterización fisicoquímica de los crudos de los campos Tibú, Palagua y La Cira-Infantas	72
Tabla 19. EACN de los crudos de los campos Tibú, Palagua y La Cira-Infantas	76
Tabla 20. Matriz de Sulfonaciones crudo reducido del campo La Cira-Infantas en el reactor Batch	79
Tabla 21. Matriz de Sulfonaciones crudos reducidos de los campos Tibú y Palagua en el reactor Batch	80
Tabla 22. Matriz de Sulfonaciones crudos reducidos de los campos La Cira-Infantas, Tibú y Palagua en el reactor HIGEE	81

Tabla 23. Caracterización de los surfactantes preparados a partir de crudos reducidos usando SO ₃ en modo Batch y HIGEE.....	84
Tabla 24. Resumen condiciones óptimas de operación y resultados de la Sulfonación en método HIGEE.....	86
Tabla 25. Parámetro característico σ	90
Tabla 26. Matriz experimental para los barridos de salinidad con los sistemas SP-BI4/Crudo Infantas, SP-BT1/Crudo Tibú y SP-BP1/Crudo Palagua	91
Tabla 27. Salinidades óptimas y mínimos de IFT para los barridos de salinidad de los sistemas SP-BI4/Crudo Infantas, SP-BT1/Crudo Tibú y SP-BP1/Crudo Palagua	94
Tabla 28. Matriz experimental para los barridos de salinidad con los sistemas SP-BI4 con Crudo Tibú y Palagua, SP-BT1 con Crudo Infantas y Palagua y SP-BP1 con Crudo Infantas y Tibú	95
Tabla 29. Matriz experimental para los barridos de salinidad con los sistemas SP-HI5/Crudo Infantas, Tibú y Palagua, SP-HT5/Crudo Infantas, Tibú y Palagua, y SP-HP6/Crudo Infantas, Tibú y Palagua,	97
Tabla 30. Resumen de los desplazamientos en empaque de arena empleando formulaciones con 0,5% m/m de la mezcla de surfactantes.....	101
Tabla 31. Condiciones de Inyección Surfactante Polímero para escenarios de estudio.	105
Tabla 32. FCL Escenarios evaluados	106

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Porcentaje de Recuperación de petróleo en función del número capilar	20
Figura 2. Sulfonación.....	24
Figura 3. Pasos de sulfonación.....	24
Figura 4. Diagrama Reactor FFR.....	26
Figura 5. Diagrama Reactor Batch.....	27
Figura 6. Diagrama Reactor HIGEE.....	28
Figura 7. Separación, purificación y análisis gravimétrico de sulfonatos de petróleo preparados en laboratorio.....	29
Figura 8. Evaluación del máximo de absorción de sulfonatos de petróleo	31
Figura 9. Relación R de Winsor y comportamiento de fases a partir de las interacciones lipofílicas/hidrofílicas.	36
Figura 10. Influencia de la salinidad en el comportamiento de fases y la tensión interfacial de un sistema surfactante-agua-aceite	40
Figura 11. Esquemas de Diseño de Sulfonación en modo Batch.....	50
Figura 12. Esquemas de Diseño de Sulfonación en modo HIGEE.....	52
Figura 13. Esquemas de Diseño de lechos empacados para el sistema HIGEE.....	53
Figura 14. Esquemas de Diseño de lechos empacados para el sistema HIGEE.....	53
Figura 15. Principales desviaciones del modelo de flujo real respecto al ideal.....	56
Figura 16. Sistema empleado en los experimentos de desplazamiento unidimensional en medio poroso.....	65
Figura 17. Espectros FTIR de los crudos de los campos Tibú, Palagua y La Cira-Infantas.....	73
Figura 18. Barridos de salinidad con diferentes alcanos lineales utilizados en la determinación del número de carbonos del alcano equivalente (EACN).....	74
Figura 19. Logaritmo de la salinidad óptima de los sistemas preparados en función del número de carbonos del alcano empleado	75
Figura 20. Barridos de salinidad con los crudos de los campos Tibú, Palagua y La Cira-Infantas utilizados en la determinación del número de carbono del alcano equivalente (EACN).....	76
Figura 21. Efecto de la proporción de SO ₃ y la temperatura sobre a) la concentración de materia activa obtenida en los sulfonatos de petróleo b) la cantidad de materia prima sin sulfonar obtenida en la producción de sulfonatos de petróleo	77
Figura 22. Efecto de la proporción de SO ₃ y el tiempo de reacción sobre la concentración de materia activa obtenida en los sulfonatos de petróleo a partir de crudo reducido del campo La Cira-Infantas en modo Batch.....	80

Figura 23. Efecto de la proporción de SO ₃ sobre la concentración de materia activa obtenida en los sulfonatos de petróleo a partir de crudo reducido de los campos Tibú, Palagua y La Cira-Infantas en modo Batch.....	81
Figura 24. Efecto de la velocidad angular y tiempo de reacción en la concentración de materia activa obtenida en los sulfonatos de petróleo a partir de crudo reducido de los campos Tibú, Palagua y La Cira-Infantas en modo HIGEE a) $\omega=800$ rpm b) $\omega=1200$ rpm	83
Figura 25. Codificación de Sulfonatos de petróleo	84
Figura 26. Espectros de absorción UV de los sulfonatos de petróleo lipofílicos : a) SP-HI5, SP-BI4, y SP-BI6 b) SP-HT6, SP-BT1, y SP-BT2 c) SP-HP3, SP-BP1, y SP-BP2	87
Figura 27. Espectros Infrarrojos los sulfonatos de petróleo lipofílicos a) Infantas; SP-HI5, SP-BI4, y SP-BI6 b) Tibú: SP-HT6, SP-BT1, y SP-BT2, c) Palagua: SP-HP3, SP-BP1, y SP-BP2	89
Figura 28. Barridos de salinidad de los sulfonatos de petróleo lipofílicos : a) Sistema SP-BI4/P-S1 con crudo Infantas b) Sistema SP-BT1/P-S1 con crudo Tibú c) Sistema SP-BP1/P-S1 con crudo Palagua.....	93
Figura 29. Barridos de salinidad de los sulfonatos de petróleo lipofílicos : a) SP-HI5 b) SP-HT5 c) SP-HP6.....	96
Figura 29. Barridos de salinidad de los sulfonatos de petróleo lipofílicos : a) SP-HI5 b) SP-HT5 c) SP-HP6.....	97
Figura 30. Barrido de salinidad con el sistema SP-HI5/S13D 0,3%, Flopaam 3430S 0,5%, Floperse 3000 0,05%-Crudo Infantas.....	99
Figura 31. Barridos de salinidad con formulaciones comerciales a) Mezcla S2:S13D 50:50 b) Mezcla S2:S13D 40:60 c) Mezcla S2:S13D 30:70 d) Mezcla S2:S13D 20:70 e) Mezcla S3B:S13D 30:70 f) Mezcla S3B:S13D 20:80	100
Figura 32. Comparación de la concentración de surfactante normalizado (C/Co) en el efluente y concentración acumulada vs. volúmenes porosos inyectados, para las formulaciones SP o ASP con 0,5% m/m de surfactante.....	103
Figura 33. Porcentajes de adsorción y recobro terciario obtenidas con las formulaciones comercial y SP.....	104
Figura 34. Flujo de caja a) Escenario con Formulación SP b) Escenario con Formulación comercial.....	106

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

	Pág.
Fotografía 1. Extracción de Sulfonatos: (a) Estratificación de las dos fases, (b) Fase orgánica (c) Separación posterior a la neutralización.....	49
Fotografía 2. Sistema de Sulfonación método BATCH usando SO ₃ como agente sulfonante.....	51
Fotografía 3. Sistema de Sulfonación método HIGEE usando SO ₃ como agente sulfonante.....	54
Fotografía 4. Mediciones de tensiones interfacial en tensiómetros de gota giratoria.....	59

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Método para la determinación de la concentración de surfactantes aniónicos en solución acuosa.....	116
Anexo B. Barridos de salinidad en tubos graduados.....	119
Anexo C. Cálculo del parámetro sigma.....	122
Anexo D. Detalle del desplazamiento unidimensional del crudo del campo La Cira-Infantas en empaque de arena (<i>core flooding</i>) empleando la formulación Surfactante (0,3% m/m, Petrostep S13D (70%) + SPHI5 (30%)) + NaCl (1,5% m/v) + Flopaam 3430S (1000 ppm) + Flosperse 300 (500ppm).....	124
Anexo E. Detalle del desplazamiento unidimensional del crudo del campo La Cira-Infantas en empaque de arena (<i>core flooding</i>) empleando la formulación Surfactante (0,3% m/m, Petrostep S13D (70%) + S3B (30%)) + NaCl (2% m/v) + Flopaam 3430S (1000 ppm) + Flosperse 300 (500ppm).....	126

RESUMEN

TÍTULO: PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE SULFONATOS DE PETRÓLEO A PARTIR DE CRUDOS DE DIFERENTE AROMATICIDAD Y SU POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO*

AUTOR: RUEDA PELAYO, Mayra Fernanda**

PALABRAS CLAVES: Sulfonatos de petróleo, sulfonación, crudo reducido, HIGEE, tensión interfacial, HLD, recobro químico, Desplazamiento en medio poroso.

RESUMEN: Los sulfonatos de petróleo por su baja adsorción, estabilidad química y eficiencia en la reducción de las tensiones interfaciales entre el crudo y el agua, son los más ampliamente usados en procesos de recuperación mejorada de petróleo (EOR).

Con el fin de evaluar la factibilidad técnica del uso de sulfonatos de petróleo preparados a partir de crudos colombianos como aditivos en procesos de recobro químico, se prepararon sulfonatos de petróleo a partir de los crudos reducidos de los campos La Cira-Infantas, Tibú y Palagua por dos métodos de sulfonación: Batch y de tecnología de alta gravedad HIGEE, el cual evidenció un mejor aprovechamiento de los reactantes al lograr una mejora en la eficiencia de la micro mezcla y área de contacto entre el agente sulfonante y la materia orgánica. Los sulfonatos obtenidos fueron caracterizados mediante la determinación del porcentaje de materia activa y su afinidad relativa hidrófila lipófila mediante barridos de salinidad por tensiometría, así como también se emplearon técnicas de caracterización estructural como espectroscopía infrarroja y ultravioleta visible, demostrando que la metodología de sulfonación así como las condiciones de operación de la misma influyen en la naturaleza hidrofílica y lipofílica del surfactante.

Los sulfonatos de petróleo obtenidos se mezclaron con un surfactante comercial y se evaluaron en formulaciones para Recobro Químico Mejorado señalando que, bajo las condiciones de evaluación, pueden alcanzarse tensiones interfaciales ultrabajas (10^{-3} mN/m) que podrían competir en cuanto a eficiencia y economía con productos comerciales, especialmente si éstas actúan sobre sistemas en donde existe una semejanza estructural entre el hidrocarburo y la parte lipofílica de la mezcla de surfactantes.

* Trabajo de investigación de maestría.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: MUÑOZ NAVARRO, Samuel Fernando, Codirector. PACHÓN CONTRERAS, Zarith del Pilar.

ABSTRACT

TITLE: Preparation and evaluation of petroleum sulfonate from crude oil of different aromaticity and their potential application in enhanced recovery*

AUTHOR: RUEDA PELAYO, Mayra Fernanda **

KEYWORDS: Petroleum sulfonates, sulfonation, reduced crude, HIGEE, interfacial tension, HLD, chemical recovery, Core flooding*

ABSTRACT:

The low adsorption, chemical stability and efficiency in reducing the interfacial tension between oil and water of Petroleum sulfonatos, allows them to be the most widely used processes of Enhanced Oil Recovery (EOR).

Looking for evaluate the technical feasibility of using petroleum sulfonates prepared from Colombian crude as additives in chemical recovery processes, sulfonate petroleum are prepared from reduced crude oil of the La Cira-Infantas, Tibu and Palagua fields by two methods sulfonation: Batch and high gravity technology HIGEE, which showed a better use of the reactants to achieve an improvement in the efficiency of micro-mixing and contact area between the sulfonating agent and organic matter. Sulfonates obtained were characterized by determining the percentage of active material and its relative affinity lipophilic hydrophilic by tensiometry and by techniques structural characterization like infrared spectroscopy and ultraviolet visible, proving that the methodology and operating conditions of sulfonation influence the hydrophilic and lipophilic nature of the surfactant.

Petroleum sulfonates obtained were mixed with a commercial surfactant and evaluated in formulations for Enhanced Chemical Recovery, noting that under testing conditions, can be achieved ultra-low interfacial tensions (10^{-3} mN / m) that could compete in efficiency and economy with commercial products, especially if they act on systems where there is a structural similarity between the hydrocarbon and the lipophilic part of the surfactant mixture.

* Master research work.

** Faculty of Physicochemical Engineering, School of Petroleum Engineering, Advisor: MUÑOZ NAVARRO, Samuel Fernando, Co-advisor: PACHÓN CONTRERAS, Zarith del Pilar.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el mundo enfrenta grandes desafíos debido a la alta demanda energética, la cual ha hecho necesaria la intensificación de la exploración de yacimientos en busca de un aumento de las reservas, así como también la optimización de la producción con miras a un mayor aprovechamiento de los recursos disponibles. De las reservas existentes, solo una tercera parte del petróleo puede ser económicamente recuperado con la tecnología actual, es decir, métodos de recuperación primaria y secundaria [18,1]. Lo anterior conlleva a una necesidad en la industria petrolera de implementar técnicas de recobro tanto en campos maduros como poco desarrollados o con difíciles condiciones desde el punto de vista de producción, con el fin de incrementar el factor de recobro y las reservas recuperables de crudo.

Entre las técnicas de recobro se ha reconocido la inyección de surfactantes como una alternativa para superar las fuerzas capilares que sostienen el petróleo remanente en los poros del yacimiento y que no es posible recuperar por los métodos convencionales; debido a que con el surfactante, el mecanismo clave es la disminución de la tensión interfacial entre el petróleo y el agua [26,21], logrando un aumento del número capilar, lo que a su vez permite la movilidad del petróleo atrapado.

Los procesos de recobro mejorado con surfactantes han demostrado su eficiencia de desplazamiento en pruebas piloto de diferentes campos petrolíferos [52]. Sin embargo, la problemática en la producción industrial y aplicación a gran escala del surfactante hace de este proceso una alternativa costosa dado que se requiere una gran disponibilidad de materia prima, un desarrollo ideal de manufactura para obtener un producto con estabilidad química, además de propiedades en el surfactante como una alta reducción efectiva de la tensión interfacial, baja adsorción y una buena disolución en el petróleo [52].

Los surfactantes que se requieren para procesos de recuperación mejorada no tienen que ser necesariamente puros, pueden emplearse en estas técnicas sulfonatos de petróleo, los cuales se obtienen directamente de la sulfonación del crudo, en lugar de usar surfactantes puros y costosos derivados del alquilbenceno (sulfonatos sintéticos). Los sulfonatos sintéticos de alquilbenceno y los sulfonatos de petróleo son los más ampliamente usados y conocidos en la industria [24], estos últimos son mezclas mucho más complejas debido a la materia prima de donde se obtienen, lo que conduce a que la distribución de peso equivalente de los sulfonatos sea más amplia en relación a los obtenidos para sulfonatos mono sintéticos [21,3].

Los sulfonatos de petróleo pueden ser sintetizados por la sulfonación directa del crudo en varias técnicas y con diferentes agentes de sulfonación, se emplean además diversos reactores como Batch (tipo tanque agitado) y de película descendente (FFR). Sin embargo, estos procesos están limitados por inconvenientes como largos tiempos de

residencia y bajas eficiencias. Además la sulfonación es una reacción que requiere de un ambiente uniforme en donde la concentración, viscosidad y temperatura estén bien distribuidas en la mezcla, lo que no se obtiene con los reactores convencionales. Lo anterior puede ser optimizado con el uso de reactores de lecho empacado giratorio de tecnología de alta gravedad (HIGEE), los cuales son conocidos por sus efectos de intensificación en la micro mezcla [52,53].

La investigación presentada en este documento se llevó a cabo principalmente con el propósito de evaluar la factibilidad técnica del uso de sulfonatos de petróleo preparados a partir de crudos colombianos como aditivos en procesos de recobro químico. El capítulo 1 describe la fundamentación teórica del proyecto, las descripciones de las metodologías de caracterización y evaluación de formulaciones para recobro químico así como también técnicas de evaluación financiera. El capítulo 2 detalla todo el desarrollo experimental del proceso de sulfonación, condiciones de operación y experimentos de desplazamiento unidimensional en medio poroso y finalmente los capítulos 3 y 4 abarcan los principales hallazgos, conclusiones y recomendaciones del uso de sulfonatos de petróleo obtenidos de crudos reducidos para su potencial aplicación en recobro mejorado.

1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

1.1. RECOBRO QUÍMICO

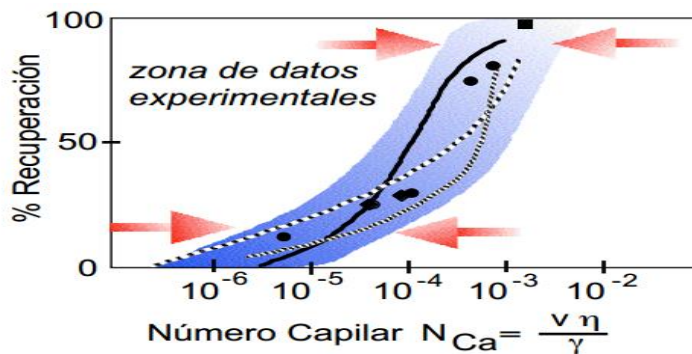
Los procesos de recuperación mejorada de petróleo (Enhanced Oil Recovery, EOR) son aquellos en donde se involucra la inyección de energía y/o fluidos ajenos al yacimiento obteniendo un incremento en la recuperación de petróleo. Entre estos se encuentran los procesos térmicos como la inyección de calor y la combustión in situ; los procesos miscibles como inyección de CO₂, N₂ o mezcla de hidrocarburos de bajo peso molecular (Gases licuados del petróleo); los procesos químicos como la inyección de polímeros, surfactantes y/o álcali; y otros tipos de procesos de recuperación como microbiales o eléctricos.

Los procesos de recobro químico hacen referencia al uso de fluidos con aditivos químicos que logran una mejora en la recuperación de petróleo a través del control de movilidad y de la disminución de la tensión interfacial (IFT) entre el fluido y el petróleo atrapado en los poros de la roca o arena del yacimiento por las fuerzas capilares, además de las fuerzas viscosas. La relación entre esas fuerzas se describe mediante el número capilar (N_{Ca}) [17].

$$N_{Ca} = \frac{\text{Fuerzas viscosas}}{\text{Fuerzas capilares}} = \frac{v \eta}{\gamma} \quad (1)$$

En donde v es la velocidad de desplazamiento del fluido de inyección, η es la viscosidad del fluido de inyección y γ es la tensión interfacial entre el crudo y el fluido de inyección. La Figura 1 muestra que un aumento del número capilar mejora la movilización de petróleo adicional.

Figura 1. Porcentaje de Recuperación de petróleo en función del número capilar



Fuente: Salager, J. L. (2005). Recuperación mejorada del petróleo. Mérida (Venezuela).

El porcentaje de recobro de petróleo es esencialmente nulo cuando el número capilar es inferior a 10^{-6} y cercano a 100% cuando el número capilar es superior a 10^{-3} [43,37].

Una de las alternativas para elevar el número capilar de forma eficiente es reducir la tensión interfacial entre el petróleo y el fluido de inyección (γ) a valores ultra-bajos ($<10^{-3}$ dinas/cm). Con este fin se pueden emplear surfactantes, los cuales dispersan el petróleo en forma de una microemulsión¹ (solubilización), y a tensiones interfaciales ultra bajas las gotas de petróleo atrapadas en el espacio poroso de la roca son deformadas debido a la presión de flujo, coalesciendo entre ellas y formando un banco de aceite que puede ser movilizado hacia los pozos productores (movilización) [41].

Los mecanismos de remoción de petróleo por el método de inyección de surfactantes incluyen la reducción de la IFT entre el petróleo y el agua, solubilización del petróleo, emulsificación y mejoramiento de la movilidad [17].

1.1.1. Características principales de la inyección de surfactantes

Es importante tener una buena compatibilidad del surfactante a inyectar tanto con el agua de inyección como con el agua de formación, principalmente cuando se tiene una alta concentración de iones divalentes, ya que pueden generar pérdidas por alta precipitación [17]. Un proyecto exitoso de inyección de surfactante involucra principalmente el control de la retención del surfactante en el yacimiento; además, si se emplean mezclas de surfactantes se debe considerar el fraccionamiento entre la fase acuosa y la fase aceite (por diferencias de afinidad y peso molecular), al igual que ocurre entre la fase del fluido y la roca (adsorción).

Es importante cuantificar la adsorción del surfactante, esto se logra por medio de pruebas de laboratorio, ya sea de forma dinámica (núcleos o empaques de arenas) o de forma estática (usando arenas del yacimiento). Los sistemas de surfactantes deben ser aplicados teniendo en cuenta las características cada yacimiento, ya que la efectividad del consumo es dependiente de la temperatura, la salinidad de la salmuera y las propiedades del crudo.

Por motivos económicos, en este tipo de procesos se considera inyectar un tapón relativamente pequeño (5-40% del volumen poroso) de solución de surfactante a una concentración (2 al 15% p/p). Después del bache de surfactante se inyecta un bache de empuje, conformado por agua y polímero para el control de movilidad, en algunos casos se adiciona polímero para mejorar el desplazamiento y obtener un mejor barrido volumétrico [17,43].

¹ Las microemulsiones son sistemas monofásicos, termodinámicamente estables, que contienen microdominios deformables (a menudo interconectados y no necesariamente esféricos, con dimensiones de 10-50 nm) donde coexisten agua y aceite a escala casi molecular separados por una película delgada y fluctuante de un surfactante particularmente eficaz).

1.1.2. Surfactantes

Los surfactantes o agentes tensoactivos son compuestos que presentan actividad superficial o interfacial, contienen una concentración de materia activa o principio activo presente, el cual resulta importante a la hora de comparar distintos surfactantes. La titulación es un método eficiente y económico para medir la concentración de tensoactivo presente en cierta muestra de surfactante [29].

Los surfactantes poseen una estructura molecular anfipática², lo que significa que están constituidos por una cadena de hidrocarburo (grupo hidrófobo, también conocido como “cola”) y un hidrófilo polar (“cabeza”). Por lo tanto son solubles tanto en disolventes orgánicos como en agua, lo que produce una tendencia a localizarse espontáneamente en la interfase. La adsorción de un surfactante en una superficie gas/líquido o en una interfase líquido/líquido produce una reducción en la tensión superficial o interfacial hasta que se empiezan a formar las micelas (asociación). En este punto se alcanza la Concentración Micelar Crítica (CMC), en donde la tensión interfacial permanece constante aún con el aumento de la concentración de surfactante [38,39].

Los surfactantes se pueden clasificar según la estructura de su molécula; esto es, la naturaleza iónica del grupo hidrófilo, en surfactantes iónicos, no iónicos y de ion híbrido (anfóteros).

1.1.2.1. Surfactantes iónicos

Entre los iónicos, se encuentran los surfactantes catiónicos y aniónicos, estos últimos son los más ampliamente utilizados en procesos de recobro químico debido a que presentan una adsorción relativamente baja sobre rocas de arenisca. Son compuestos que se disocian en un anión anfífilo y un catión, que es en general un metal alcalino o un amonio cuaternario. A este tipo pertenecen los sulfonatos de petróleo y los surfactantes sintéticos como los alquil benceno sulfonatos [43,52]. Los surfactantes catiónicos por otro lado, son fuertemente absorbidos en arenisca; por lo que son más comunes de usar en rocas carbonatadas alterando su mojabilidad. Estos surfactantes se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfífilo y un anión halogenuro [39].

1.1.2.2. Surfactantes no iónicos

Suelen emplearse como co-surfactantes para mejorar el comportamiento de fase, son tolerantes a la salinidad pero no presentan una buena reducción de la IFT. Estos compuestos no se ionizan puesto que ellos poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida [43,39].

² Que posee un carácter anfifílico, es decir una doble afinidad polar-no polar; es decir, en la presencia en una misma molécula de dos o más grupos con propiedades antagónicas respecto de un mismo disolvente

1.1.2.3. Surfactantes anfóteros

Poseen dos grupos activos, que pueden ser del grupo no iónico-aniónico, catiónicos-no iónicos o aniónicos-catiónicos. Estos son tolerantes a la temperatura y salinidad pero son de altos costos [43].

1.2. SULFONATOS DE PETRÓLEO

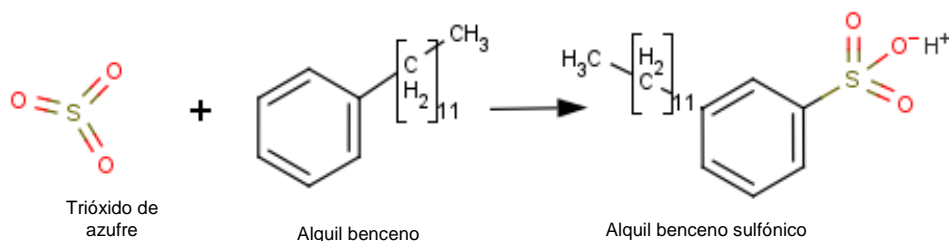
El término sulfonato se refiere a compuestos que contienen el grupo funcional $-\text{SO}_3^-$. Los sulfonatos de petróleo son el componente primario en la mayoría de los sistemas surfactantes que se consideran para procesos EOR. Estos se obtienen mediante la sulfonación de materias orgánicas como petróleo, destilados de petróleo o cualquier fracción de estos destilados, en la cual los hidrocarburos presentes no son sustancialmente diferentes en cuanto al estado en que se encuentran en el petróleo [15,40].

Los sulfonatos sintéticos son derivados más comúnmente de la sulfonación de polímeros olefínicos o hidrocarburos aromáticos alquílicos [17]. En general, los sulfonatos de petróleo son mezclas mucho más complejas que las sintéticas. Esta diferencia en la complejidad se debe a que el petróleo contiene compuestos cuyos átomos forman estructuras de anillos condensados, así como anillos aromáticos sencillos que permiten la sulfonación múltiple. [3,15,40,49]

1.2.1. Sulfonación

La sulfonación es una reacción química donde un grupo sulfónico SO_2OH es introducido a la estructura de un compuesto orgánico, comúnmente a un átomo de carbono, obteniendo como producto un ácido sulfónico correspondiente a los reactantes [47]. El grupo sulfónico puede introducirse mediante una gran variedad de agentes de sulfonación; por sus características altamente hidrofílicas otorga a la molécula tensoactiva buena solubilidad en disoluciones acuosas, facilitando la conversión subsiguiente de dichos compuestos o su aplicación directa. La Figura 2 muestra la reacción para producir un sulfonato, el trióxido de azufre (SO_3) reacciona con una molécula orgánica (en este caso un alquil benceno) para formar un enlace azufre-carbono. Una de las características de este proceso es que el ácido sulfónico de alquil benceno resultante es una molécula estable.

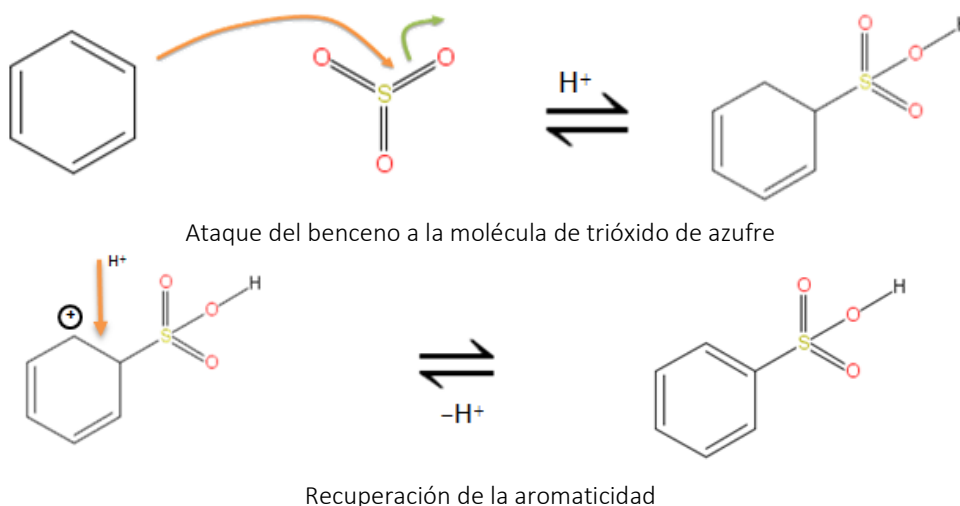
Figura 2. Sulfonación



Fuente: Modificado de Norman C. Foster, Ph.D.,

En la Figura 3 se presentan los pasos del proceso de sulfonación a una molécula sencilla representativa de un aromático como el benceno.

Figura 3. Pasos de sulfonación



La sulfonación requiere principalmente de tres compuestos: la materia orgánica, el agente de sulfonación y el agente de dilución. Varios autores afirman que cualquier material orgánico es susceptible de ser sulfonado siempre y cuando se elijan las condiciones de proceso y agentes de sulfonación adecuados. Respecto a los agentes sulfonantes, se han reportado gran cantidad de compuestos que pueden ser aptos para este fin, entre estos se encuentran el ácido clorosulfónico (ClSO₃H), ácido fluorosulfónico (FSO₃H), ácido aminosulfónico (NH₂SO₃H), sulfitos y bisulfitos de sodio (Na₂SO₃ y NaHSO₃), sulfatos ácidos (NaHSO₄), polisulfatos ácidos (NaHSO₄SO₄H₂) y derivados del dióxido de azufre (SO₂) [12]. Entre estos últimos se encuentran el ácido sulfúrico (H₂SO₄), el trióxido de azufre líquido y gaseoso (SO₃), los cuales son los más ampliamente usados en reacción de sulfonación. Los otros agentes de sulfonación mencionados producen bajos

rendimientos de materia activa o principio activo presente en el surfactante y en algunos casos no es posible verificar las reacciones que se dan [52,40].

El H_2SO_4 en fase líquida presenta una reactividad relativamente media que permite que el proceso de sulfonación sea fácil de controlar, aunque requiere la separación del residuo ácido generado [52]. Por otro lado, el SO_3 (gas o líquido), cuya dosificación debe ser superior a la teórica hallada por estequiometría de la reacción, permite la sulfonación de cortes de crudo de forma más limpia, pero requiere la adición de un solvente o gas inerte, por lo que el tratamiento de separación también es necesario [52,47,12].

El uso de trióxido de azufre garantiza una mayor concentración en el medio de reacción de la especie SO_3 , promotora de la sulfonación. Entretanto el uso del H_2SO_4 la concentración de esta especie es mínima y por lo tanto se requieren temperaturas elevadas y tiempos prolongados de reacción para que se formen cantidades suficientes de SO_3 que permitan alcanzar concentraciones altas de materia sulfonada [52,47].

Las tecnologías convencionales de síntesis de sulfonatos se dividen en dos categorías: el método líquido-líquido y el método gas-líquido [52]. En la Tabla 1 se presenta una descripción de cada método.

Tabla 1. Técnicas de Sulfonación

TÉCNICAS DE SULFONACIÓN		
Parámetro	Líquido – líquido	Gas – Líquido
Agente de sulfonación	Ácido sulfúrico fumante Trióxido de azufre líquido	Trióxido de azufre gaseoso
Reactor	De tanque agitado	De película descendente
Modalidad	Semi continuo	Continuo
Desventaja	Largos tiempos de residencia y bajas eficiencias	Volatilización y áreas de contacto

La sulfonación líquido- líquido se lleva a cabo usualmente en modo semi-continuo y está limitada por inconvenientes como largo tiempos de residencia y bajas eficiencias [52]. Este tipo de sulfonación es de uso común en la industria química y se enfrenta a otros problemas como la carbonización o volatilización del disolvente en tratamientos con gases, cuando se usa fracción de petróleo pesado de alta viscosidad como materia prima.

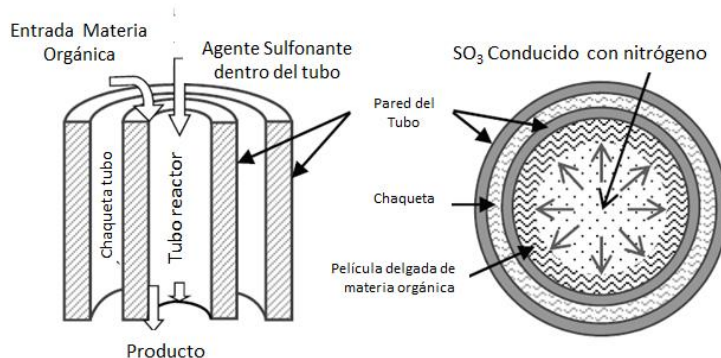
La eficiencia del comportamiento del sulfonato de petróleo depende en gran medida de la metodología y la materia prima utilizadas. Además cada agente de sulfonación en diferentes configuraciones de reactor y modalidad puede dar lugar a diversas selectividades, calidad del producto y capacidad de producción [52].

1.2.2. Reactores de sulfonación

Las reacciones de sulfonación pueden llevarse a cabo en reactores tubulares, también llamados de películas descendentes (falling film reactor-FFR). En este tipo de configuración la materia orgánica forma una película delgada que cubre la pared interior del tubo. La película desciende desde la parte superior del reactor en flujo laminar formando un anillo, en cuyo interior fluye una corriente de gas en régimen turbulento, que contiene el reactivo de sulfonación [47]. Este gas puede ir en un flujo contra-corriente o co-corriente, aunque algunos autores recomiendan esta última para evitar la sobre sulfonación [25].

Este modelo de reactor ha sido objeto de debate debido a la suposición de que, o bien la reacción química se limita a la interfase gas-líquido (la transferencia de masa del reactivo de sulfonación en la fase gaseosa es la etapa determinante de velocidad), y/o los perfiles de flujo en la película son perfectamente laminares, despreciando los efectos de las ondas formadas en la interfase gas-líquido [47]. En la Figura 4 se muestra una configuración de reactor FFR.

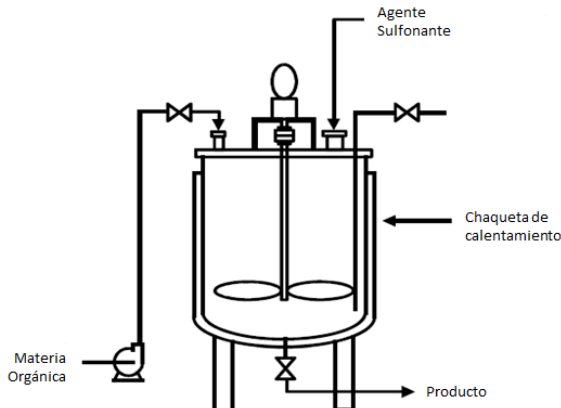
Figura 4. Diagrama Reactor FFR



Fuente: Modificado Torres Ortega, Universidad La Salle

Otro tipo de configuración es en un reactor tipo Batch (ver Figura 5), el cual es muy utilizado en química orgánica. Los reactivos se cargan en el sistema, estos se mezclan y se llevan a la temperatura de reacción. Usualmente el calentamiento se lleva a cabo con un manto de calentamiento eléctrico o con un baño de aceite y se controla mediante la regulación de la temperatura del baño. La mezcla se realiza con un agitador magnético o un pequeño agitador mecánico [11].

Figura 5. Diagrama Reactor Batch



Fuente: Modificado Foster, Cheminton

1.2.2.1. Reactor HIGEE

La síntesis convencional de los sulfonatos de petróleo por sulfonación directa es una reacción exotérmica que necesita un ambiente donde se encuentren bien distribuidas en la mezcla la viscosidad, temperatura y concentración, por lo que este proceso está limitado en operación con equipos convencionales (FFR y Batch) que no satisfacen las condiciones de reacción adecuadas [52].

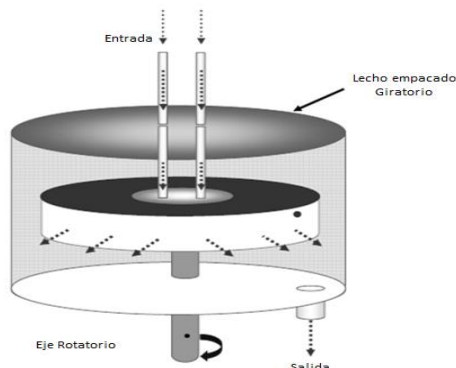
Los procesos de sulfonación en reactores tipo Batch o FFR están limitados por inconvenientes como largos tiempos de residencia y bajas eficiencias, además en un reactor tipo Batch no se presenta un ambiente homogéneo y/o área de contacto o suficiente entre los reactivos y en un reactor tipo FFR los tiempos de contacto son bajos entre los reactivos gas y líquido. Asimismo este último tipo de reactor tiene una estructura complicada, requiere una alta precisión en la relación de reactivos y estrictas condiciones de operación que resultan en una estrecha flexibilidad de operación [50].

Sin embargo, estos modelos han sido objeto de debate debido a la suposición de que, o bien la reacción química se limita a la interfase gas-líquido, la transferencia de masa del reactivo de sulfonación en la fase gaseosa es la etapa determinante de velocidad, y / o los perfiles de flujo en la película son perfectamente laminares, despreciando los efectos de las ondas formadas en la interfase gas-líquido.

Varios autores han reportado que los efectos en la intensificación de la micro mezcla obtenida a partir del uso de reactores de tipo de lecho giratorio o de alta gravedad HIGEE (High Gravity Engineering & Technology) que es de hasta 10 a 10³ veces en comparación con los reactores tradicionales, puede lograr ser un reactor ideal para la síntesis de sulfonatos de petróleo [52,50,53]. La tecnología de incremento del entorno de alta gravedad que proporciona el reactor tipo HIGEE permite que la corriente líquida sea fraccionada en películas muy finas o en micro gotas en el empaque (lecho empacado), lo

que resulta en una renovación continua de la interfaz líquido/líquido o gas/líquido dependiendo del estado de los reactantes. En la Figura 6 se presenta una esquematización de reactor tipo HIGEE.

