

**FACTIBILIDAD DEL USO DE ÁLCALIS ORGÁNICOS COMO SUSTITUTOS DE
ÁLCALIS INORGÁNICOS PARA RECOBRO QUÍMICO DE CRUDO DE LOS
CAMPOS DINA CRETÁCEO Y SAN FRANCISCO**

JULIANA CAROLINA VIDAL PRADA



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2014**

**FACTIBILIDAD DEL USO DE ÁLCALIS ORGÁNICOS COMO SUSTITUTOS DE
ÁLCALIS INORGÁNICOS PARA RECOBRO QUÍMICO DE CRUDO DE LOS
CAMPOS DINA CRETÁCEO Y SAN FRANCISCO**

JULIANA CAROLINA VIDAL PRADA

(Ingeniera Química)

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

Directora:

Zarith del Pilar Pachón Contreras, Mg.

Instituto Colombiano del Petróleo ECOPETROL-ICP

Codirector:

Samuel Fernando Muñoz Navarro, M.Sc.

Escuela de Ingeniería de Petróleos UIS

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

2014

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

Dedicatoria

A mi esposo Julio Andrés por ser mi apoyo en los momentos difíciles y hacerme reír, por ser mi polo a tierra y aguantarme, por compartir los buenos momentos, por estar siempre presente. Gracias por todo.

A mi mami Mariela y a mi papi Augusto por su amor incondicional, por su apoyo y por sus consejos. Gracias porque siempre han estado ahí.

A mis hermanos Tata y Toto porque desde la distancia me han acompañado.

A mi sobrina Mariana porque con su sonrisa y su voz iluminó muchos de mis días.

A mi tía Na por estar presente en los momentos más importantes de mi vida.

A Don Julio, Doña María Cecilia, Aura y Juan Felipe por todo el apoyo y ánimo que siempre me brindaron.

AGRADECIMIENTOS

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

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

A Miguel Rondón y mi esposo Julio Andrés por su orientación, valiosas sugerencias, paciencia y constante apoyo.

A mis compañeros de laboratorio, Dalge y Fernando, por su amistad y apoyo incondicional.

A mis demás compañeros de laboratorio, Fredy, Javier, Manuel, Alejandro, Tulio, Yolanda y Reynaldo, por su colaboración.

A mis compañeros de estudio, Vanessa y Oscar, con quienes inicié este camino.

A los profesores del programa de postgrado de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander, quienes me brindaron las herramientas necesarias para desarrollar esta tarea.

A las empresas contratistas Gems S.A. y UT Pexlab por permitirme asistir a las clases.

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

Al Teatro Iguana por los momentos de esparcimiento.

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

Gracias a todos por acompañarme en esta difícil pero a la vez gratificante tarea.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	32
1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	38
1.1 RECOBRO QUÍMICO	38
1.1.1 <i>Inyección de soluciones alcalinas</i>	<i>40</i>
1.1.2 <i>Inyección de mezclas álcali-surfactante (AS).....</i>	<i>47</i>
1.1.3 <i>Inyección de mezclas álcali-surfactante-polímero (ASP)</i>	<i>52</i>
1.2 FORMULACIÓN DE SISTEMAS SURFACTANTE-AGUA-ACEITE	55
1.2.1 <i>Relación R de Winsor</i>	<i>58</i>
1.2.2 <i>Desviación hidrofílica-lipofílica (HLD)</i>	<i>62</i>
1.2.3 <i>Barridos de formulación</i>	<i>65</i>
1.2.4 <i>Localización de la formulación óptima</i>	<i>67</i>
1.3 FENÓMENOS DE REPARTO Y DISOCIACIÓN DE ÁCIDO CARBOXÍLICO/CARBOXILATO EN SISTEMAS AGUA-ACEITE	71
1.4 OPTIMIZACIÓN DE LA FORMULACIÓN ASP	78
1.5 DESPLAZAMIENTO MACROSCÓPICO Y MICROSCÓPICO DE FLUIDOS EN EL YACIMIENTO.....	82
1.5.1 <i>Eficiencia de desplazamiento macroscópico.....</i>	<i>83</i>

1.5.1.1	Eficiencia de barrido areal.....	83
1.5.1.2	Eficiencia de barrido vertical	84
1.6	PROCESO ASP EN CAMPO	85
2.	PARTE EXPERIMENTAL	86
2.1	EVALUACIÓN DE LA COMPATIBILIDAD DE LOS ÁLCALIS CON LAS AGUAS DE PRODUCCIÓN	86
2.2	CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS DE LOS CAMPOS DINA CRETÁCEO (POZO DK-27) Y SAN FRANCISCO (POZO SF-167).....	88
2.3	EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE FASES EN SISTEMAS MODELO	93
2.4	EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE FASES EN SISTEMAS CON PETRÓLEO	102
2.4.1	<i>Evaluación del comportamiento de fases en sistemas con petróleo empleando álcalis</i>	<i>102</i>
2.4.2	<i>Evaluación del comportamiento de fases en sistemas con petróleo empleando surfactantes y formulaciones álcali-surfactante.....</i>	<i>107</i>
2.4.2.1	Evaluación del comportamiento de fases en sistemas con petróleo empleando surfactantes.....	107
2.4.2.2	Evaluación del comportamiento de fases en sistemas con petróleo empleando formulaciones álcali-surfactante	109
2.5	EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN ESTÁTICA Y DINÁMICA	114
2.5.1	<i>Adsorción estática de surfactante en ausencia y presencia de álcali inorgánico o álcali orgánico</i>	<i>115</i>

2.5.2	<i>Adsorción dinámica de surfactante en ausencia y presencia de álcali inorgánico o álcali orgánico</i>	117
2.6	EXPERIMENTOS DE DESPLAZAMIENTO UNIDIMENSIONAL EN MEDIO POROSO (CORE FLOODING)	122
2.6.1	<i>Formulaciones evaluadas</i>	122
2.6.2	<i>Medio poroso empleado</i>	124
2.6.3	<i>Descripción del equipo de desplazamiento unidimensional</i>	126
2.6.4	<i>Condiciones de experimentación</i>	128
2.6.5	<i>Protocolo experimental</i>	129
2.6.6	<i>Caracterización de los efluentes</i>	132
2.6.7	<i>Cálculo de parámetros</i>	133
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	140
3.1	EVALUACIÓN DE LA COMPATIBILIDAD DE LOS ÁLCALIS CON LAS AGUAS DE PRODUCCIÓN	140
3.1.1	<i>Evaluación de la compatibilidad de los álcalis con el agua de producción del campo Dina Cretáceo</i>	141
3.1.2	<i>Evaluación de la compatibilidad de los álcalis con el agua de producción del campo San Francisco</i>	144
3.2	CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS DE LOS CAMPOS DINA CRETÁCEO (POZO DK-27) Y SAN FRANCISCO (POZO SF-167).....	148
3.3	EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE FASES EN SISTEMAS MODELO	155
3.3.1	<i>Evaluación del comportamiento de fases en sistemas modelo de ácido láurico en diferentes alcanos (1,0% m/m)</i>	156

3.3.1.1	Sistema modelo de ácido laúrico en heptano (1,0% m/m).....	156
3.3.1.2	Sistema modelo de ácido laúrico en octano (1,0% m/m).....	168
3.3.1.3	Sistema modelo de ácido laúrico en decano (1,0% m/m).....	172
3.3.1.4	Sistema modelo de ácido laúrico en dodecano (1,0% m/m).....	177
3.3.1.5	Efecto del número de carbonos del alcano sobre la concentración óptima de álcali y la tensión interfacial en el óptimo	183
3.3.2	<i>Evaluación del comportamiento de fases en sistemas modelo de diferentes ácidos carboxílicos en heptano (1,0% m/m).....</i>	<i>187</i>
3.3.2.1	Sistema modelo de ácido mirístico en heptano (1,0% m/m).....	188
3.3.2.2	Sistema modelo de ácido palmítico en heptano (1,0% m/m).....	195
3.3.2.3	Sistema modelo de ácido esteárico en heptano (1,0% m/m).....	197
3.3.2.4	Efecto del número de carbonos del ácido carboxílico sobre la concentración óptima de álcali y la tensión interfacial en el óptimo	198
3.4	EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE FASES EN SISTEMAS CON PETRÓLEO	201
3.4.1	<i>Evaluación del comportamiento de fases en sistemas con petróleo empleando álcalis</i>	<i>201</i>
3.4.2	<i>Evaluación del comportamiento de fases en sistemas con petróleo empleando surfactantes y formulaciones álcalis-surfactantes</i>	<i>210</i>
3.4.2.1	Evaluación del comportamiento de fases en sistemas con petróleo empleando únicamente surfactantes	210
3.4.2.2	Evaluación del comportamiento de fases en sistemas con petróleo empleando formulaciones álcali-surfactante	214
3.5	EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN ESTÁTICA Y DINÁMICA	221

3.5.1	<i>Adsorción estática de surfactante en ausencia y presencia de álcali inorgánico o álcali orgánico</i>	222
3.5.2	<i>Adsorción dinámica de surfactante en presencia de álcalis inorgánicos y orgánicos</i>	226
3.5.2.1	Adsorción dinámica de surfactante en medio poroso saturado inicialmente con salmuera de NaCl al 1,0% m/v (sin iones divalentes)	226
3.5.2.2	Adsorción dinámica del surfactante en empaque de arena saturado inicialmente con salmuera sintética San Francisco (con iones divalentes).....	232
3.6	EXPERIMENTOS DE DESPLAZAMIENTO UNIDIMENSIONAL EN MEDIO POROSO (<i>CORE FLOODING</i>)	238
4.	CONCLUSIONES	255
5.	RECOMENDACIONES	257
	REFERENCIAS	258
	ANEXOS	294

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Métodos de recobro de petróleo.....	34
Figura 2. Porcentaje de recobro de petróleo en función del número capilar.....	39
Figura 3. Variación de la tensión superficial en función de la concentración de surfactante en solución acuosa.....	42
Figura 4. Relación R de Winsor y comportamiento de fases a partir de las interacciones lipofílicas/hidrofílicas.....	60
Figura 5. Influencia de la salinidad en el comportamiento de fases, el radio de solubilización y la tensión interfacial de un sistema surfactante-agua-aceite.	68
Figura 6. Reparto del ácido no disociado entre la fase aceite y la fase acuosa y disociación del ácido en la fase acuosa.....	73
Figura 7. Relación entre el balance hidrofílico-lipofílico (HLB) y el pH en sistemas agua-aceite con diferentes ácidos grasos.....	76
Figura 8. Protocolo experimental para la evaluación de formulaciones álcali-surfactante-polímero (ASP) a nivel de laboratorio.....	81
Figura 9. Proceso de inyección de una formulación álcali-surfactante-polímero (ASP) en campo.....	85

Figura 10. Sistema implementado para la evaluación de la adsorción dinámica.	119
Figura 11. Contenedor del medio poroso empleado en los experimentos de desplazamiento unidimensional.	125
Figura 12. Sistema empleado en los experimentos de desplazamiento unidimensional en medio poroso.	128
Figura 13. Protocolo para la realización de los experimentos de desplazamiento unidimensional en empaque de arena.	129
Figura 14. Variación del pH en función de la concentración de álcali adicionado durante los experimentos de compatibilidad con salmuera sintética equivalente al agua del campo Dina Cretáceo.	143
Figura 15. Variación del pH en función de la concentración de álcali adicionado durante los experimentos de compatibilidad con salmuera sintética equivalente al agua del campo San Francisco.	145
Figura 16. Espectros FTIR de los crudos de los campos Dina Cretáceo (pozo DK-27) y San Francisco (pozo SF-167).	150
Figura 17. Barridos de salinidad con diferentes alcanos lineales puros utilizados en la determinación del número de carbonos del alcano equivalente (EACN).	152
Figura 18. Logaritmo de la salinidad óptima de los sistemas preparados en función del número de carbonos del alcano empleado.	153
Figura 19. Barridos de salinidad con los crudos del campo Dina Cretáceo (pozo DK-27) y San Francisco (pozo SF-167) utilizados en la determinación del número de carbono del alcano equivalente (EACN).	154

Figura 20. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido laúrico en heptano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis inorgánicos (Na_2CO_3 , NaOH y NH_4OH) a diferente salinidad como % de NaCl .	157
Figura 21. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido laúrico en heptano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis orgánicos (MEAOH, DEAOH, TEAOH) a diferente salinidad como % de NaCl .	158
Figura 22. Experimentos de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido laúrico en heptano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones de álcalis inorgánicos (Na_2CO_3 , NaOH y NH_4OH) con concentración variable a diferente salinidad como % de NaCl .	159
Figura 23. Experimentos de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido laúrico en heptano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones de álcalis orgánicos (MEAOH, DEAOH, TEAOH) con concentración variable a diferente salinidad como % de NaCl .	161
Figura 24. Radios de solubilización en función de la concentración de álcali inorgánico a diferente salinidad como % de NaCl para el sistema modelo de ácido laúrico en heptano (1,0% m/m).	164
Figura 25. Radios de solubilización en función de la concentración de álcali orgánico a diferente salinidad como % de NaCl para el sistema modelo de ácido laúrico en heptano (1,0% m/m).	165
Figura 26. Efecto de la salinidad como % de NaCl sobre: (a) la concentración óptima de álcali y (b) la tensión interfacial en el óptimo para el sistema modelo de ácido laúrico en heptano (1,0% m/m).	167