Figura 6. Diagrama Reactor HIGEE



Fuente: Modificado Jian-Feng Chen, 2009

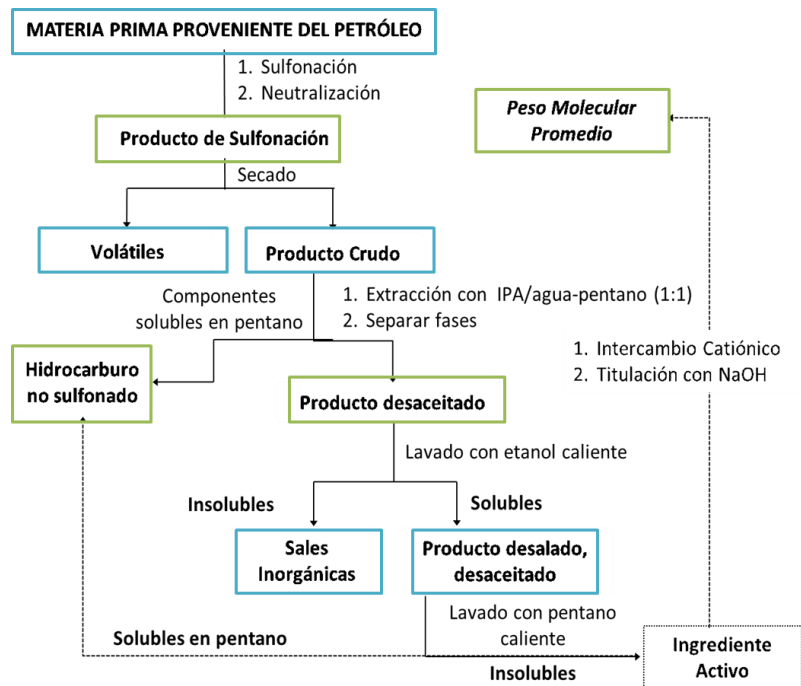
1.3. METODOLOGÍAS DE CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE SULFONATOS DE PETRÓLEO

Cuando la materia prima (crudo o fracciones de crudo) es sulfonada mediante ácido sulfúrico y/u óleum, se da lugar a muchas reacciones que conllevan a una influencia en la composición del producto final. Dicho producto está constituido por sulfonatos y aproximadamente cantidades iguales de ácidos sulfónicos e hidrocarburos no sulfonados, con menores cantidades de agua, ácidos carboxílicos, álcali libre y sales inorgánicas [27]. Con el fin de evaluar estos productos y determinar su potencial empleo en la recuperación terciaria del petróleo, es indispensable determinar la composición de los mismos, particularmente el contenido de sulfonatos de petróleo (material activo presente).

Aunque es difícil caracterizar mezclas complejas de este tipo, en la actualidad existen diferentes normas estándar para el análisis de sulfonatos de petróleo, entre ellas las ASTM D2548-69, D855-56, D2894-70T y D1216-70. En cada una de estas técnicas el sulfonato es analizado determinando los porcentajes de hidrocarburos no sulfonados, sulfonato específico, contenido de carboxilatos, sales inorgánicas, y de agua. Igualmente, se evalúa la basicidad y la acidez, el peso molecular promedio, y la gravedad específica del producto.

En la Figura 7 se muestra un diagrama de flujo en donde se representa el análisis composicional de sulfonatos de petróleo.

Figura 7. Separación, purificación y análisis gravimétrico de sulfonatos de petróleo preparados en laboratorio.



Fuente: E. Sandvik et. al 1976

Después del proceso de sulfonación y neutralización, el solvente es removido del producto hasta sequedad completa. La diferencia entre el peso de la muestra y el producto crudo se denomina “volátiles”. La extracción con solventes del producto crudo con una mezcla 1:1 de isopropanol/agua: pentano, da como resultado una fase orgánica que contiene el residuo de materia prima sin reaccionar. Una segunda fase inferior (alcohólica) contiene los sulfonatos de petróleo parcialmente desaceitados.

Después de evaporar el exceso de agua y 2-propanol (IPA), el producto crudo desaceitado es desalado con etanol caliente, separando los sulfonatos disueltos en etanol y las sales inorgánicas insolubles. El residuo resultante de la evaporación completa del etanol es nuevamente lavado con pentano y finalmente cuantificado como “ingrediente activo”. La determinación del peso molecular promedio de los productos surfactantes puede ser realizada mediante cromatografía de intercambio iónico y posterior titulación de los ácidos sulfónicos [40].

1.3.1. Porcentaje de Ingrediente activo

En una formulación se diferencian los componentes activos (materias activas o principios activos) que cumplen la función principal, y los auxiliares de formulación que aseguran las

funciones secundarias, exaltan la eficacia de los ingredientes activos, facilitan la preparación del producto final, permiten su aplicación, mejoran su presentación o prolongan su duración [2].

La determinación del porcentaje de ingrediente activo permite comparar distintos surfactantes, examinar intrínsecamente la relación estructura-actividad y analizar la factibilidad técnico-económica que involucra su utilización. La titulación es un método eficiente y económico para medir la concentración de tensoactivo presente en cierta muestra de surfactante. La titulación potenciométrica es uno de los métodos principales ampliamente utilizados [29].

Como reactivo de valoración para surfactantes aniónicos, en el caso de los sulfonatos de petróleo, se empleó el cloruro de 1,3-didecil-2-metilimidazolinio (TEGO® trant A 100 de Fisher Scientific, Mr = 399,7 g/mol;). Para un surfactante aniónico dado, los cambios en el potencial (aumentos de voltaje) alcanzan el punto de equivalencia en la medida en que el producto entre la solubilidad del par iónico, surfactante aniónico-catiónico, disminuye. Cuando se efectúa la valoración potenciométrica de una muestra de surfactante aniónico, éste debe ser previamente diluido en un intervalo de concentración de 10^{-2} - 10^{-5} M, para conseguir un resultado preciso. Además, concentraciones de 10^{-4} - 10^{-5} M pueden favorecer la conservación de la vida útil del electrodo. La concentración correspondiente del agente de titulación se selecciona de acuerdo con la Tabla 2 [6].

Tabla 2. Concentraciones recomendadas de agente titulante TEGO® Trant A100

CONCENTRACIÓN RECOMENDADA (M)	CONCENTRACIÓN ESPERADA EN LA MUESTRA (M)
0.05	0.05 a 0.001
0.005	0.001 a 0.0001
0.001	0.0001 a 0.00001

Fuente: Buschmann, N., et al. 1993

Otra de las técnicas para la determinación de la concentración de surfactante empleada en este trabajo fue el método colorimétrico de sustancias activas al azul de metileno similar a la norma Standard Methods 5540 C/92 y ASTM D2358-89 y D2380-88 (ver Anexo A).

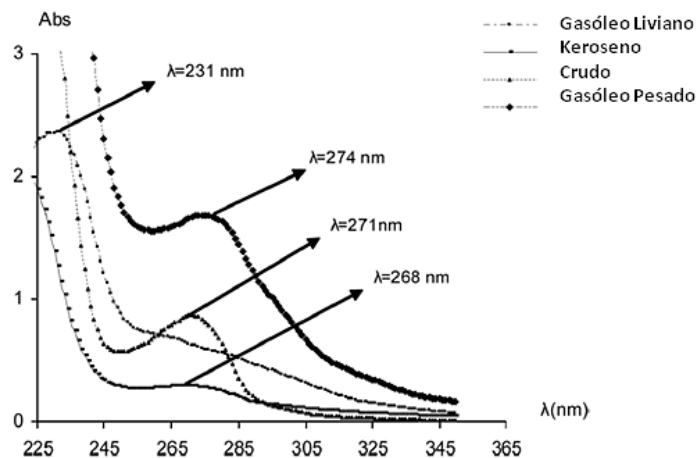
Se empleó este procedimiento para la medición de la concentración de agente tensoactivo en los sulfonatos de petróleo sintetizados.

1.3.2. Análisis UV-Vis de sulfonatos de petróleo

La espectroscopia ultravioleta-visible o espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-VIS) es una espectroscopia de emisión de fotones y una espectrofotometría. En el análisis de

sulfonatos sintetizados a partir de diferentes cortes de petróleo por absorción ultravioleta se han identificado máximos de absorción alrededor de 231 nm y 274 nm [30] (Figura 8). Estos valores están de acuerdo con los reportes de la literatura y confirman la presencia de compuestos monoaromáticos (220 nm) y diaromáticos (286 nm) [35].

Figura 8. Evaluación del máximo de absorción de sulfonatos de petróleo



El análisis de absorción ultravioleta provee una medición conveniente y sencilla de la concentración de materia activa surfactante en los productos de sulfonación de materias primas refinadas del petróleo. En casos ideales, se requiere la dilución de tan solo una pequeña cantidad de muestra para realizar el análisis. Este método, sin embargo, está limitado debido a los errores sistemáticos que pueden ser introducidos, tanto por los cambios en la composición del surfactante y las interferencias causadas por la presencia de compuestos aromáticos o demás sustancias activas al UV provenientes de los hidrocarburos no sulfonados contenidos en el producto. Esta cantidad de hidrocarburos no sulfonados puede estar presente como disolvente de los sulfonatos de petróleo concentrados, o puede haber sido adicionada durante la inyección de cierta formulación diseñada. Por tanto, los componentes aromáticos de esta fracción aceitosa interfieren en la concentración determinada mediante esta técnica. Se ha demostrado la influencia de éstas interferencias en la concentración de diferentes sulfonatos de petróleo sintetizados en laboratorio, encontrando que éstas pueden eliminarse mediante el pre tratamiento de la muestra a través de extracción con solventes o técnicas de cromatografía [40].

1.3.3. Análisis Infrarrojo de Sulfonatos de petróleo

La espectroscopia infrarroja para la identificación de surfactantes es una de las técnicas fisicoquímicas de más amplia aplicación. Sus ventajas principales sobre otros métodos son la facilidad de procesar la muestra y la de reproducción e interpretación de los

espectros. Esta última debida a la habilidad de los grupos funcionales de una molécula para ser reconocidos por su absorción de radiación infrarroja a frecuencias específicas.

El tipo de muestra que puede ser analizada mediante infrarrojo varía desde una típica muestra de compuesto puro, por ejemplo, proveniente de una fracción de separación por cromatografía líquida (HPLC), pasando por una mezcla de surfactantes homólogos o de diferentes clases de surfactantes aniónicos (sulfonatos de petróleo), hasta una formulación de detergente comercial.

La interpretación de los espectros de infrarrojo, como es usual, debe realizarse mediante la asignación de las señales usando la información encontrada en la literatura, o mediante la comparación de estos espectros con los de sustancias conocidas. Algunas señales comunes de los grupos funcionales encontrados en las moléculas de surfactantes aniónicos se muestran en la Tabla 3 [10].

Tabla 3. Señales comunes de grupos funcionales presentes en moléculas de surfactantes aniónicos

GRUPO FUNCIONAL	VIBRACIÓN (%)	FRECUENCIA (cm ⁻¹)	INTENSIDAD
CH ₂	C-H Antisimétrico	2936-2916	Fuerte
	C-H Simétrico	2863-2843	Débil
CH ₃	C-H Antisimétrico (Aromático)	2972-2952 (2930-2920)	Fuerte
	C-H Simétrico	2930-2920	Débil
C=O	C=O Estrech. Éster	1750-1735	Muy fuerte
CH ₂	Deformación	1475-1450	Mediana
CH ₃	Deform. Antisim.	1475-1450	Mediana
	Deform. Simétrica	1383-1377	Mediana
		1250-1110	Fuerte
-C-SO ₃ Sulfonato	S-O Estrech. Antisimétrico	1375-1335	Muy fuerte
	Simétrico	1195-1165	Mediana
C-O-SO ₃ Sulfato	Antisimétrico	1245-1213	Muy fuerte
	Simétrico	1040-1010	Mediana
	S-O Deformación	584-630	Mediana-fuerte

Fuente: J. Cross, 1977

La identificación mediante espectroscopia infrarroja permite determinar la presencia de los grupos funcionales que caracterizan los sulfonatos de petróleo. Estos grupos comprenden la función sulfonato alrededor de 620 cm⁻¹ y el para-sulfonato en 1120 cm⁻¹ [30].

1.4. FORMULACIÓN DE SISTEMAS SURFACTANTE-AGUA-ACEITE

Los sistemas surfactante-agua-aceite presentan una, dos o tres fases en equilibrio, en donde casi la totalidad del surfactante se encuentra en una de ellas. La formulación de microemulsiones implica dos tipos de variables: las variables de composición y las variables de formulación fisicoquímica.

Las variables de composición definen las proporciones relativas (% m/m, % m/v, % v/v o M) de los principales componentes del sistema: el surfactante, el agua y el aceite. Cuando los componentes son puros, las propiedades de la mezcla pueden ser representadas con un diagrama ternario o describirse en función de dos variables independientes: la relación volumétrica agua/aceite (WOR) y la concentración del surfactante. En la práctica, existen muchas más variables de composición independientes. Para estudiar este tipo de sistemas, los constituyentes suelen agruparse en tres pseudo-componentes: compuestos polares (como el agua), compuestos apolares (como el aceite) y compuestos anfifílicos (como el surfactante y los co-surfactantes), y se supone que estos se comportan de manera análoga a constituyentes puros equivalentes [16,46].

Las variables de formulación fisicoquímica incluyen parámetros físicos y químicos susceptibles de influir sobre el sistema. Por lo general se consideran como variables físicas la temperatura y la presión. La temperatura tiene una influencia significativa pues modifica la miscibilidad relativa entre el agua y el aceite. Las variables químicas son variables intensivas que se refieren a la naturaleza de los constituyentes principales y aditivos. Entre ellas se destacan:

Tabla 4. Variables de Formulación Química

VARIABLES QUÍMICA DE FORMULACIÓN	
Variable	Definición
Salinidad de la fase acuosa	Se define como los gramos de NaCl por 100 mL de fase acuosa (esencialmente el porcentaje masa/volumen de NaCl).
Número de carbonos de la molécula de aceite	Si el aceite está compuesto esencialmente por alcanos, éste se puede caracterizar por el número de carbonos de su molécula principal (<i>ACN</i> , Alkane Carbon Number). Si el aceite está compuesto por una mezcla de hidrocarburos, éste se puede caracterizar por el número de carbonos de la molécula de n-alcano equivalente (<i>EACN</i> , Equivalent Alkane Carbon Number), es decir, aquel que posee la misma afinidad que el aceite por el surfactante.
Parámetro característico del surfactante	Definido por la naturaleza química de su grupo hidrofílico y la longitud de la cadena lipofílica que determina sus afinidades por el agua y el aceite.
Función que tiene en cuenta el efecto de los co-surfactantes	Los co-surfactantes son por lo general alcoholes y otros anfifilos de cadena corta (típicamente de C ₃ a C ₆) que se reparten de manera compleja entre la fase acuosa, la fase aceite y la interfase. Ellos tienen varias funciones entre las que se destacan: modificar el balance de afinidades moleculares en la interfase, evitar la formación de geles mediante su inserción entre las moléculas de surfactante susceptibles de formar cristales líquidos y agilizar el tiempo en el que se alcanza el equilibrio de las fases. El efecto de los co-surfactantes dependerá de su naturaleza química (tipo de alcohol) y su concentración.

Fuente: Salager, J. L., Antón, R., & Aubry, J. M. (2001).

En resumen, la formulación relaciona esencialmente el contenido de los sistemas y no la forma cómo se obtuvieron (si se consideran sistemas en equilibrio termodinámico) y determina el comportamiento de fases del sistema, al igual que todas las propiedades en el equilibrio, en particular la composición de las fases y la tensión interfacial [5,33].

Las microemulsiones más simples estarán compuestas por una fase acuosa, una fase aceite y un surfactante, a cierta temperatura y presión. Esto implica que son necesarias por lo menos cinco variables para definir el sistema. Sin embargo, en la práctica la situación es más compleja pues la fase acuosa contiene electrolitos, la fase aceite y los surfactantes comerciales son en su gran mayoría mezclas, y en muchos casos se adicionan co-surfactantes al sistema para obtener algún efecto deseado, lo cual aumenta considerablemente el número de variables necesarias para describir el sistema.

Una evaluación sistemática debe involucrar el control de las variables de composición y las variables de formulación fisicoquímica y debe estar basada en el conocimiento teórico del comportamiento de sistemas agua-surfactante-aceite. Preparar todas las formulaciones posibles es esencialmente imposible, por lo tanto es primordial seleccionar cuidadosamente los experimentos a realizar de manera que brinden la mayor cantidad de información en el menor tiempo posible.

Para reducir el número de grados de libertad y facilitar la tarea del ingeniero encargado de formular, diversos conceptos basados en la tendencia hidrofílica-lipofílica de los surfactantes han sido propuestos. Entre ellos cabe mencionar: el balance hidrofílico-lipofílico (HLB, Hydrophilic-Lipophilic Balance), la relación R de Winsor, la temperatura de inversión de fase (PIT, Phase Inversion Temperature), la diferencia de afinidad del surfactante (SAD, Surfactant Affinity Difference) y la desviación hidrofílica-lipofílica (HLD, Hydrophilic-Lipophilic Deviation).

1.4.1. Relación R de Winsor

A finales de los años 50s, Winsor estableció que el comportamiento de fases de sistemas surfactante-agua-aceite depende no solo de valores específicos de las variables de formulación, ni del valor particular de las interacciones surfactante-agua y surfactante aceite, sino también de una relación R que tiene en cuenta un balance de interacciones entre el surfactante en la interfase y su ambiente fisicoquímico [48].

El comportamiento de fases de sistemas surfactante-agua-aceite se define como la descripción cualitativa o cuantitativa del número de fases que presenta el sistema en el equilibrio. Para una composición dada (proporción definida de los componentes), la naturaleza de los componentes determina el comportamiento de fases y las propiedades que se derivan de ello, como la tensión interfacial. Por lo tanto, el comportamiento de fases de los sistemas surfactante-agua-aceite depende de las interacciones de las

moléculas de surfactante localizadas en la interfase con las moléculas vecinas de agua y aceite, respectivamente. Para vincularlas, Winsor introdujo la relación R que es una correlación de las interacciones netas de las moléculas de surfactante con las moléculas de aceite y de agua por unidad de área interfacial [44,32]. Esta relación es expresada mediante la Ecuación (2):

$$R = \frac{A_{CO}/a}{A_{CW}/a} = \frac{(A_{LO} - 1/2 A_{OO} - 1/2 A_{LL})/a}{(A_{HW} - 1/2 A_{WW} - 1/2 A_{HH})/a} \quad (2)$$

en donde,

A_{CO} es la energía de interacción entre las moléculas de surfactante y aceite.

A_{CW} es la energía de interacción entre las moléculas de surfactante y agua.

a es el área interfacial.

A_{LO} es la energía de interacción entre las cadenas lipofílicas del surfactante y el aceite.

A_{OO} es la energía de interacción entre las moléculas del aceite.

A_{LL} es la energía de interacción entre las cadenas lipofílicas del surfactante.

A_{HW} es la energía de interacción entre los grupos hidrofílicos del surfactante y el agua.

A_{WW} es la energía de interacción entre las moléculas de agua.

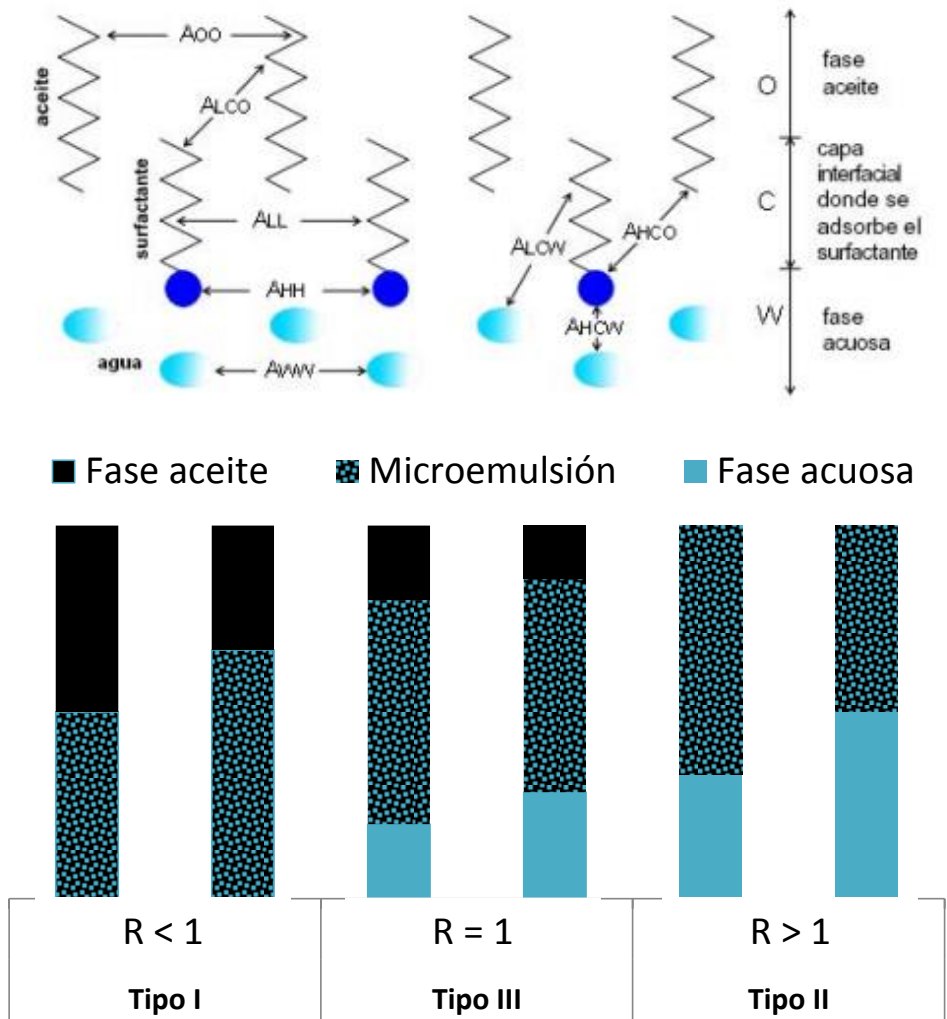
A_{HH} es la energía de interacción entre los grupos hidrofílicos del surfactante.

La relación R sirve como modelo para clasificar el tipo de emulsión que se obtiene. Dependiendo si la relación R es inferior, igual o superior a la unidad se obtienen comportamientos de fase característicos, como se ilustra en la Figura 9 [33].

Cuando las interacciones del surfactante con el agua y el aceite son iguales (una condición en donde las tendencias hidrofílicas y lipofílicas se equilibran, es decir, el denominador y el numerador de R son iguales), entonces $R = 1$. En esta condición se formará una fase intermedia, correspondiente a una microemulsión bicontinua en donde se encuentran solubilizados volúmenes iguales de agua y aceite. En este caso el comportamiento de fases se denomina tipo III o tipo 3 (o simplemente Winsor III). Cuando las interacciones del surfactante con el agua son mayores (una condición hidrofílica, es decir, el denominador de R es más grande que el numerador), entonces, $R < 1$. En esta condición se formará una microemulsión de aceite en agua, es decir, las micelas de surfactante permanecerán en el agua y podrán solubilizar una cantidad de aceite. En este caso el comportamiento de fases se denomina tipo I o tipo 2 (o simplemente Winsor I) [33].

Cuando las interacciones del surfactante con el aceite son mayores (una condición lipofílica, es decir, el numerador de R es más grande que el denominador), entonces, $R > 1$. En esta condición se formará una microemulsión de agua en aceite, es decir, las micelas de surfactante permanecerán en el aceite y podrán solubilizar una cantidad relativa de agua. En este caso el comportamiento de fases se denomina tipo II o tipo $\bar{2}$ (o simplemente Winsor II) [44].

Figura 9. Relación R de Winsor y comportamiento de fases a partir de las interacciones lipofílicas/hidrofílicas.



Fuente: Editado de Salager, J. L. (1999a).

Un cambio en el valor de R puede lograrse modificando los valores relativos de las interacciones lipofílicas e hidrofílicas. Esto puede conseguirse modificando una variable de composición (proporciones de los componentes) o una variable de formulación cambiando una de las variables de formulación (salinidad, naturaleza química de los componente, etc.) e implicará una transición en el comportamiento de fases (transiciones Winsor I \rightarrow III \rightarrow II o viceversa) y la correspondiente modificación de las propiedades interfaciales [33,44].

El modelo de Winsor es muy satisfactorio para explicar cualitativamente el comportamiento de fases de los sistemas surfactante-agua-aceite. Este resultado es muy importante desde el punto de vista fundamental, porque establece que la formulación fisicoquímica puede ser representada por medio de una sola variable generalizada.

Desafortunadamente, el valor de la relación R no puede ser calculado con precisión ni determinado experimentalmente y por tanto sólo se emplea para estimar tendencias [31].

1.4.2. Desviación Hidrofílica-Lipofílica (HLD)

En los años 70s, se realizaron numerosos estudios sobre el recobro mejorado de petróleo mediante la inyección de soluciones de surfactantes. De ellos surgió el concepto de *formulación óptima*, en la cual la tensión interfacial entre la microemulsión y el petróleo se reduce a un punto tal que las fuerzas capilares que atrapan el petróleo en los poros del yacimiento desaparecen o se vuelven despreciables. El calificativo óptimo se emplea pues esta formulación permite el máximo recobro de petróleo.

El concepto de *formulación óptima* se ha conservado puesto que corresponde a una formulación muy particular en la cual: la relación R de Winsor es igual a la unidad, la solubilización simultánea del agua y del aceite es máxima para una cantidad dada de surfactante y las tensiones interfaciales microemulsión-agua y microemulsión-aceite son ultrabajas. Entre los fenómenos característicos de la *formulación óptima* se destacan:

- Comportamiento trifásico. Se iguala la afinidad del surfactante por las fases acuosa y aceite, en este caso la relación R de Winsor es igual a la unidad (Winsor Tipo III).
- La solubilización del agua y del aceite por el surfactante pasa por un máximo.
- El coeficiente de reparto del surfactante entre la fase acuosa y aceite sufre un cambio considerable en la transición Winsor I \rightarrow III \rightarrow II, este coeficiente es aproximadamente unitario en los sistemas trifásicos.
- Las tensiones interfaciales microemulsión/agua y microemulsión/aceite son ultrabajas.

Numerosos esfuerzos se han dedicado al estudio de la influencia de las variables de formulación para lograr la *formulación óptima*. Relacionando los efectos individuales ha sido posible establecer equivalencias numéricas entre estas variables para diversos tipos de sistemas. A partir de estos trabajos se ha definido una relación cuantitativa, conceptualmente similar a la relación R de Winsor, expresada como una suma que involucra todas las variables de formulación. En otras palabras, esta expresión permite calcular un número adimensional, relacionado con el coeficiente de partición del surfactante, que indica la desviación respecto a la *formulación óptima* y se conoce como desviación hidrofílica-lipofílica (HLD, *Hydrophilic-Lipophilic Deviation*). En el caso simplificado donde la fase acuosa es una solución de cloruro de sodio y el aceite es un n -alcano, el *HLD* se expresa en función de la naturaleza del surfactante. Para surfactantes aniónicos el *HLD* está dado por la Ecuación (3) [31]:

$$HLD = \sigma + \ln S - k EACN + t \Delta T + a A \quad (3)$$

en donde,

- σ, k y t son parámetros característicos del surfactante
- $\ln S$ es el logaritmo natural de la salinidad en la fase acuosa (expresada en porcentaje másico de NaCl)
- $EACN$ es el número de carbonos del alcano equivalente al aceite
- ΔT es la diferencia de temperatura con respecto a la temperatura de referencia (25 °C)
- a es una constante característica del alcohol y el tipo de surfactante
- A es el porcentaje de alcohol eventualmente añadido

Para surfactantes no iónicos del tipo etoxilados el HLD está dado por la Ecuación (4) :

$$HLD = \alpha - EON + b S - k EACN + t \Delta T + a A \quad (4)$$

en donde,

- σ, k y t son parámetros característicos del surfactante
- EON es el número de grupos "óxido de etileno" por molécula de surfactante no iónico
- b es la constante característica de la sal eventualmente añadida
- S es la salinidad en la fase acuosa (expresada en porcentaje másico de NaCl)
- $EACN$ es el número de carbonos del alcano equivalente al aceite
- ΔT es la diferencia de temperatura con respecto a la temperatura de referencia (25 °C)
- a es una constante característica del alcohol y el tipo de surfactante
- A es el porcentaje de alcohol eventualmente añadido

Es de resaltar que todos los términos que aumentan el valor de HLD incrementan la afinidad del surfactante por el aceite (o disminuyen la afinidad del surfactante por el agua) y viceversa.

La sumatoria de estas variables que da como resultado $HLD = 0$ corresponde a la *formulación óptima*, la cual conduce a un mínimo en el valor de la tensión interfacial, así como también a un cambio drástico en la conductividad y un mínimo en el valor de la viscosidad [34]. En la siguiente tabla se presentan las correspondencias a los valores de HLD positivos, negativos o iguales a cero en un sistema surfactante agua-aceite.

Tabla 5. Interpretación Valores HLD

RESULTADOS VALORES HLD		
HLD = 0	HLD < 0	HLD > 0

RESULTADOS VALORES HLD		
HLD = 0	HLD < 0	HLD > 0
Indica que el surfactante presenta igual afinidad por el agua y por el aceite y por tanto se generará un sistema trifásico con volúmenes iguales de agua y aceite solubilizados en la microemulsión, comportamiento de fases Winsor III.	Indica que el surfactante presenta una afinidad por el agua y podrá solubilizar una cantidad de aceite, entonces tendrá lugar un comportamiento de fases Winsor I	Indica que el surfactante presenta una afinidad por el aceite y podrá solubilizar una cantidad de agua, entonces tendrá lugar un comportamiento de fases Winsor II

Fuente: editado de Salager, J. L., Antón, R., & Aubry, J. M. 2001.

En consecuencia, un sistema puede ser llevado a la *formulación óptima* efectuando cambios en cualquiera de las variables de las ecuaciones (3) o (4), en la magnitud y la dirección adecuadas. A diferencia de la relación R de Winsor que es un concepto únicamente cualitativo, el HLD corresponde a una expresión numérica que permite hacer cálculos y predecir las compensaciones entre los efectos de las diferentes variables. Los valores numéricos de esos parámetros son determinados experimentalmente mediante el método de barrido de formulación [34].

1.4.3. Caracterización de la naturaleza lipofílica-hidrofílica del surfactante

El parámetro σ es un valor característico del surfactante aniónico presente en un sistema determinado y permite determinar la naturaleza de un surfactante. Cuando se comparan dos o más surfactantes, valores mayores de σ indican un carácter lipofílico.

1.4.4. Barridos de formulación

Para estudiar de manera controlada el efecto de una variable de formulación en un sistema surfactante-agua-aceite, se utilizan barridos unidimensionales de formulación. Estos consisten en preparar una serie de sistemas surfactante-agua-aceite idénticos, a excepción de una de las variables de formulación llamada variable de barrido. La variable de barrido puede ser cualquiera, aunque desde el punto de vista práctico se prefiere emplear las variables que provocan los mayores cambios en el HLD : en este caso S para los surfactantes iónicos y EON para los surfactantes no iónicos. Sin embargo, otras variables, también puede emplearse y representar ventajas específicas. La variable de barrido se modifica gradualmente con el objetivo de variar la afinidad del surfactante por la fase acuosa o la fase aceite hasta conseguir el comportamiento de fases deseado (generalmente Winsor III). Realizando un barrido unidimensional de formulación puede producirse una transición Winsor I \rightarrow III \rightarrow II o viceversa [31].

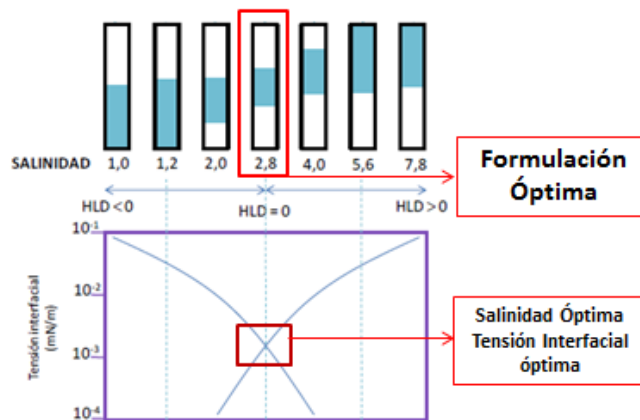
Una vez preparados todos los sistemas correspondientes a un barrido de formulación, generalmente en pipetas graduadas selladas en un extremo o en tubos de ensayo graduados, estos se cierran y se dejan en reposo a temperatura constante durante el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio (es decir, cuando el volumen de las fases permanece constante). Los procesos de equilibrio pueden acelerarse inclinando cada tubo una o dos veces (agitación por inversión), evitando cualquier agitación violenta susceptible de producir una emulsión.

1.4.5. Localización de la formulación óptima

Una *formulación óptima* corresponde a una situación fisicoquímica exacta en la que la afinidad del surfactante por la fase aceite equilibra exactamente su afinidad por la fase acuosa y se presenta cuando el comportamiento de fases es Winsor III y el HLD = 0 [34].

En la Figura 10 se ilustra el aspecto de una serie de tubos de ensayo correspondientes a un barrido unidimensional de salinidad para un sistema que contiene salmuera, un alcano, un surfactante iónico y alcohol.

Figura 10. Influencia de la salinidad en el comportamiento de fases y la tensión interfacial de un sistema surfactante-agua-aceite



Fuente: editado de Salager, J. L., Antón, R., & Aubry, J. M. 2001.

La concentración de cada alcano, surfactante iónico y alcohol se mantiene constante en todos los tubos, mientras que la concentración de sal se incrementa gradualmente. En todos los tubos se observan dos o tres zonas que corresponden a las fases presentes. La zona sombreada corresponde a la fase que contiene la mayor parte del surfactante. Cuando todas las fases son perfectamente transparentes, ésta última se puede detectar con la ayuda de un indicador láser donde el haz de luz es visible por el efecto Tyndall. Si varios tubos presentan tres fases, la salinidad óptima corresponderá al punto medio de la zona donde se obtienen los sistemas trifásicos del tipo Winsor III. Para el caso en que la relación volumétrica agua/aceite es igual a uno, el tubo correspondiente a la *formulación*

óptima será aquel donde la fase intermedia (microemulsión) contiene volúmenes iguales de agua y aceite, y las fases aceite y acuosa en exceso presentan volúmenes iguales [31].

En algunos casos no se logra obtener un sistema trifásico, lo cual puede atribuirse a un incremento demasiado grande en la variable de barrido de un tubo al siguiente (la zona de comportamiento de fases Winsor III puede ser muy estrecha) o a que el surfactante no es lo suficientemente eficaz para producir una microemulsión. En el primer caso, la *formulación óptima* puede ubicarse entre el último tubo donde el surfactante se encuentra en la fase acuosa y el primero donde se encuentra en la fase aceite [31,34].

De manera más precisa, la formulación óptima se puede localizar mediante correlaciones matemáticas a partir de los volúmenes de la microemulsión y la fase acuosa o aceite en exceso medidos en los barridos de formulación, o de manera directa midiendo la tensión interfacial entre la microemulsión y la fase acuosa o aceite en exceso. Esta medición sólo es posible con un tensiómetro de gota giratoria (*spinning drop*) e implica un procedimiento complejo que no está exento de errores experimentales [34].

1.5. EVALUACIÓN FINANCIERA DE PROYECTOS

La evaluación financiera de proyectos proporciona una herramienta útil en el proceso de toma de decisión en la inversión de un proyecto determinado mediante el conocimiento y análisis de costos, ventas, tasa de oportunidad y otras variables. En estas evaluaciones se involucran todas las variables de interés y que mediante la aplicación de diferentes herramientas, permite establecer que tan rentable será el proyecto o si generará al inversionista las utilidades suficientes que satisfagan el objetivo financiero previamente establecido [9].

Existen diferentes herramientas para evaluar un proyecto a futuro, una de las más conocidas es la construcción del flujo de caja descontados, que mediante el uso de las medidas de desempeño permitirá calcular la rentabilidad y los resultados financieros del mismo. Algunas de las medidas de desempeño más utilizadas son el valor presente neto (VPN), tasa interna de retorno (TIR) y el plazo de recuperación o Payback.

1.5.1. Flujo de caja libre (FCL)

Permite conocer los flujos de efectivo resultado de la operación, se calcula mediante la diferencia entre los ingresos y los egresos de un proyecto en los diferentes periodos de tiempo. El flujo de caja libre como valor percibido será aquel que queda para cumplir los

compromisos con los acreedores y los socios. Mientras mayor sea el valor del flujo de caja libre que se pueda alcanzar con el proyecto, mayor será su valor, ya que el valor de una empresa se calcula como el valor presente de sus futuros flujos de caja libre.

Para construir un flujo de caja descontado se debe definir entre otras variables como horizonte de vida del proyecto, tasa de descuento, límite económico, inversiones, costos operacionales e ingresos. En la Tabla 6 se definen cada una de estos parámetros [9].

Tabla 6. Variables para la construcción del flujo de caja libre

FLUJO DE CAJA LIBRE	
VARIABLE	DEFINICIÓN
Horizonte de vida del proyecto	Corresponde al tiempo que se espera funcione y rente el proyecto en evaluación.
Tasa de Descuento	Es la tasa de interés a la cual se van a descontar los flujos del proyecto. También denominada tasa mínima requerida o tasa de oportunidad representa la mínima rentabilidad que un inversionista estaría dispuesto a aceptar por su proyecto de inversión, en este sentido es una medida de rentabilidad que tiene en cuenta el costo de oportunidad del inversionista y el riesgo asociado al proyecto de inversión que se está evaluando.
Límite económico	Corresponde a la cantidad de barriles producidos, bajo la cual el proyecto no es rentable.
Inversiones	También denominadas CAPEX (Capital Expenditures), y corresponden a todas aquellas erogaciones que los inversionistas hacen para llevar a cabo el proyecto (adquisición de maquinaria y facilidades, obras civiles, terrenos, estudios preliminares, perforación y/o reactivación de pozos, recuperaciones ambientales, etc).
Costos operacionales	También denominados OPEX (Operational Expenditures), son aquellos costos relacionados con la ejecución u operación del proyecto, estos se encuentran presentes y deben ser satisfechos durante la vida productiva del mismo y pueden ser fijos o variables.
Ingresos	Representa todas las entradas de dinero al proyecto, en proyectos de hidrocarburos básicamente corresponde al caudal de producción por el precio estimado por barril de petróleo.

1.5.2. Medidas de desempeño

1.5.2.1. Valor Presente Neto (VPN)

El Valor Presente es el valor de los dineros de periodos futuros, traídos al periodo cero es decir hoy, a una tasa de oportunidad determinada. El Valor Presente Neto es la diferencia entre el Valor Presente de los Ingresos menos el Valor Presente de los Egresos, nuevamente calculado con la tasa de descuento del proyecto y a un periodo de tiempo determinado. En términos matemáticos el VPN se calcula con la ecuación (5) y Excel permite su cálculo mediante la ecuación (6) a partir de una función (F(x)) de la tasa de

descuento y una serie de pagos futuros (valores negativos) e ingresos (valores positivos) [14].

$$VPN = \sum_{t=0}^n \frac{I_t}{(1+i)^t} - \sum_{t=0}^n \frac{E_t}{(1+i)^t} \quad (5)$$

$$F(x) = VNA(i, r) - P_0 \quad (6)$$

En donde

- i es la tasa de descuento
- t período
- r Corresponde a los flujos desde el periodo uno hasta el último periodo
- P_0 Corresponde al flujo efectuado en el periodo cero

En la Tabla 7 se presentan las correspondencias a los valores de VPN positivos, negativos o iguales a cero en un proyecto para la toma de decisiones.