Figura 27. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido láurico en octano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis inorgánicos a diferente salinidad como % de NaCl.....	168
Figura 28. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido láurico en octano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis orgánicos a diferente salinidad como % de NaCl.....	169
Figura 29. Efecto de la salinidad como % de NaCl sobre: (a) la concentración óptima de álcali y (b) la tensión interfacial en el óptimo para el sistema modelo de ácido láurico en octano (1,0% m/m).....	171
Figura 30. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido láurico en decano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis inorgánicos a diferente salinidad como % de NaCl.....	173
Figura 31. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido láurico en decano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis orgánicos a diferente salinidad como % de NaCl.....	174
Figura 32. Efecto de la salinidad como % de NaCl sobre: (a) la concentración óptima de álcali y (b) la tensión interfacial en el óptimo para el sistema modelo de ácido láurico en decano (1,0% m/m).....	176
Figura 33. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido láurico en dodecano (1,0% m/m) y como fase	

acuosa soluciones con concentración variable de álcalis inorgánicos a diferente salinidad como % de NaCl..... 178

Figura 34. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido laúrico en dodecano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis orgánicos a diferente salinidad como % de NaCl..... 179

Figura 35. Efecto de la salinidad como % de NaCl sobre: (a) la concentración óptima de álcali y (b) la tensión interfacial en el óptimo para el sistema modelo de ácido laúrico en dodecano (1,0% m/m). WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%). 182

Figura 36. Efecto del número de carbonos del alcano sobre la concentración óptima de álcali en sistemas con 1,0% m/m de ácido laúrico en varios alcanos a diferente salinidad como % de NaCl. 184

Figura 37. Efecto del número de carbonos del alcano sobre la tensión interfacial en el óptimo en sistemas con 1,0% m/m de ácido laúrico en varios alcanos a diferente salinidad como % de NaCl..... 185

Figura 38. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido mirístico en heptano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis inorgánicos a diferente salinidad como % de NaCl..... 189

Figura 39. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido mirístico en heptano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis orgánicos a diferente salinidad como % de NaCl..... 190

Figura 40. Efecto de la salinidad como % de NaCl sobre: (a) la concentración óptima de álcali y (b) la tensión interfacial en el óptimo para el sistema modelo de ácido mirístico en heptano (1,0% m/m).....	193
Figura 41. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido palmítico en heptano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis inorgánicos a diferente salinidad como % de NaCl.....	195
Figura 42. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido palmítico en heptano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis orgánicos a diferente salinidad como % de NaCl.....	196
Figura 43. Efecto del número de carbonos del ácido carboxílico sobre la concentración óptima de álcali en sistemas con 1,0% m/m de ácido carboxílico en heptano a diferente salinidad como % de NaCl.	198
Figura 44. Efecto del número de carbonos del ácido carboxílico sobre la tensión interfacial en el óptimo en sistemas con 1,0% m/m de ácido carboxílico en heptano a diferente salinidad como % de NaCl.	199
Figura 45. Barridos de concentración de álcalis inorgánicos con el crudo del campo Dina Cretáceo (pozo DK-27).	202
Figura 46. Barridos de concentración de álcalis orgánicos con el crudo del campo Dina Cretáceo (pozo DK-27).....	203
Figura 47. Barridos de concentración de álcalis inorgánicos con el crudo del campo San Francisco (pozo SF-167).	203

Figura 48. Barridos de concentración de álcalis orgánicos con el crudo del campo San Francisco (pozo SF-167).	204
Figura 49. Barridos de relación volumétrica agua-aceite (WOR) en sistemas con los crudos de los campos Dina Cretáceo (pozo DK-27) y San Francisco (pozo SF-167) empleando álcalis.	205
Figura 50. Barridos de relación volumétrica agua-aceite (WOR) en sistemas con el crudo del campo Teca empleando álcalis.	207
Figura 51. Barridos de salinidad (como concentración de NaCl) con el crudo del campo Teca empleando álcalis.	208
Figura 52. Barrido de salinidad como % de NaCl con el crudo del campo Dina Cretáceo (pozo DK-27) empleando las mezclas de surfactantes No. D1 y D2.	211
Figura 53. Barrido de salinidad como % de NaCl con el crudo del campo Dina Cretáceo (pozo DK-27) empleando las mezclas de surfactantes No. D3 a D7.	211
Figura 54. Barrido de salinidad como % de NaCl con el crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) empleando las mezclas de surfactantes No. S1 a S4.	213
Figura 55. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite el crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis inorgánicos y concentración constante de surfactante sintético (0,5% m/m) a diferente salinidad como % de NaCl.	215
Figura 56. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite el crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis orgánicos y concentración	

constante de surfactante sintético (0,5% m/m) a diferente salinidad como % de NaCl.....	216
Figura 57. Barridos de salinidad como % de NaCl con el crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) empleando Na_2CO_3 y DEAOH a una concentración de 0,5% m/v y surfactante sintético a una concentración de 0,2% m/m.	219
Figura 58. Barridos de WOR con el crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) empleando utilizando formulaciones de Na_2CO_3 y DEAOH y surfactante sintético.	220
Figura 59. Adsorción estática de la mezcla de surfactantes No. S3 sobre una mezcla de minerales con 98% de arena y 2% de caolín, a partir de soluciones acuosas de las formulaciones No. F1, F2 y F3 en agua Tipo I.	222
Figura 60. Adsorción estática de la mezcla de surfactantes No. S3 sobre una mezcla de minerales con 98% de arena y 2% de caolín, a partir de soluciones acuosas de las formulaciones No. F1, F2 y F3 en salmuera sintética San Francisco.	224
Figura 61. Curvas de trazador para cada uno de los empaques de arena saturados inicialmente con salmuera de NaCl al 1,0% m/v empleados en los experimentos de adsorción dinámica de surfactante.	228
Figura 62. Concentración de surfactante en los efluentes en función del volumen poroso inyectado para cada una de las formulaciones. Saturación inicial del empaque de arena con salmuera de NaCl al 1,0% m/v.....	229
Figura 63. Adsorción dinámica de la mezcla de surfactantes No. S3 en el empaque de arena saturado inicialmente con salmuera de NaCl al 1,0% m/v a partir de las formulaciones No. F1, F2 y F4.....	231

Figura 64. Curvas de trazador para dos de los empaques de arena saturados inicialmente con salmuera sintética San Francisco empleados en los experimentos de adsorción dinámica de surfactante.	233
Figura 65. Concentración de surfactante en los efluentes en función del volumen poroso inyectado para cada una de las formulaciones. Saturación inicial del empaque de arena con salmuera sintética San Francisco.	234
Figura 66. Adsorción dinámica de la mezcla de surfactantes No. S3 en el empaque de arena saturado inicialmente con salmuera sintética San Francisco a partir de las formulaciones No. F1, F2 y F4.	236
Figura 67. Comparación de la concentración de surfactante normalizado (C/C_0) en el efluente y concentración acumulada vs. volúmenes porosos inyectados, para las formulaciones SP o ASP con 0,5% m/m de surfactante.	243
Figura 68. Comparación de la concentración de surfactante normalizado (C/C_0) en el efluente vs. volúmenes porosos inyectados, para las formulaciones SP o ASP con 0,2% m/m de surfactante.	248
Figura 69. Saturación de crudo al final del proceso de la inyección de la formulación SP o ASP.	251
Figura 70. Comparación del porcentaje de recobro total al final del proceso de la inyección de la formulación SP o ASP.	252
Figura 71. Comparación del diferencial de presión normalizado con respecto al registrado al inicio de la inyección de formulación ASP con 0,5% m/m de surfactante sintético con álcali orgánico e inorgánico.	254

LISTA TABLAS

Pág.

Tabla 1. Matriz experimental para la evaluación de la compatibilidad de los álcalis con las salmueras sintéticas equivalentes a las aguas de producción.	87
Tabla 2. Matriz experimental para la evaluación de la compatibilidad de los álcalis con salmueras sintéticas equivalentes al agua de producción del campo Dina Cretáceo sin iones divalentes.	88
Tabla 3. Matriz experimental para los barridos de salinidad con alcanos puros utilizados en la determinación del número de carbonos del alcano equivalente (EACN).	91
Tabla 4. Matriz experimental para los barridos de salinidad con los crudos de los campos Dina Cretáceo (pozo DK-27) y San Francisco (pozo SF-167) utilizados en la determinación del número de carbonos del alcano equivalente (EACN).	92
Tabla 5. Matriz experimental para la evaluación del comportamiento de fases en sistemas modelo.	95
Tabla 6. Matriz experimental para los barridos de concentración de álcali en sistemas con los crudos de los campos Dina Cretáceo (pozo DK-27) y San Francisco (pozo SF-167) empleando álcalis.	103

Tabla 7. Matriz experimental para los barridos de relación volumétrica agua/aceite (WOR) en sistemas con los crudos de los campos Dina Cretáceo (pozo DK-27), San Francisco (pozo SF-167) y Teca empleando álcalis.	105
Tabla 8. Matriz experimental para los barridos de salinidad con el crudo del campo Teca empleando álcalis.	106
Tabla 9. Evaluación del comportamiento de fases en sistemas con el crudo del campo Dina Cretáceo (pozo DK-27) empleando surfactantes.	108
Tabla 10. Evaluación del comportamiento de fases en sistemas con el crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) empleando surfactantes.	109
Tabla 11. Matriz experimental para los barridos bidimensionales con el crudo del campo San Francisco empleando formulaciones álcali-surfactante.	111
Tabla 12. Matriz experimental para los barridos de salinidad con el crudo del campo San Francisco empleando formulaciones con concentración de álcali constante y concentración de surfactante 0,2% m/m.	113
Tabla 13. Matriz experimental para los barridos unidimensionales de relación volumétrica agua/aceite (WOR) empleando formulaciones álcali-surfactante localizadas en la zona óptima.	114
Tabla 14. Matriz experimental para la evaluación de la adsorción estática de surfactantes en ausencia y presencia de álcali inorgánico o álcali orgánico.	115
Tabla 15. Matriz experimental para la evaluación de la adsorción dinámica de surfactantes en ausencia y presencia de álcali inorgánico o álcali orgánico.	118

Tabla 16. Formulaciones evaluadas en los experimentos de desplazamiento unidimensional en medio poroso (<i>core flooding</i>).	123
Tabla 17. Evaluación de la compatibilidad de los álcalis con salmuera sintética equivalente al agua de producción del campo Dina Cretáceo.	141
Tabla 18. Evaluación de la compatibilidad de los álcalis con salmuera sintética equivalente al agua de producción del campo San Francisco.	144
Tabla 19. Evaluación de la compatibilidad de los álcalis con salmuera sintética equivalente al agua de producción del campo Dina Cretáceo sólo con el ión divalente Mg^{+2} (sin Ca^{+2}).	146
Tabla 20. Evaluación de la compatibilidad de los álcalis con salmuera sintética equivalente al agua de producción del campo Dina Cretáceo sólo con el ión divalente Ca^{+2} (sin Mg^{+2}).	147
Tabla 21. Caracterización fisicoquímica de los crudos de los campos Dina Cretáceo (pozo DK-27) y San Francisco (pozo SF-167).	149
Tabla 22. Caracterización de los empaques de arena saturados inicialmente con salmuera de NaCl al 1,0% m/v empleados en los experimentos de adsorción dinámica de surfactante.	226
Tabla 23. Caracterización de los empaques de arena saturados inicialmente con salmuera sintética San Francisco empleados en los experimentos de adsorción dinámica de surfactante.	232
Tabla 24. Resumen de los desplazamientos en empaque de arena empleando formulaciones con 0,5% m/m de la mezcla de surfactantes.	240

Tabla 25. Resumen de los desplazamientos en empaque de arena empleando formulaciones con 0,2% m/m de la mezcla de surfactantes. 245

LISTA ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Procedimiento para la determinación de la salinidad óptima.....	295
Anexo B. Método para la determinación de la concentración de surfactantes aniónicos en solución acuosa.	297
Anexo C. Método para la determinación de la concentración de poliacrilamida parcialmente hidrolizada en solución acuosa.	300
Anexo D. Caracterización fisicoquímica de las aguas de producción de los campos Dina Cretáceo y San Francisco y composición de las salmueras sintéticas equivalentes.....	303
Anexo E. Evaluación de la compatibilidad de los álcalis con salmueras sintéticas equivalentes a las aguas de producción de los campos Dina Cretáceo y San Francisco.	304
Anexo F. Espectros FTIR de los precipitados obtenidos con las soluciones de NaOH, Na ₂ CO ₃ , NH ₄ OH y DEAOH y salmuera sintética equivalente al agua del campo Dina Cretáceo.	306
Anexo G. Evaluación de la compatibilidad de los álcalis con salmueras sintéticas equivalentes a las aguas de producción del campo Dina Cretáceo sólo con el ión divalente Mg ⁺² (sin Ca ⁺²) y sólo con el ion divalente con Ca ⁺² (sin Mg ⁺²).	307