Tabla 7. Criterios de evaluación del VPN

RESULTADOS VALORES VPN		
VPN= 0	VPN< 0	VPN> 0
El proyecto se considera indiferente, este caso significaría que el inversor recibirá simplemente la cantidad invertida sin ninguna utilidad adicional	El proyecto se rechaza, este es el caso pesimista, en el cual el proyecto no basta ni siquiera para recuperar la inversión, por el contrario arroja pérdidas. El proyecto se considera no atractivo	El proyecto se aprueba, en este caso lo que sucede es que el inversor no solo va a recibir el monto de su inversión, sino además un monto adicional. El proyecto se considera atractivo

1.5.2.2. La Tasa Interna de Retorno (TIR)

La TIR corresponde a la magnitud de los beneficios que recibe el inversionista por la realización de un proyecto medida en forma porcentual, tras recuperar la inversión inicial. Para calcular la TIR, es necesario comprender su relación directa con el VPN, cuando este último es positivo, a una tasa de oportunidad definida, representa un pago al inversionista, el pago de un interés adicional y una suma extra. Se puede ver entonces que este pago de interés y dinero extra corresponden a la totalidad de los beneficios que produce el proyecto, entonces la tasa de oportunidad o tasa que permite medir los beneficios totales de la inversión, será aquella que hace que el VPN sea igual a cero [14]. La ecuación matemática de esta medida es la siguiente:

$$\sum_{t=0}^n \frac{I_t}{(1+i)^t} - \sum_{t=0}^n \frac{E_t}{(1+i)^t} = 0 \quad (7)$$

Los criterios de evaluación de la TIR se muestran en la Tabla 8, aunque es importante resaltar que el VPN permite además comparar y seleccionar alternativas, mientras la TIR no sirve para comparar ya que una TIR mayor no necesariamente representa un mejor proyecto [9,14].

Tabla 8. Criterios de evaluación de la TIR

RESULTADOS VALORES TIR		
TIR= Tasa de oportunidad	TIR< Tasa de oportunidad	TIR> Tasa de oportunidad
No hay beneficio adicional, es decir se recibe el reembolso de la inversión, entonces el proyecto es indiferente	El proyecto se considera como no atractivo	Hay una utilidad adicional y por consiguiente el proyecto se acepta.

1.5.2.3. El Payback

También denominado periodo de recuperación, permite al inversionista hacerse a una idea del tiempo que tardará en recuperar su inversión. El payback se obtiene sumando el número de periodos que toma igualar los flujos de caja acumulados a la inversión inicial.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS DE LOS CAMPOS PALAGUA, LA CIRA Y TIBÚ

El crudo a utilizar en la reacción de sulfonación debe cumplir con ciertos requisitos, entre ellos, que su punto de ebullición sea lo suficientemente alto para asegurar un buen rango de temperaturas de trabajo y la cantidad de aromáticos debe ser del orden del 20 al 50% en peso, no es conveniente un exceso de aromáticos ya que puede provocar la formación de sulfonas [13], lo cual no es de interés en el presente trabajo. De acuerdo con estas características, la más importante sería el conocimiento aproximado de la cantidad de material sulfonable del crudo (aromáticos y olefinas); ya que los sulfonatos son producidos por sulfonación directa de las moléculas insaturadas (aromáticos y olefinas).

Por lo anterior, para el presente trabajo se escogieron los crudos de venta de los campos Palagua, La Cira-Infantas y Tibú. Estos crudos presentan una aromaticidad acorde al orden de porcentajes para un proceso de sulfonación y además presentan distinciones entre ellos con el fin de establecer la influencia de la cantidad de compuestos aromáticos en la materia prima a sulfonar, siendo el crudo Palagua de más alta aromaticidad y el crudo Tibú el de menor.

Las muestras fueron sometidas a una destilación primaria o también llamada destilación atmosférica³. En el proceso de destilación, en el fondo de la torre cae el "crudo reducido"⁴, es decir, aquel que no alcanzó a evaporarse y este es el que se emplea como materia orgánica para la preparación de sulfonatos de petróleo en este proyecto de investigación.

Las muestras de venta de los tres crudos fueron caracterizadas a través de los siguientes análisis.

- *Número de ácido*: 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

³ Estas torres operan a una presión cercana a la atmosférica y están divididas en numerosos compartimientos a los que se denominan "bandejas" o "platos". Cada bandeja tiene una temperatura diferente y cumple la función de fraccionar los componentes del petróleo. El crudo llega a estas torres después de pasar por un horno, donde se "cocina" a temperaturas de hasta 400 grados centígrados que lo convierten en vapor. Esos vapores entran por la parte inferior de la torre de destilación y ascienden por entre las bandejas. A medida que suben pierden calor y se enfrían. Cuando cada componente vaporizado encuentra su propia temperatura, se condensa y se deposita en su respectiva bandeja, a la cual están conectados ductos por los que se recogen las distintas corrientes que se separaron en esta etapa.

⁴ Fondos de la destilación atmosférica del petróleo

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.

- *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 (CLX-LQP-I-506).
- *Gravedad API*: La gravedad API de los crudos ($^{\circ}$ API) se calculó a partir de los valores de densidad utilizando la Ecuación (8).

$$\text{Gravedad API} = \left(\frac{141,5}{\text{Gravedad específica a } 60^{\circ}\text{F}} \right) - 131,5 \quad (8)$$

- *Viscosidad*: La viscosidad se determinó a una velocidad de cizallamiento (*shear rate*) de 100 s^{-1} a las temperaturas respectivas de yacimiento de cada campo (Campo Palagua 49°C , Campo Tibú 59°C y Campo La Cira-Infantas 67°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 (CLT-FIR-I-009).
- *Análisis composicional SARA*: Este análisis permite determinar la composición porcentual de las cuatro fracciones más importantes de un crudo: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos. La técnica empleada en este trabajo fue la cromatografía de columna abierta y el análisis se basó en las normas ASTM D2549, ASTM D2007 e IP 143, siguiendo la metodología validada en Laboratorio de Espectroscopia del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP-UST-PTE-114902).
- *Espectro infrarrojo*: La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) permite identificar los grupos funcionales orgánicos más representativos de un crudo. Los espectros infrarrojos de los crudos se registraron en un espectrofotómetro FTIR Shimadzu IRPrestige-21, utilizando la técnica de reflectancia total atenuada (ATR, *Attenuated Total Reflectance*), en el Laboratorio de Química de Producción del Instituto Colombiano del Petróleo. El volumen de muestra fue de 0,2 mL y las condiciones de operación fueron temperatura ambiente (25°C), número de scans 64 y resolución 8 cm^{-1} , en un rango espectral de 4000 a 650 cm^{-1} .
- *Análisis Shell*: Este análisis permite determinar el tipo de carbono aromático en una muestra de crudo: monoaromáticos, diaromáticos, triaromáticos, tetraaromáticos, pentaaromáticos, hexaaromáticos, heptaaromáticos. La técnica empleada en este trabajo fue basado en método SHELL SMS-2783-95.
- *Número de carbonos del alcano equivalente*: El número de carbonos del alcano equivalente (*EACN*, *Equivalent Alkane Carbon Number*) de los crudos se determinó

con base en la ecuación de parametrización para la *formulación óptima* obtenida por Salager (Ecuación (9)):

$$\sigma + \ln S^* - k EACN + t \Delta T + a A0 = 0 \quad (9)$$

Se realizaron barridos de salinidad con NaCl mediante tensiometría para determinar la salinidad óptima que corresponde al menor valor de tensión interfacial, a través de la medición de la tensión interfacial basados en las medidas geométricas o de deformación de una Interfase en un Campo Gravitacional [36] a una temperatura de 30 °C (ΔT constante), utilizando como fase acuosa una solución al 0,1% m/m de una mezcla de surfactantes iónicos y concentración variable de cloruro de sodio (NaCl). Como fase aceite se emplearon alcanos con diferente número de carbonos (octano, decano, dodecano y tetradecano)⁵. Cabe señalar que en estos experimentos no se empleó ningún alcohol ($a A = 0$). Haciendo un barrido de salinidad (S), se determinó la salinidad óptima (S^*) para cada alcano, obtenida a partir de un mínimo de tensión interfacial calculado a partir de la ecuación de Vonnegut (10). Los parámetros evaluados se indican en la Tabla 9 y el logaritmo de la salinidad óptima ($\ln S^*$) se graficó, en función del número de carbonos del alcano empleado (ACN, Alkane Carbon Number).

$$\gamma = 1,44 \times 10^{-7} \cdot \Delta\rho \cdot \omega^2 \cdot D^3 \quad (10)$$

En donde,

- γ Tensión interfacial [mN/m]
- $\Delta\rho$ Diferencia de las densidades de las fase agua (ρ_α) y aceite (ρ_β), con $\rho_\alpha < \rho_\beta$ y $\Delta\rho = \rho_\beta - \rho_\alpha$
- ω Velocidad angular del tubo
- D Diámetro de la gota.

Tabla 9. Matriz experimental para los barridos de salinidad con alcanos puros utilizados en la determinación del número de carbonos del alcano equivalente (EACN).

PARÁMETRO	CONDICIÓN
Alcanos evaluados	Octano, decano, dodecano
Concentración de NaCl (% m/v)	1 - 1,5 - 2 - 2,5 - 3 (con octano)
	2 - 2,5 - 3 - 3,2 - 3,5 - 4 - 5 (con decano)
	3 - 4 - 4,5 - 5 - 5,5 - 6 (con dodecano)
	4 - 5 - 5,5 - 5,8 - 6 - 6,5 (con tetradecano)
Surfactante (0,1% m/m)	Petrostep S1 (25%) + Dodecilsulfonato de sodio SDBS (75%)
Equipo	M6500 Tensiómetro de gota rotatoria
Temperatura de evaluación (°C)	30

⁵ Alcanos empleados en la determinación del EACN: octano (Merck, C₈H₁₈, 99%), decano (Merck, C₁₀H₂₂, 99%), dodecano (Sigma Aldrich, C₁₂H₂₆, 99%) y tetradecano (Aldrich, C₁₄, 99%).

Luego se realizaron barridos de salinidad bajo las mismas condiciones usando como fase aceite los crudos provenientes de los campos Palagua, Tibú y la Cira-Infantas. El EACN de los crudos se obtuvo por interpolación del logaritmo de la salinidad óptima resultante en la gráfica obtenida con los alcanos. Los parámetros evaluados se indican en la Tabla 10.

Tabla 10. Matriz experimental para los barridos de salinidad con los crudos de los campos La Cira-Infantas, Palagua y Tibú utilizados en la determinación del número de carbonos del alcano equivalente (EACN).

PARÁMETRO	CONDICIÓN
Crudos evaluados	Palagua, Tibú e Infantas
Concentración de NaCl (% m/v)	2 - 2,5 - 3 - 3,2 - 5 (con crudo Palagua)
	0,5 - 1 - 1,2 - 1,5 - 2,5 - 3,5 (con crudo Tibú)
	0,5 - 1 - 1,2 - 1,5 - 2 - 2,5 - 3 - 4 (con crudo Infantas)
Surfactante (0,1% m/m)	Petrostep S1 (25%) + Dodecilmencensulfonato de sodio SDBS (75%)
Equipo	M6500 Tensiómetro de gota rotatoria
Temperatura de evaluación (°C)	30

Esta determinación se realizó también mediante barridos unidimensionales de salinidad con NaCl a una relación volumétrica agua/aceite constante (WOR, Water in Oil Ratio = 3) en pipetas graduadas con fondo cerrado de 5 mL (Anexo B). Empleando las mismas condiciones (temperatura, mezcla de surfactantes y salinidades) en los barridos de salinidad con el tensiómetro.

2.2. PREPARACIÓN DE LOS SULFONATOS DE PETRÓLEO

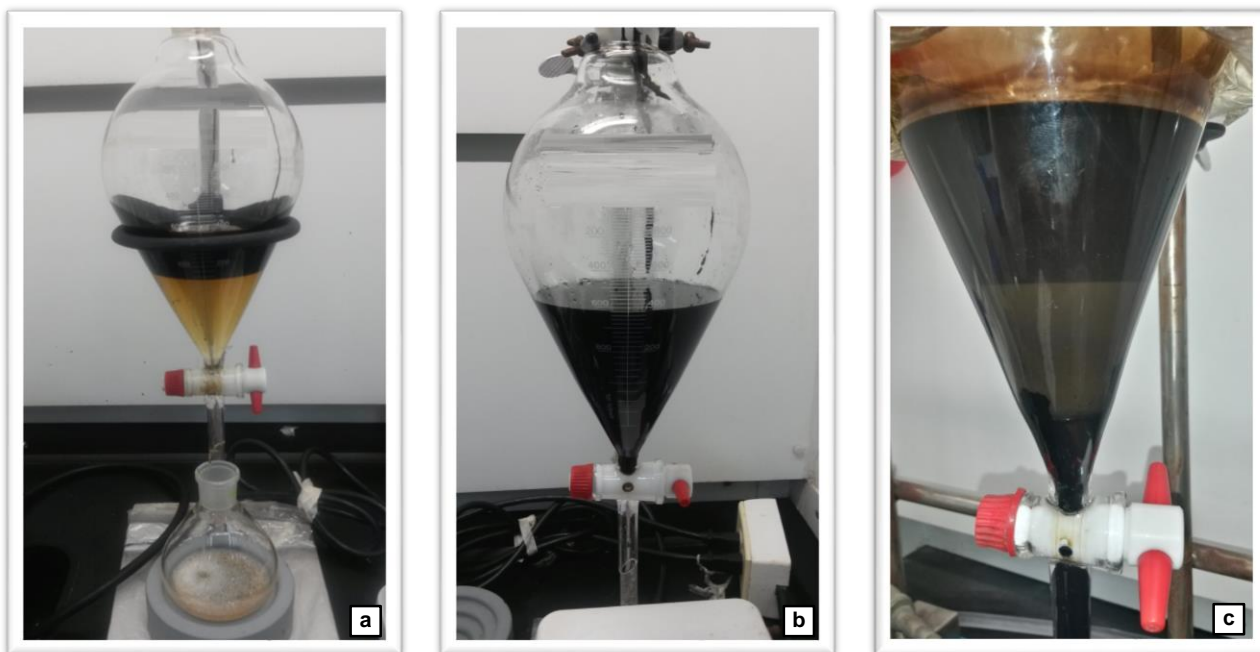
La sulfonación de los crudos reducidos Infantas (I), Tibú (T) y Palagua (P) se realizó con SO₃ como agente sulfonante, liberado del óleum⁶, en una configuración del método de sulfonación gas-líquido.

Sobre la masa de reacción resultante de la sulfonación se agregó agua destilada, removiendo la mezcla suavemente para evitar la formación de emulsiones. Esta mezcla se trasvasó a un embudo de decantación y se lavó repetidas veces con agua destilada, para eliminar el exceso de ácido sulfúrico, se dejó en reposo hasta alcanzar la estratificación de las fases oleosa y acuosa (Ver Fotografía 1a). La fase acuosa (capa inferior) se separó y neutralizó para la obtención de sulfonatos hidrofílicos. Posteriormente la fase oleica (capa superior) (Ver Fotografía 1b) conteniendo los ácidos sulfónicos

⁶ Ácido sulfúrico fumante al 65% de SO₃, (Merck, H₂SO₄*SO₃)

lipofílicos se neutralizó usando aproximadamente 1 a 2 mL de solución NaOH⁷ a una concentración de 4N bajo agitación vigorosa, hasta obtener un pH entre 7 y 9 unidades. La mezcla resultante se extrajo con una solución 1:1 de agua-isopropanol.

Fotografía 1. Extracción de Sulfonatos: (a) Estratificación de las dos fases, (b) Fase orgánica (c) Separación posterior a la neutralización



La fase alcohólica (intermedia e inferior, Fotografía 1c), ahora conteniendo los sulfonatos de petróleo lipofílicos, se destiló al vacío⁸ obteniéndose un residuo sólido opáceo y ligeramente soluble en agua. Siguiendo esta metodología a partir de diferentes materias primas, se obtuvieron los surfactantes.

2.2.1. Reactores de sulfonación

Los reactores tipo Batch han sido ampliamente usados en procesos de síntesis orgánica [3], aunque mantiene limitaciones como la baja uniformidad de concentración y viscosidad de la mezcla, además de los largos tiempos de residencia [52]. Entre tanto el reactor HIGEE (tecnología de alta gravedad), conocido por su efectos de intensificación, ha sido usado en procesos de absorción, destilación, extracción, preparación de nano partículas,

⁷ Merck, 99%, en lentejas

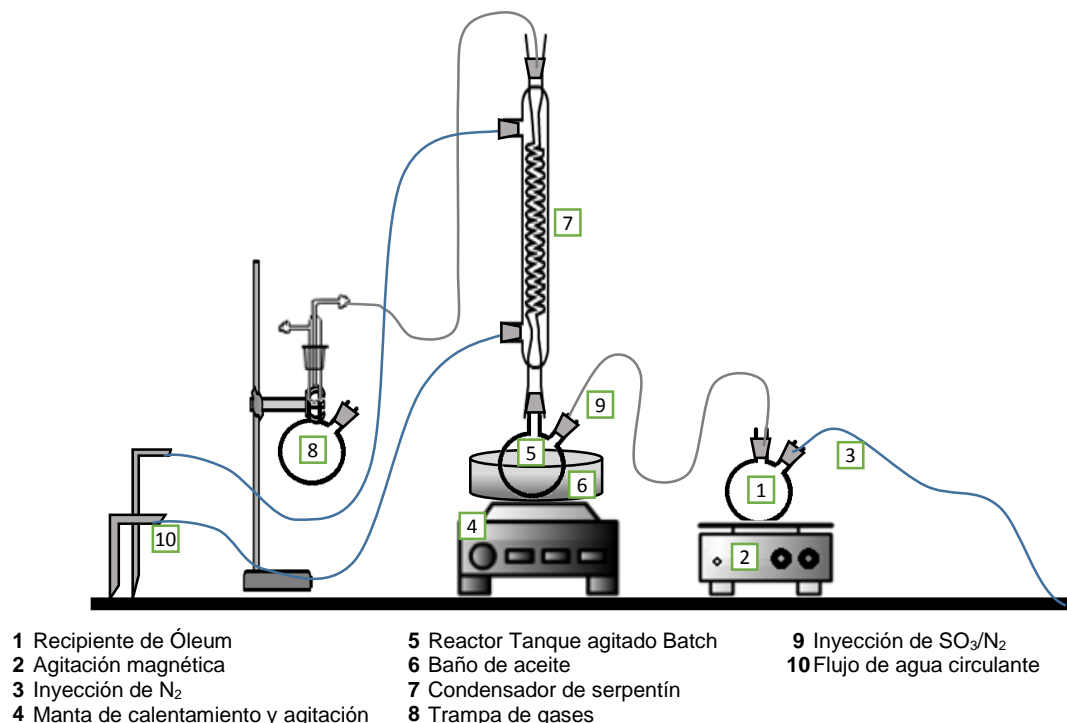
⁸ Rotavapor® R-215

entre otros [53,8,28]. La simulación de un ambiente de alta gravedad que realiza el lecho empacado giratorio del reactor HIGEE aumenta la magnitud del orden de mezcla de reactantes líquidos – gaseosos por lo que lo puede considerarse como un reactor ideal para la sulfonación de crudos [52,51]. Por tanto, para la preparación de sulfonatos de petróleo a partir de crudos reducidos se emplearon estos dos tipos de reactores con el fin de establecer una metodología adecuada para los procesos de sulfonación de los crudos en estudio.

2.2.1.1. Reactores de sulfonación tipo Batch

La Figura 11 muestra el diseño del montaje de un proceso de sulfonación en un reactor tipo Batch. El proceso realizó en un balón de capacidad de 500 mL dispuesto sobre un baño de aceite. Unido a él se encuentra un condensador de serpentín mantenido a temperatura ambiente usando un baño de agua circulante para minimizar la volatilización de compuestos livianos en la masa de reacción, por el que el SO₃ sin reaccionar se conduce a una trampa de gases. .El agente sulfonante contenido en un balón de capacidad de 250 mL se arrastra por acción de un gas hacia el balón de 500 mL.

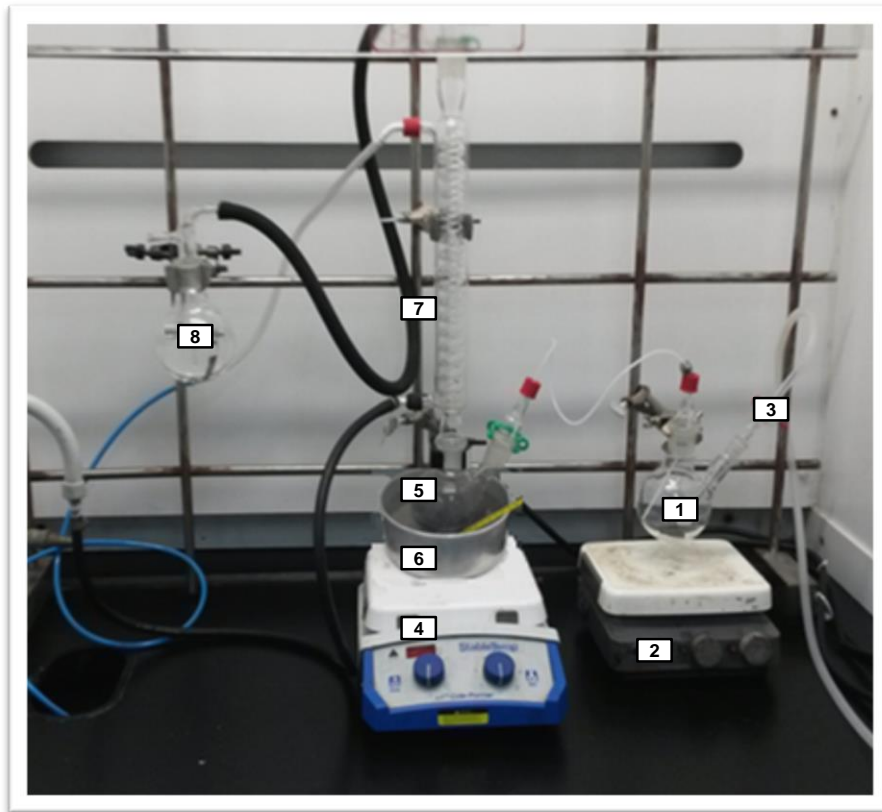
Figura 11. Esquemas de Diseño de Sulfonación en modo Batch.



En la Fotografía 2 se muestra el montaje de sulfonación en el método BATCH en el laboratorio de Química de Producción (ICP), en la cual se detalla mediante un código cada equipo utilizado en el proceso. La sulfonación consistió en poner en contacto la

materia prima con el trióxido de azufre liberado del óleum (Código 1) por acción de la agitación continua (Código 2) y arrastrado por una corriente de nitrógeno (Código 3), para luego ser burbujeado al interior del reactor (Código 5). El reactor se mantiene a una agitación constante (Código 4) y en un baño de aceite controlado a la temperatura de reacción (Código 6). El SO_3 sin reaccionar se hizo pasar a través de un serpentín (Código 7) que conduce a una trampa de gases (Código 8), convirtiendo el exceso de SO_3 en ácido sulfúrico por reacción con el agua del medio.

Fotografía 2. Sistema de Sulfonación método BATCH usando SO_3 como agente sulfonante



1 Recipiente de Óleum
2 Agitación magnética
3 Inyección de N_2

4 Manta de calentamiento y agitación
5 Reactor Tanque agitado Batch
6 Baño de aceite

7 Condensador de serpentín
8 Trampa de gases

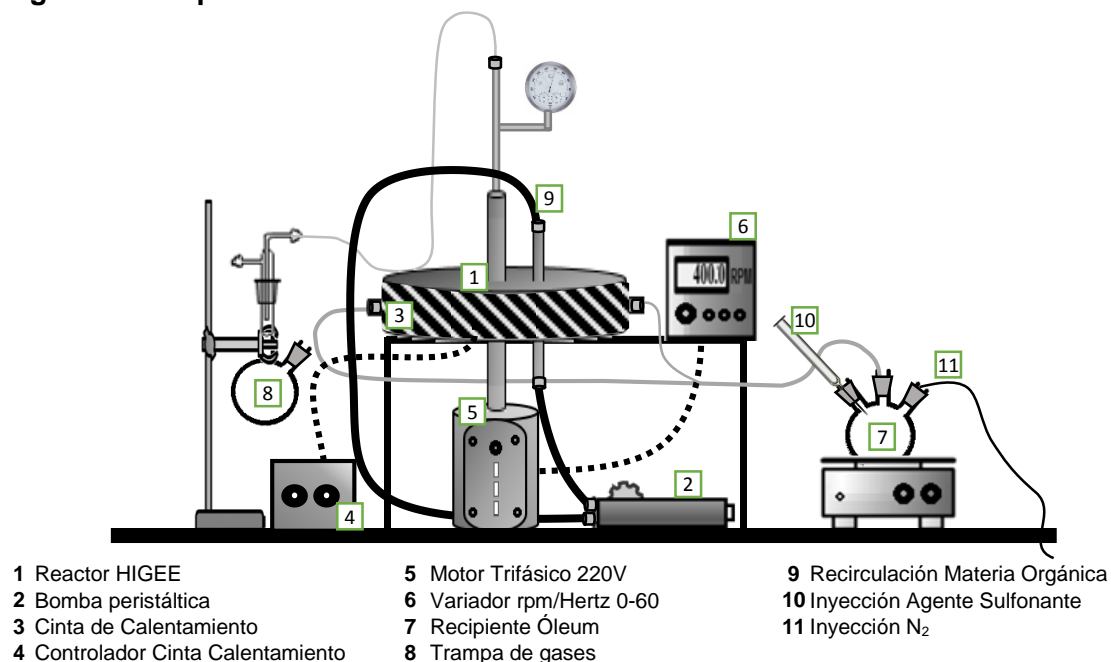
2.2.1.2. Reactores de sulfonación tipo HIGEE.

El diseño del reactor HIGEE propuesto para este trabajo de investigación está basado en la revisión bibliográfica [51,45,22,23,7]. En la Figura 12 se presenta un esquema del proceso de Sulfonación con el reactor HIGEE propuesto.

El reactor HIGEE consistió principalmente en un rotor de lecho empacado estructurado en acero inoxidable, una carcasa fija, y las diferentes entradas para introducir líquido o gas.

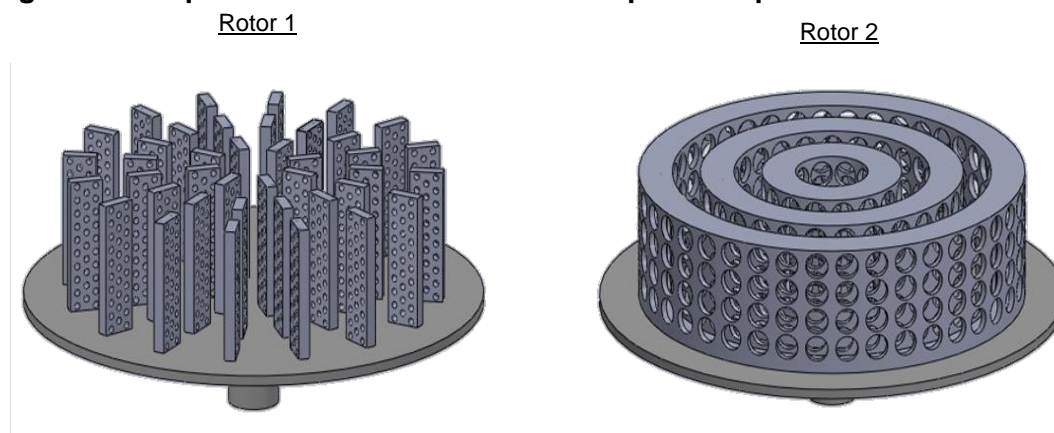
En la Figura 13 se muestra un esquema de los lechos empacados utilizados en el sistema HIGEE que se unifican a una placa giratoria dentro de la carcasa del reactor (Ver Figura 14).

Figura 12. Esquemas de Diseño de Sulfonación en modo HIGEE.



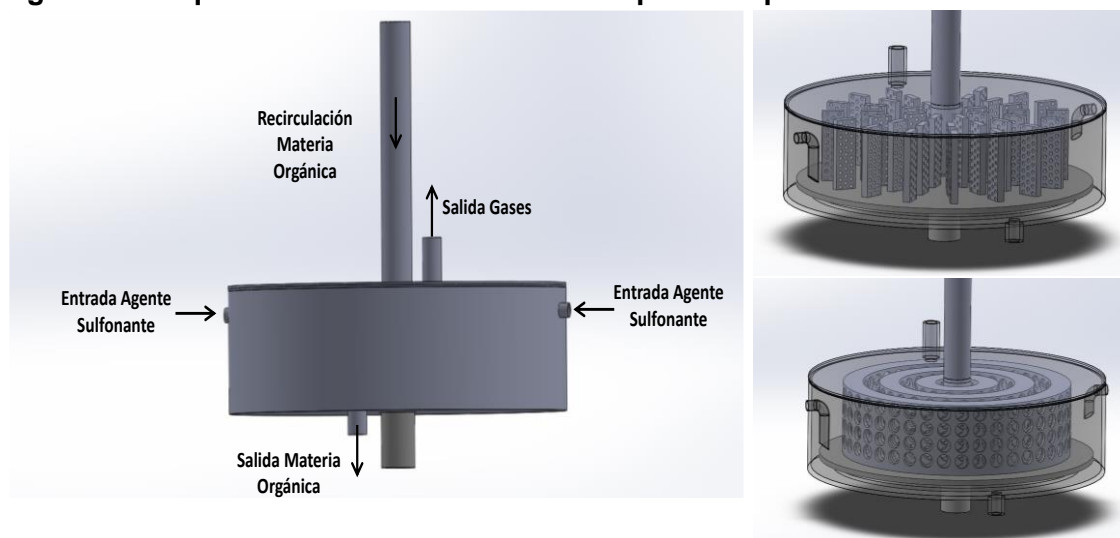
El rotor 1 consiste en tres series de placas dispuestas concéntricamente de 3,9 cm de altura, ancho de 1,2 cm y grosor de 0,4 cm, perforadas con tres hileras de círculos de diámetro de 0,2 cm y separación de 0,4 cm. Este tipo de rotores han sido reportados en la literatura para procesos de absorción de alcohol isopropílico [45], en donde se alcanzan velocidades angulares más altas sin caídas significativas de la presión centrífuga. El área superficial y la porosidad para este rotor fueron de 106 cm²/cm³ y 0,41 respectivamente.

Figura 13. Esquemas de Diseño de lechos empacados para el sistema HIGEE.



El rotor 2 contiene tres anillos concéntricos, con diámetros externos de 5, 9,4 y 13,8 cm y un grosor de 1,2 cm, cada anillo presenta cuatro series de perforaciones de diámetro de 0,8 cm. Se establece un área superficial de $103 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ y porosidad de 0,3. Estudios han reportado que con la división de estos anillos en el empaque se promueve la velocidad de deslizamiento tangencial para mejorar específicamente el coeficiente de transferencia de masa por parte del gas [7].

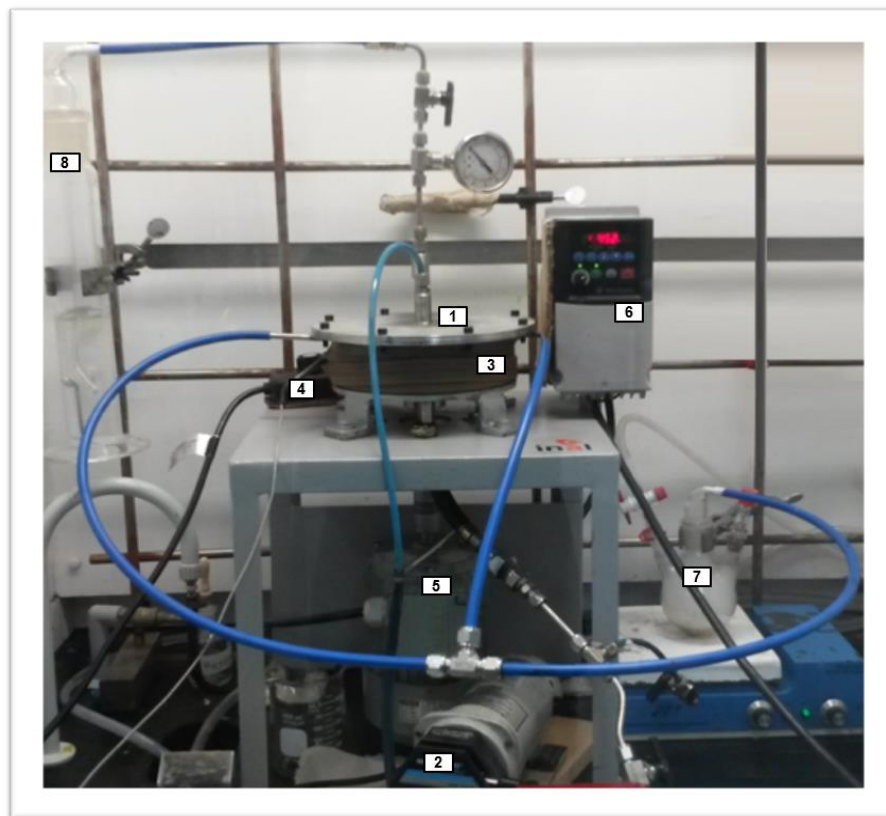
Figura 14. Esquemas de Diseño de lechos empacados para el sistema HIGEE



El montaje de sulfonación de los crudos reducidos en el reactor HIGEE empleado en el Laboratorio de Química de Producción se presenta en la Fotografía 3. En este montaje, la materia orgánica a sulfonar (Crudos reducidos) se cargaba dentro del reactor (Código 1); el crudo salía por el fondo del reactor y era recirculado por una bomba (Código 2) que

inyectaba nuevamente el crudo por la parte superior del reactor. Se dispuso una cinta de calentamiento (Código 3) alrededor del sistema sujeto a un controlador (Código 4) para mantener la temperatura de reacción. La materia orgánica se dispersaba a través del lecho en movimiento de 400 a 1.200 rpm que suministraba un motor trifásico de 220V (Código 5) y se controlaba con un variador (Código 6). Esta materia orgánica entraba en contacto con el SO_3 (Código 7) por arrastre del N_2 que se inyectaba al sistema por los laterales del reactor. El SO_3 sin reaccionar salía del sistema mediante una ventila que conducía a una trampa de gases (Código 8), convirtiendo el exceso de SO_3 en ácido sulfúrico por reacción con el agua del medio.

Fotografía 3. Sistema de Sulfonación método HIGEE usando SO_3 como agente sulfonante



1 Reactor HIGEE
2 Bomba peristáltica
3 Cinta de Calentamiento

4 Controlador Cinta Calentamiento
5 Motor Trifásico 220V
6 Variador rpm/Hertz 0-60

7 Recipiente Óleum
8 Trampa de gases

2.2.2. Variables del Proceso

2.2.2.1. Relación SO₃/N₂

El SO₃ puede sulfonar prácticamente cualquier clase de compuesto orgánico. Debido a que posee características deshidratantes trata de carbonizar el producto si se aplica directamente; por eso, es necesario utilizarlo disuelto en atmósfera inerte para obtener un producto de mayor calidad. Uno de los más adecuados medios de arrastre o de dilución es el Nitrógeno [47].

Los principales propósitos del diluyente del SO₃ son promover la reacción de sulfonación, reducir la cantidad de polisulfonatos y disminuir la viscosidad de los productos de reacción. Es esencial que la concentración del SO₃ en el gas de arrastre sea y permanezca lo suficiente baja y que el gas haga un contacto uniforme con el reactante tan rápido como sea posible.

2.2.2.2. Relación SO₃/Crudo

Para el proceso, la relación SO₃/Crudo es importante puesto que con ella se tiene conocimiento de la cantidad de SO₃ necesario (basado en la estequiometría de la reacción) y por tanto se puede fijar el exceso necesario para lograr un mayor avance en la reacción. En ocasiones esta relación suele emplearse como SO₃/porcentaje de aromáticos, dado que los compuestos aromáticos son más reactivos frente al agente de sulfonación.

2.2.2.3. Temperatura

Dado que la sulfonación de compuestos aromáticos es exotérmica y varias reacciones secundarias como la oxidación y sobre sulfonación tienen lugar a muy altas temperaturas, se recomienda una temperatura relativamente baja. No obstante la sulfonación de algunos hidrocarburos saturados tales como ciclo alcanos no es una reacción muy rápida, por lo tanto, se prefiere una temperatura relativamente alta para aumentar la velocidad de reacción [52].

Las temperaturas superiores a la ambiente para materias primas como lubricantes, fracciones de petróleo o crudos son favorables para el proceso de sulfonación además que ayudan a disminuir la viscosidad de estos fluidos. El uso de temperaturas entre 25 y 50 °C son adecuadas para el proceso de sulfonación acompañadas de una eficiente agitación [3,47].

2.2.2.4. Tiempo de reacción

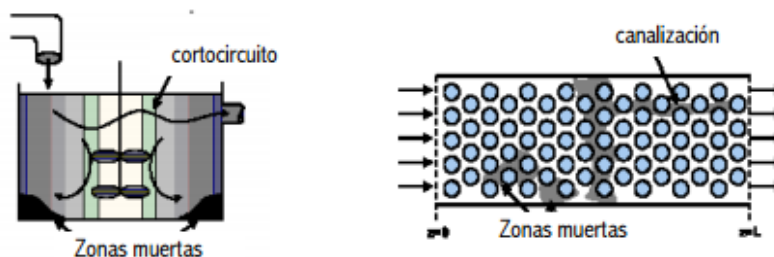
En comparación con un reactor tipo Batch, el tiempo de reacción general para la síntesis de sulfonatos de petróleo se reduce en un sistema de lecho empacado giratorio como el HIGEE. En la literatura se reportan tiempos de reacción no mayores a 60 minutos [52],

considerando cortes de destilación como materia a sulfonar, es decir moléculas menos complejas que permiten un mayor área de contacto efectivo entre los reactantes. No obstante, para sulfonaciones de fracciones directas de crudo se han trabajado tiempos de reacción hasta dos veces mayores a los reportados con cortes de sulfonación [3].