Anexo H. Sistema modelo de ácido laúrico en octano (1,0% m/m)	309
Anexo I. Sistema modelo de ácido laúrico en decano (1,0% m/m).....	313
Anexo J. Sistema modelo de ácido laúrico en dodecano (1,0% m/m).....	317
Anexo K. Sistema modelo de ácido mirístico en heptano (1,0% m/m).....	321
Anexo L. Sistema modelo de ácido palmítico en heptano (1,0% m/m).....	325
Anexo M. Valores experimentales de solubilidad de diferentes ácidos carboxílicos saturados en diferentes solventes.	327
Anexo N. Experimentos de comportamiento de fases en sistemas agua-crudo San Francisco (SF-167) en presencia de álcalis inorgánicos y orgánicos y surfactante sintético.....	328
Anexo O. Diferencial de presión y pH en función del volumen poroso inyectado para cada una de las formulaciones, después de saturación inicial del empaque de arena con salmuera de NaCl al 1,0% m/v.....	332
Anexo P. Diferencial de presión y pH en función del volumen poroso inyectado para cada una de las formulaciones, después de saturación inicial del empaque de arena con salmuera sintética San Francisco.	333
Anexo Q. Detalle del desplazamiento unidimensional del crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) en empaque de arena (<i>core flooding</i> CF-1) empleando la formulación Surfactante (0,5% m/m, Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)) + NaCl (2,875% m/v) + Flopaam 3430S (1750 ppm). 334	

Anexo R. Detalle del experimento de desplazamiento unidimensional del crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) en empaque de arena (*Core flooding* CF-2) empleando la formulación Na₂CO₃ (1,0% m/v) + Surfactante (0,5% m/m, Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)) + NaCl (1,75% m/v) + Flopaam 3430S (1750 ppm).338

Anexo S. Detalle del experimento de desplazamiento unidimensional del crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) en empaque de arena (*Core flooding* CF-3): DEAOH (1,0% m/v) + Surfactante (0,5% m/m, Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)) + NaCl (2,5% m/v) + Flopaam 3430S (1750 ppm).342

Anexo T. Detalle del experimento de desplazamiento unidimensional del crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) en empaque de arena (*Core flooding* CF-4): Surfactante (0,2% m/m, Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)) + NaCl (2,5% m/v) + Flopaam 3430S (1750 ppm).346

Anexo U. Detalle del experimento de desplazamiento del crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) en empaque de arena (*Core flooding* CF-5): DEAOH (1,0% m/v) + Surfactante (0,2% m/m, Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)) + NaCl (2,375% m/v) + Flopaam 3430S (1750 ppm). 350

TÍTULO: FACTIBILIDAD DEL USO DE ÁLCALIS ORGÁNICOS COMO SUSTITUTOS DE ÁLCALIS INORGÁNICOS PARA RECOBRO QUÍMICO DE CRUDO DE LOS CAMPOS DINA CRETÁCEO Y SAN FRANCISCO*

AUTOR: VIDAL PRADA, Juliana Carolina**

PALABRAS CLAVES: Recobro químico, Formulaciones álcali-surfactante-polímero, Compatibilidad, Comportamiento de fases, Adsorción, Desplazamiento en medio poroso.

RESUMEN:

En las formulaciones álcali-surfactante-polímero usadas para recobro químico de petróleo, el álcali cumple las funciones de generar in situ surfactantes naturales y reducir la adsorción de los surfactantes sintéticos, aumentando el factor de recobro principalmente mediante la reducción de la tensión interfacial.

Los álcalis más usados en recobro químico son el Na_2CO_3 y el NaOH . Sin embargo, estos presentan inconvenientes relacionados con su incompatibilidad con los iones divalentes entre los cuales están formación de precipitados, taponamiento de los poros, consumo excesivo de álcali, necesidad de agua de inyección suavizada, daños a la formación y corrosión de los equipos.

Buscando minimizar estos inconvenientes y alcanzar una eficiencia equivalente, en este trabajo se evaluó la factibilidad técnica a nivel de laboratorio del uso de álcalis orgánicos del tipo alcanolamina (monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina) como posibles sustitutos de los álcalis inorgánicos para recobro químico de crudo de los campos Dina Cretáceo y San Francisco.

Inicialmente se evaluó la compatibilidad de los álcalis con el agua de producción de estos campos. Posteriormente, se analizó a través de experimentos de comportamiento de fases el efecto de variables como el tipo y la concentración de álcali, la salinidad del agua y la acidez del crudo, tanto en sistemas modelo (preparados usando alcanos lineales y ácidos grasos saturados) como en sistemas con petróleo. Adicionalmente, con los crudos objeto de este estudio se evaluaron formulaciones álcali-surfactante a través de experimentos de comportamiento de fases y adsorción estática y dinámica. Finalmente, se evaluaron formulaciones álcali-surfactante-polímero a través de experimentos de core flooding usando empaques de arena.

Los resultados permitieron concluir que los álcalis orgánicos evaluados constituyen sustitutos potenciales de los álcalis inorgánicos en formulaciones álcali-surfactante-polímero pues reducen los problemas de incompatibilidad con el agua de producción y pérdida de surfactante por adsorción, y permiten alcanzar porcentajes similares de recobro.

* Trabajo de investigación de maestría.

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

TITLE: FEASIBILITY OF THE USE OF ORGANIC ALKALIS AS SUBSTITUTES OF INORGANIC ALKALIS FOR CHEMICAL ENHANCED OIL RECOVERY FROM DINA CRETACEO AND SAN FRANCISCO FIELDS*

AUTHOR: VIDAL PRADA, Juliana Carolina**

KEYWORDS: Chemical enhanced oil recovery, Alkali-surfactant-polymer formulations, Compatibility, Phase behavior, Adsorption, Core flooding.

ABSTRACT:

In alkali-surfactant-polymer formulations for chemical enhanced oil recovery, alkali generates in situ natural surfactants and reduces the adsorption of synthetic surfactants, increasing the recovery factor mainly by lowering the interfacial tension.

The alkalis more used in chemical enhanced oil recovery are sodium carbonate (Na_2CO_3) and sodium hydroxide (NaOH). However, these have several drawbacks related with their incompatibility with divalent ions including precipitates formation, pore blocking, excessive consumption of alkali, requirement of softened injection water, formation damages and equipment corrosion.

Looking for minimize these drawbacks and achieve an equivalent efficiency, in this work it was evaluated the technical feasibility at laboratory scale of the use of organic alkalis of alkanolamine type (monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine) as possible substitutes for inorganic alkalis for chemical enhanced oil recovery from Dina Cretaceo and San Francisco fields.

For this purpose, initially the compatibility of the alkalis with produced water from these fields was evaluated. Subsequently, through phase behavior experiments, it was evaluated the effect of variables such as type and concentration of alkali, water salinity and oil acidity, in two model systems (prepared using linear alkanes and saturated fatty acid) and petroleum systems. Additionally, alkali-surfactant formulations were evaluated with petroleum systems through phase behavior experiments and static and dynamic adsorption experiments. Finally, alkali-surfactant-polymer formulations were evaluated through core flooding experiments conducted in sand packs.

From the results of this comparative study it can be concluded that the evaluated organic alkalis are potential substitutes for inorganic alkalis in alkali-surfactant-polymer formulations because these reduce the problems of incompatibility with produced water and surfactant loss by adsorption, and allow achieving similar percentages of recovery.

* Master research work.

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

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el mundo enfrenta grandes desafíos debido a la alta demanda energética, la cual ha ocasionado el incremento en los precios del petróleo y 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 (Bauquis, 2001).

Tradicionalmente, la explotación de un yacimiento de petróleo ocurre en dos etapas. En la primera, el petróleo se drena naturalmente o con ayuda mecánica hacia los pozos bajo el efecto del gradiente de presión existente entre el fondo de los pozos y el seno del yacimiento. Cuando la presión del medio se hace insuficiente, o cuando se están produciendo cantidades importantes de otros fluidos (agua y gas, por ejemplo), se inicia la segunda etapa, la cual consiste en la inyección en el yacimiento de un fluido menos costoso que el crudo (generalmente agua) para ayudar a movilizar el crudo a la superficie (Salager, 2005).

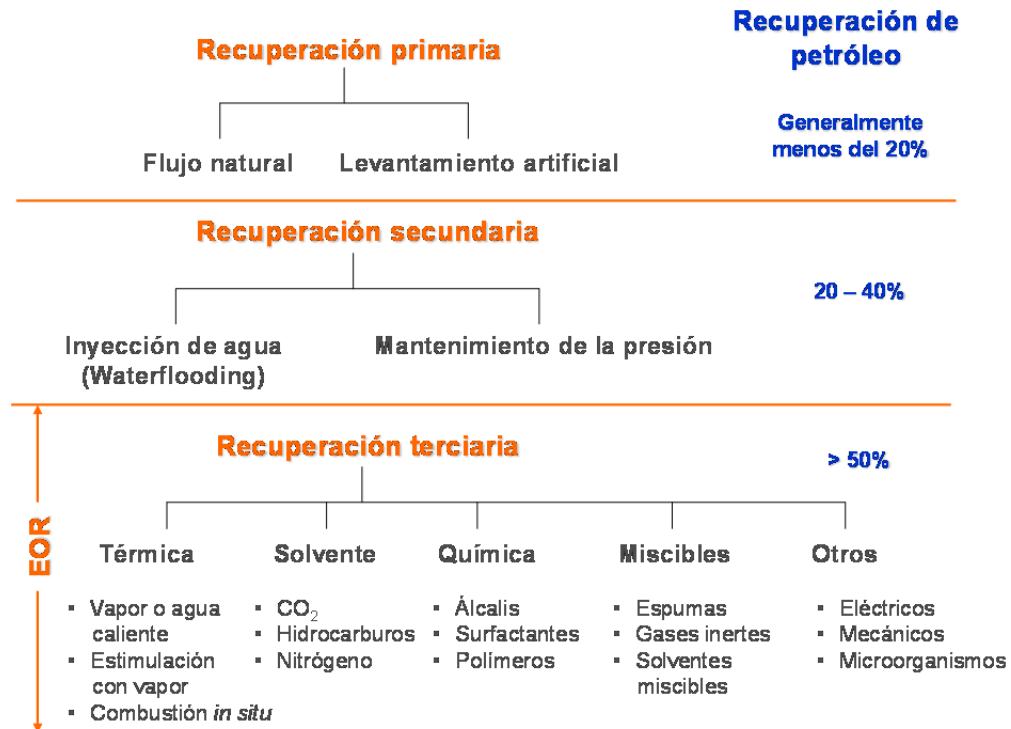
En estas dos primeras etapas se logra recuperar del 20 al 40% del petróleo original en sitio. El resto permanece en el yacimiento debido a que el crudo queda atrapado en los poros de la formación en forma discontinua, por acción de las fuerzas capilares y viscosas (crudo residual) o por la existencia de regiones de baja permeabilidad causantes de que el agua inyectada fluya a través de canales preferenciales de menor resistencia (crudo móvil no contactado). Adicionalmente, cabe señalar que algunos crudos son muy difíciles de recuperar por métodos tradicionales, primarios o secundarios, debido a su alta viscosidad (crudos extra pesados y arenas bituminosas) ((Salager, 2005) (PDVSA-CIED, 1998).

Teniendo en cuenta que aproximadamente un 70% de los hidrocarburos permanece en los yacimientos conocidos, hoy en día mejorar los procesos para aumentar el recobro global se ha convertido más que nunca en un desafío. Actualmente, los altos precios del petróleo hacen económicamente viable una tercera etapa que consiste en la inyección de un fluido diferente a los que existen en el yacimiento con el propósito de incrementar la producción, la cual se conoce como recobro terciario o recobro mejorado del petróleo (EOR, *Enhanced Oil Recovery*) (Taber, 1983) (Taber, Martin, & Seright, 1997a) (Taber, Martin, & Seright, 1997b) (Babadagli, 2003) (Thomas, 2008) (Manrique, y otros, 2010) (Aladasani & Bai, 2010) (Alvarado & Manrique, 2010) (Castro, y otros, 2010) (Trujillo, y otros, 2010).

Los principales métodos utilizados para el recobro de petróleo se resumen en la

Figura 1 (Lake, Schmidt, & Venuto, 1992).

Figura 1. Métodos de recobro de petróleo.



Fuente: (Lake, Schmidt, & Venuto, 1992)

Cuando los métodos de recobro terciario involucran el uso de aditivos químicos como álcalis, surfactantes y polímeros, se habla de recobro químico (ChEOR, *Chemical Enhanced Oil Recovery*) (Sheng, 2011). El uso de soluciones de álcalis o de surfactantes permite la reducción de la tensión interfacial entre el crudo y el fluido inyectado a valores ultrabajos ($< 10^{-3}$ dina/cm), disminuyendo así las fuerzas capilares y logrando la movilización del crudo (Salager, 2005) (Salager, 1979). El uso de soluciones de polímeros mejora la eficiencia del barrido y permite el control de la movilidad (PDVSA-CIED, 1998).

Los métodos de recobro químico no son nuevos pero estos son mucho menos utilizados que los métodos de recobro térmico que, en general, buscan reducir la

viscosidad del crudo. Además, entre ellos existen grandes diferencias en cuanto a la madurez tecnológica. Por ejemplo, la inyección de polímeros aporta cerca de 200 kbopd a la producción mundial mientras que los proyectos basados en surfactantes (incluyendo cualquier combinación con álcali o polímero) son escasos y, por lo general, sólo han llegado a etapa piloto con un éxito relativo. Esto se puede atribuir a la baja rentabilidad, la poca disponibilidad de aditivos químicos a gran escala, la descripción insuficiente de la geología del yacimiento, la comprensión parcial de los mecanismos del proceso, así como las cuestiones relacionadas con el escalamiento de los experimentos de laboratorio.