2.2.2.5. Velocidad de Rotación

Debido a que se requiere una eficiente agitación de la mezcla de reacción se recomienda un nivel de agitación suficiente para homogenizar la muestra. En un reactor de tanque agitado como el Batch se presentan desviaciones de la mezcla ideal por las zonas muertas, los cortocircuitos y las canalizaciones (ver Figura 15) por lo que se debe garantizar tiempos moderados de reacción en donde se logre dar una homogenización tratando de evitar la formación de vórtices.

Figura 15. Principales desviaciones del modelo de flujo real respecto al ideal



Fuente: Fidel Cunill. Montserrat Iborra. Reactores Químicos, Universidad De Barcelona

En caso de un reactor HIGEE, la velocidad de rotación del rotor refleja la magnitud del nivel de gravedad en el reactor. De acuerdo a Zhang Di [52,51] se pueden trabajar velocidades de rotación desde de 400 a 1200 rpm obteniendo un aumento de la materia activa hasta de 45,3%.

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS SULFONATOS DE PETRÓLEO

2.3.1. Porcentaje de Ingrediente activo

Los surfactantes contienen una concentración de materia activa o principio activo presente, el cual resulta importante a la hora de comparar distintos surfactantes. La titulación es un método eficiente y económico para medir la concentración de tensoactivo presente en cierta muestra de surfactante.

El método de titulación potenciométrica consiste en medir el potencial (voltaje) de una solución de surfactante, por medio de un electrodo específico, como función del volumen de agente titulante adicionado. El potencial que se mide puede transformarse a unidades de concentración de una especie en solución, gracias a que en el punto de equivalencia la concentración de titulante será igual a la concentración del analito. La ventaja de medir el potencial es que éste se mide por medio de un electrodo que es selectivo a la especie o analito que se requiere determinar, por lo tanto, el voltaje que se mide en la solución es característico de la concentración de la especie en solución. Este alto grado de selectividad permite determinar una pequeña concentración de analito en una solución que contiene múltiples especies químicas.

De acuerdo con lo anterior, la concentración molar de materia activa en los surfactantes obtenidos se determinó mediante titulaciones volumétricas empleando un titulador Tritrino plus 848 de aplicación universal, con electrodo selectivo para surfactantes aniónicos Surfatrode 6.0507.120, usando TEGO-Trant® (surfactante catiónico) como agente titulante. El tritino calcula el porcentaje de materia activa en una muestra de surfactante mediante la ecuación (11).

$$\%Materia Activa = \frac{EPI \times PM \times CT \times 1000}{M} \quad (11)$$

En donde,

EPI	Volumen de agente titulante usado [mL]
PM	Peso Molecular promedio del surfactante [g/mol]
CT	Concentración del agente titulante [M]
M	Peso de la muestra [g]

Adicional a lo anterior, se empleó el método MBAS (Methylene Blue Active Substance) descrito en el Anexo A para la determinación de la concentración de surfactantes aniónicos. El método MBAS consiste en transferir el azul de metileno, un catión coloreado, desde una muestra de solución acuosa hacia un líquido orgánico inmiscible con agua. Esto ocurre a través de la formación de un par iónico compuesto por el anión del surfactante y el catión del azul de metileno. La intensidad del color azul resultante en la fase orgánica es una medida de la concentración de surfactante aniónico en la muestra.

Este método comprende extracciones sucesivas de un medio acuoso ácido que contiene un exceso de azul de metileno hacia el cloroformo. Después de agitar vigorosamente, se mide el color azul en el cloroformo por espectrofotometría a 652 nm. El método se aplica a concentraciones de MBAS por encima de 0,025 ppm y por debajo de 2 ppm.

2.3.2. Análisis UV-Vis de sulfonatos de petróleo

A partir de los sulfonatos obtenidos, se prepararon soluciones de los productos al 0,01 % en agua tipo I. Los espectros UV fueron registrados en un espectrofotómetro HACH DR-500, en un intervalo de longitudes de onda de 200 nm a 300 nm. Midiendo la absorbancia de la muestra en una celda de 1 cm contra un blanco del agua de disolución. Para este análisis la solución no debe presentar ningún tipo de turbidez o coloración elevada. En caso de observarse algún tipo de turbidez en la dilución de la muestra causada por la insolubilidad del surfactante, esta debe homogeneizarse usando mezclas de isopropanol-agua [40].

2.3.3. Análisis Infrarrojo de Sulfonatos de petróleo

Las muestras de sulfonatos fueron empleadas para el análisis cualitativo de espectroscopia infrarroja. Para esto se empleó un Espectrofotómetro MIR-ATR SHIMADZU PRESTIGE 21.

2.4. CARACTERIZACIÓN DE LA NATURALEZA LIPOFÍLICA-HIDROFÍLICA DEL SURFACTANTE

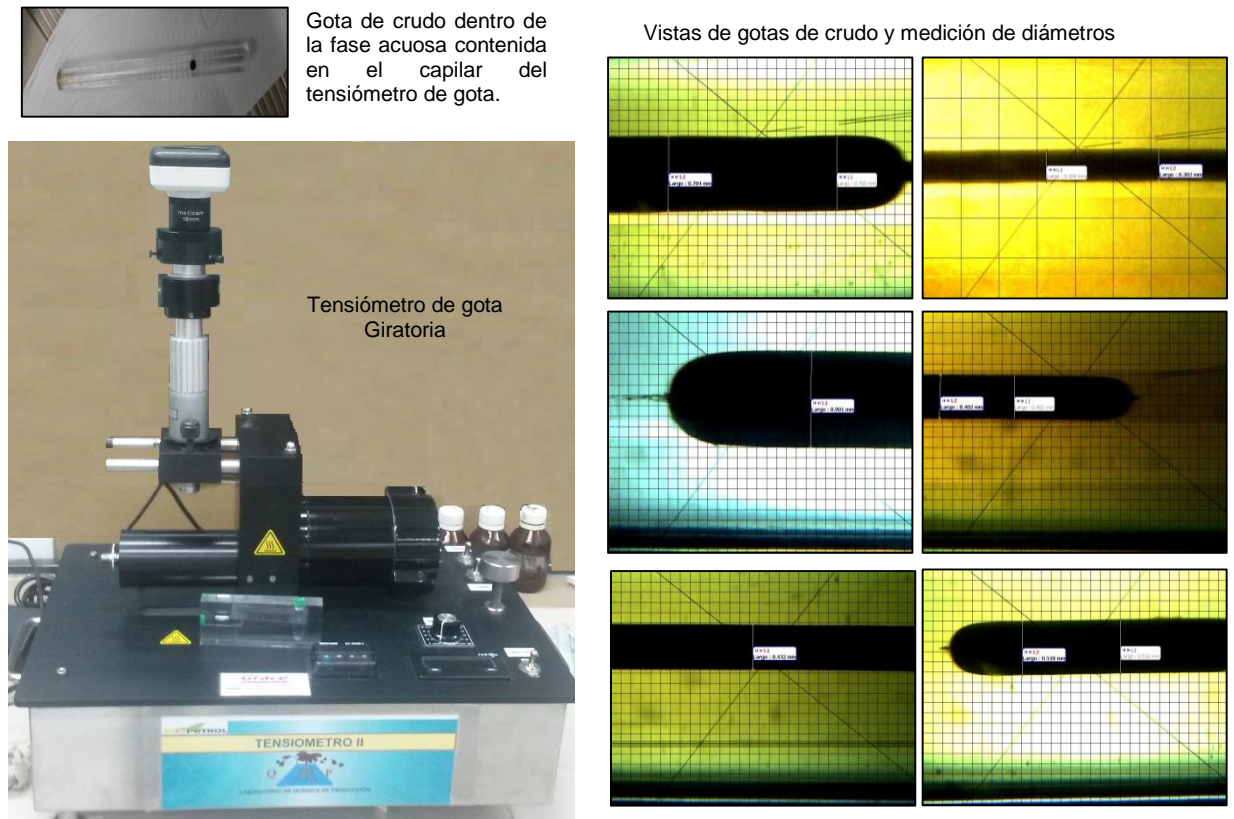
2.4.1. Barridos de Formulación

Con el fin de determinar la naturaleza lipofílica-hidrofílica de los sulfonatos de petróleo obtenidos y su evaluación preliminar para su uso potencial en recobro químico se realizaron barridos de salinidad, en donde se usó como fase aceite alcanos lineales y crudos de venta y como fase acuosa soluciones de NaCl en agua Tipo I.

Los sistemas se estudiaron mediante la técnica de barrido unidimensional, con mediciones de tensiones interfaciales entre una gota de la fase aceite inmersa en un capilar con la fase acuosa como se muestra en la Fotografía 4. Estas mediciones se realizaron en tensiómetros de gota giratoria⁹ a través de la ecuación de Vonnegut (10) [36]. Cada barrido de salinidad con los crudos de los campos La Cira-Infantas, Tibú y Palagua se sometió a las temperaturas de yacimiento respectivas y se ajustaron las densidades de los fluidos (fase acuosa y aceite) según su cambio con la temperatura.

⁹ Modelo M6500 Tensiómetro de gota rotatoria .

Fotografía 4. Mediciones de tensiones interfacial en tensiómetros de gota giratoria



Para la medición de la IFT, es necesario que al momento de medir la tensión interfacial se verifique que el largo de la gota es de 4 a 8 veces el diámetro de la misma, con el fin de garantizar en el equipo una medición de tensión correcta.

La medición de los diámetros de las gotas se realizó mediante el software Motic Images Plus, trazando una línea sobre toda la distancia que ocupa el diámetro de la gota en la fotografía de la misma. Al hacer esto, considerando además que tanto el zoom de la cámara como el tamaño del capilar estuvieran seleccionados correctamente en el software, se obtiene una respuesta inmediata con el valor del diámetro en milímetros. Este valor junto con el dato de la velocidad angular (en rpm) de la gota al momento de la fotografía son los que se reemplazan en la ecuación de Vonnegut (10). Las IFT obtenidas se graficaron en función de la salinidad de medición, obteniéndose así un barrido unidimensional de salinidad, siendo la salinidad óptima (S^*) aquella en donde se evidencia un mínimo de tensión interfacial, en la condición $HLD=0$.

2.4.2. Determinación del parámetro sigma (σ)

Para determinar el sigma (σ) de los sulfonatos de petróleo preparados en laboratorio, se realizó un doble barrido de salinidad mediante la medición de tensiones interfaciales. Inicialmente como referencia un surfactante comercial (Petrostep S13D) determinando su salinidad óptima. Con el mismo propósito, el segundo barrido se realizó empleando los sulfonatos de petróleo obtenidos. Para los dos barridos se mantuvieron constantes la temperatura (30 °C), la concentración de surfactante al 0,3% y fase aceite heptano.

Al realizar los barridos de salinidad con los sulfonatos de petróleo obtenidos se comprobó que estos requieren de otro surfactante para lograr una mayor sinergia y evidenciar disminuciones significativas de tensiones interfaciales, por tanto fue necesario emplear un surfactante comercial para lograr una mezcla uniforme del sulfonato de petróleo para la determinación de la salinidad óptima. Para ello se empleó una regla de mezclas usando un segundo surfactante de naturaleza química diferente, en este caso el surfactante Petrostep S13D en una proporción 25:75 = sulfonato de petróleo: P-S13D.

Con las salinidades óptimas de los dos sistemas se procedió a calcular el sigma (σ) de los sulfonatos de petróleo aplicando la regla de mezclas y la ecuación (3). En el Anexo C se presenta el barrido de salinidad para el surfactante comercial de referencia y un cálculo de σ a modo de ejemplo.

2.5. EVALUACIÓN DEL USO DE SULFONATOS DE PETRÓLEO PARA SU USO POTENCIAL EN RECOBRO QUÍMICO

2.5.1. Evaluación de los sulfonatos de petróleo obtenidos por el método Batch

Con el fin de evaluar el potencial de recobro químico de los sulfonatos de petróleo obtenidos por la sulfonación de crudos reducidos en el modo Batch en un sistema crudo/surfactante, en donde el surfactante es obtenido del mismo crudo de estudio, se desarrollaron barridos de salinidad mediante tensiometría con una mezcla de surfactantes al 0,3% en donde se incluye un surfactante comercial y el sulfonato de petróleo respectivo, con composiciones entre 0 y 75% de cada uno, como se presenta en la Tabla 11. En cada barrido se estableció la respectiva temperatura de yacimiento del crudo empleado en la fase aceite.

En esta evaluación se seleccionó el Petrostep S1 como surfactante comercial, el cual es más hidrófobo en relación a los sulfonatos de estudio para lograr una mayor sinergia en la formulación.

Tabla 11. Matriz experimental para los barridos de salinidad con los sulfonatos de petróleo obtenidos por modo Batch

MEZCLA DE SURFACTANTE				TEMP. [°C]	FASE ACEITE
Sulfonato de petróleo	P-S1	Concentración			
Nombre	Comp. [%]	Comp. [%]	[% m/m]		
SP obtenido de crudo Infantas	0	100	0,3	67	Infantas
	25	75	0,3		
	50	50	0,3		
	75	25	0,3		
	0	100	0,3	59	Tibú
	25	75	0,3		
	50	50	0,3		
	75	25	0,3		
	0	100	0,3	49	Palagua
	25	75	0,3		
	50	50	0,3		
	75	25	0,3		
SP obtenido de crudo Tibú	0	100	0,3	59	Tibú
	25	75	0,3		
	50	50	0,3		
	75	25	0,3		
	0	100	0,3	67	Infantas
	25	75	0,3		
	50	50	0,3		
	75	25	0,3		
	0	100	0,3	49	Palagua
	25	75	0,3		
	50	50	0,3		
	75	25	0,3		
SP obtenido de crudo Palagua	0	100	0,3	49	Palagua
	25	75	0,3		
	50	50	0,3		
	75	25	0,3		
	0	100	0,3	67	Infantas
	25	75	0,3		
	50	50	0,3		
	75	25	0,3		
	0	100	0,3	59	Tibú
	25	75	0,3		
	50	50	0,3		
	75	25	0,3		

2.5.2. Evaluación de los sulfonatos de petróleo obtenidos por el método HIGEE

Análogo a la evaluación de los sulfonatos de petróleo obtenidos por el método Batch, se realizaron barridos de Salinidad mediante tensiometría de los sulfonatos de petróleo

obtenidos a partir de la sulfonación en modo HIGEE de los crudos reducidos de los campos La Cira-Infantas, Tibú y Palagua. Con ese fin se estableció una relación fija de composición entre el surfactante obtenido y un surfactante comercial considerando por un lado los rendimientos de reacción de las sulfonaciones en el modo HIGEE y además que los surfactantes obtenidos por este método son muy lipófilos por lo cual requieren de otro surfactante de mayor hidrofiliidad que ayude a homogenizar la mezcla surfactante en la fase acuosa. Por estas razones se estableció una relación de 30% de sulfonato de petróleo obtenido (SP) y 70% de surfactante comercial.

2.5.3. Selección de formulaciones para coreflooding

Debido a que los sulfonatos de petróleo obtenidos por el método HIGEE presentaron un mayor carácter lipofílico, lo que se traduce en una menor salinidad para una formulación óptima (HLD=0) y una mejor interacción con la fase orgánica, se escogieron éstos como los surfactantes en estudio para diseñar la formulación a evaluar en un sistema poroso. El sulfonato de petróleo (SP) obtenido se mezcló con un surfactante comercial, acorde a la naturaleza del SP para lograr una sinergia reflejada en menores tensiones interfaciales. A partir de los resultados de tensiometría de las formulaciones probadas, se seleccionó para la evaluación de factor de recobro en desplazamientos unidimensionales en medio poroso, aquella que presentó las menores tensiones interfaciales en el rango ultrabajo (del orden de 10^{-3} N/m)

Con el fin de comparar el desempeño de la formulación que contiene el surfactante obtenido, con una constituida por surfactantes comerciales, se diseñó una formulación comercial que lograra el mismo orden de IFT con el crudo en estudio. Para ello se realizaron barridos de salinidad mediante tensiometría de mezclas de surfactante Petrostep S13D con Petrostep S3B y Petrostep S2, en la Tabla 12 se muestra la matriz de mezcla de surfactantes comerciales para su evaluación por tensiometría. Se seleccionaron estos surfactantes de acuerdo con la literatura y su disponibilidad para este estudio [21]. De la revisión de las referencias bibliográficas se ha evidenciado que las formulaciones con buen potencial de recobro son aquellas constituidas por una mezcla de surfactantes de olefina interna como lo son los surfactantes Petrostep S3B y Petrostep S2 y de surfactantes estirados como el Petrostep S13D.

Tabla 12. Matriz de mezcla de surfactantes comerciales para coreflooding

COMPOSICIONES MEZCLA DE SURFACTANTE		
P-S13D	P-S3B	P-S2
50	-	50
60	-	40
70	-	30
80	-	20
70	30	-

COMPOSICIONES MEZCLA DE SURFACTANTE		
P-S13D	P-S3B	P-S2
80	20	-

Las formulaciones seleccionadas se emplearan en sistemas con fase aceite del crudo del campo La Cira-Infantas, dado que este se proyecta como el de mayor potencial para procesos de sulfonación al tener altas reservas y un crudo de mayor API.

2.6. EXPERIMENTOS DE DESPLAZAMIENTO UNIDIMENSIONAL EN MEDIO POROSO (CORE FLOODING)

2.6.1. Formulaciones evaluadas

Se evaluó el desempeño de factor de recobro de crudo de la Cira-Infantas para dos formulaciones: una comercial constituida por los surfactantes Petrostep S13D (70%) + Petrostep S3B (30%) y otra constituida por uno de los surfactantes obtenidos, el SP-HI5 (30%), en mezcla con un surfactante comercial (Petrostep S13D (70%) para mayor sinergia. Se empleó como medio poroso, empaques de arena (mezcla de arena referencia Ottawa malla 120/140 (95%) + caolín (5%)). Estas formulaciones cumplen la condición de presentar tensiones ultrabajas con el crudo del campo La Cira-Infantas. Las formulaciones evaluadas se presentan en la Tabla 13.

Tabla 13. Formulaciones evaluadas en los experimentos de desplazamiento unidimensional en medio poroso (core flooding).

No.	Surfactante	Concentración de surfactante (% m/m)	Concentración de NaCl (% m/v)	Polímero	Concentración de polímero (ppm)
F-1	Petrostep S13D (70%) + Petrostep S3B (30%)	0,3	1,5	Flopaam 3430S	1000
F-2	Petrostep S13D (70%) + SP-I (30%)	0,3	2		

2.6.2. Medio poroso empleado

Un medio poroso es un arreglo de granos (de origen natural o sintético) con propiedades específicas. En este trabajo se utilizó como medio poroso empaques de arena a los cuales se les determinaron las siguientes propiedades básicas:

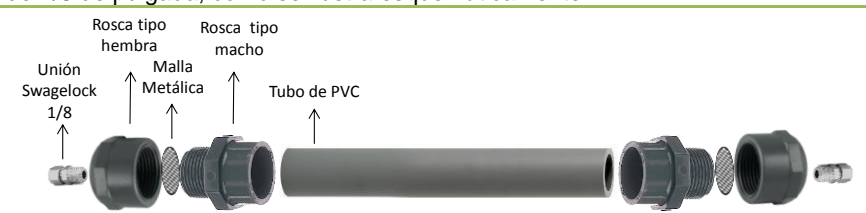
- *Porosidad:* En términos generales, la porosidad representa el volumen disponible para el almacenamiento de fluidos en el medio poroso. Se calcula de la relación

existente entre el espacio vacío que puede contener fluidos y el volumen total del medio poroso. Existen dos formas 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 la Tabla 14.

Tabla 14. Materiales y procedimiento de preparación de los empaque de arena para el desplazamiento unidimensional

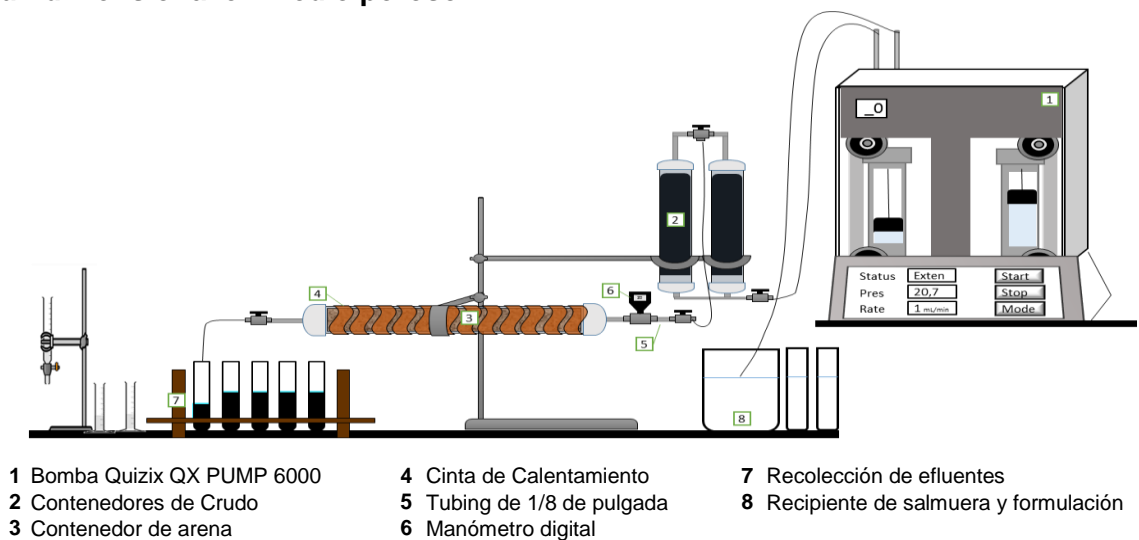
MEDIO POROSO PARA DESPLAZAMIENTO UNIDIMENSIONAL EN MEDIO POROSO (CORE FLOODING)	
Materiales	
Arena de referencia Ottawa malla 120/140, caolín, espátula, balanza Ohaus Explorer EX2202 (capacidad: 2200 g, resolución: 0.01 g), vaso de precipitado de plástico de 2 L	
Procedimiento de fabricación del empaque de arena	
Etapa	Descripción
Preparación del contenedor de la arena	<p>El contenedor del empaque de arena consistió en un tubo de PVC (diámetro interno: 2,54 cm, longitud: 30 cm) al cual se le adaptaron roscas tipo macho en cada extremo. En cada extremo se colocó un tope con rosca tipo hembra que tiene una malla y una unión macho de acero inoxidable para tubing Swagelock de 1/8 de pulgada, como se ilustra esquemáticamente.</p> 
Preparación de la mezcla de arena para el empaque	<p>Consistió en una mezcla (350 g) con 95% de arena de referencia Ottawa malla 120/140 (332,5 g) y 5% de caolín (15,5 g). La mezcla se homogenizó en un vaso de precipitado de plástico y se empleó para fabricar los empaques utilizados en los experimentos de desplazamiento unidimensional.</p>
Empaquetamiento de la arena	<p>El contenedor de la arena se ubicó en posición vertical con el extremo superior abierto. Con ayuda de un embudo se procedió a transferir gradualmente la mezcla de arena en lotes de 30 g, golpeando suavemente las paredes del contenedor entre lote y lote para obtener una mejor compactación. Finalmente se cerró el extremo superior del contenedor y se verificó la hermeticidad del mismo con aire comprimido.</p>

2.6.3. Descripción del equipo de desplazamiento unidimensional

El sistema en el cual se llevaron a cabo los experimentos de desplazamiento unidimensional en empaque de arena está conformado por los equipos que se mencionan a continuación. Una representación esquemática del sistema se presenta en la Figura 16.

- Sistema de inyección: Bomba de inyección Quizix QX PUMP 6000 que se conecta al sistema y se trabajó con caudales de 0,5 mL/min a 3 mL/min.
- Contenedor del crudo: Recipientes cilíndrico en PVC con capacidad de 300 mL.
- Contenedor de arena: Tubo de PVC de 2,54 cm de diámetro interno y 30 cm de longitud.
- Cinta de Calentamiento: para controlar la temperatura de operación (hasta 200°C).
- Tubería: *Tubing* de 1/8 de pulgada de diámetro interno y 1/16 de pulgada de diámetro externo, la mayor parte en acero inoxidable 316 y pequeños tramos en plástico flexible.
- Manómetro de presión digital: permite medir la caída de presión (0-100 psi) entre el puerto de inyección y el puerto de producción.

Figura 16. Sistema empleado en los experimentos de desplazamiento unidimensional en medio poroso.



2.6.4. Condiciones de experimentación

Todos los experimentos de desplazamiento unidimensional en empaque de arena se realizaron a la temperatura de yacimiento del campo La Cira (67 °C) y presión ambiente en el puerto de producción.

2.6.5. Protocolo experimental

El procedimiento que se llevó a cabo durante los experimentos de desplazamiento unidimensional en empaque de arena se describe en la Tabla 15.

Tabla 15. Protocolo para la realización de los experimentos de desplazamiento unidimensional en empaque de arena

EXPERIMENTOS DE DESPLAZAMIENTO UNIDIMENSIONAL EN EMPAQUE DE ARENA	
Etapas	Descripción
Saturación del empaque de arena y determinación de la permeabilidad absoluta	La saturación del empaque de arena se realizó con salmuera NaCl 2% m/v. Una vez saturado con salmuera, el medio poroso se conectó a la bomba de inyección y al manómetro digital y se procedió a la determinación de permeabilidad absoluta. Con este fin se encendió la bomba y se inyectó salmuera a una razón flujos variables de 1,0 mL/min, 2,0 mL/min y 3,0 mL/min. En cada caudal se esperó cierto tiempo hasta alcanzar un valor estable en el diferencial de presión, el cual fue registrado. La permeabilidad fue calculada a partir de los valores de diferencia de presión usando la Ley de Darcy.
Inyección de crudo hasta saturación de agua irreducible (S_{wi})	Se inyectó crudo del campo La Cira – Infantas a una razón de flujo de 3,0 mL/min. El sistema se mantuvo cerrado durante 12 h con el fin de alcanzar el equilibrio en la distribución de fluidos en el espacio poral, determinado por la mojabilidad del sistema salmuera-crudo-arena a la temperatura de yacimiento (67 °C). La cantidad de agua desplazada fuera del medio poroso fue cuantificada y la S_{wi} se calculó a través de un balance de materia. La saturación con crudo simula el crudo in situ en el yacimiento, que posteriormente será recuperado con la inyección de agua, seguida de la inyección de formulación SP para el recobro mejorado de crudo residual.
Inyección de salmuera hasta saturación de crudo residual (S_{or})	Se inyectó salmuera (NaCl 2%) a una razón de flujo de 0,5 mL/min, hasta alcanzar la S_{or} , la cual se obtuvo cuando el diferencial de presión presentó una variación poco significativa con el tiempo y/o el corte de petróleo en el efluente fue muy bajo (< 2%). La cantidad de crudo desplazado fue cuantificada y la S_{or} se calculó a través de un balance de materia.
Inyección de la formulación evaluada	Se procedió a succionar con la bomba la formulación SP a ser evaluada que se encontraba en una probeta. Se estableció una razón de flujo de 0,5 mL/min y se inyectaron 0,3 volúmenes porosos.
Inyección de la solución polimérica (<i>polymer drive</i>)	Se cambió la línea de succión de la bomba a una probeta que contenía la solución polimérica, que consistió en una solución de Flopaam 3430S ¹⁰ de 1000 ppm preparada en salmuera de NaCl al 2% m/v, y se continuó la inyección a una razón de flujo de 0,5 mL/min hasta completar 0,3 volúmenes porosos.
Inyección de salmuera hasta reducir el corte de petróleo a menos del 2,0%	Se cambió la línea de succión de la bomba para terminar el proceso de recobro mejorado con la inyección continua de salmuera. La inyección se realizó a una razón de flujo de 0,5 mL/min hasta que el corte de petróleo en el efluente se redujo a menos del 2,0%.

Es importante señalar que en cada uno de las anteriores etapas se recolectaron los efluentes con el fin de realizar los balances de materia y los cálculos que permiten determinar el porcentaje de recobro y la saturación de fluidos durante y al final de cada etapa.

¹⁰ Flopaam 3430S (SNF-FLOERGER, $(-\text{CH}_2\text{CHCONH}_2)_n$, peso molecular intermedio, porcentaje de hidrólisis 24-26%, humedad < 1%).

2.6.6. Caracterización de los efluentes

Los efluentes producidos durante los experimentos de desplazamiento en empaque de arena fueron recolectados en fracciones consecutivas en una serie de tubos de ensayo graduados de 10 mL. El volumen recolectado en cada fracción fue de 7,0 mL aproximadamente y en ellas se determinaron los siguientes parámetros:

- pH de la fase acuosa: empleando tiras indicadoras del pH (Merck, pH 0-14).
- Conductividad de la fase acuosa: empleando un conductímetro Horiba D-54.
- Concentración de surfactante: mediante el método colorimétrico de sustancias activas al azul de metileno empleando un espectrofotómetro UV-VIS Hach DR 5000 a una longitud de onda de 652 nm (ver Anexo A).

2.6.7. Cálculo de parámetros

- *Volumen poroso.* El volumen poroso de cada empaque de arena fue calculado teniendo en cuenta la diferencia de peso antes y después de la saturación inicial con salmuera (Ecuación (12)):

$$V_p = \frac{M_{Sat} - M_{Sin\ sat}}{\rho} \quad (12)$$

En donde, V_p = Volumen poroso (cm^3)
 M_{Sat} = Peso del medio poroso saturado con salmuera (g)
 $M_{Sin\ sat}$ = Peso del medio poroso sin saturar (g)
 ρ = Densidad de la salmuera sintética (1,0 g/mL aprox.)

- *Volumen total y porosidad.* El volumen total fue calculado a partir del diámetro y la longitud del medio poroso usando la fórmula para el volumen de un cilindro (Ecuación (13)):

$$V_T = \frac{\pi}{4} D^2 L \quad (13)$$

En donde, V_T = Volumen total del medio poroso (cm^3)
 D = Diámetro del medio poroso (cm)
 L = Longitud del medio poroso (cm)

La porosidad fue calculada dividiendo el volumen poroso entre el volumen total del medio poroso (Ecuación (14)):

$$\Phi = \frac{V_p}{V_T} \quad (14)$$

En donde, Φ = Porosidad
 V_p = Volumen poroso (cm^3)
 V_T = Volumen total (cm^3)

- *Permeabilidad.* La permeabilidad absoluta del medio poroso fue calculada mediante la Ley de Darcy usando las características del medio poroso, la razón de flujo y el

diferencial de presión empleados durante la inyección del fluido en estado estacionario, después de saturar el medio poroso con salmuera.

Para una sola fase, flujo horizontal y estado estacionario la Ley de Darcy puede enunciarse como (Ecuación (15)):

$$Q = \frac{C_1 k \times \Delta P \times A}{C_2 \mu \times L} \quad (15)$$

En donde, Q = Razón de flujo (cm³/seg)
 ΔP = Diferencial de presión (psi)
 A = Área (cm²)
 μ = Viscosidad (cP)
 L = Longitud (cm)
 k = Permeabilidad (mD)
 $C_1 = 0,068046$ y $C_2 = 1000$, constantes de proporcionalidad para hacer la ecuación dimensionalmente consistente según la Norma API RP40.

Por lo tanto la permeabilidad puede expresarse como (Ecuación (16)):

$$k = \frac{C_2 Q \times \mu \times L}{C_1 \Delta P \times A} \quad (16)$$

- **Saturación de agua irreducible.** La saturación de agua irreducible fue calculada a través de un balance de materia durante la inyección de crudo (Ecuación(17)). Cuando el medio poroso se encontraba saturado con salmuera sintética, se inició la inyección de crudo y se midió el volumen de salmuera producida durante esta inyección hasta que solo se produjo aceite.

$$S_{wi} = \frac{V_P - V_{wd}}{V_P} \quad (17)$$

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)

- **Saturación de crudo residual después de inyectar salmuera sintética.** La saturación de crudo residual fue calculada a través de un balance de materia durante la inyección de salmuera sintética (Ecuación (18)). Cuando el empaque de arena se encontraba saturado con crudo, se inició la inyección de salmuera sintética y se midió el volumen de crudo producido durante esta inyección hasta que sólo se produjo salmuera.

$$S_{orw} = \frac{V_{oi} - V_{od}}{V_P} \quad (18)$$

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

V_p = Volumen poroso (cm^3)

- *Volumen de crudo residual después de la inyección de la formulación.* Este volumen corresponde al volumen que quedó en el empaque de arena una vez terminado el desplazamiento (es decir, corresponde al volumen de crudo no recuperado). Se calcula empleando la Ecuación(19)).

$$V_{roc} = \left(V_{row} - \frac{\% TOR}{100} \right) \times V_{row} \quad (19)$$

En donde, V_{roc} = Volumen de crudo residual después de la inyección de la formulación (mL)

V_{row} = Volumen de crudo residual después de la inyección de salmuera sintética (mL) (Ecuación (20))

$$V_{row} = V_{oi} - V_{od} \quad (20)$$

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_{wp})

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

- *Saturación de crudo residual después de la inyección de la formulación.* Se calcula empleando la Ecuación (21)).

$$S_{orc} = \frac{V_{roc}}{V_p} \quad (21)$$

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)

V_p = Volumen poroso (cm^3)

- *Porcentaje de recobro terciario.* Se calcula empleando la Ecuación (22)).

$$\% TOR = \frac{\sum_{i=1} V_{opi}}{V_{oi} - V_{op}} \times 100 \quad (22)$$

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 sintética (mL), igual al volumen de agua producida durante la inyección de crudo (V_{wp})

El porcentaje de recobro terciario también puede ser calculado empleando la Ecuación (23)).

$$V_{roc} = \left(\frac{S_{orw} - S_{orc}}{S_{orw}} \right) \times 100 \quad (23)$$

- *Porcentaje de recobro total.* Se calcula empleando la Ecuación (24).

$$\% TR = \left(1 - \frac{V_{roc}}{V_{oi}}\right) \times 100 \quad (24)$$

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 sintética (mL), igual al volumen de agua producida durante la inyección de crudo (V_{wp})

2.7. EVALUACIÓN FINANCIERA DEL USO DE SULFONATOS DE PETRÓLEO

Con el fin de comparar a nivel financiero del rendimiento del sulfonato de petróleo obtenido con la sulfonación en el reactor HIGEE del crudo reducido Infantas al 30% y 70% Petrostep S13D con un producto comercial (mezcla de surfactantes al 30% Petrostep S3B y 70% Petrostep S13D) se realiza un análisis de flujo de caja con los escenarios de una inyección surfactante Polímero en un área del campo La Cira-Infantas con cada una de las formulaciones y los respectivos resultados obtenidos en el medio poroso.

Para el flujo de caja del proyecto se fijaron las variables de construcción como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 16. Variables flujo de caja libre para la inyección de surfactantes

FLUJO DE CAJA LIBRE	
VARIABLE	DEFINICIÓN
Horizonte de vida del proyecto	El horizonte de vida del proyecto se estimó a 10 años.
Tasa de Descuento	La evaluación del proyecto se realizó con una tasa de oportunidad del 11,1% anual ¹¹ .
Impuestos y Regalías	Los descuentos por impuestos (causados sobre los flujos positivos antes de impuestos e intereses) son del 35%, mientras que el descuento por regalías corresponde a un 8% por pertenecer a un proyecto de recuperación secundaria ¹² .
Inversiones	Inversiones encaminadas al tratamiento de inyección de los químicos, consultoría experimental y herramientas software que comprenden la compra y mantenimiento de licencias.
Costos operacionales	En esta evaluación específica, se contemplan los costos por barril de petróleo extraído, obtenidos a partir de las bases de datos. Este valor es multiplicado por la cantidad de barriles incrementales producidos.
Ingresos	Los ingresos son producto del precio del crudo y la producción incremental obtenida del piloto. El valor del precio por barril de crudo se calculó en función de

¹¹ Corresponde a la tasa definida por compañías para la evaluación de este tipo de proyectos.

¹² Ley 756 de 2002

FLUJO DE CAJA LIBRE	
VARIABLE	DEFINICIÓN
	las Bases y Guías de Portafolio vigentes en el año 2014, con un BRENT de referencia de 70 USD/BBL ¹³ ; y los correspondientes ajustes y deducciones por calidad y transporte ¹⁴ .

El cálculo del FCL requiere determinar la depreciación de los activos fijos, sin embargo para el proyecto en evaluación no se considera ningún bien depreciable, ya que los equipos y maquinaria utilizados son alquilados y los bienes inmuebles y terrenos no son considerados CAPEX del proyecto, por pertenecer al campo, en donde son contabilizados.

El resumen de los costos de los productos químicos necesarios en las formulaciones de inyección y bache de polímero se encuentra en la Tabla 17.

Tabla 17. Resumen Costos Productos Químicos

PRODUCTO	COSTO [USD/kg]
Mezcla surfactante en una proporción 30:70 SP:S13D	7,6
Mezcla surfactante en una proporción 30:70 S3B:S13D	8,69
Flopaam 3430S	3,88
Flosperser 3000	0,69

Fuente: Evaluación de costos proyecto de recobro químico ICP, 2015.

El costo del sulfonato de petróleo se calculó a partir del valor de la materia prima, el valor de la destilación atmosférica para obtener el crudo reducido (aproximadamente 64 USD/h) y un costo aproximado del proceso de sulfonación (2 USD/kg). Este último se obtuvo por información proporcionada por Ecopetrol. Cabe anotar que en el costo de la materia prima para la producción del sulfonato se consideró el rendimiento de la reacción del sulfonato empleado en el coreflooding (SP-HI5).

El escenario para la evaluación económica corresponde a la inyección la mezcla de surfactante de 30% del volumen poroso a una concentración de 3000 ppm, seguido por un bache de polímero del 30% del volumen poroso a 1000 ppm, en un patrón de cinco puntos del campo la Cira Infantas con un OOIP de 512.787 bbls.

¹³ Es un valor de escenario oficial de portafolio 2014 de Ecopetrol.

¹⁴ Todos los valores se toman en dólares constantes incluido el precio del crudo, lo que indica que los valores involucrados no se ven afectados por la inflación u otras variables macroeconómicas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS DE LOS CAMPOS TIBÚ, PALAGUA Y LA CIRA-INFANTAS

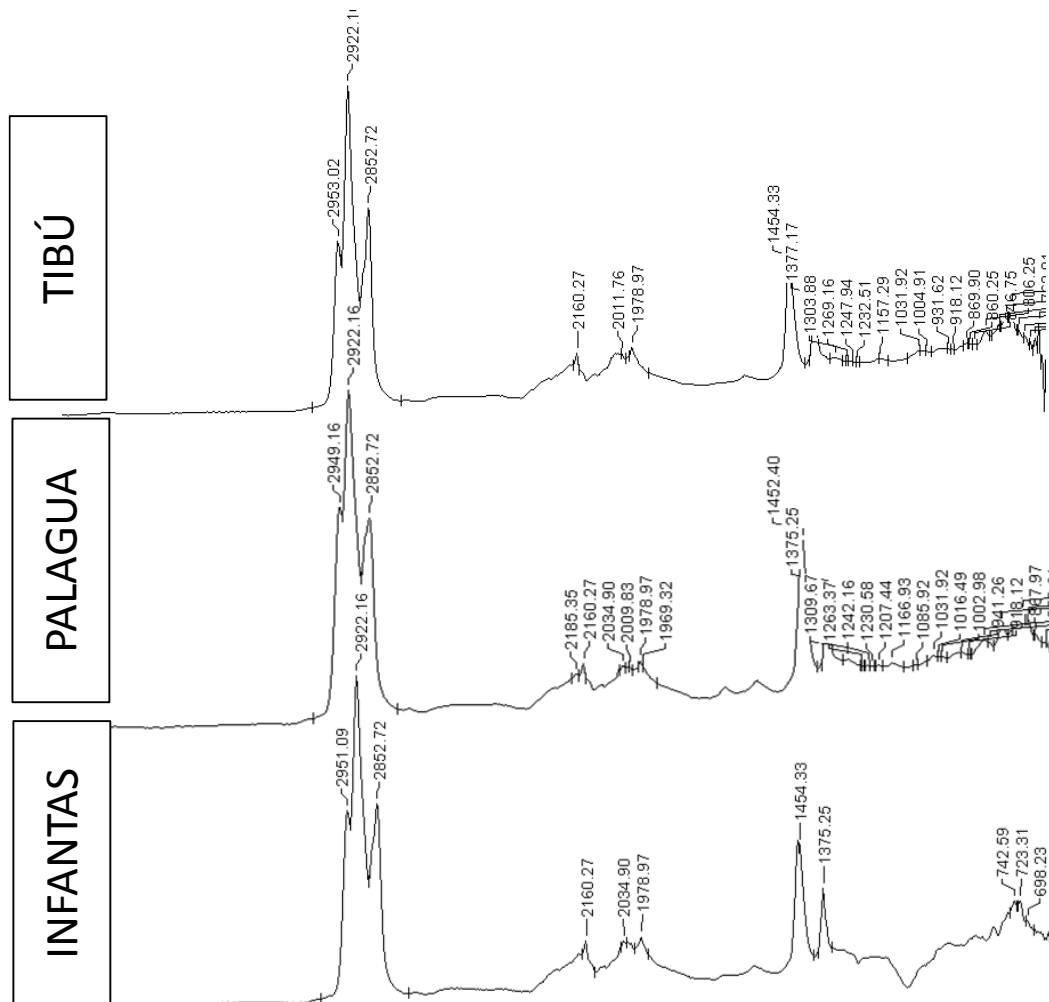
La caracterización fisicoquímica y los espectros infrarrojos de los crudos de los campos Tibú, Palagua y La Cira-Infantas se presentan en la Tabla 18 y en la Figura 17 respectivamente.

Tabla 18. Caracterización fisicoquímica de los crudos de los campos Tibú, Palagua y La Cira-Infantas

PARÁMETRO	CRUDO TIBÚ	CRUDO PALAGUA	CRUDO INFANTAS	
Densidad 22,3 °C [g/mL]	0,86	0,961	0,89	
Gravedad API [°API]	33,2	14,8	25,2	
Número ácido [mg KOH/g]	0,14	4,6	1,79	
Viscosidad* [cp]	5,38	339,47	13,89	
Temperatura yacimiento [°C]	59	49	67	
Análisis SARA	Saturados [%]	38,38	28,33	31,3
	Aromáticos [%]	24,23	38,63	28,08
	Resinas [%]	9,93	25,78	10,04
	Asfáltenos [%]	2,04	1,65	1,38
Análisis SHELL	Monoaromáticos [%]	3,92	5,28	4,65
	Diaromáticos [%]	2,21	3,47	2,67
	Triaromáticos [%]	1,89	3,17	2,23
	Tetraaromáticos [%]	1,55	2,73	1,88
	Pentaaromáticos [%]	0,86	1,31	1,01
	Hexaaromáticos [%]	0,39	0,52	0,44
	Heptaaromáticos [%]	1,16	1,3	1,25

* Calculado a la respectiva temperatura de yacimiento

Figura 17. Espectros FTIR de los crudos de los campos Tibú, Palagua y La Cira-Infantas



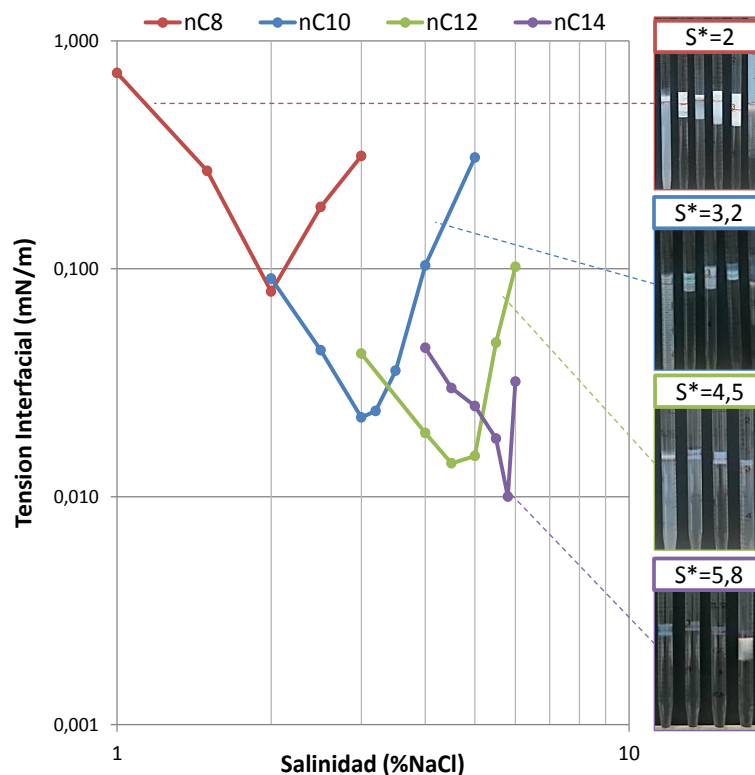
* Espectrofotómetro Shimadzu IRPrestige-21 (ATR, *Attenuated Total Reflectance*).
 ** Volumen de muestra = 0,2 mL, T = 25 °C, Número de scans = 64, Resolución = 8 cm⁻¹.

El crudo del campo Palagua presenta un número de ácido hasta 2,5 veces mayor a los reportados en los crudos de los campos Tibú y la Cira-Infantas. Estos valores proporcionan información sobre la cantidad total de ácido en el crudo, en los cuales se incluye la cantidad de ácidos capaces de generar surfactantes (ácidos nafténicos). Este mismo crudo es mucho más viscoso y denso, dado que se trata de un crudo pesado de 14 °API, que contiene un menor porcentaje de compuestos saturados y una mayor concentración de aromáticos y resinas. Es por tanto el crudo Palagua el de mayor aromaticidad con una cantidad de compuestos aromáticos un 59% mayor al presentado en el crudo Tibú y un 37% respecto al crudo Infantas. No obstante es de resaltar que los

tres crudos se mantienen en el rango de contenido de porcentaje de aromáticos recomendado para fines de sulfonación.

Las diferencias en la intensidad de sus espectros infrarrojos, pueden estar relacionadas con las variaciones entre las fracciones en los respectivos SARA. Estas diferencias también contribuyen a que cada crudo tenga un EACN (número de carbonos del alcano equivalente) diferente. Para determinar el EACN de cada crudo inicialmente se realizó un barrido de salinidad con diferentes alcanos, empleando la misma mezcla de surfactantes que se usará para los barridos con crudo (Tabla 9 y Tabla 10). La Figura 18 presenta los resultados de las tensiones interfaciales obtenidas en diferentes salinidades para cada uno de los alcanos además del registro fotográfico de los barridos de salinidad en pipetas de 5 mL, indicándose también la salinidad óptima (S^*) para cada sistema (expresada como % m/v de NaCl).

Figura 18. Barridos de salinidad con diferentes alcanos lineales utilizados en la determinación del número de carbonos del alcano equivalente (EACN)

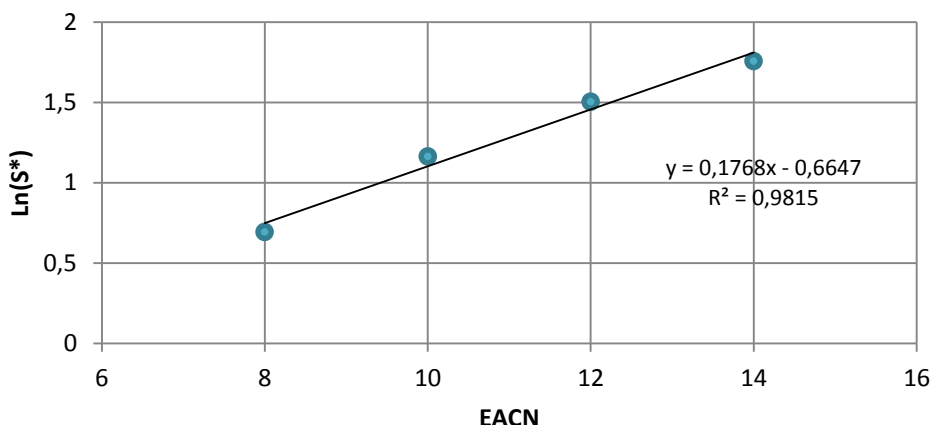


* Surfactante (0,1% m/m) = Petrostep S1 (75%) + SDBS (25%), WOR = 3, T = 30 °C.

Como se observa en la figura anterior se produce un aumento en el valor de la salinidad óptima a medida que se incrementa el número de carbonos del alcano. Lo anterior puede atribuirse a que se requiere un mayor contenido de sal en la mezcla para disminuir las

interacciones entre las moléculas del surfactante y el agua, para así lograr que la R de Winsor, según la ecuación (2), aumente disminuyendo el denominador, debido a que con un número de carbono mayor en la fase oleica, las interacciones entre las moléculas de ésta se hacen más fuertes que las interacciones de las moléculas orgánicas con la cola lipofílica del surfactante (numerador de la ecuación de R de Winsor). La correlación entre la salinidad óptima (S^*) y el número de carbonos del alcano empleado ($EACN$) se presenta en la Figura 19. Se observa que el $\ln S^*$ varía linealmente con el $EACN$, lo que es congruente con la linealidad que se establece entre estas dos variables en la Ecuación (3) para el $EACN$.

Figura 19. Logaritmo de la salinidad óptima de los sistemas preparados en función del número de carbonos del alcano empleado



Realizando la misma metodología con los crudos de los campos Tibú, Palagua y La Cira-Infantas se obtienen los barridos de salinidad presentados en la Figura 20. El número de carbonos del alcano equivalente ($EACN$) respectivo se obtiene interpolando la salinidad óptima en la Figura 19.

En la Tabla 19 se presenta el $EACN$ de cada crudo de trabajo. Es evidente que el $EACN$ en los crudos aumenta hacia el crudo de menor $^{\circ}API$ e indican un comportamiento entre un hexano y heptano para el crudo Tibú y equivalentes de nonano y dodecano para los crudos Infantas y Palagua respectivamente.

Figura 20. Barridos de salinidad con los crudos de los campos Tibú, Palagua y La Cira-Infantas utilizados en la determinación del número de carbono del alcano equivalente (EACN)

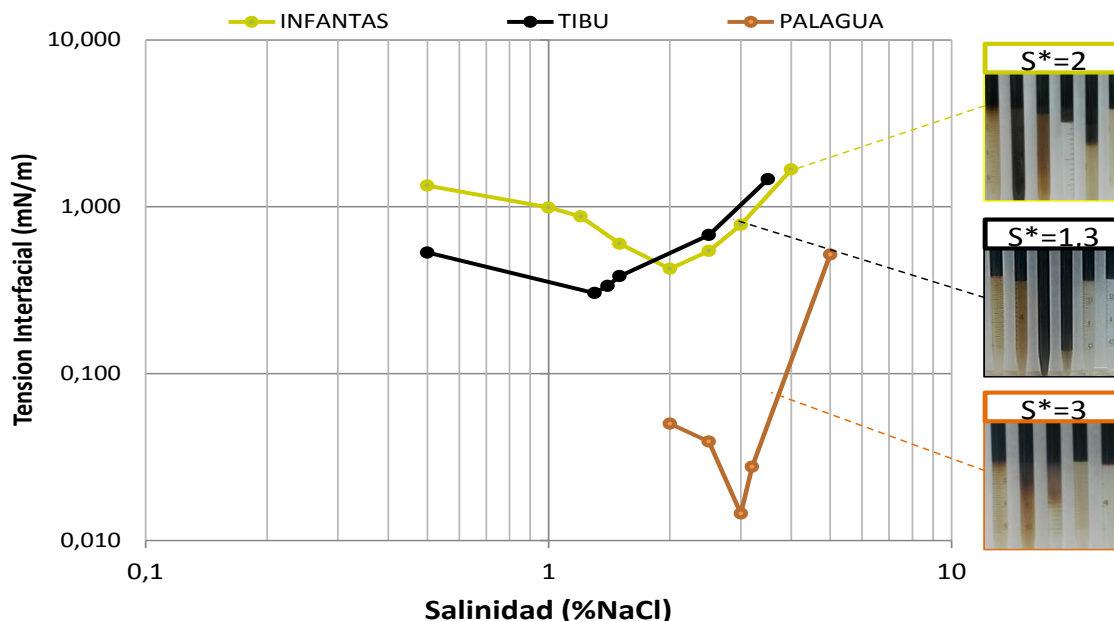


Tabla 19. EACN de los crudos de los campos Tibú, Palagua y La Cira-Infantas

CRUDO	SALINIDAD ÓPTIMA S*	EACN
Infantas	2	9,19
Tibú	1,3	6,28
Palagua	3	11,94

3.2. PREPARACIÓN DE LOS SULFONATOS DE PETRÓLEO

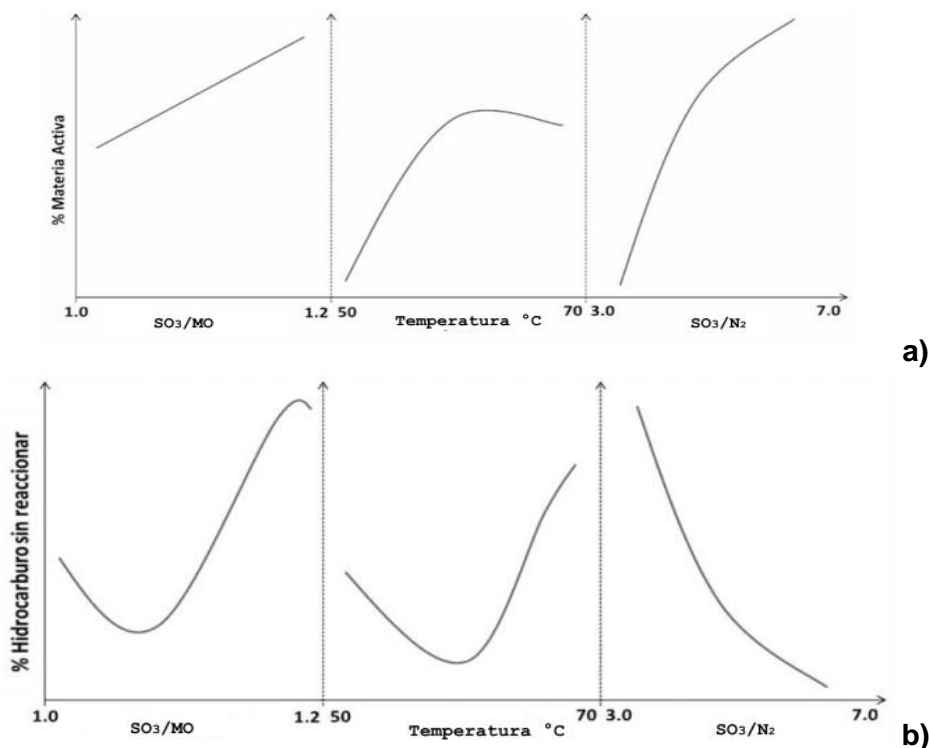
La preparación y caracterización de sulfonatos de petróleo a partir de crudos o cortes de destilación ha sido tema de investigación en diferentes estudios reportados. En términos generales, un contenido porcentual entre 20-50 % de compuestos aromáticos en la materia orgánica a sulfonar favorece la obtención de una concentración de sulfonatos que permite alcanzar tensiones interfaciales ultrabajas [3].

En las sulfonaciones se hace necesario controlar el proceso de manera que se garantice que un solo grupo sulfonato sea incluido en la estructura de los productos formados. Este control se puede lograr reduciendo la concentración del agente sulfonante por debajo de las cantidades estequiométricas requeridas, así como también el tiempo de contacto entre los reactantes.

Este tipo de factores operacionales afectan considerablemente las propiedades tensoactivas de los productos y por tanto, deben ser considerados con el fin de optimizar el proceso de obtención de sulfonatos naturales de petróleo.

Al utilizar SO_3 como agente sulfonante se puede obtener un máximo contenido de materia activa sulfonada cuando se usan relaciones altas de SO_3 /Materia Orgánica (MO), como se muestra en la Figura 21a. Igualmente un incremento en la concentración de SO_3 en la corriente de gas (SO_3/N_2) aumenta el contenido de materia activa en el producto. Sin embargo, se ha encontrado que las temperaturas elevadas pueden causar que la concentración de sulfonatos obtenida en el producto disminuya [19]. Asimismo estos factores experimentales afectan, inicialmente, de forma inversa la cantidad de hidrocarburos sin sulfonar en comparación con el contenido de materia activa producida como se presenta en la Figura 21b [19].

Figura 21. Efecto de la proporción de SO_3 y la temperatura sobre a) la concentración de materia activa obtenida en los sulfonatos de petróleo b) la cantidad de materia prima sin sulfonar obtenida en la producción de sulfonatos de petróleo



Fuente: Editado de Knaggs, E. A., Nussbaum, M. L., & Shultz, A. 1983.

Las reacciones de sulfonación se llevaron a cabo sobre muestras de crudos reducidos¹⁵ de los campos Tibú, Palagua y La Cira-Infantas. Se realizaron sulfonaciones en los montajes presentados en la Fotografía 2 y la Fotografía 3.

3.2.1. Reactores de sulfonación

Se realizaron sulfonaciones en los montajes presentados en la Fotografía 2 y la Fotografía 3. Dado las emisiones de este procedimiento, principalmente por el SO_3 , se acondicionaron los montajes en una cabina de extracción ubicada en el Laboratorio de Química de Producción (ICP).

Es de resaltar que ambos montajes fueron similares en cuanto al arrastre del SO_3 con nitrógeno, la trampa de gases y el sistema de agitación y calentamiento del recipiente contenedor del óleum. Las variaciones radican en el recipiente en donde tenía lugar la reacción. Para el caso del reactor Batch se trata de un balón de 500 mL con dos boquillas, en donde previamente se carga la materia orgánica (crudo reducido) y un agitador magnético. En una de las boquillas se adecua la inyección de la mezcla de gases SO_3/N_2 que burbujea a través de una manguera que llega hasta el fondo del balón y en la otra se acondiciona un condensador con un baño circulante de agua que conduce a la trampa de gases.

Por otro lado, en el reactor HIGEE se realizó la sulfonación con el Rotor 1 (Figura 13), dado que la implementación del rotor 2 presentó limitaciones en cuanto a la extracción del producto especialmente para el caso de la sulfonación del crudo reducido Palagua, que al ser tan viscoso requería de un mayor volumen de solvente para extraer el crudo sulfonado del rotor, reduciendo considerablemente la eficiencia de la reacción (pérdidas >45%). Con los restantes crudos reducidos no se presentaba esta situación pero era necesario estandarizar el proceso en condiciones similares para la sulfonación de los tres crudos. Asimismo el rotor 2 lograba presiones más altas en la carcasa del reactor respecto al rotor 1, lo que conllevaba a pérdidas de materia orgánica por la válvula de salida superior. El rotor 2 funcionaba hasta condiciones de 600 rpm con el volumen mínimo necesario de materia orgánica, por lo tanto no era flexible a variaciones en las condiciones de reacción.

3.2.2. Variables del Proceso

Se evaluaron diferentes variables de operación en cada reactor con el fin de encontrar las condiciones óptimas para cada montaje. En cada uno de los procedimientos se empleó hexano como disolvente del crudo dado las altas viscosidades que se presentaban con los crudos reducidos y que afectaban la agitación del mismo, así como también el área de contacto del reactante gaseoso con la materia orgánica.

¹⁵ Fondos de la destilación atmosférica del petróleo.

En las sulfonaciones con el reactor Batch y HIGEE se dejaron fijas las variables de temperatura, la presión de inyección del gas de arrastre (< 5 psi) y la relación crudo/hexano. Esta última se mantuvo en una proporción 1,5:1,0. Respecto a la temperatura se fijó en 40 °C según la revisión bibliográfica; Zhang Di et al comprobaron que a medida que aumenta la temperatura, el proceso de sulfonación se acelera y el tiempo requerido para obtener el contenido máximo de materia activa se reduce, por lo que recomiendan un rango de 30 °C a 40 °C en un método de sulfonación líquido-gas [52]; Basu estima un intervalo de temperatura entre 30 °C y 50 °C para la sulfonación de crudos con agentes sulfonantes como el H₂SO₄ u óleum [3].

En las reacciones de sulfonación con el crudo reducido del campo la Cira-Infantas en el reactor Batch se variaron los parámetros de relación SO₃/CR en proporciones de 1:2, 1:4 y 1:40 con tiempos de reacción entre 60 y 120 minutos como se muestra en la Tabla 20.

Tabla 20. Matriz de Sulfonaciones crudo reducido del campo La Cira-Infantas en el reactor Batch

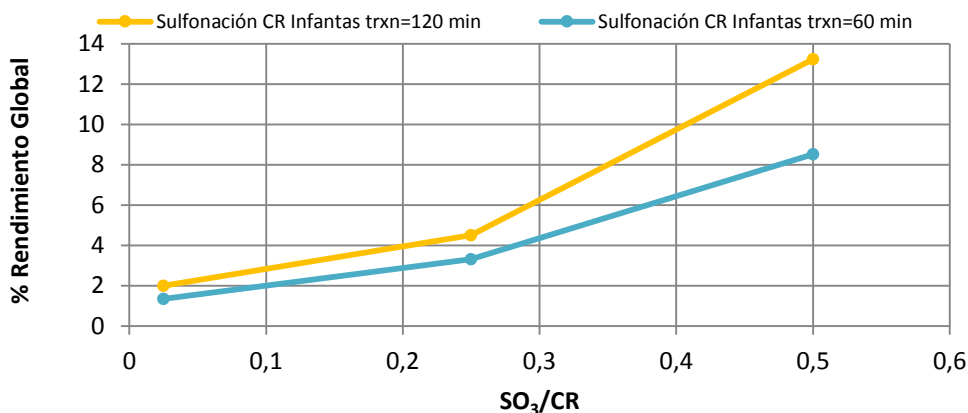
CÓDIGO	MASAS DE REACCIÓN					TIEMPO [min]	RELACIÓN CRUDO/HEXANO	SO ₃ /CR	RENDIMIENTO GLOBAL * [%]
	Materia Prima Nombre	[g]	Hexano [g]	Óleum [mL]	SO ₃ [g]				
Rxn BI1	CR Infantas	60	40	1	1,3	60	1,50 : 1	1,0 : 40	1,4
Rxn BI2	CR Infantas	60	40	1	1,3	120	1,50 : 1	1,0 : 40	2,0
Rxn BI3	CR Infantas	20	13,3	3,8	4,9	60	1,50 : 1	1,0 : 4,0	3,3
Rxn BI4	CR Infantas	20	13,3	3,8	4,9	120	1,50 : 1	1,0 : 4,0	4,5
Rxn BI5	CR Infantas	20	13,3	7,7	10	60	1,50 : 1	1,0 : 2,0	8,5
Rxn BI6	CR Infantas	20	13,3	7,7	10	120	1,50 : 1	1,0 : 2,0	13,2

CR: Crudo Reducido

*Calculados a partir del rendimiento de la sulfonación (hidrocarburo sulfonado) y porcentaje de materia activa.

A partir de los resultados de las sulfonaciones anteriores se escogió un tiempo de reacción de 120 minutos, dado que en proporciones diferentes de relaciones de SO₃/Crudo Reducido (CR) se obtuvieron rendimientos globales en cuanto a materia activa entre un 26,4% a 35,6% superiores a los obtenidos en las sulfonaciones de 60 minutos como se muestra en la Figura 22. En esta misma figura se puede observar el efecto de las relaciones de SO₃, en donde una mayor concentración de agente sulfonante conlleva a un aumento del rendimiento global.

Figura 22. Efecto de la proporción de SO₃ y el tiempo de reacción sobre la concentración de materia activa obtenida en los sulfonatos de petróleo a partir de crudo reducido del campo La Cira-Infantas en modo Batch



Para los procedimientos con los crudos reducidos de los campos Tibú y Palagua en el método Batch se establecieron relaciones de SO₃/CR en proporciones de 1:2 y 1:4 (Tabla 21).

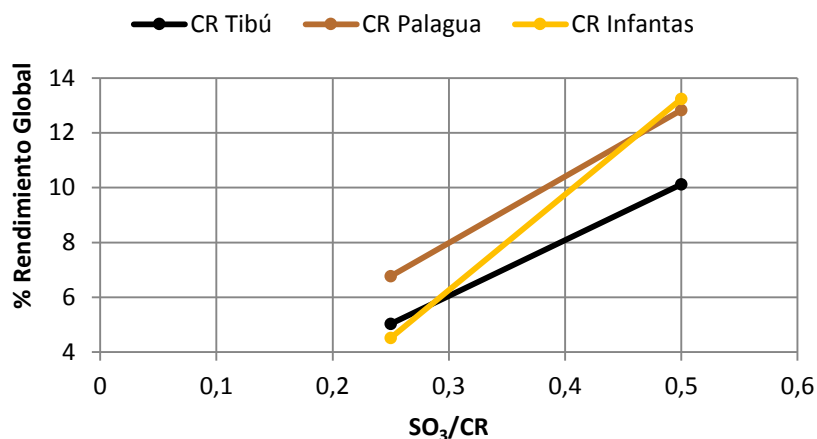
Tabla 21. Matriz de Sulfonaciones crudos reducidos de los campos Tibú y Palagua en el reactor Batch

CÓDIGO	MASAS DE REACCIÓN					TIEMPO [min]	RELACIÓN CRUDO/HEXANO	SO ₃ /CR	RENDIMIENTO GLOBAL* [%]
	Materia Prima Nombre	Hexano [g]	Óleum [mL]	SO ₃ [g]	Hexano [g]				
Rxn BT1	CR Tibú	20	13,3	3,8	4,9	120	1,50 : 1	1,0 : 4,0	5,0
Rxn BT2	CR Tibú	20	13,3	7,7	10,0	120	1,50 : 1	1,0 : 2,0	10,1
Rxn BP1	CR Palagua	20	13,3	3,8	4,9	120	1,50 : 1	1,0 : 4,0	6,8
Rxn BP2	CR Palagua	20	13,3	7,7	10,0	120	1,50 : 1	1,0 : 2,0	12,8

*Calculados a partir del rendimiento de la sulfonación (hidrocarburo sulfonado) y porcentaje de materia activa

En los rendimientos globales de los sulfonatos de petróleo obtenidos a partir de los crudos reducidos de los campos Tibú y Palagua se evidenció reiteradamente que una mayor proporción de SO₃ en la sulfonación conduce a porcentajes de rendimientos más altos, como se muestra en la Figura 23 los porcentajes aumentan en aproximadamente un 47% a 50%.

Figura 23. Efecto de la proporción de SO₃ sobre la concentración de materia activa obtenida en los sulfonatos de petróleo a partir de crudo reducido de los campos Tibú, Palagua y La Cira-Infantas en modo Batch



Para los casos de sulfonación en el montaje HIGEE con el rotor 1 se dejó fija la variable de operación relación SO₃/CR en 1:10 (por condiciones de diseño del reactor), así como también la relación Crudo/Hexano en 1,5:1. Como se presenta en la Tabla 22, en las sulfonaciones de los crudos reducidos de los campos La Cira-Infantas, Tibú y Palagua se emplearon 60 g de materia orgánica (crudos reducidos) y se establecieron como parámetros variables la velocidad angular (ω) con niveles de 800 rpm y 1200 rpm y los tiempos de reacción de 30 minutos, 60 minutos y 90 minutos, dada la hipótesis que con el entorno de alta gravedad que crea el sistema HIGEE se minimizan los tiempos de reacción [50].

Tabla 22. Matriz de Sulfonaciones crudos reducidos de los campos La Cira-Infantas, Tibú y Palagua en el reactor HIGEE

MASAS DE REACCIÓN								
CÓDIGO	Materia Prima		Hexano [g]	Óleum [mL]	SO ₃ [g]	TIEMPO [min]	ω [rpm]	RENDIMIENTO GLOBAL* [%]
	Nombre	[g]						
Rxn HI1	CR Infantas	60	40	4,64	6	30	800	0,9
Rxn HI2	CR Infantas	60	40	4,64	6	60	800	1,2
Rxn HI3	CR Infantas	60	40	4,64	6	90	800	0,7
Rxn HI4	CR Infantas	60	40	4,64	6	30	1200	2,7
Rxn HI5	CR Infantas	60	40	4,64	6	60	1200	3,5
Rxn HI6	CR Infantas	60	40	4,64	6	90	1200	3,1

CÓDIGO	MASAS DE REACCIÓN					TIEMPO [min]	ω [rpm]	RENDIMIENTO GLOBAL* [%]
	Materia Prima		Hexano [g]	Óleum [mL]	SO ₃ [g]			
	Nombre	[g]						
Rxn HT1	CR Tibú	60	40	4,64	6	30	800	1,3
Rxn HT2	CR Tibú	60	40	4,64	6	60	800	2,4
Rxn HT3	CR Tibú	60	40	4,64	6	90	800	2,2
Rxn HT4	CR Tibú	60	40	4,64	6	30	1200	2,4
Rxn HT5	CR Tibú	60	40	4,64	6	60	1200	3,4
Rxn HT6	CR Tibú	60	40	4,64	6	90	1200	3,6
Rxn HP1	CR Palagua	60	40	4,64	6	30	800	0,2
Rxn HP2	CR Palagua	60	40	4,64	6	60	800	1,3
Rxn HP3	CR Palagua	60	40	4,64	6	90	800	4,0
Rxn HP4	CR Palagua	60	40	4,64	6	30	1200	2,3
Rxn HP5	CR Palagua	60	40	4,64	6	60	1200	3,8
Rxn HP6	CR Palagua	60	40	4,64	6	90	1200	5,5

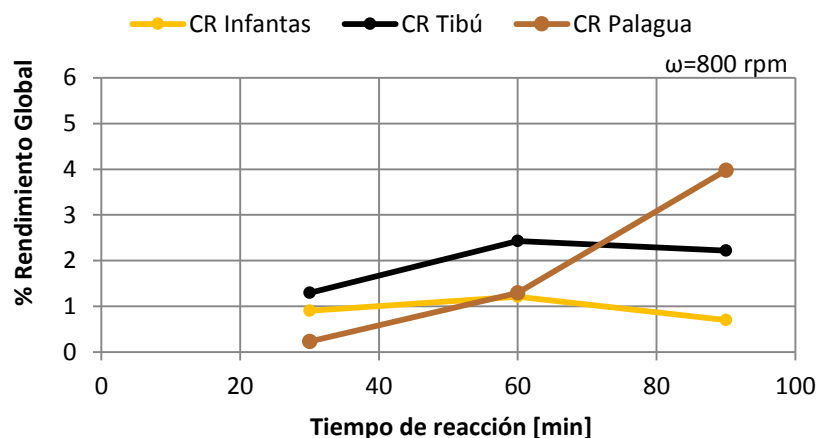
CR: Crudo reducido.

*Calculados a partir del rendimiento de la sulfonación (hidrocarburo sulfonado) y porcentaje de materia activa.

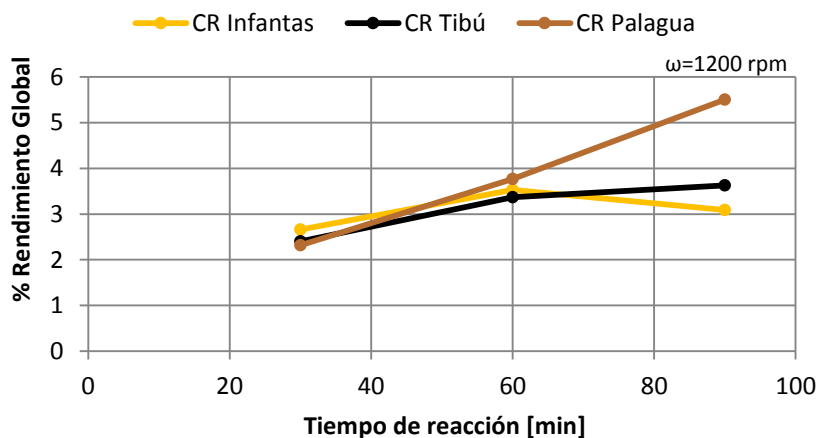
Los rendimientos globales de las sulfonaciones de los crudos reducidos de los campos La Cira-Infantas, Tibú y Palagua en el modo HIGEE con velocidad angular de 800 rpm y 1200 rpm se presentan en la Figura 24a y la Figura 24b respectivamente.

El grado de turbulencia del flujo y la renovación de la interfase dentro del reactor HIGEE están relacionados con la velocidad angular, la que refleja el nivel de gravedad simulada en el interior del reactor. Estos afectan la micro mezcla en la interfase gas líquido, lo que conlleva a una mejor uniformidad de reacción y aumento de materia activa en promedio de 74,11% para la sulfonación con el crudo reducido del campo Palagua, de 60,26% para el crudo reducido del campo Tibú y del 67,45% para el crudo reducido del campo La Cira-Infantas con el aumento de velocidad de rotación de 800 a 1200 rpm. De igual forma tiempos de reacción de 60 minutos en un ambiente de gravedad simulada de 1200 rpm conduce a mejores rendimientos en la sulfonación. Como se observa en la Figura 24 se presentan porcentajes de aumento de aproximadamente 56% respecto a la sulfonación a 30 min. Lo anterior puede ser consecuencia del aumento de la viscosidad de la materia orgánica que dificulta la recirculación al interior del reactor, lo que puede acarrear una polisulfonación del material orgánico presente. Se determina por tanto condiciones óptimas de operación en el reactor HIGEE con velocidad angular de 1200 rpm y tiempo de reacción de 60 minutos, para una temperatura de sulfonación de 40 °C

Figura 24. Efecto de la velocidad angular y tiempo de reacción en la concentración de materia activa obtenida en los sulfonatos de petróleo a partir de crudo reducido de los campos Tibú, Palagua y La Cira-Infantas en modo HIGEE a) $\omega=800$ rpm b) $\omega=1200$ rpm



a)

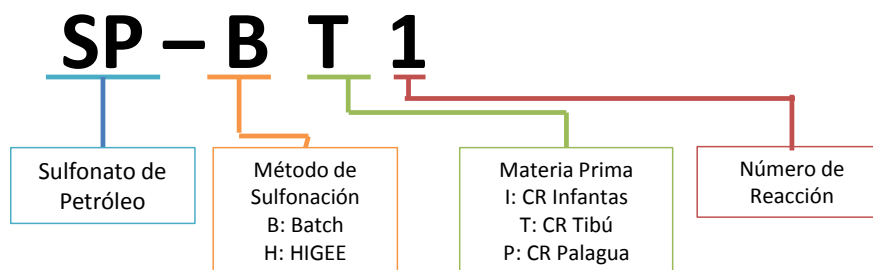


b)

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS SULFONATOS DE PETRÓLEO

A continuación se presentan los resultados de caracterización de los sulfonatos de petróleo obtenidos en las sulfonaciones de los crudos reducidos de los campos Palagua, Tibú y La Cira-Infantas con SO_3 como agente sulfonante en las metodologías Batch y HIGEE. Para facilitar la presentación de datos se hace uso de la codificación presentada en la Figura 25 para indicar la procedencia del respectivo surfactante.

Figura 25. Codificación de Sulfonatos de petróleo



Es de resaltar que con las más altas relaciones SO_3/CR (1:2 y 1:4) en el método de sulfonación tipo Batch empleado, se lograron surfactantes tanto de tipo lipofílico como hidrofílico. Estos últimos se obtuvieron en el primer lavado de la materia orgánica sulfonada con agua, que posteriormente se neutralizaron, secaron y caracterizaron.

3.3.1. Porcentaje de Ingrediente activo

El porcentaje de ingrediente activo definido como la concentración de materia activa o principio activo presente en cada surfactante preparado se determinó según la metodología expuesta anteriormente (sección 2.3.1) y se muestra en la Tabla 23.