Sin embargo, vale la pena destacar que la mayor parte del petróleo restante es recuperable mediante métodos químicos. Las lecciones aprendidas de las experiencias pasadas combinadas con los últimos avances en I+D, la mejora de los conocimientos técnicos, una mejor evaluación de los riesgos y la implementación de técnicas de recobro químico, hoy abren grandes oportunidades para el desarrollo exitoso de los futuros proyectos en las condiciones económicas actuales.

Como cada yacimiento tiene características particulares en cuanto a las propiedades del crudo y del medio poroso, se deben diseñar sistemas de recobro químico específicos para cada aplicación. Los aditivos empleados, las concentraciones usadas y los volúmenes a inyectar dependerán de las propiedades de los fluidos y de la naturaleza de la formación.

Si bien en Colombia no se han implementado proyectos de recobro químico, existe un gran interés por la aplicación de estas tecnologías. La Vicepresidencia de Producción de ECOPELROL S.A. cuenta con aproximadamente 280 campos, de los cuales un alto porcentaje (~70%) corresponde a campos que ya han alcanzado su pico de producción y su fase primaria está en declive. El factor de recobro de

estos campos es alrededor del 18%, por lo que existe un amplio margen de reservas que constituyen una oportunidad para empezar a utilizar tecnologías que han sido probadas con éxito en otros países, por ejemplo, en el campo Daqing en China.

Actualmente, en el país existen campos que están siendo sometidos a procesos de recobro secundario por inyección de agua como son: La Cira, Tibú, Palogrande-Cebú, Casabe, Andalucía Sur, San Francisco, Balcón, Cusiana, Yaguará, Río Ceibas, Guando, Yariguí-Cantagallo, Río Chitamena, Matachín Norte, Matanegra, entre otros y que son candidatos para la aplicación del recobro químico.

La primera iniciativa relacionada con el recobro químico tuvo lugar en 2011 y consistió en la inyección de geles de dispersión coloidal (CDG) para el control de la movilidad en un área del campo de Dina Cretáceo (Castro, y otros, 2010). Actualmente, se encuentra en desarrollo la implementación del primer piloto de inyección de álcali-surfactante-polímero (ASP) en el campo de San Francisco. Este campo fue sometido inicialmente a un proceso de redireccionamiento de los perfiles de inyección de agua y se espera que la inyección de la formulación desarrollada por Surtek inicie antes de finalizar el 2013. Adicionalmente, se encuentran en evaluación diferentes áreas de algunos de los campos más grandes del país como son: Casabe, La Cira, Dina Cretáceo, Yariguí, Tibú, Apiay, Suria, Castilla y Chichimene.

Teniendo en cuenta que los álcalis inorgánicos permiten generar in situ surfactantes naturales y reducir la adsorción de los surfactantes sintéticos, pero presentan múltiples inconvenientes relacionados con su incompatibilidad con los iones divalentes y la formación de precipitados, el presente trabajo de investigación estuvo encaminado hacia la evaluación de la factibilidad del uso de

álcalis orgánicos del tipo alcanolamina como sustitutos de álcalis inorgánicos (particularmente del Na_2CO_3) en formulaciones ASP para el recobro químico de crudo de los campos Dina Cretáceo y San Francisco. Con este fin, se realizó una exhaustiva revisión bibliográfica de los aspectos fisicoquímicos fundamentales asociados a los procesos de recobro químico y su evaluación a escala de laboratorio, la cual se presenta en el Capítulo 1.

La metodología experimental empleada en este trabajo se describe en el Capítulo 2, la cual estuvo orientada a evidenciar el comportamiento como álcalis orgánicos de tres sustancias del tipo alcanolamina y compararlo con el de los álcalis inorgánicos más utilizados. Incluye experimentos de compatibilidad de los álcalis con las aguas de inyección, con el objetivo de examinar la formación de precipitados, experimentos de comportamiento de fases con sistemas modelo (ácidos grasos saturados en alcanos) con el fin de evaluar de manera clara y directa variables como cadena alquílica de los ácidos empleados, tipo de alcano y salinidad. Adicionalmente, se contemplaron experimentos de comportamiento de fases con sistemas reales empleando crudo de los campos Dina Cretáceo y San Francisco con los que se evaluó tanto los álcalis como formulaciones alcali-surfactante. Con el fin de evaluar la contribución de los álcalis orgánicos a la disminución de la adsorción de surfactante, se consideraron experimentos de adsorción estática y dinámica. Finalmente se plantearon experimentos de desplazamiento unidimensional en empaques de arena para determinar el recobro terciario obtenido con formulaciones con álcali orgánico, inorgánico y sólo con surfactante.

Los resultados obtenidos se presentan y discuten en el Capítulo 3, mientras que las conclusiones generales y las recomendaciones para futuros trabajos se presentan en el Capítulo 4 y Capítulo 5, respectivamente. Toda la información suplementaria que sustenta este trabajo de investigación se presenta en Anexos.

1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

1.1 RECOBRO QUÍMICO

Los métodos de recobro químico hacen uso de aditivos químicos que se agregan al agua de inyección para el recobro mejorado de petróleo. Con este fin se emplean soluciones de álcalis (A), surfactantes (S) y polímeros (P), o mezclas entre ellos (AS, AP, SP y ASP). Dichas formulaciones pueden contener además electrolitos y co-surfactantes, y bajo condiciones óptimas de formulación son inyectadas al yacimiento con el objetivo de solubilizar el crudo, dispersándolo de manera efectiva en forma de una microemulsión (por reducción de la tensión interfacial con álcalis y/o surfactantes), y movilizarlo hacia la superficie (mediante el control de la movilidad por la inyección de polímeros) (Liu, Li, Miller, & Hirasaki, 2008) (Liu, Li, Miller, & Hirasaki, 2010).