Tabla 23. Caracterización de los surfactantes preparados a partir de crudos reducidos usando SO_3 en modo Batch y HIGEE

CÓDIGO RXN	CRUDO REDUCIDO	MÉTODO SULFONACIÓN	CARÁCTER SURFACTANTE	CONCENTRACIÓN SULFONATOS [mol/L]	MATERIA ACTIVA* [%w]
Rxn BI1	Infantas	Batch	Lipofílico	0,3	13,9
Rxn BI2	Infantas	Batch	Lipofílico	0,3	13,1
Rxn BI3	Infantas	Batch	Hidrofílico	1,1	50,7
			Lipofílico	0,2	10,6
Rxn BI4	Infantas	Batch	Hidrofílico	0,7	31,8
			Lipofílico	0,3	13,8
Rxn BI5	Infantas	Batch	Hidrofílico	1,1	48,2
			Lipofílico	0,2	10,3
Rxn BI6	Infantas	Batch	Hidrofílico	1,2	53,4
			Lipofílico	0,5	21,4
Rxn BT1	Tibú	Batch	Hidrofílico	1,2	55,0
			Lipofílico	0,6	25,3
Rxn BT2	Tibú	Batch	Hidrofílico	1,0	45,6
			Lipofílico	0,3	14,1
Rxn BP1	Palagua	Batch	Hidrofílico	1,1	50,9
			Lipofílico	0,6	26,4
Rxn BP2	Palagua	Batch	Hidrofílico	1,1	50,1
			Lipofílico	0,3	13,1
Rxn HI1	Infantas	HIGEE	Lipofílico	0,1	4,3

CÓDIGO RXN	CRUDO REDUCIDO	MÉTODO SULFONACIÓN	CARÁCTER SURFACTANTE	CONCENTRACIÓN SULFONATOS [mol/L]	MATERIA ACTIVA* [%w]
Rxn HI2	Infantas	HIGEE	Lipofílico	0,1	6,6
Rxn HI3	Infantas	HIGEE	Lipofílico	0,4	4,4
Rxn HI4	Infantas	HIGEE	Lipofílico	0,5	14,4
Rxn HI5	Infantas	HIGEE	Lipofílico	0,7	29,3
Rxn HI6	Infantas	HIGEE	Lipofílico	0,5	21,6
Rxn HT1	Tibú	HIGEE	Lipofílico	0,2	8,9
Rxn HT2	Tibú	HIGEE	Lipofílico	0,2	9,6
Rxn HT3	Tibú	HIGEE	Lipofílico	0,2	10,1
Rxn HT4	Tibú	HIGEE	Lipofílico	0,3	15,4
Rxn HT5	Tibú	HIGEE	Lipofílico	0,6	28,3
Rxn HT6	Tibú	HIGEE	Lipofílico	0,5	23,6
Rxn HP1	Palagua	HIGEE	Lipofílico	0,1	4,8
Rxn HP2	Palagua	HIGEE	Lipofílico	0,2	13,1
Rxn HP3	Palagua	HIGEE	Lipofílico	0,6	18,5
Rxn HP4	Palagua	HIGEE	Lipofílico	0,3	15,3
Rxn HP5	Palagua	HIGEE	Lipofílico	0,6	26,3
Rxn HP6	Palagua	HIGEE	Lipofílico	0,5	27,5

*Calculado a partir de un Peso molecular promedio supuesto de 445 g/mol

Respecto a los surfactantes de carácter hidrofílico (completamente solubles en agua) se alcanzaron contenidos de ingrediente activo entre 31,75 a 55,01%, suponiendo un peso molecular promedio de 445 g/mol de acuerdo al intervalo (400 a 500 g/mol) reportado en la literatura para sulfonatos de petróleo obtenidos de la sulfonación de crudos o fracciones de crudo [3], es decir concentraciones entre 0,713 a 1,236 mol/L siendo la mayor concentración del sulfonato obtenido del crudo reducido Tibú. Estos surfactantes podrían ser consecuencia del mayor contenido de hidrocarburos aromáticos con cadenas carbonadas cortas alifáticas en las materias primas. De otro lado también puede indicar que la sulfonación ocurre en menor grado en los carbonos de compuestos alifáticos en presencia estequiométricamente más baja de agente sulfonante [4].

Por otro lado, en relación a los sulfonatos lipofílicos se mantuvo una tendencia entre 10% a 21% de ingrediente activo para los sulfonatos obtenidos a partir de CR Infantas en el modo Batch, los cuales fueron superados hasta en un 27,58% con los obtenidos en el modo HIGEE (1200 rpm y tiempos de sulfonación mayores a 60 minutos). Asimismo con los sulfonatos obtenidos del CR Tibú en el modo Batch con porcentajes de materia activa entre 14 y 25% y en el modo HIGEE (1200 rpm y tiempos de sulfonación mayores a 60 minutos) en un intervalo de 23 a 28% (aumento del 10,71%); y para los sulfonatos procedentes de la sulfonación Batch del CR Palagua se reportó un rango de materia activa entre 13 y 26%, siendo superados hasta en un 3,99% por los sulfonatos obtenidos en modo HIGEE del mismo crudo reducido.

Estos resultados demuestran una mejora en la cantidad de surfactante lipofílico obtenido a partir de crudos reducidos con el uso del sistema HIGEE, los cuales tendrían una mejor interacción con la fase hidrocarburo y salinidades óptima más bajas a la hora de formular.

Aun cuando con el reactor HIGEE se obtuvieron porcentajes en peso de materia orgánica sulfonada menores a los obtenidos con el reactor Batch, también se presentaron los mayores contenidos de materia activa en las condiciones adecuadas de reacción para cada crudo reducido, siendo estas las presentadas en la Tabla 24. Estos sulfonatos de petróleo se definen entonces como los productos del reactor HIGEE para caracterizar y evaluar su potencial aplicación en recobro mejorado.

Cabe resaltar que el rendimiento presentado para las sulfonaciones en el modo Batch incluye surfactantes tipo lipófilo e hidrófilo, estos últimos no se encontraron en las sulfonación tipo HIGEE. Haciendo un paralelo del rendimiento neto en cuanto a obtención de sulfonatos de carácter lipofílico se presentan rangos de 2 a 3,85% para el crudo reducido Infantas, de 4 a 6% para el crudo reducido Tibú y de 2,75 a 3,99% para el crudo Palagua, concluyendo entonces que con el método Batch se obtienen rendimientos mayores de surfactantes de carácter Hidrofílicos que Lipofílicos.

La eficiencia del rendimiento de la sulfonación en el reactor HIGEE, respecto al porcentaje en peso de materia sulfonada es inferior a los presentados por el reactor tipo Batch. Esta diferencia puede atribuirse a los procesos de extracción del material orgánico en el interior del reactor HIGEE y sus conexiones, en donde se hace necesario el uso de volúmenes grandes de solventes (hexano).

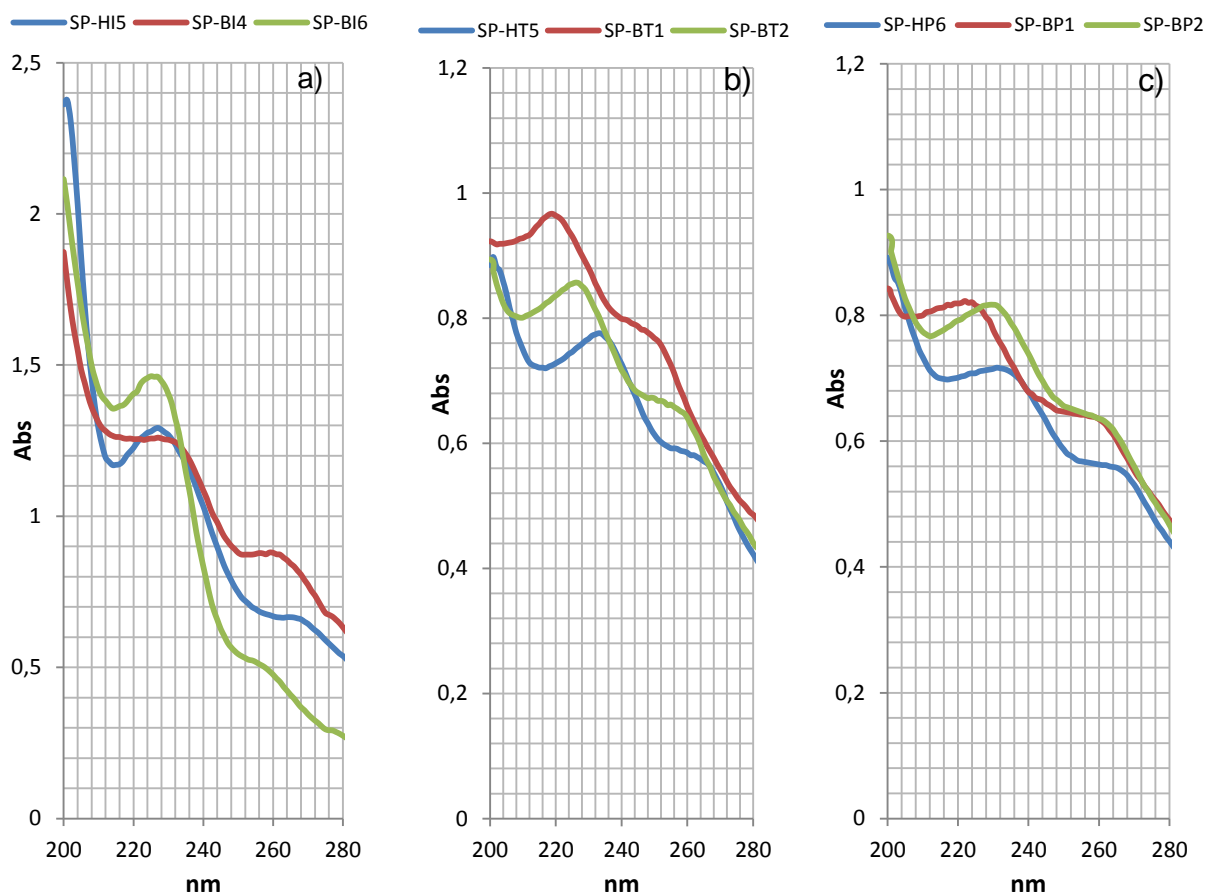
Tabla 24. Resumen condiciones óptimas de operación y resultados de la Sulfonación en método HIGEE

CÓDIGO	MASAS DE REACCIÓN			TIEMPO [min]	ω [rpm]	MATERIA ACTIVA [%w]	RENDIMIENTO [%]	
	Crudo Reducido Nombre	Hexano [g]	SO ₃ [g]					
Rxn HI5	Infantas	60	40	6	60	1200	29,3	3,5
Rxn HT5	Tibú	60	40	6	60	1200	28,3	3,4
Rxn HP6	Palagua	60	40	6	90	1200	27,5	5,5

3.3.2. Análisis UV-Vis de sulfonatos de petróleo

En la Figura 26 se presentan los espectros de absorción ultravioleta (UV) de los sulfonatos de petróleo lipofílicos obtenidos con los crudos reducidos de los campos La Cira-Infantas, Tibú y Palagua en los modos HIGEE y Batch.

Figura 26. Espectros de absorción UV de los sulfonatos de petróleo lipofílicos : a) SP-HI5, SP-BI4, y SP-BI6 b) SP-HT6, SP-BT1, y SP-BT2 c) SP-HP3, SP-BP1, y SP-BP2



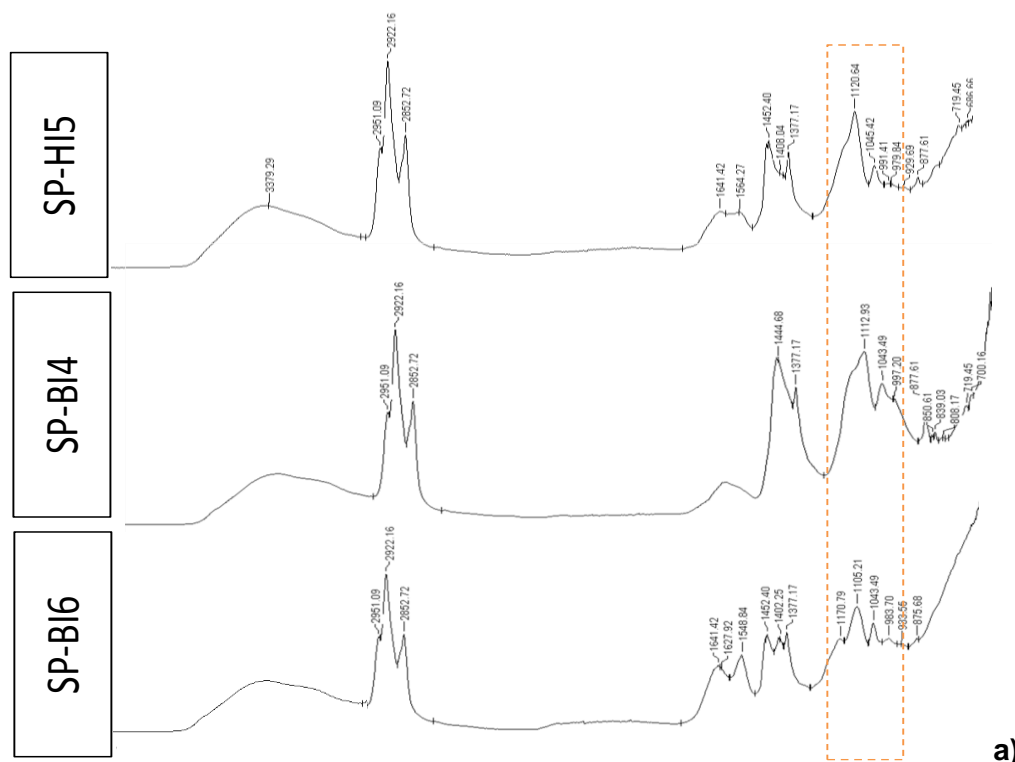
El análisis por absorción ultravioleta de los sulfonatos permite identificar los máximos de absorción que según la literatura confirman la presencia de compuestos monoaromáticos en 210 nm y compuestos diaromáticos en 286 nm [40,35]. Para los sulfonatos de petróleo obtenidos se observa que la banda de absorción máxima se encuentra entre 220 nm y 260 nm, lo que sugiere la presencia de compuestos con núcleos aromáticos de doble anillo dentro de las estructuras de los sulfonatos (230 nm) seguidos de un contenido menor de compuestos triaromáticos (260 nm).

3.3.3. Análisis Infrarrojo de Sulfonatos de petróleo

En la Figura 27 se presenta el espectro infrarrojo de los sulfonatos de petróleo obtenidos a partir de los crudos reducidos de los campos La Cira-Infantas, Tibú y Palagua.

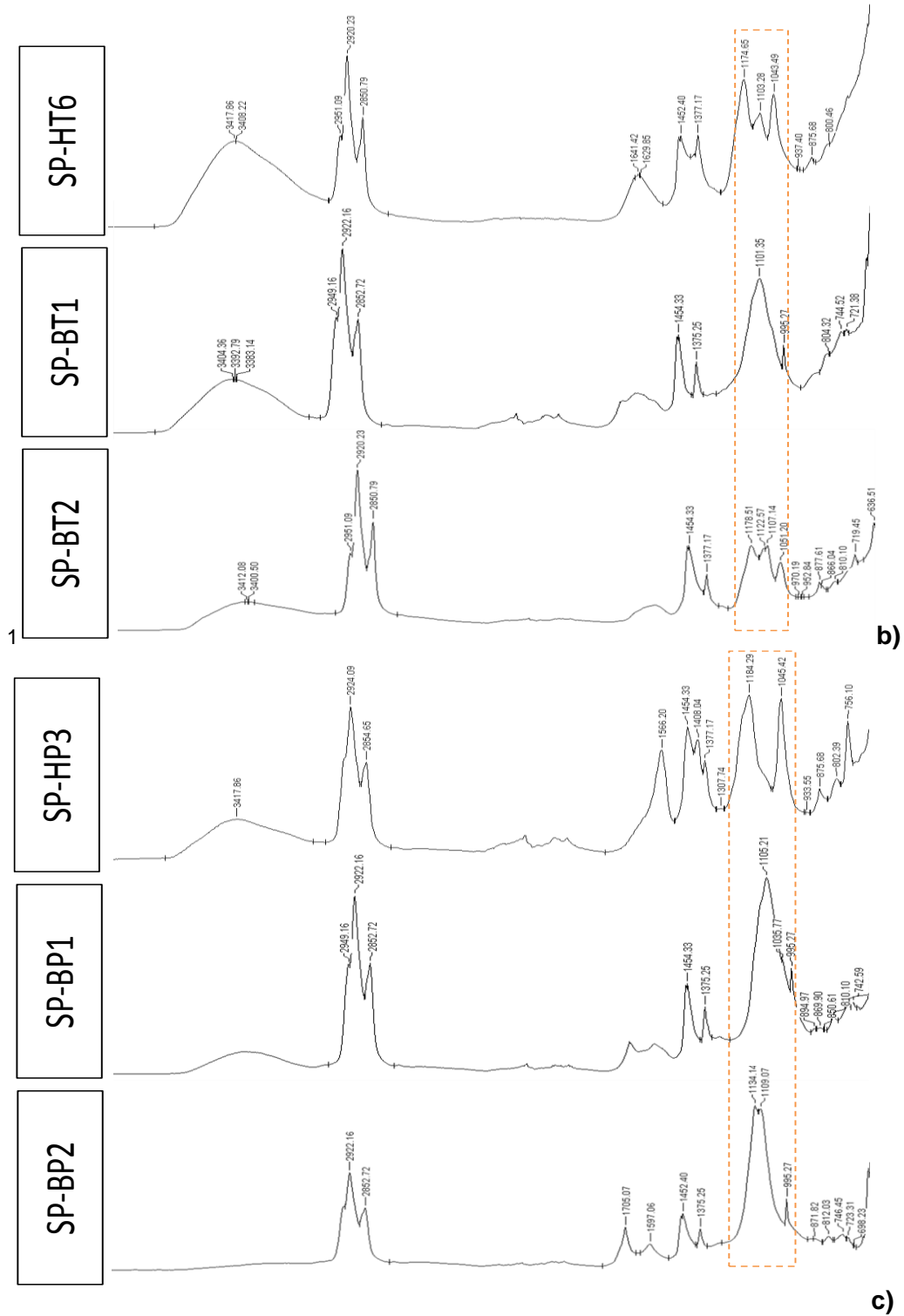
Es posible apreciar la presencia de señales características del grupo sulfonato en 1150 cm^{-1} y 1050 cm^{-1} , conforme con los resultados obtenidos por Safia y colaboradores [30,10]. Adicionalmente se observan señales características de cadenas alquílicas alrededor de 2950 y 2850 cm^{-1} , y entre 1450-1377 cm^{-1} .

Figura 27. Espectros Infrarrojos los sulfonatos de petróleo lipofílicos a) Infantas; SP-HI5, SP-BI4, y SP-BI6 b) Tibú: SP-HT6, SP-BT1, y SP-BT2, c) Palagua: SP-HP3, SP-BP1, y SP-BP2



a)

Figura 27. Espectros Infrarrojos los sulfonatos de petróleo lipofílicos a) Infantas; SP-HI5, SP-BI4, y SP-BI6 b) Tibú: SP-HT6, SP-BT1, y SP-BT2, c) Palagua: SP-HP3, SP-BP1, y SP-BP2



3.4. CARACTERIZACIÓN DE LA NATURALEZA LIPOFÍLICA-HIDROFÍLICA DEL SURFACTANTE

De acuerdo con Salager, en un sistema determinado, el parámetro sigma (σ) es un valor característico del surfactante aniónico, el cual permite establecer la naturaleza hidrofílica o lipofílica en relación a otro surfactante. Cuando se comparan dos o más surfactantes, valores mayores de σ indican un carácter más lipofílico. Los σ para los sulfonatos de petróleo preparados se calcularon usando la ecuación de HLD (3), en la condición de salinidad óptima cuando HLD=0 (mínimo de IFT) [31]. En el Anexo C se presenta la metodología de cálculo del sigma.

Tabla 25. Parámetro característico σ

CÓDIGO	MATERIA PRIMA	MÉTODO SULFONACIÓN	CARÁCTER SURFACTANTE	σ
SP- BI4	CR Infantas	Batch	Hidrofílico	-1,65
			Lipofílico	1,83
SP- BI6	CR Infantas	Batch	Hidrofílico	-3,27
			Lipofílico	3,18
SP- HI5	CR Infantas	HIGEE	Lipofílico	2,1
SP- BT1	CR Tibú	Batch	Hidrofílico	-3,00
			Lipofílico	3,38
SP- BT2	CR Tibú	Batch	Hidrofílico	-3,00
			Lipofílico	3,6
SP- HT5	CR Tibú	HIGEE	Lipofílico	4,4
SP- BP1	CR Palagua	Batch	Hidrofílico	-1,00
			Lipofílico	3,6
SP- BP2	CR Palagua	Batch	Hidrofílico	-1,65
			Lipofílico	3,83
SP- HP6	CR Palagua	HIGEE	Lipofílico	1,5

CR: Crudo Reducido

La Tabla 25 presenta los valores de sigma para los sulfonatos de petróleo preparados. Para cada uno de los barridos se utilizó n-heptano como fase aceite y una concentración total de surfactante igual a 0,3 %, de los cuales 0,75 % corresponde al Petrostep S13D y el 0,25 % al sulfonato de petróleo a evaluar. La temperatura se mantuvo constante a 30 °C.

Para el surfactante de referencia Petrostep S13D se reporta un sigma de 1,12 unidades. De acuerdo con los valores de σ , todos los sulfonatos de petróleo obtenidos en el primer lavado con agua de la materia orgánica sulfonada en modo Batch son hidrofílicos ($\sigma < 0$), mientras que los restantes son de carácter lipofílico. Es de resaltar que en el modo Batch se obtienen sulfonatos más lipofílicos al usar altas relaciones de agente sulfonante, para los crudos La Cira-Infantas y Palagua, lo que puede atribuirse a que posiblemente se sulfona una mayor proporción de compuestos aromáticos con cadenas alifáticas de mayor peso molecular bajo las condiciones establecidas.

La naturaleza de los sulfonatos de petróleo obtenidos por el método HIGEE es más lipofílica en relación al surfactante de referencia. En general, para las sulfonaciones de los crudos reducidos de los campos Tibú y La Cira-Infantas se obtienen surfactantes de mayor carácter lipófilo en el método HIGEE, mientras que para el crudo reducido Palagua son de menor lipofilicidad aquellos obtenidos por este mismo método.

3.5. EVALUACIÓN DEL USO DE SULFONATOS DE PETRÓLEO PARA SU USO POTENCIAL EN RECOBRO QUÍMICO

3.5.1. Evaluación de los sulfonatos de petróleo obtenidos por el método Batch

Se realizaron barridos de salinidad con diferentes composiciones de la mezcla de surfactantes con el fin de evaluar las reducciones de tensiones interfaciales cuando se emplean surfactantes obtenidos de los mismos crudos de estudio. Para este caso se emplearon los sulfonatos de petróleo obtenidos de las sulfonación en modo Batch a una relación SO_3/CR de 1:4, 40 °C de temperatura y 120 minutos de tiempo de reacción, siendo estos :SP-BI4 (Obtenido de CR Infantas), SP-BT1 (Obtenido de CR Tibú) y SP-BP1 (Obtenido de CR Palagua) a una concentración variable de 0% a 0,75%. La mezcla se completó con un surfactante comercial Petrostep S1 (P-S1), para comparar de manera relativa la contribución del surfactante preparado y para obtener formulaciones a salinidades óptimas más cercanas a la salinidad del agua normalmente disponible para inyección. En la Tabla 26 se muestran los parámetros evaluados para cada uno de los casos.

Tabla 26. Matriz experimental para los barridos de salinidad con los sistemas SP-BI4/Crudo Infantas, SP-BT1/Crudo Tibú y SP-BP1/Crudo Palagua

MEZCLA DE SURFACTANTE				FASE ACUOSA		
Sulfonato de petróleo	P-S1		Conc. [% m/m]	TEMP. [°C]	Concentración de NaCl (% m/v)	FASE ACEITE
Nombre	Comp. [%]	Comp. [%]				
SP-BI4 Obtenido de CR Infantas, Modo Batch	0	100	0,3	67	1,5 - 2 - 2,5 - 3 - 4	Infantas
	25	75	0,3		1 - 1,5 - 2 - 3 - 4	
	50	50	0,3		1 - 1,5 - 1,8 - 2 - 2,5	
	75	25	0,3		1 - 1,5 - 2 - 2,5 - 3	
SP-BT1 Obtenido de CR Tibú, Modo Batch	0	100	0,3	59	2 - 3 - 4 - 4,5 - 5	Tibú
	25	75	0,3		2 - 3 - 4 - 4,5 - 5	
	50	50	0,3		3 - 3,5 - 4 - 4,5 - 5	
	75	25	0,3		3 - 3,5 - 4 - 4,5 - 5	

MEZCLA DE SURFACTANTE				FASE ACUOSA		
Sulfonato de petróleo		P-S1	Conc. [% m/m]	TEMP. [°C]	Concentración de NaCl (% m/v)	FASE ACEITE
Nombre	Comp. [%]	Comp. [%]				
SP-BP1 Obtenido de CR Palagua, Modo Batch	0	100	0,3	49	1 - 2 - 3 - 4	Palagua
	25	75	0,3		1 - 2 - 3 - 4 - 5	
	50	50	0,3		1 - 2 - 3 - 4	
	75	25	0,3		2 - 3 - 4	

En la Figura 28 se presentan los barridos de salinidad de los sulfonatos de petróleo SP-BI4, SP-BT1 y SP-BP1 mezclados en diferentes proporciones con P-S1, en sistemas ternarios donde la fase orgánica es el correspondiente crudo del mismo campo (ej: SP-BI4 con Crudo Infantas, etc.). Como se muestra, los mínimos de IFT se hallaron a las composiciones más altas (75%) de los sulfonatos de petróleo respectivos. No obstante para el caso del sulfonato SP-BI4 se presenta un mínimo de IFT de 0,005 mN/m a una composición 50:50 de SP-BI4: P-S1, seguido de 0,006 mN/m (prácticamente lo mismo) a una composición 75:25 de SP-BI4: P-S1.

Figura 28. Barridos de salinidad de los sulfonatos de petróleo lipofílicos : a) Sistema SP-BI4/P-S1 con crudo Infantas b) Sistema SP-BT1/P-S1 con crudo Tibú c) Sistema SP-BP1/P-S1 con crudo Palagua

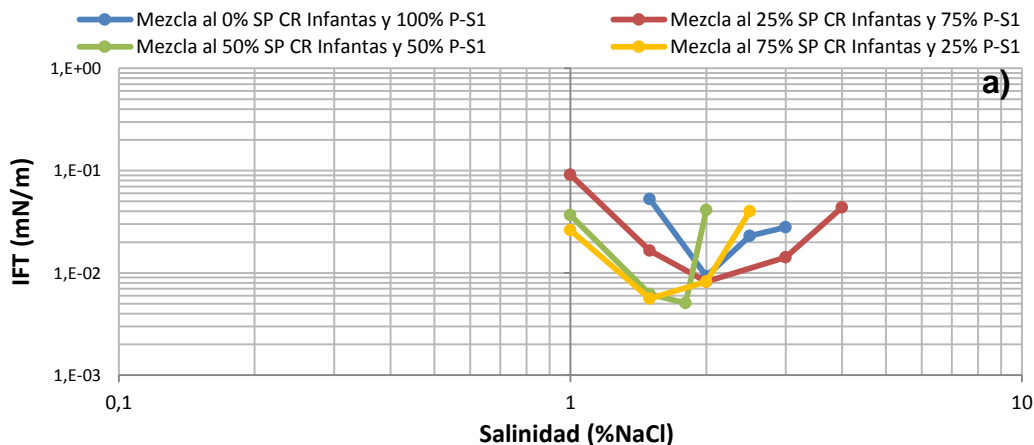
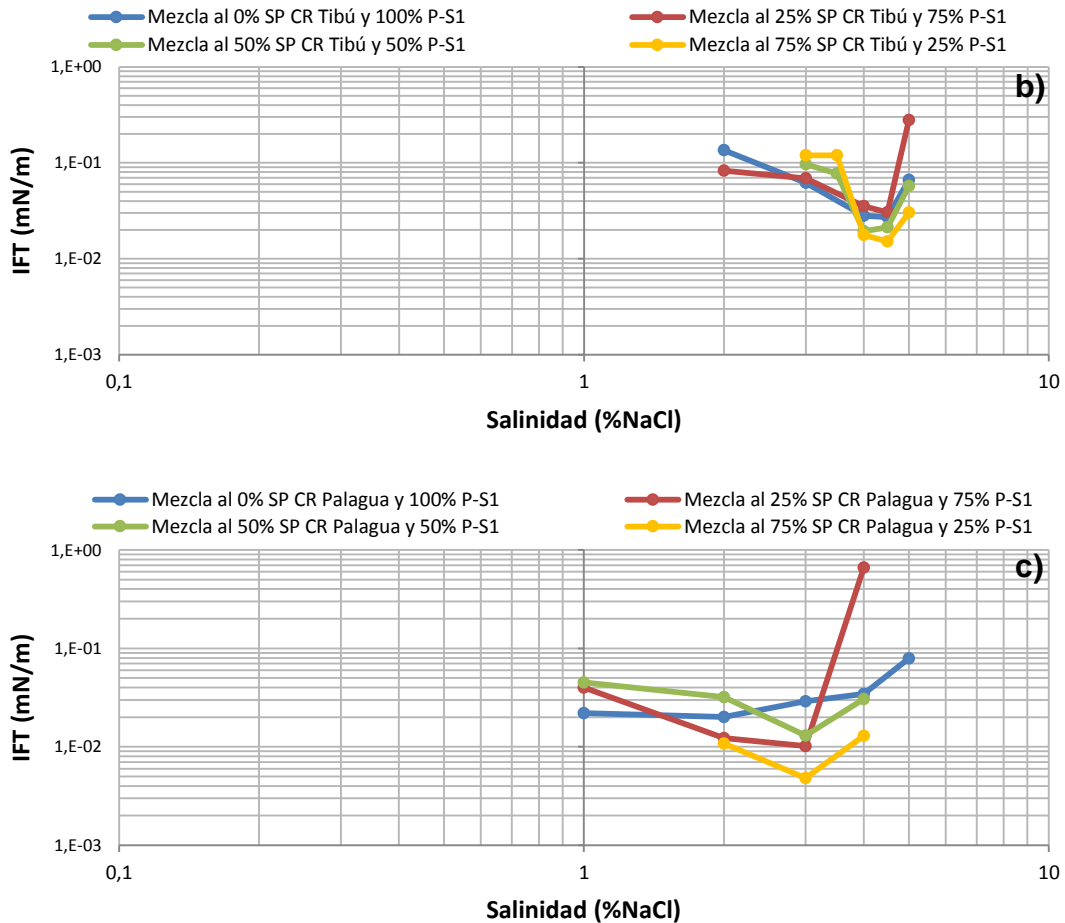


Figura 28. Barridos de salinidad de los sulfonatos de petróleo lipofílicos : a) Sistema SP-BI4/P-S1 con crudo Infantas b) Sistema SP-BT1/P-S1 con crudo Tibú c) Sistema SP-BP1/P-S1 con crudo Palagua



En todos los casos se observa que la presencia de los sulfonatos preparados contribuye a reducir la tensión interfacial en comparación con el surfactante comercial solo. Para el crudo Palagua, el menor valor de IFT (0,005 mN/m) se encontró con la mezcla de surfactantes en la proporción 75% SP-BP1 y 25% P-S1 a una salinidad óptima de 3% m/v. Para el crudo la Cira-Infantas, IFT fue de 0,005 mN/m con la mezcla de surfactantes en la proporción del 50% de SP-BI4 y 50% P-S1 a una salinidad óptima de 1,8% m/v. Mientras que para el crudo de Tibú, el mínimo de tensión interfacial obtenido fue de 0,015 mN/m con la proporción 75:25 SP-BT1: P-S1, NaCl 4,5% m/v. En el caso de los crudos Infantas y Palagua se obtuvieron tensiones interfaciales ultrabajas (del orden de 10^{-3} mN/m). Los mínimos de IFT obtenidos y las salinidades óptimas de cada mezcla de surfactante se presentan en la Tabla 27.

Tabla 27. Salinidades óptimas y mínimos de IFT para los barridos de salinidad de los sistemas SP-BI4/Crudo Infantas, SP-BT1/Crudo Tibú y SP-BP1/Crudo Palagua

MEZCLA DE SURFACTANTE				TEMP. [°C]	CRUDO DE VENTA	S* [m/v]	IFT [mN/m]
Sulfonato de petróleo	P-S1		Conc. [% m/m]				
Nombre	Comp. [%]	Comp. [%]					
SP-BI4 Obtenido de CR Infantas, Modo Batch	0	100	0,3	67	Infantas	2	0,009
	25	75	0,3			2	0,008
	50	50	0,3			1,8	0,005
	75	25	0,3			1,5	0,006
SP-BT1 Obtenido de CR Tibú, Modo Batch	0	100	0,3	59	Tibú	4,5	0,027
	25	75	0,3			4,5	0,030
	50	50	0,3			4	0,019
	75	25	0,3			4,5	0,015
SP-BP1 Obtenido de CR Palagua, Modo Batch	0	100	0,3	49	Palagua	2	0,020
	25	75	0,3			3	0,010
	50	50	0,3			3	0,013
	75	25	0,3			3	0,005

Análogo a lo anterior, se realizaron con estas mismas mezclas de surfactantes, barridos de salinidad pero usando como fase orgánica los crudos de los otros dos campos (ej: SP-BI4 con Crudo Tibu y con Crudo palagua, etc.), como se muestra en la Tabla 28.

De estos resultados puede apreciarse que los sulfonatos de petróleo obtenidos de las sulfonaciones de los crudos reducidos Infantas (SP-BI4) y Palagua (SP-BP1) logran menores valores de IFT cuando actúan sobre sistemas en donde existe una semejanza estructural entre el hidrocarburo y la parte lipofílica de la mezcla de surfactantes, estos resultados son congruentes con los reportados en la literatura [27]. De esta manera con el surfactante obtenido del crudo reducido de Palagua, se logran tensiones interfaciales ultrabajas con los crudos de La Cira-Infantas, Palagua en un rango amplio de composición SP y P-S1 y con el crudo Tibú en un rango de composición más reducido, en el que prima el surfactante preparado. Con el surfactante obtenido del crudo reducido de La Cira-Infantas se logran tensiones interfaciales ultrabajas con el crudo de La Cira-Infantas, mientras que con el surfactante obtenido del crudo reducido de Tibú se logran tensiones interfaciales ultrabajas solo en la proporción 50:50 con los crudos de La Cira-Infantas y Palagua.

Tabla 28. Matriz experimental para los barridos de salinidad con los sistemas SP-BI4 con Crudo Tibú y Palagua, SP-BT1 con Crudo Infantas y Palagua y SP-BP1 con Crudo Infantas y Tibú

MEZCLA DE SURFACTANTE				TEMP [°C]	F. ACUOSA		FASE ACEITE	S* [m/v]	IFT [mN/m]
Sulfonato de petróleo		P-S1	Conc. [% m/m]		Concentración de NaCl (% m/v)				
Nombre	Comp [%]	Comp. [%]							
SP-BI4 Obtenido de CR Infantas, Modo Batch	0	100	0,3	59	1 - 2 - 3 - 3,5 - 4	Tibú	2	0,028	
	25	75	0,3		2 - 3 - 3,5 - 4 - 5		3,5	0,035	
	50	50	0,3		2 - 3 - 3,5 - 4 - 4,5		3,5	0,022	
	75	25	0,3		2 - 3 - 4 - 5		3	0,020	
	0	100	0,3	49	1 - 2 - 3 - 4 - 5	Palagua	3	0,017	
	25	75	0,3		2 - 3 - 3,5 - 4 - 5		3,5	0,065	
	50	50	0,3		1 - 2,5 - 3 - 3,5 - 4		3	0,013	
	75	25	0,3		2 - 3 - 4 - 4,5 - 5		4	0,015	
SP-BT1 Obtenido de CR Tibú, Modo Batch	0	100	0,3	67	1 - 2 - 2,5 - 3 - 3,5	Infantas	2	0,015	
	25	75	0,3		1 - 2 - 3 - 4 - 5		3	0,012	
	50	50	0,3		1 - 2 - 3 - 4 - 5		2	0,008	
	75	25	0,3	49	1 - 1,5 - 2 - 2,5 - 3	Palagua	1,5	0,023	
	0	100	0,3		2 - 2,5 - 3 - 3,5 - 4		3	0,013	
	25	75	0,3		2 - 3 - 4 - 4,5 - 5		4	0,012	
	50	50	0,3		2 - 3 - 3,5 - 5 - 6		3	0,009	
	75	25	0,3		2 - 3 - 3,5 - 4 - 5		3	0,017	
SP-BP1 Obtenido de CR Palagua, Modo Batch	0	100	0,3	67	1 - 2 - 3 - 4	Infantas	2	0,009	
	25	75	0,3		1 - 2 - 3 - 4 - 5		2	0,005	
	50	50	0,3		1 - 2 - 3 - 4		1	0,008	
	75	25	0,3	59	2 - 3 - 4	Tibú	3	0,006	
	0	100	0,3		1 - 2 - 3 - 4		3	0,019	
	25	75	0,3		1 - 2 - 3 - 4		3	0,018	
	50	50	0,3		1 - 2 - 3 - 4		4	0,008	
	75	25	0,3		2 - 3 - 4		4	0,007	

3.5.2. Evaluación de los sulfonatos de petróleo obtenidos por el método HIGEE

Para el caso de los sulfonatos de petróleo obtenidos por el método HIGEE, se evaluó el potencial de recobro químico, identificando los mínimos de tensión interfacial de formulaciones con mezclas de surfactantes en donde se incluyen los sulfonatos SP-HI5, SP-HT5 y SP-HP6, las cuales fueron los de mejor rendimiento (Ver Tabla 24. Resumen condiciones óptimas de operación y resultados de la Sulfonación en método HIGEE).

Considerando que estos sulfonatos son de carácter lipofílico y parcialmente solubles en agua, se seleccionó una composición de mezcla de surfactantes al 30% de SP y 70% de surfactante comercial para lograr una homogenización del producto. Como surfactante comercial se escogió el Petrostep S13D, el cual es menos hidrófilo que el Petrostep S1, empleado en los barridos de salinidad de los sulfonatos de petróleo del método Batch, con

el fin de lograr tensiones interfaciales ultrabajas, dándole a la formulación mayor robustez y evitando que tanto el sulfonato de petróleo como el surfactante comercial se repartan en la interfase según su afinidad [16].

Los barridos de salinidad de estos productos se presentan en la Figura 29 y en la Tabla 29 se reportan los datos de IFT y salinidad en la condición HLD=0. Se evidencia que los mínimos de tensión interfacial con cada crudo se obtienen con la mezcla que contiene el sulfonato de petróleo preparado con el mismo crudo reducido por el método HIGEE, como se constató con los sulfonatos de petróleo obtenidos en modo Batch. Adicionalmente se puede observar cómo el surfactante de petróleo obtenido del crudo reducido de La Cira-
infantas logra reducir la tensión interfacial a valores ultrabajos con el crudo Infantas y el surfactante de petróleo obtenido del crudo reducido de Palagua hace lo mismo con los crudos de Palagua y Infantas.

Figura 29. Barridos de salinidad de los sulfonatos de petróleo lipofílicos : a) SP-HI5 b) SP-HT5 c) SP-HP6

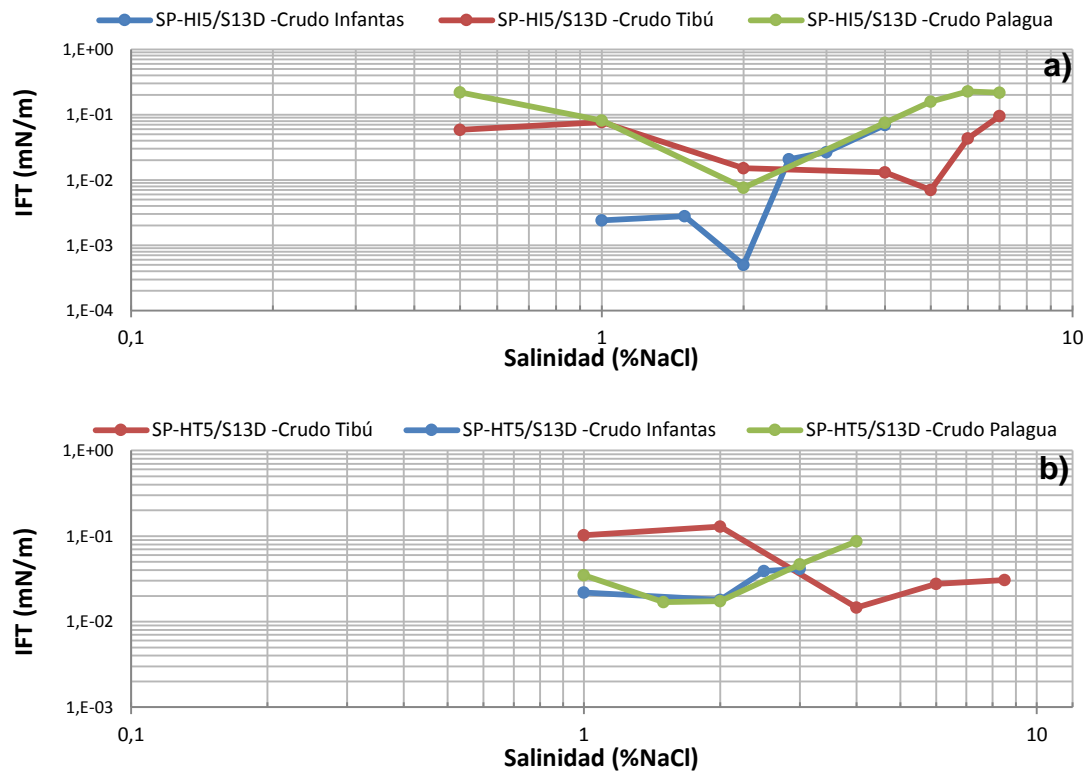


Figura 30. Barridos de salinidad de los sulfonatos de petróleo lipofílicos : a) SP-HI5 b) SP-HT5 c) SP-HP6

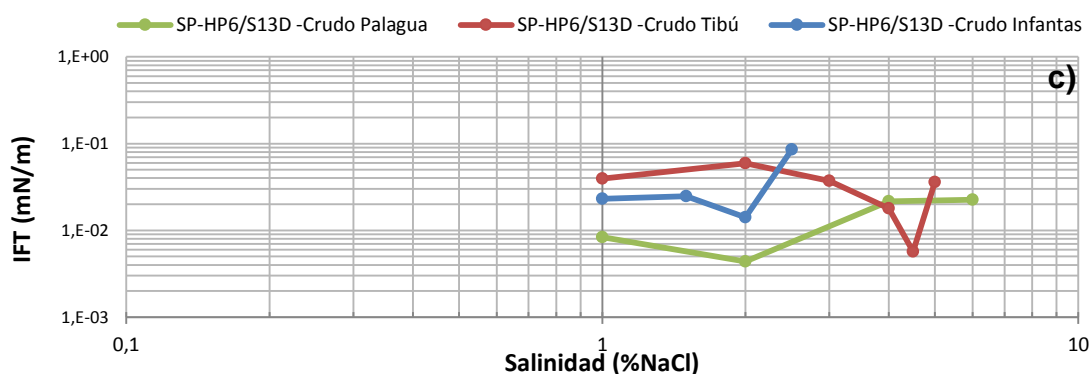


Tabla 29. Matriz experimental para los barridos de salinidad con los sistemas SP-HI5/Crudo Infantas, Tibú y Palagua, SP-HT5/Crudo Infantas, Tibú y Palagua, y SP-HP6/Crudo Infantas, Tibú y Palagua,

MEZCLA DE SURFACTANTE				FASE ACUOSA				
Sulfonato de petróleo	S13D	Conc.	TEMP	Concentración de NaCl (%)	FASE ACEITE	S*	IFT	
Nombre	Comp [%]	Comp. [%]	[°C]	(% m/v)		[m/v]	[mN/m]	
SP-HI5 Obtenido de CR Infantas, Modo HIGEE	30	70	0,3	67	1 - 1,5 - 2 - 2,5 - 3 - 4	Infantas	2	0,0005
				59	0,5 - 1 - 2 - 4 - 5 - 6 - 7	Tibú	5	0,0070
				49	0,5 - 1 - 2 - 4 - 5 - 6 - 7	Palagua	2	0,0076
SP-HT5 Obtenido de CR Tibú, Modo HIGEE	30	70	0,3	67	1 - 2 - 2,5 - 3	Infantas	2	0,018
				59	1 - 2 - 4 - 6 - 8,5	Tibú	4	0,015
				49	1 - 1,5 - 2 - 3 - 4	Palagua	1,5	0,017
SP-HP6 Obtenido de CR Palagua, Modo HIGEE	30	70	0,3	67	1 - 1,5 - 2 - 2,5 - 3	Infantas	2	0,014
				59	1 - 2 - 3 - 4 - 4,5 - 5	Tibú	4,5	0,006
				49	1 - 2 - 4 - 6	Palagua	2	0,004

3.5.3. Selección de formulaciones para coreflooding

La formulación para el experimento de desplazamiento en medio poroso se escogió entre los sulfonatos de petróleo obtenidos por el método HIGEE, dado que estos reportaron un mayor carácter Lipofílico, lo que se traduce en una menor salinidad para una formulación optima (HLD=0) y un mayor potencial de recobro dado que los surfactantes Lipofílicos tienen mejor interacción con el crudo.

Se seleccionó la mezcla de surfactantes con el sulfonato de petróleo obtenido del crudo reducido Infantas por el método HIGEE (SP-HI5), visto que este logró los valores de IFT más bajos, en un sistema con fase orgánica de crudo Infantas (Ver Figura 29a). Además el campo La Cira-Infantas se proyecta como el de mayor potencial para un proceso de recobro químico al tener altas reservas y un crudo de mayor API.

Cabe anotar que también se presentaron tensiones interfaciales ultrabajas de la mezcla de surfactantes del sulfonato de petróleo obtenido del crudo reducido Palagua por el método HIGEE (SP-HP6) con los sistemas de fase aceite del crudo Palagua e Infantas, sin embargo para este último se dio una Salinidad óptima de 4,5 % NaCl lo que implica un mayor gasto de tratamiento (mayor concentración de polímero) y costos de transporte en cuanto al uso de un surfactante obtenido de otro yacimiento.

La formulación seleccionada es la mezcla de surfactantes a concentración total de 0,3% m/m , en donde el 30% corresponde a SP-HI5 y el 70% con Petrostep S-13D, A esta formulación se le adicionó el polímero Flopaam 3430S¹⁶ a 0,1% para mejorar la movilidad del bache de formulación y Poliacrilato de sodio (Flosperse 3000)¹⁷ a una concentración de 0,05%, como agente de sacrificio para evitar pérdidas significativas de surfactantes por adsorción; Hirasaki et al demuestran que el Flosperse 3000 (mismo Flojet 32) tiene un efecto importante en la reducción de la adsorción de surfactantes aniónicos en diferentes minerales [42]. La temperatura del experimento fue de 67 °C, correspondiente a la del yacimiento campo La Cira-Infantas.

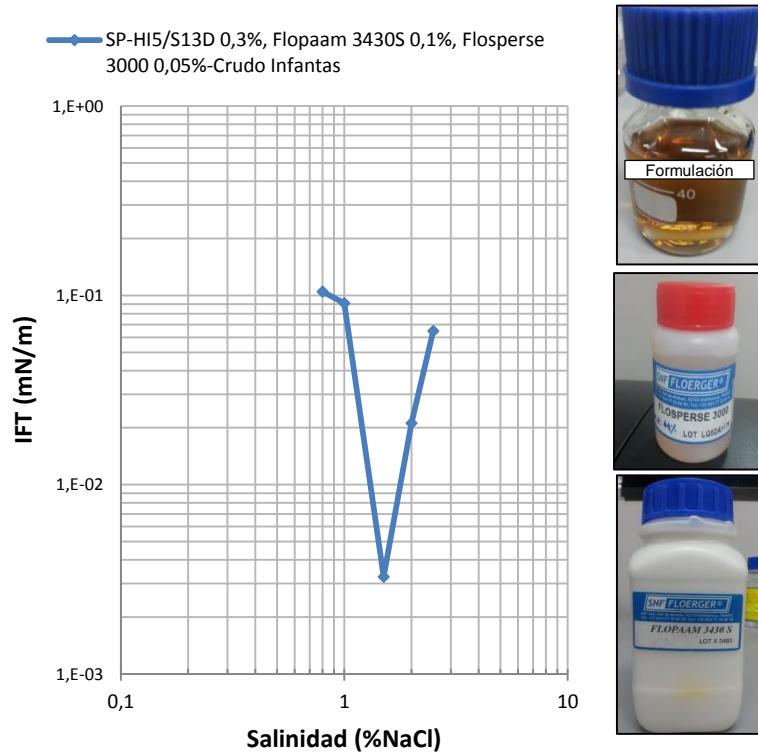
En la Figura 31 se muestra el barrido de salinidad obtenido al incluir en la formulación el Flosperse 3000. Se observa un cambio en la salinidad óptima de 2% m/v de NaCl a 1,5% m/v de NaCl y un aumento de la IFT en relación a la reportada en la Tabla 29, pero manteniéndose en el orden ultrabajo ($< 10^{-3}$) . La disminución en la salinidad óptima puede entenderse por la contribución de iones sodio que aporta el Flosperse 3000. Una vez establecida la formulación, se procedió a evaluar el desempeño de la misma en experimentos de desplazamiento unidimensional en empaques de arena. Se aclara que esta formulación es susceptible de optimización, pero este objetivo está fuera del alcance de este estudio.

Con el propósito de establecer el efecto del sulfonato de petróleo SP-HI5 y comparar su rendimiento con una mezcla surfactantes comerciales, se realizaron barridos de salinidad con diferentes mezclas de surfactantes con el fin de establecer un IFT mínimo similar al presentado por la formulación que incluye el surfactante preparado SP-HI5. Para ello se probaron los surfactantes comerciales Petrostep S2 y Petrostep S3B, los cuales son olefinas internas, que mezclados con un surfactante estirado como el Petrostep S13D son mezclas comúnmente usadas para recobro.

¹⁶ SNF Floerger. Lote X 3460

¹⁷ SNF Floerger. Lote LQ52A1179

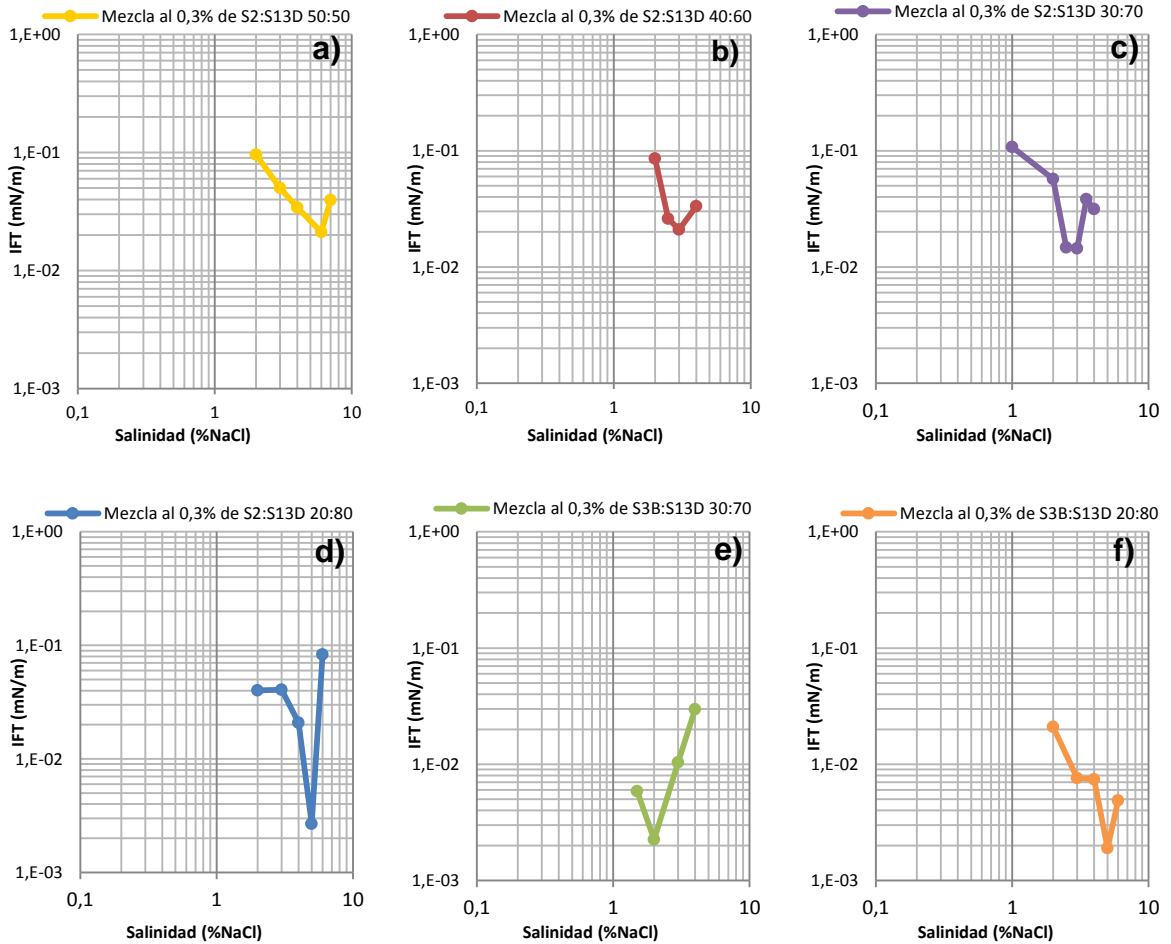
Figura 31. Barrido de salinidad con el sistema SP-HI5/S13D 0,3%, Flopaam 3430S 0,5%, Flosperse 3000 0,05%-Crudo Infantas



En la Figura 32 se muestran los resultados de los barridos de salinidad de cada uno en un sistema con fase aceite de crudo infantas, temperatura de 67 °C y Flosperse 3000 a una concentración de 0,05%.

Como se observa las formulaciones de las mezclas comerciales al 0,3% de S2:S13D 20:80 (Figura 32d), S3B:S13D 30:70 (Figura 32e) y S3B:S13D 20:80 (Figura 32f) lograron IFT del orden de magnitud de 10^{-3} mN/m en un sistema con fase aceite de crudo La Cira-Infantas a 67 °C. Estas reducciones de tensiones son del mismo orden que la reportada por el sistema SP-HI5:S13D. Se seleccionó como mezcla comercial a evaluar en el desplazamientos unidimensional en el medio poroso la formulación con surfactantes S3B:S13D 30:70 dado que esta exhibe una S^* cercana a la formulación SP y una composición de mezcla similar.

Figura 32. Barridos de salinidad con formulaciones comerciales a) Mezcla S2:S13D 50:50 b) Mezcla S2:S13D 40:60 c) Mezcla S2:S13D 30:70 d) Mezcla S2:S13D 20:70 e) Mezcla S3B:S13D 30:70 f) Mezcla S3B:S13D 20:80



3.6. EXPERIMENTOS DE DESPLAZAMIENTO UNIDIMENSIONAL EN MEDIO POROSO (CORE FLOODING)

Como medio poroso se emplearon empaques de mezcla de arena de referencia Ottawa malla 120/140 (95%) y caolín (5%).

Los desplazamientos se realizaron con los empaques de arena en dirección horizontal. 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 (S_{orw}) después de inyectar salmuera sintética equivalente a

una concentración de NaCl al 2% m/v. En esta condición se inyectaron 0,3 volúmenes porosos de formulación seguida de otros 0,3 volúmenes porosos de solución polimérica (Flopaam 3430S a 1000 ppm). La primera tiene como objetivo formar el banco de crudo y la segunda movilizar el banco de crudo formado. Seguidamente se inyectó nuevamente salmuera sintética para movilizar el crudo remanente hasta que la producción de crudo se redujo a menos del 2%. La saturación de crudo residual después de este proceso se denominó S_{orc} .

Ya que la salinidad en el sistema también impacta el recobro, para el perfil de desplazamiento de la formulación y de la solución polimérica se aplicó un gradiente de salinidad, que consiste en que la salinidad de la formulación corresponde a la salinidad óptima y la salinidad de la solución polimérica (polymer driver) es menor al menos 0,7 veces [43]. El objetivo es promover la transición WII \rightarrow WIII \rightarrow WI y además tener en cuenta que a medida que la concentración de surfactante desciende al moverse por el empaque de arena (por fenómenos de retención y adsorción), la salinidad óptima también disminuye, de modo que una disminución en salinidad será consistente con la disminución en salinidad óptima y por lo tanto con el mantenimiento del comportamiento de fases Winsor III.

Las propiedades de los empaques de arena, las formulaciones, salinidades, volúmenes desplazados y los resultados obtenidos de los desplazamientos se detallan en la Tabla 30.

Tabla 30 Resumen de los desplazamientos en empaque de arena empleando formulaciones con 0,5% m/m de la mezcla de surfactantes.

DESPLAZAMIENTO	CON FORMULACIÓN SP	CON FORMULACIÓN COMERCIAL
EMPAQUE		
Empaque de arena	95% arena de referencia Ottawa malla 120/140 y 5% Caolín	95% arena de referencia Ottawa malla 120/140 y 5% Caolín
Diámetro, D (cm)	2,54	2,54
Longitud, L (cm)	30,0	30,0
Área, A (cm²)	5,07	5,07
Volumen poroso, V_p (cm³)	77,41	72,68
Volumen total del empaque de arena, V_T (cm³)	152,01	152,01
Porosidad, Φ [fracción]	0,51	0,48
Permeabilidad absoluta, k (mD)	687	464
SALMUERA		
Salmuera de saturación	NaCl 2% m/v	NaCl 2% m/v

DESPLAZAMIENTO	CON FORMULACIÓN SP	CON FORMULACIÓN COMERCIAL
Crudo	Crudo del campo La Cira-Infantas	Crudo del campo La Cira-Infantas
Temperatura	Temperatura de yacimiento del campo La Cira-Infantas (67 °C)	Temperatura de yacimiento del campo La Cira-Infantas (67 °C)
Saturación de agua irreducible (S_{wi}) [fracción]	0,160	0,161
Saturación de crudo residual después de inyectar salmuera sintética (S_{or}) [fracción]	0,21	0,17
FORMULACIÓN		
Agente de sacrificio	Floperse 3000	Floperse 3000
Surfactante	0,3% m/m (70% Petrostep S13D + 30% SP-HI5)	0,3% m/m (70% Petrostep S13D + 30% S3B)
Polímero	1000 ppm Flopaam 3430S	1000 ppm Flopaam 3430S
Salinidad	1,5% NaCl	2% NaCl
Volúmenes porosos inyectados	0,3	0,3
Razón de flujo de inyección (mL/min)	0,5	0,5
POLYMER DRIVE		
Polímero	1000 ppm Flopaam 3430S	1000 ppm Flopaam 3430S
Salinidad	1% NaCl	1% NaCl
Volúmenes porosos inyectados	0,3	0,3
Razón de flujo de inyección (mL/min)	0,5	0,5
RESULTADOS		
Volumen de crudo residual después de la inyección de salmuera sintética (V_{row}) [mL]	16,60	12,50
Volumen residual de crudo después de la inyección de la formulación (V_{roc}) [mL]	6,48	4,10
Saturación residual de crudo después de la inyección de la formulación (S_{orc}) [fracción]	0,084	0,056
Porcentaje de recobro terciario (% TOR)	61	67,2

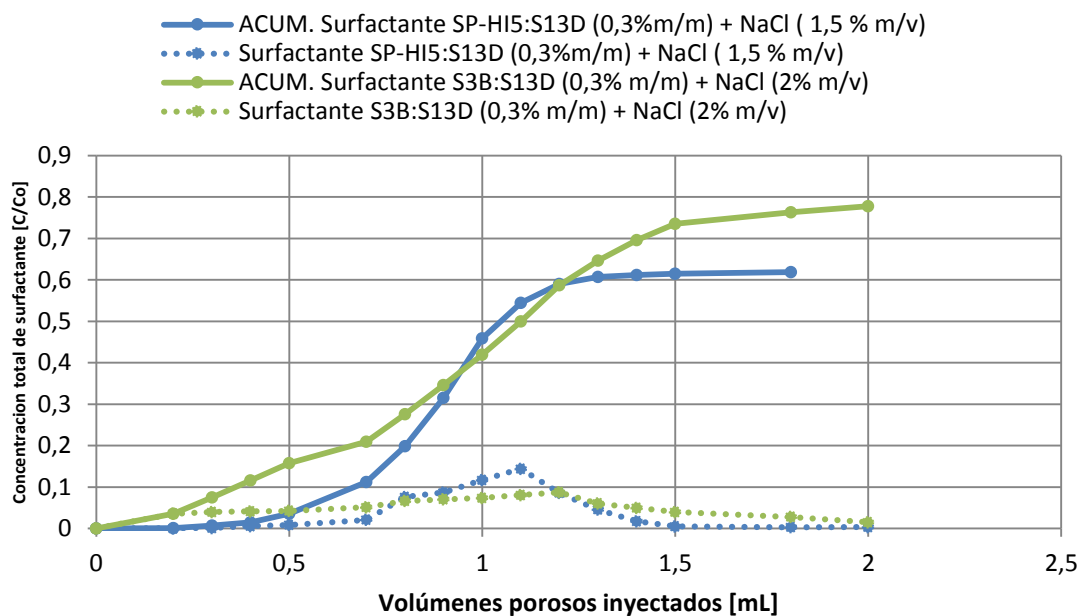
DESPLAZAMIENTO	CON FORMULACIÓN SP	CON FORMULACIÓN COMERCIAL
Porcentaje de recobro total (% TR)	90,04%	93,28%

Con la formulación que contiene la mezcla de surfactante SP (SP-HI5:S13D), se recuperó un 60,9% del crudo residual remanente después de la inyección de agua, mientras que con la formulación comercial se recuperó el 67,2%, demostrando así que la formulación que contiene el sulfonato de petróleo preparado tiene un potencial similar al logrado con la formulación comercial.

Los porcentajes de recobro incremental para los experimentos realizados fueron del 16% y 14% con las mezclas de surfactantes SP y comercial respectivamente. Lo anterior demuestra que el recobro total obtenido con ambas mezclas de surfactantes fue relativamente cercano con una diferencia de tan solo el 2%. La saturación residual de crudo después de la inyección de la formulación, fue inferior a 0,09 % en ambos desplazamientos.

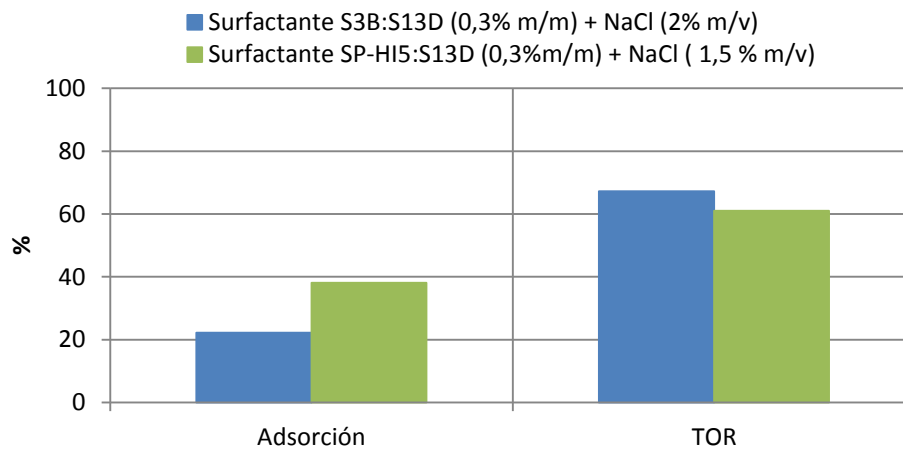
En la Figura 33 se compara la concentración total de surfactante normalizada (C/Co de la suma ponderada de la concentración de surfactante en fase acuosa y el crudo) y la concentración acumulada para cada uno de los desplazamientos realizados utilizando una concentración de surfactante de 0,3% m/m.

Figura 33. Comparación de la concentración de surfactante normalizado (C/Co) en el efluente y concentración acumulada vs. volúmenes porosos inyectados, para las formulaciones SP o ASP con 0,5% m/m de surfactante



Como se muestra en la Figura 34 la diferenciación entre los niveles de adsorciones de las formulaciones pueden influenciar la desigualdad entre los porcentajes de recobro terciario, se reportó una adsorción de la formulación SP hasta un 41,8% mayor que la presentada en la formulación comercial y aun así una diferenciación de tan solo el 10,3% en el %TOR.

Figura 34. Porcentajes de adsorción y recobro terciario obtenidas con las formulaciones comercial y SP



En el Anexo D se encuentra la gráfica del corte de petróleo y recobro terciario en función del número de volúmenes porosos inyectados para cada los desplazamientos con formulación SP (Figura A4 1) y formulación comercial (Figura A5 1). Asimismo el diferencial de presión durante la inyección de crudo, la inyección de agua y la inyección de la formulación, correspondientes al desplazamiento en empaque de arena, para evaluar la eficiencia de cada formulación con 0,3% m/m de mezcla de surfactante SP-HI5:S13D y S3B:S13D se presentan en la Figura A4 2 (Anexo D) y la Figura A5 2 (Anexo E) respectivamente, junto con las gráficas (Figura A4 3 y Figura A5 3) de pH y conductividad de las fases acuosas de las fracciones de cada uno de los efluentes en función del número de volúmenes porosos inyectados desde el inicio de la inyección de cada formulación.

3.7. EVALUACIÓN FINANCIERA DEL USO DE SULFONATOS DE PETRÓLEO

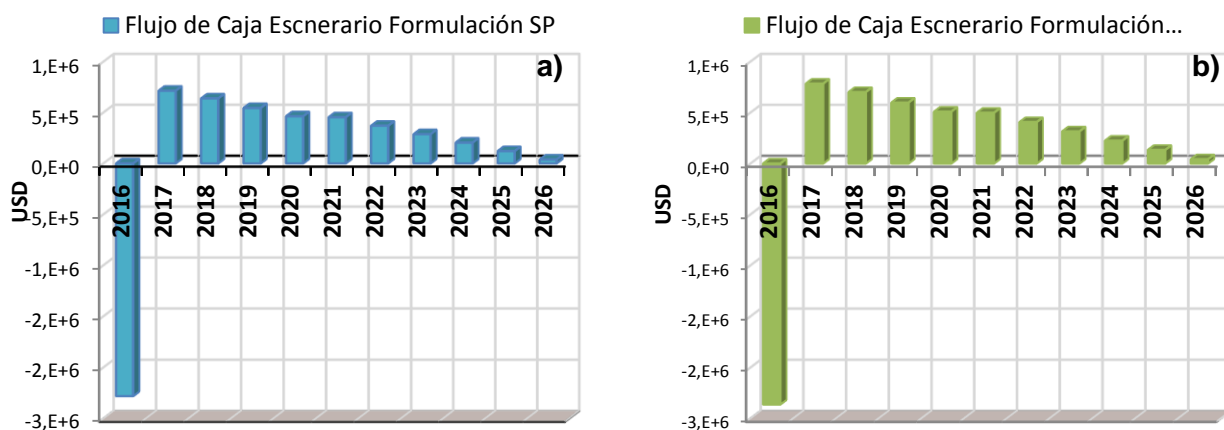
Con el objetivo de realizar una comparación financiera del rendimiento del sulfonato de petróleo obtenido con la sulfonación en el reactor HIGEE del crudo reducido Infantas al 30% y 70% Petrostep S13D con un producto comercial (mezcla de surfactantes al 30% Petrostep S3B y 70% Petrostep S13D) se evaluaron dos escenarios de un proceso de inyección Surfactante polímero en donde en cada escenario se hace una modificación de la mezcla surfactante como se muestra en la Tabla 31.

Tabla 31. Condiciones de Inyección Surfactante Polímero para escenarios de estudio

PARÁMETRO	ESCENARIO CON FORMULACIÓN SP	ESCENARIO CON FORMULACIÓN COMERCIAL
FORMULACIÓN		
Agente de sacrificio	Floperse 3000	Floperse 3000
Surfactante	0,3% m/m (70% Petrostep S13D + 30% SP-HI5)	0,3% m/m (70% Petrostep S13D + 30% S3B)
Polímero	1000 ppm Flopaam 3430S	1000 ppm Flopaam 3430S
Salinidad	1,5% NaCl	1% NaCl
Volúmenes inyectados porosos	0,3	0,3
Razón de flujo de inyección (bbIs/d)	1300	1300
POLYMER DRIVE		
Polímero	1000 ppm Flopaam 3430S	1000 ppm Flopaam 3430S
Salinidad	1% NaCl	1% NaCl
Volúmenes inyectados porosos	0,3	0,3
Razón de flujo de inyección (bbIs/d)	1300	1300

Los flujos de caja y los resultados de estos escenarios se presentan en la Figura 35 y la Tabla 32.

Figura 35. Flujo de caja a) Escenario con Formulación SP b) Escenario con Formulación comercial



De acuerdo a la evaluación, se observan los procesos de inyección de surfactante polímero, como un proceso exitoso financieramente en ambos escenarios, ya que además de presentar una producción incremental mayor a 150000 bbls; se obtienen indicadores de desempeño positivos: valores presentes netos positivos (>320000 USD), TIR mayores a la tasa de oportunidad de 11,1% que hace ambos procesos atractivos y un payback que indica una recuperación de la inversión en máximo 5 años.

Tabla 32. FCL Escenarios evaluados

PARÁMETRO	ESCENARIO CON FORMULACIÓN SP	ESCENARIO CON FORMULACIÓN COMERCIAL
VPN [USD]	329.186	504.160
VP INVERSIÓN [USD]	2.524.358	2.630.060
PRODUCCIÓN INCREMENTAL [Bbls]	158.923	174.555
VP OPEX [USD]	1.796.515	1.973.221
TIR [%]	15,76	17,93
PAYBACK	4,5	4,3

Comparativamente, el proyecto en el escenario con formulación SP presenta una inversión hasta 4% menor que en el escenario de formulación comercial así como un valor presente de costos de operación un 9% menor, no obstante la producción incremental es 9,8% mayor con la formulación comercial, lo que genera un valor presente neto mayor 34%. Por tanto, aunque ambos proyectos son atractivos financieramente, se está generando una ganancia de 0,06 dólares más por cada dólar invertido con la formulación comercial, debido a la diferenciación del 10,3% de recobro que se obtiene con esta formulación.

Cabe resaltar que los costos de producción del sulfonato de petróleo pueden disminuirse logrando una optimización en el proceso de sulfonación para aumentar los porcentajes de rendimiento global y la formulación se puede optimizar para reducir la adsorción de surfactante con lo que existe la posibilidad de que se iguale o supere la producción incremental.

4. CONCLUSIONES

La aromaticidad de los crudos de los campos de la Cira-Infantas, Tibú y Palagua varió de 24% al 38% siendo el crudo Palagua el de mayor porcentaje. En los rendimientos globales de las sulfonaciones se evidenció un aumento hasta del 2% con el crudo Palagua en relación a los crudos restantes. No obstante con los tres crudos se presentaron porcentajes de materia activa similares en los surfactantes obtenidos.

Aunque con la aromaticidad no se distingue una fuerte diferenciación en cuanto a la viabilidad de un crudo para la producción de sulfonatos de petróleo, sí es claro que los surfactantes con mayor potencial para reducir la tensión interfacial justamente corresponden a los crudos con mayor aromaticidad, en su orden Palagua y la Cira-Infantas. Sin embargo es importante considerar otras variables en conjunto con la aromaticidad dado que por ejemplo la viscosidad y el °API de los crudos reducidos pueden dificultar el área de contacto entre los reactantes en un proceso de sulfonación.

Se diseñó e implementó un reactor HIGEE a escala laboratorio para la producción de sulfonatos de petróleo, considerando sus efectos para la intensificación de la micro mezcla y la tecnología del entorno de alta gravedad y se determinaron condiciones adecuadas de operación una velocidad angular de 1200 rpm y tiempos de reacción de 60 minutos, para la sulfonación de los crudos en estudio a una temperatura de 40 °C y SO₃ (gaseoso) como agente sulfonante.

Bajo diferentes relaciones de agentes de sulfonación y métodos de reacción se obtienen variaciones en la naturaleza hidrofílica y lipofílica de los surfactantes obtenidos. Con el método Batch a mayores relaciones de SO₃/CR se obtienen tanto surfactantes lipofílicos como hidrofílicos, con sigmas de los hidrofílicos más negativos (mayor hidrofílicidad) a mayor relación de agente sulfonante, mientras que a relaciones de SO₃/CR bajas solo se obtienen surfactantes de tipo lipófilo. De igual forma con el método de reacción HIGEE solo se obtienen surfactantes lipofílicos con bajas relaciones SO₃/CR, aunque de mayor lipofílicidad y menor solubilidad en agua comparados con los sulfonatos obtenidos por el modo Batch.

Con la implementación del reactor HIGEE se obtienen materias activas en los surfactantes obtenidos hasta un 28% superior en relación a los producidos en modo

Batch. Lo anterior considerando que se emplea una menor proporción de SO₃/CR en el reactor HIGEE (10:1) que en el reactor Batch (4:1 y 2:1), lo que sugiere un mejor aprovechamiento de los reactantes en el método HIGEE al lograr una mejora en la eficiencia de la micro mezcla y área de contacto entre el agente sulfonante y la materia orgánica.

Con el uso de formulaciones con sistemas binarios de composición de sulfonatos preparados en proporción hasta del 75% y un surfactante comercial, se comprobó que es posible obtener tensiones interfaciales ultrabajas ($< 10^{-3}$ mN/m), especialmente si éstas actúan sobre sistemas en donde existe una semejanza estructural entre el hidrocarburo y la parte lipofílica de la mezcla de surfactantes.

De los experimentos de coreflooding se comprobó que el recobro terciario (%TOR) obtenido con una formulación que incluye el sulfonato de petróleo preparado por el método HIGEE, compite con aquel obtenido con una formulación de surfactantes comerciales, siendo en ambos casos el recobro terciario mayor al 60%.

Los escenarios de inyección de surfactantes con la formulación comercial y la formulación SP, son proyectos financieramente atractivos, no obstante se reporta una mayor rentabilidad con la formulación comercial con una producción incremental hasta un 9,8%, generando hasta 0,06 dólares más por cada dólar invertido.

Los costos de producción del sulfonato de petróleo pueden disminuirse logrando una optimización en el proceso de sulfonación para aumentar los porcentajes de rendimiento global y optimando la formulación para reducir la adsorción de surfactante con lo que existe la posibilidad de que se iguale o supere la producción incremental.

5. RECOMENDACIONES

Las condiciones de operación en el reactor HIGEE pueden optimizarse empleando bombas de mayor potencia para la recirculación de la materia orgánica así como sistemas de calentamiento en todo el sistema de recirculación, con el fin de mantener un ambiente de temperatura uniforme y evitar taponamientos en las tuberías por el aumento de la viscosidad de la materia orgánica que se produce por la sulfonación.

Se hace necesario la implementación de medidores de gases que puedan indicar las proporciones de mezcla en la corrientes de N_2 que arrastra el SO_3 que se desprende del Óleum, así como a las conexiones hacia la trampa de gases con el objeto de evaluar la cantidad de agente sulfonante que realmente está reaccionando en la sulfonación.

Aunque los resultados obtenidos del análisis por espectroscopia infrarroja y UV-VIS constituyen una evidencia de la formación de especies surfactantes del tipo alquil aril sulfonato, al emplear crudos reducidos en la síntesis de sulfonatos de petróleo, es importante el uso de otro tipo de técnicas analíticas para identificar estructuralmente los surfactantes obtenidos (RMN, cromatografía de alta temperatura HTSD, espectrometría de masas, etc).

Los resultados obtenidos en la evaluación preliminar de los sulfonatos de petróleo para su uso potencial en recobro químico se deben complementar con el análisis de los coeficientes de reparto de los surfactantes empleados, adsorción estática y estudios de tolerancia a iones divalentes, entre otros, para evaluar la robustez de las formulaciones.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 AL-MJENI B., ARORA S., et al. *¿Llegó el momento para la tecnología EOR?* 2010/2011.
- 2 AUBRY J. M., SCHORSCH G. *Formulación. Cuaderno FIRP S011-A, Universidad de Los Andes.* 2004.
- 3 BASU S., SHRAVAN S. *Preparation and Characterization of Petroleum Sulfonate Directly from Crude.* 2008. Petroleum Science and Technology.
- 4 BLEAKEY W. B. *Qué son y como se forman las emulsiones de petróleo crudo.* Marzo de 1962.
- 5 BOURREL M., GRACIAA A., SCJECJTER, R. S., WADE W. H. *The relation of emulsion stability to the phase behavior and interfacial tension of surfactant systems.* 1978. J. Colloid Interf. Sci.
- 6 BUSCHMANN N., GORS U., SCHULTZ R. *Esp. Deterg.* 1993. J. Com.
- 7 CHANDRA A., GOSWAMI P. S., RAO D.P. *Characteristics of Flow in a Rotating Packed Bed (HIGEE) with Split Packing.* 2005. Ind. Eng. Chem. Res.
- 8 CHEN Y.S., LIN F.Y., LIN C.C., TAI C.Y.D., LIU H.S. *Packing characteristics for mass transfer in a rotating packed bed.* 2006. Ind. Eng. Chem. Res.
- 9 CORCHUELO R., SANTIAGO J. *Matemáticas financieras para decisiones de inversión y financiación..* Cengage Learning Editores. 2009.
- 10 CROSS J. *Anionic Surfactants – Chemical analysis. En Marcel Dekker, Inc. Surfactant Science Series.* New York.: U.M.I Out Print Books on Demand., 1977.
- 11 FOGLER S. H. *Elements of Chemical Reaction Engineering (4th Edition).* Prentice Hall Professional Technical Reference.
- 12 FOSTER N. *Sulfonation and Sulfation Processes.* CHEMITHON, USA.
- 13 FUSON R. *Reaction or organic compounds.* Jonh Wiley and Sons Inc. U.S.A. 1962.
- 14 GARCIA J. *Matemáticas financieras con ecuaciones de diferencia finita.* Pearson. Quinta edición. 2008.
- 15 GONZÁLEZ, S., SUBERO, N., BRAVO, B., CHÁVEZ, G. *Estudio de los sulfonatos de petróleo aislados de diferentes fracciones de un crudo pesado.* 2000.
- 16 GRACIAA A., LACHAISE J., SAYOUS J., GRENIER P., et al. *The partitioning of complex surfactant mixtures between oil/water/microemulsion phases at high surfactant*

- concentrations*. 1983. J. Colloid Interface Science.
- 17 GREEN, D. W., WILHITE, G. P. *Enhanced Oil Recovery*. SPE Textbook Series, Richardson, Texas, 1998.
 - 18 HIRASAKI, H., MILLER, C., PUERTO, M. *Recent Advances in Surfactant EOR*. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, 2008.
 - 19 KNAGGS E. A., NUSSBAUM M. L., SHULTZ A. *Sulfonation and Sulfation*. New York: Wiley-Interscience.
 - 20 LEVITT D. B. *Experimental Evaluation of High Performance EOR Surfactants for a Dolomite Oil Reservoir*. 2006.
 - 21 LEVITT D. B., JACKSON A. C., HEINSON C., BRITTON L. N., MALIK T., DWARAKANATH V et al. *Identification and Evaluation of High-Performance EOR Surfactants*. Tulsa, USA, SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery.
 - 22 LIN C-C., JIAN G-S. *Characteristics of a rotating packed bed equipped with blade packings*. 2007. Separation and Purification Technology.
 - 23 LIN C-C., CHEN B-C. *Characteristics of cross-flow rotating packed beds*. 2008. Journal of Industrial and Engineering Chemistry.
 - 24 MA, S., DONG, M., LI, Z., SHIRIF, E. *Evaluation of the effectiveness of chemical flooding using heterogeneous sandpack flood test*. 2007.
 - 25 MACARTHUR B. W., BROOKS , B., SHEATS B., FOSTER N. C. *Emerging Technologies and Opportunities in the Next Millenium*. Kuala Lumpur, Malay, 1999.
 - 26 MANRIQUE E. J., THOMAS C. H., RAVIKIRAN R., KAMOU EI M. I., LANTZ M., ROMERO J. L., ALVARADO V. *EOR: Current Status and Opportunities*. 2010. Society of Petroleum Engineers.
 - 27 PACHON Z., ROJAS F., RONDON M., VIDAL J., PULIDO F. *Petroleum sulfonates preparation and evaluation for chemical enhanced oil recovery in Colombian on fields*. 2014.
 - 28 REDDY, K.J., GUPTA A., RAMA D.P., RAO O.P. *Process intensification in a HIGEE with split packing*. 2006. Ind. Eng. Chem. Res.
 - 29 REZIÁE et al. *Preliminary Testing for Surfactants Determination*. 2007. Kem. Ind.
 - 30 SAFIA D., ISAADI R., LE CERF D., PINCTON L., MOULAI-MOSTEFA N. *Surfactant synthesis using fraction and crude oil: Application in microemulsion formulation*. 2010. J. Disper. Science and Tech.

- 31 SALAGER J. L., ANTON R., AUBRY J. M. *Formulación de Microemulsiones por el Método del HLD*. 2001. Traducido de: Techniques de l'Ingénieur, Vol. Génie des Procédés.
- 32 SALAGER J. L. *Formulación HLB, PIT, R de Winsor (Cuaderno FIRP S210-A)*. Universidad de los Andes, Laboratorio FIRP, Mérida, Venezuela., 1998.
- 33 SALAGER J. L. *Formulación, composición y fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas. (Cuaderno FIRP S747-A)*. Universidad de Los Andes, Escuela de Ingeniería Química, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Mérida (Venezuela), 1999.
- 34 SALAGER J. L., MORGAN J., SHECHTER R., WADE W., VASQUEZ E. *Optimum formulation of surfactant-oil-water systems for minimum tension and phase behavior*. 1979. Soc. Pet. Eng. J.
- 35 SALAGER J.L. *Physicochemical properties of surfactants water-oils-mixtures phases behavior, microemulsion formation and interfacial tension*. 1977.
- 36 SALAGER J.L. *Principio del tensiometro de gota giratoria (Cuaderno FIRP S705-A)*. Universidad de Los Andes, Escuela de Ingeniería Química, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Mérida (Venezuela), 2005.
- 37 SALAGER, J. L. *Recuperación mejorada del petróleo (Cuaderno FIRP S357-C)*. Universidad de Los Andes, Escuela de Ingeniería Química, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Mérida, Venezuela, 2005.
- 38 SALAGER, J. L., FERNANDEZ, A. *Surfactantes - Generalidades y materias primas (Cuaderno FIRP S301-PP)*. Universidad de Los Andes, Escuela de Ingeniería Química, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Mérida (Venezuela), 2004.
- 39 SALAGER, J. L. *Surfactantes - Tipos y Usos (Cuaderno FIRP S300-A)*. Universidad de Los Andes, Escuela de Ingeniería Química, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Mérida (Venezuela), 2002.
- 40 SANDVIK, E., GALE, W. *Characterization of Petroleum Sulfonates*. SPE-AIME Slat Annual Fall Technical Conference and Exhibition, New Orleans, 1976.
- 41 SANTA, M., ALVAREZ-JÜRGENSON, G., et al. *Sustainable Surfactants in Enhanced Oil Recovery*. SPE Enhanced Oil Recovery Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, 2011.
- 42 SHAMSI JASEKI., HIRASAKI G., VERDUZCO R. *Sacrificial Agent for Reducing Adsorption of Anionic Surfactants*. Texas, USA, 2013. Rice University.
- 43 SHENG, J. J. *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice*. Elsevier,

MA, USA, 2011.

- 44 SJOBLÖM J. *Emulsions - A Fundamental and Practical Approach (NATO Science Series C: (closed)) 1st Edition*.
- 45 SUNG W-D, CHEN Y-S. *Characteristics of a rotating packed bed equipped with blade packings and baffles*. 2012. Separation and Purification Technology.
- 46 TORRES K. R. *Formulación interfacial de un sistema carboxílico-agua-aceite, Informe Técnico FIRP No. 0006. M. Sc. Tesis, Universidad de Los Andes. Escuela de Ingeniería Química, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Mérida*. 2000.
- 47 TORRES ORTEGA J.. *Sulfonation/Sulfation Processing Technology for Anionic Surfactant Manufacture*. 2012. Advances in Chemical Engineering. Universidad de La Salle. Chapter 11. 269-294.
- 48 WINSOR P. A. *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*. 1954. London: Butterworths Scientific Publications.
- 49 XIONG S., LIU X., LIU W., HE Y., RUAN X. *Petroleum Sulfonates as Oil Displacement Agents and Application to Gudao Oil Field*. 2009. Petroleum Science and Technology.
- 50 ZHANG D., ZHANG P., ZOU H-K., CHU G-W., WU W. *Application of HIGEE process intensification technology in synthesis of petroleum sulfonate surfactant*. 2010. Chemical Engineering and Processing.
- 51 ZHANG D. *Study on Synthesis of Petroleum Sulfonate Surfactant Used for EOR with Application of Hige Technology*. 2010. Beijing University of Chemical Technology. PhD thesis.
- 52 ZHANG, D., ZHANG, P., ZOU, H., et al. *Synthesis of Petroleum Sulfonate Surfactant by Different Sulfonating Agent with Application of HIGEE Technology*. 2010.
- 53 ZHAO H., SHAO L., CHEN J.F. *High-gravity process intensification technology and application*. 2010. Chem. Eng. J.

ANEXOS

Anexo A. Método para la determinación de la concentración de surfactantes aniónicos en solución acuosa.

La concentración de surfactantes aniónicos en solución acuosa como sustancia activa se determinó mediante el método de azul de metileno similar a la norma Standard Methods 5540 C/92 y ASTM D2358-89 y D2380-88.

El método MBAS (Methylene Blue Active Substance) consiste en transferir el azul de metileno, un catión coloreado, desde una muestra de solución acuosa hacia un líquido orgánico inmiscible con agua. Esto ocurre a través de la formación de un par iónico compuesto por el anión del surfactante y el catión del azul de metileno. La intensidad del color azul resultante en la fase orgánica es una medida de la concentración de surfactante aniónico en la muestra.

Este método comprende extracciones sucesivas de un medio acuoso ácido que contiene un exceso de azul de metileno hacia el cloroformo. Después de agitar vigorosamente, se mide el color azul en el cloroformo por espectrofotometría a 652 nm. El método se aplica a concentraciones de MBAS por encima de 0,025 ppm y por debajo de 2 ppm.

Equipos y materiales

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

Reactivos

- Solución de fenolftaleína.
- Solución de hidróxido de sodio 1 N.
- Ácido sulfúrico 1 N y 6 N.
- Agua Tipo I.
- Cloroformo.
- Solución de azul de metileno. Disuelva 20 mg de azul de metileno en 20 mL de agua. Transfiera 6 mL a un balón de 200 mL y adicione 100 mL de agua, 8,2 mL de ácido sulfúrico 6 N y 10 g de fosfato de sodio monobásico mono hidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Agite hasta disolución total y afore.
- Solución de lavado. Adicione 21,5 mL de ácido sulfúrico 6 N a 250 mL de agua en un balón de 500 mL. Adicione 25 g de fosfato de sodio monobásico mono hidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Agite hasta disolución total y afore.

Construcción de la curva de calibración

Se realizó una curva de calibración con la mezcla de surfactantes Petrostep S13D (75%) + dodecibencen sulfonato de sodio (25%).

El procedimiento experimental para la realización de la curva de calibración se describe a continuación:

- Preparar 50 mL de solución acuosa (estándares) conteniendo 0,4, 0,8, 1,2, 1,6 y 2,0 ppm de surfactante aniónico a evaluar.
- A 25 mL de cada estándar adicionar 1 gota de fenolftaleína, 1 a 2 gotas de hidróxido de sodio 1N y neutralizar/acidificar adicionando gota a gota ácido sulfúrico 1N hasta obtener una solución transparente.
- Adicionar 7 mL de la solución de azul de metileno y 15 mL de cloroformo.
- Agitar vigorosamente 30 segundos y dejar que las fases se separen (al menos 2 minutos).
- Extraer y descartar la fase acuosa (capa superior).
- Adicionar al cloroformo, 25 mL de solución de lavado y agitar vigorosamente durante 30 segundos. Permitir que se separen las dos fases (al menos 2 minutos).
- Extraer el cloroformo con ayuda de una micropipeta (capa inferior). Evitar gotas de fase acuosa.
- Determinar la absorbancia al cloroformo de los estándares a 652 nm, usando como blanco el cloroformo puro. Elaborar una curva patrón de absorbancia vs ppm de surfactante.

Determinación de la concentración de surfactante aniónico en las muestras

- Tomar 25 mL de muestra.

Si la concentración de la muestra está por encima de 2 ppm, diluir en tantos pasos como sean necesarios en balones aforados de 50 o 100 mL hasta obtener al menos 50 mL en una concentración entre 0,4 y 2,0 ppm.
- Repetir los mismos pasos indicados para los estándares usados en la construcción de la curva de calibración.

Cálculos

De la curva de calibración (absorbancia de estándares vs. concentración de surfactante aniónico) leer los ppm de surfactante aparente correspondiente a la absorbancia medida.

$$\text{Concentración de surfactante} = A \times B$$

donde:

A = Factor de dilución o de concentración de la muestra

B = Concentración de la muestra, obtenida por interpolación en la curva de calibración. Reportar como partes por millón o porcentaje.

Curva de calibración.

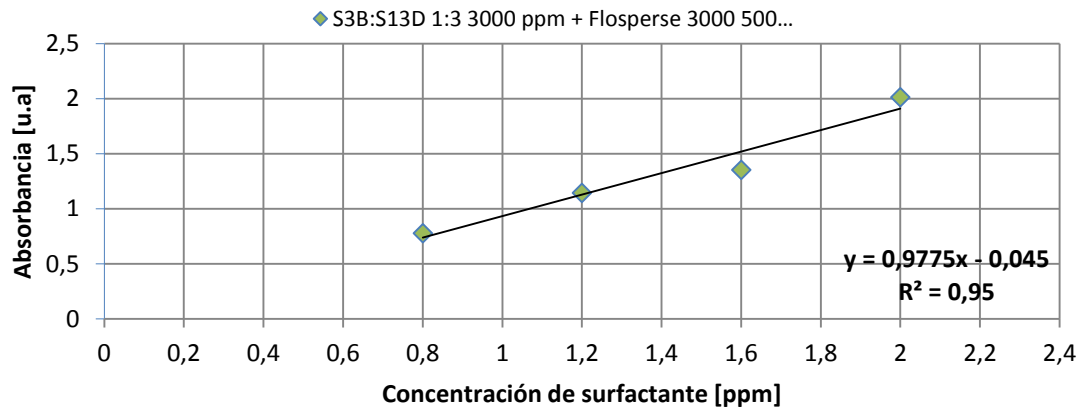
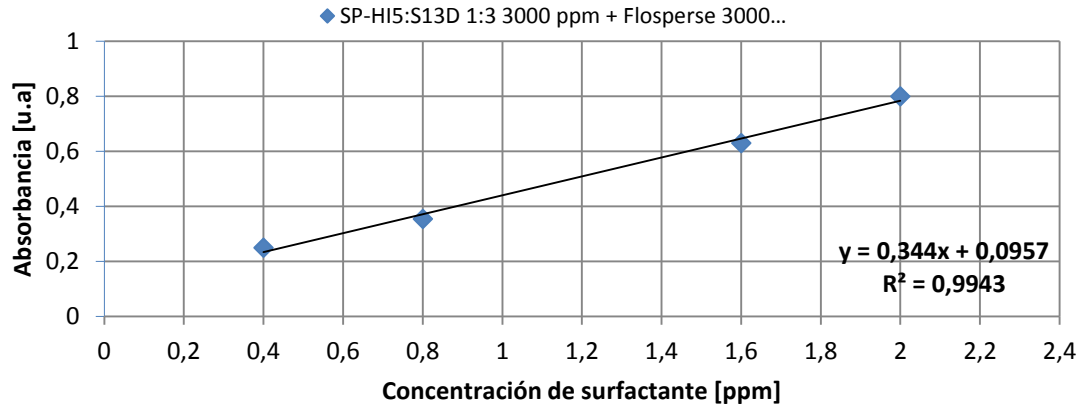


Figura A1 1. Adsorbancia de soluciones de complejo de surfactante con azul de metileno en cloroformo en función de la concentración de surfactante en solución acuosa

Anexo B. Barridos de salinidad en tubos graduados

Para el barrido se utilizaron pipetas graduadas de 5 mL de capacidad con tapón de corcho. El orden de adición de cada uno de los componentes debe ser sistemático y constante para cada experimentación. En este caso se siguió el siguiente orden de adición completando 5 mL de la capacidad total del recipiente:

- Adicionar el volumen de solución madre de surfactante.
- Adicionar el volumen de agua Tipo I requerido para completar el volumen de fase acuosa.
- Adicionar el volumen de fase orgánica (n-heptano, crudo Palagua, crudo Tibú o crudo Infantas).
- Adicionar el volumen de alcohol (opcional).

Una vez preparados los tubos estos fueron sometidos a temperatura constante o de yacimiento según el caso (para temperaturas mayores de 25 °C se empleó un horno BINDER - 2.0 FED 240). Los tubos fueron agitados suavemente invirtiendo el tubo lentamente 10 veces. La agitación se repitió cada hora durante las 3 primeras horas. Adicionalmente fueron agitadas durante los tres días siguientes tres veces por día (Ver Figura A2 1).

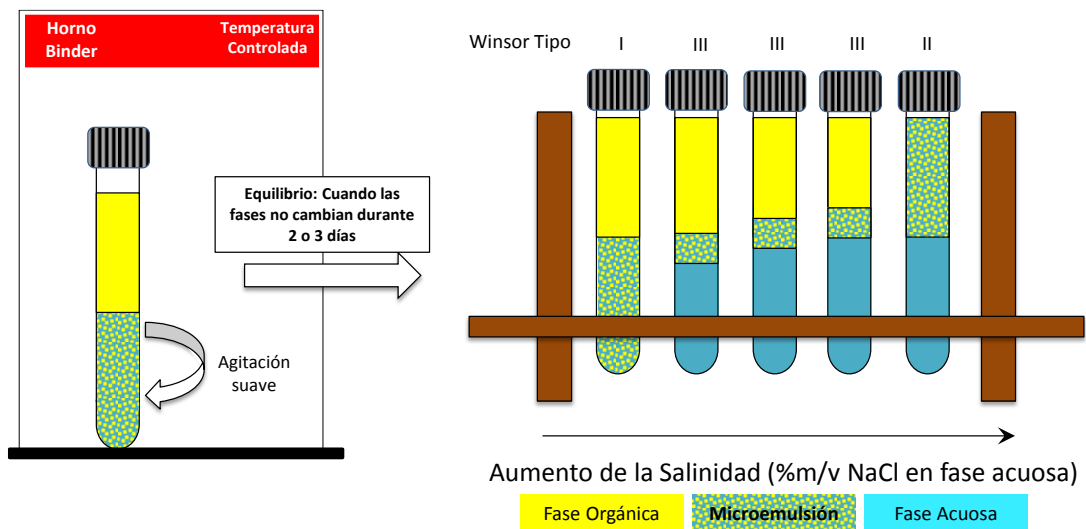


Figura A2 1. Representación esquemática de un barrido de salinidad

Determinación de volúmenes de fase y salinidad óptima

1. Fijar la relación volumétrica agua/aceite (WOR) y temperatura de trabajo (temperatura ambiente o temperatura de yacimiento).

2. Fijar el tipo y la concentración de surfactante (% m/m con respecto a la fase acuosa), la cual se mantendrá fija en todas las pipetas.
3. Fijar el tipo y la concentración de alcohol (% v/v con respecto al volumen total), la cual se mantendrá fija en todas las pipetas.
4. Preparar una solución madre del surfactante (en agua Tipo I o en agua de producción), que permita garantizar la concentración de surfactante deseada cuando se mezcle en las pipetas.
5. Preparar una solución madre de NaCl (en agua Tipo I o en agua de producción), que permita garantizar una variación gradual de la concentración de NaCl (1,0-6,0% m/m con respecto a la fase acuosa) cuando se mezcle en las pipetas.
6. Adicionar a una pipeta de vidrio graduada de 5 mL, sellada en el extremo inferior, las cantidades adecuadas de solución madre de NaCl, agua y solución madre de surfactante, para lograr las concentraciones finales deseadas. Cabe señalar que los componentes deberán ser siempre adicionados en ese orden con el objetivo de evitar un contacto directo entre la solución de surfactante y la solución de NaCl, situación que podría generar la formación de cristales líquidos que impedirían la formación de la microemulsión. Los componentes se deberán adicionar lentamente, con ayuda de una micropipeta, evitando la formación de burbujas.
7. Repetir el punto anterior incrementando gradualmente en cada pipeta la concentración de NaCl.
8. Adicionar a todas las pipetas la cantidad adecuada de fase aceite (alcano lineal o crudo libre de agua) para alcanzar la relación volumétrica agua/aceite deseada.
9. Sellar las pipetas con un tapón de corcho y colocarlas en una gradilla en orden creciente de salinidad.
10. Si la evaluación es a temperatura ambiente, las pipetas se deben agitar suavemente por la inversión repetida de su orientación (4 veces) para facilitar la mezcla de los fluidos. Si la evaluación es a temperatura de yacimiento, la gradilla debe llevarse a un horno y esperar que se alcance la temperatura deseada antes de realizar la agitación. Se debe tener cuidado de no sobrepasar el límite de estabilidad térmica de los surfactantes.
11. Los volúmenes de cada una de las fases, así como la temperatura del horno, se deben revisar periódicamente (durante tiempos que van desde un día hasta un mes) con el fin de determinar el tiempo de equilibrio (momento en el cual no cambian los volúmenes de las fases). En los experimentos con crudo, si la interfase no puede identificarse con claridad se puede inclinar la pipeta o usar luz UV para establecer los límites de la microemulsión. Si aparecen macroemulsiones o geles, como resultado del descenso de la temperatura al momento de realizar las observaciones, las pipetas deben ser agitadas nuevamente.

Una vez alcanzado el equilibrio, es posible definir la salinidad óptima de la formulación en los casos en que se observaron sistemas trifásicos con interfases definidas. La salinidad óptima corresponderá a la concentración de NaCl donde visualmente se obtengan volúmenes iguales de agua y aceite solubilizados en la microemulsión.

Anexo C. Cálculo del parámetro sigma

Para el cálculo del parámetro sigma se realizaron los barridos de salinidad para un surfactante de referencia, en este caso S13D al 0,3% y otro para una mezcla con el sulfonato. En cada sistema se usó como fase orgánica el heptano (EACN=7) y temperatura 30 °C.

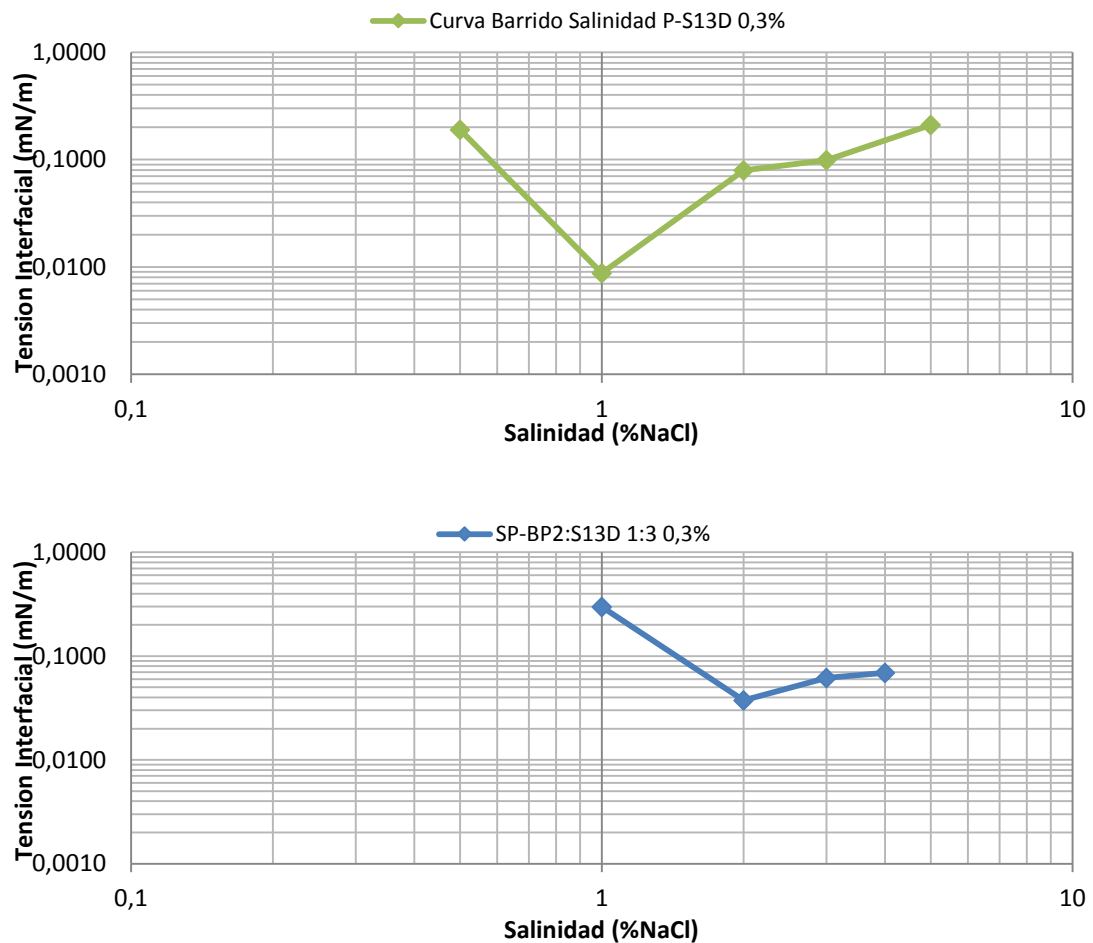


Figura A3 1. Barridos de salinidad para el sistema Heptano

Considerando la ecuación del HLD y valores de $S^* = 1$ y $K = 0,16$ para el S13D se realiza el cálculo del sigma de referencia.

$$HLD = \sigma + \ln S - k EACN + t \Delta T + a A \quad (25)$$

en donde,

σ , k y t son parámetros característicos del surfactante

$\ln S$	es el logaritmo natural de la salinidad en la fase acuosa (expresada en porcentaje másico de NaCl)
$EACN$	es el número de carbonos del alcano equivalente al aceite
ΔT	es la diferencia de temperatura con respecto a la temperatura de referencia (25 °C)
a	es una constante característica del alcohol y el tipo de surfactante
A	es el porcentaje de alcohol eventualmente añadido

En la condición HLD=0

$$0 = \sigma_{S13D} + \ln S_{S13D} - k ACN + f(A) + a_T \Delta T$$

$$\sigma_{S13D} = -\ln S_{S13D} + k ACN - f(A) - a_T \Delta T$$

$$\sigma_{S13D} = -\ln(1) + 0,16 (7) = 1,12$$

Para la mezcla

$$0 = \sigma_M + \ln S_M - k ACN + f(A) + a_T \Delta T$$

$$0 = \sigma_M + \ln(2) - 0,16 (7)$$

$$\sigma_M = 0,427$$

Luego

$$0 = \sigma_{S13D} + \ln S_{S13D} - k ACN + f(A) + a_T \Delta T = \sigma_M + \ln S_M - k ACN + f(A) + a_T \Delta T$$

$$0 = \sigma_{S13D} + \ln S_{S13D} = \sigma_M + \ln S_M$$

$$\sigma_M = \sigma_{S13D} + \ln S_{S13D} - \ln S_M$$

Por regla de mezcla

$$\sigma_{SP} = \frac{\sigma_M - [\sigma_{S13D} \times (0,75)]}{0,25} = -1,65$$

Anexo D. Detalle del desplazamiento unidimensional del crudo del campo La Cira-Infantas en empaque de arena (*core flooding*) empleando la formulación Surfactante (0,3% m/m, Petrostep S13D (70%) + SPHI5 (30%)) + NaCl (1,5% m/v) + Flopaam 3430S (1000 ppm) + Flosperse 300 (500ppm).

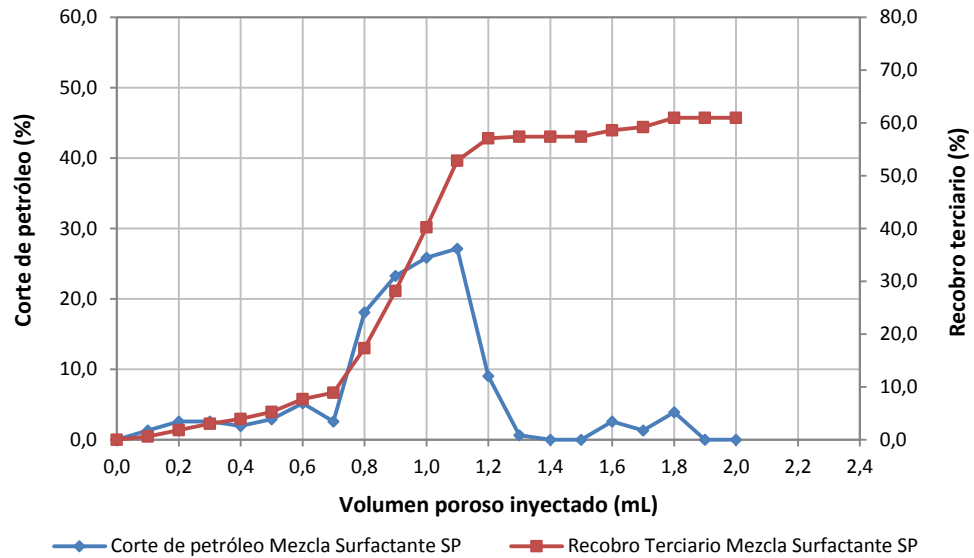
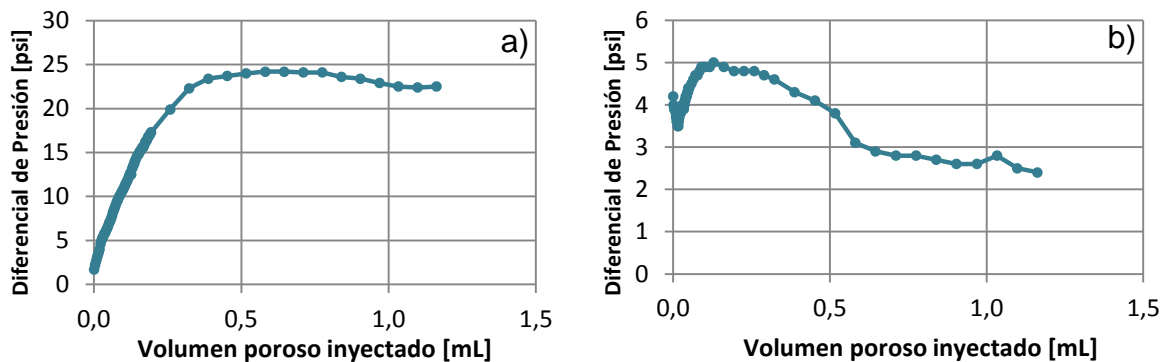


Figura A4 1. Corte de petróleo y recobro terciario en función en función del número de volúmenes porosos inyectados desde el inicio de la inyección de la formulación con Mezcla surfactante SP



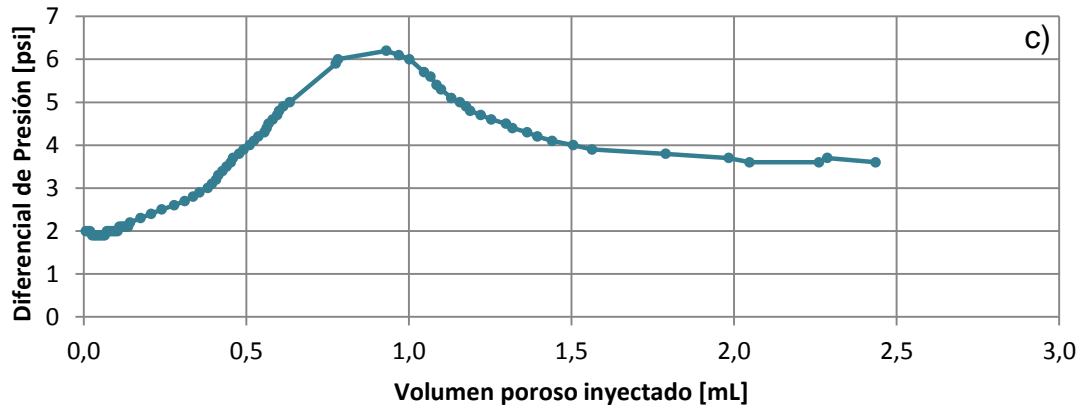


Figura A4 2. Diferencial de presión durante a) inyección de crudo b) inyección de agua c) la inyección de la formulación, correspondientes al desplazamiento en empaque de arena, para evaluar la eficiencia de la formulación con 0,3% m/m de mezcla de surfactante SP-HI5:S13D

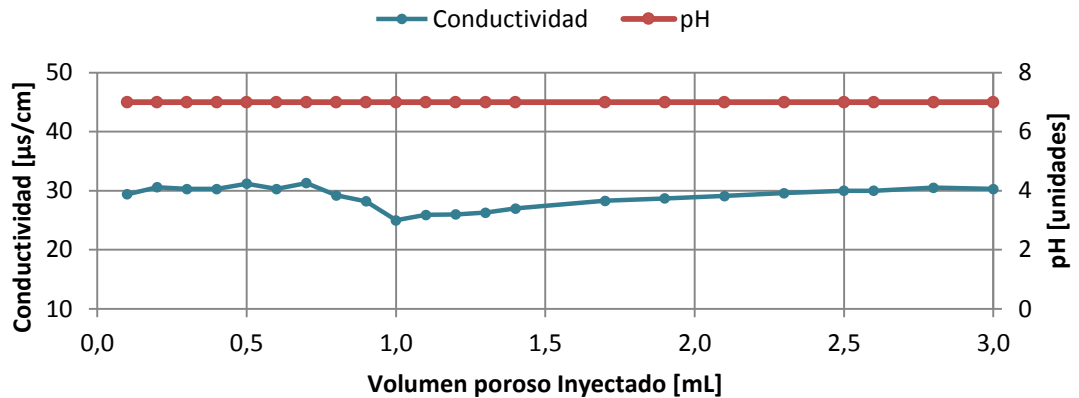


Figura A4 3. Conductividad y pH de la fase acuosa de las fracciones de cada uno de los efluentes en función del número de volúmenes porosos inyectados desde el inicio de la inyección de la formulación SP-HI5:S13D.

Anexo E. Detalle del desplazamiento unidimensional del crudo del campo La Cira-Infantas en empaque de arena (*core flooding*) empleando la formulación Surfactante (0,3% m/m, Petrostep S13D (70%) + S3B (30%)) + NaCl (2% m/v) + Flopaam 3430S (1000 ppm) + Flosperse 300 (500ppm).

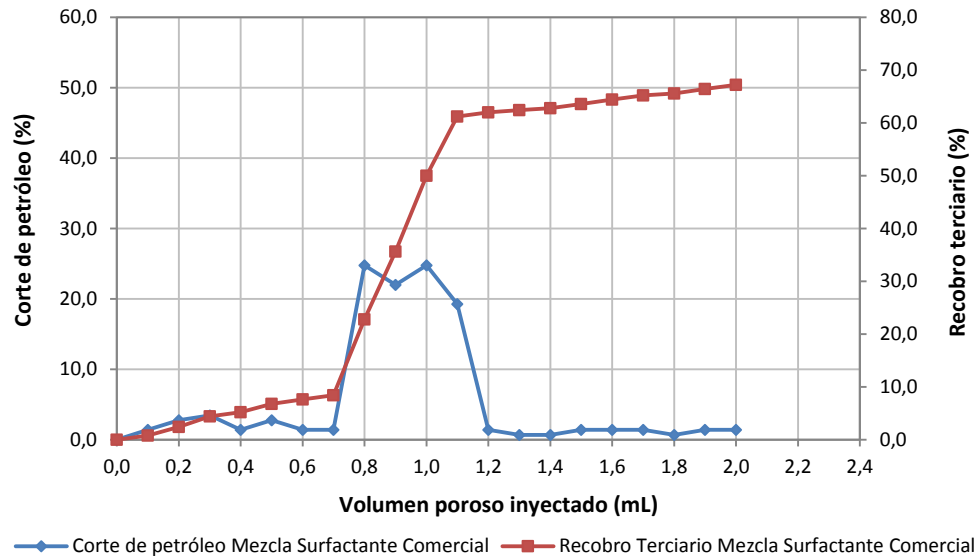
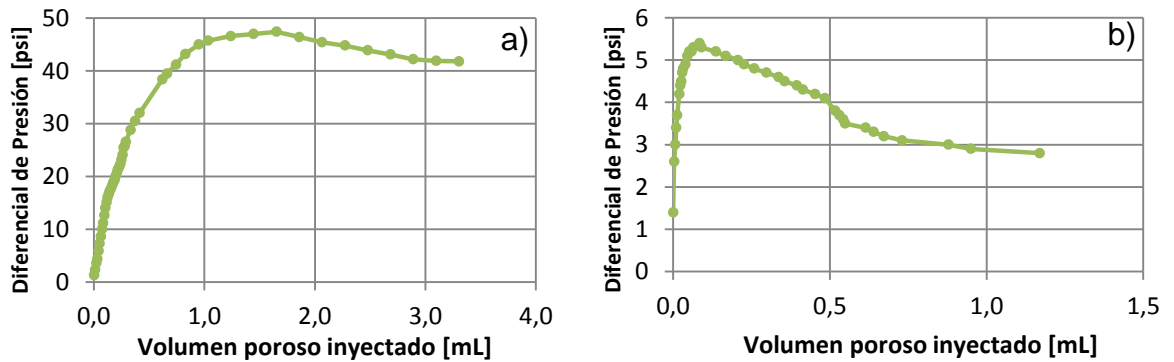


Figura A5 1. Corte de petróleo y recobro terciario en función en función del número de volúmenes porosos inyectados desde el inicio de la inyección de la formulación con Mezcla Surfactante Comercial



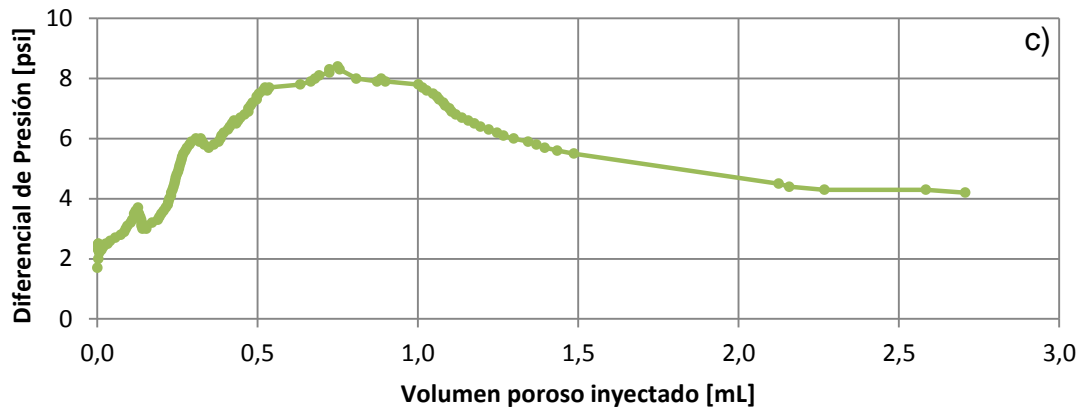


Figura A5 2. Diferencial de presión durante a) inyección de crudo b) inyección de agua c) la inyección de la formulación, correspondientes al desplazamiento en empaque de arena, para evaluar la eficiencia de la formulación con 0,3% m/m de mezcla de surfactante S3B:S13D

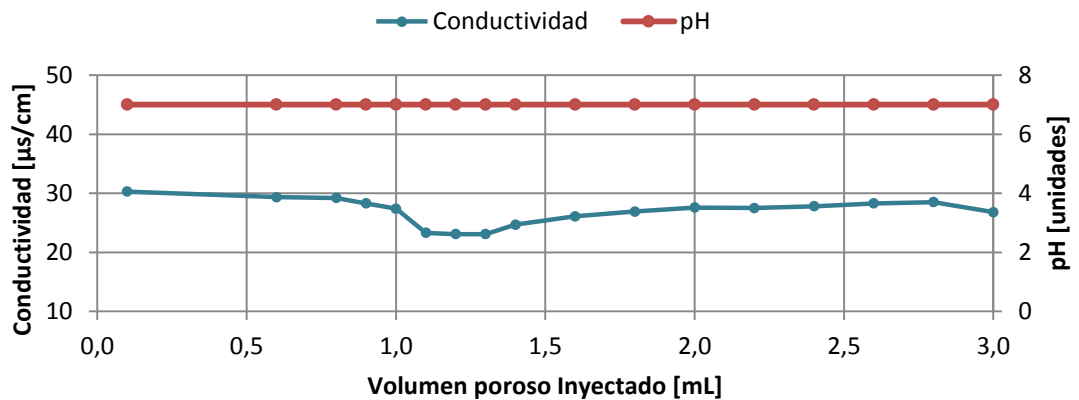


Figura A5 3. Conductividad y pH de la fase acuosa de las fracciones de cada uno de los efluentes en función del número de volúmenes porosos inyectados desde el inicio de la inyección de la formulación S3B:S13D.