El propósito de estos métodos es aumentar el número capilar (N_{Ca}), que se define como la relación entre las fuerzas viscosas de drenaje y las fuerzas capilares (Sheng, 2011):

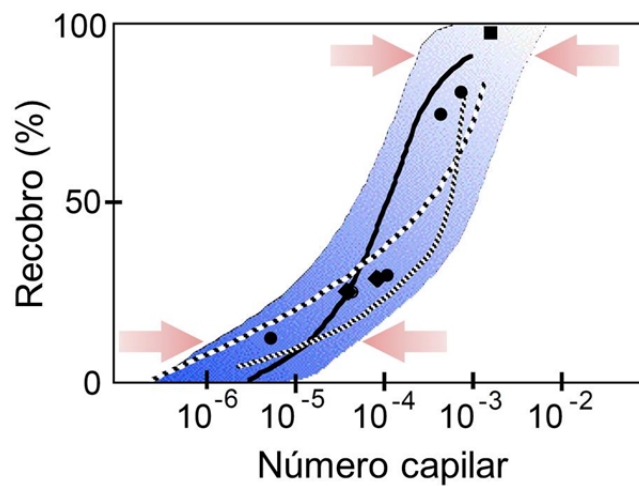
$$N_{Ca} = \frac{\text{Fuerzas viscosas}}{\text{Fuerzas capilares}} = \frac{v \eta}{\gamma} \quad (1)$$

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.

El porcentaje de recobro de petróleo es función del número capilar como se muestra en la

Figura 2 (Salager, 2005).

Figura 2. Porcentaje de recobro de petróleo en función del número capilar.



Fuente: (Salager, 2005)

Obsérvese que 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} .

Para elevar el número capilar y, por tanto, el porcentaje de recobro existen tres posibilidades:

- Incrementar la velocidad del fluido de inyección (v). Sin embargo, esto implica un aumento en la presión de inyección y, por tanto, un aumento en los costos de operación. Además, este incremento está limitado por dos factores: por una parte, no se puede aumentar la presión más allá de la presión de fractura de la roca del yacimiento, y por otra parte, el aumento de la velocidad tiende a favorecer la producción de caminos preferenciales (digitación).
- Aumentar la viscosidad del fluido de inyección (η). Este es el propósito de la inyección de polímeros.
- Reducir la tensión interfacial entre el crudo y el fluido de inyección (γ). Varios autores han establecido que en la práctica altos valores del número capilar implican necesariamente una tensión interfacial baja (Taber, 1969) (Melrose & Brandner, 1974). Con este fin se emplean álcalis y/o surfactantes. La adición de álcalis al agua de inyección permite generar in situ surfactantes naturales capaces de reducir la tensión interfacial entre el agua y el crudo típicamente desde 30-40 dina/cm hasta 1-0,1 dina/cm. La adición de surfactantes sintéticos permite reducir la tensión interfacial a valores menores a 0,1 dina/cm (generalmente hasta 0,01-0,001 dina/cm).

1.1.1 Inyección de soluciones alcalinas

Los álcalis inyectados reaccionan con los componentes ácidos del crudo generando in situ surfactantes naturales (jabones), los cuales permiten mejorar la movilidad del crudo a través del yacimiento, pues reducen las fuerzas capilares que lo atrapan en los poros de la roca de formación, bien sea mediante la

reducción de la tensión interfacial, un mecanismo de emulsificación espontánea o cambios en la mojabilidad (Sheng, 2011) (Squires, 1921) (Atkinson, 1927) (Subkow, 1942) (Ehrlich, Hasiba, & Raimondi, 1974) (Jennings Jr., Johnson Jr., & McAuliffe, 1974) (Graue & Johnson Jr., 1974) (Cooke Jr., Williams, & Kolodzie, 1974) (Wasan, Shah, Chan, Sampath, & Shah, 1979) (Johnson Jr., 1976) (Holm & Robertson, 1981) (Jang, Sharma, Chang, Chang, & Yen, 1981) (Mungan, 1981) (deZabala, Vislocky, Rubin, & Radke, 1982) (Chan, Sharma, & Yen, 1982) (Neil, Chang, & Geffen, 1983) (deZabalaa & Radke, 1986) (Mayer, Berg, Carmichael, & Weinbrandt, 1983) (Surkalo, 1990) (Rudin & Wasan, 1993) (París de Ferrer, 1984) (Green & Willhite, 1998) (Hoeiland, Barth, Blokhuis, & Skauge, 2001) (Zhang, Liu, Puerto, Miller, & Hirasaki, 2006) (Xie, Chung, & Leung, 2008).

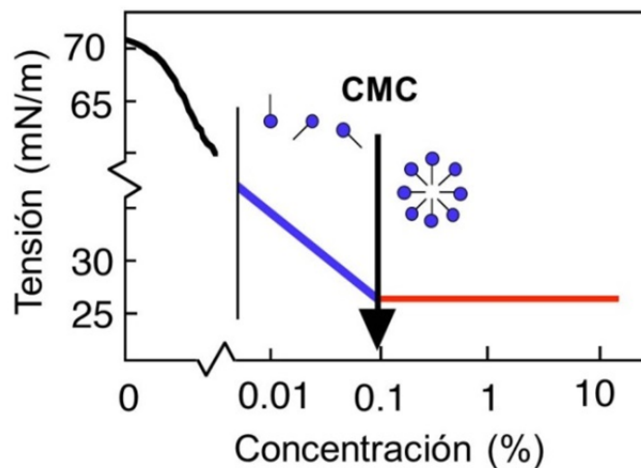
En estos procesos se han empleado como álcalis NaOH, KOH, Ca(OH)₂, LiOH, NH₄OH, Na₂SiO₃, Na₂CO₃, Na₃PO₄, y NaBO₂ (Burdyn, Chang, & Foster, 1975) (Campbell, 1977) (Chang & Wasan, 1980) (Campbell, 1982) (Martin & Oxley, 1985) (Khulbe, Neale, & Hornof, 1987) (Burk, 1987) (Sun, Sun, Liu, Liu, Li, & Shen, 2008). Los componentes ácidos del crudo que permiten la generación de surfactantes han sido identificados como ácidos carboxílicos, principalmente ácidos nafténicos (una mezcla de ácidos ciclopentil- y ciclohexil-carboxílicos de peso molecular entre 300 y 400 dalton) y, en menor proporción, algunos carboxifenoles, porfirinas, maltenos y asfaltenos (Dunning, Moore, & Denekas, 1953) (Jenkins, 1965) (Snyder, 1969) (Seifert & Howells, 1969) (Seifert, 1969) (Seifert & Teeter, 1969) (Snyder, 1969) (Seifert, 1975) (Pasquarelli, Wasan, & Ciempil, 1980) (Layrisse, Rivas, & Acevedo, 1984) (Acevedo, Escobar, Gutiérrez, & Rivas, 1992) (Ovalles, García, Lujano, Aular, Bermúdez, & Cotte, 1998).

El término surfactante se utiliza para designar a aquellos compuestos que presentan actividad superficial o interfacial. Estas sustancias, también conocidas como tensoactivos, poseen una doble afinidad polar-apolar debido a su estructura.

La parte polar (aniónica, catiónica o no iónica) con afinidad por el agua y repulsión hacia el aceite (hidrofílica o lipofóbica) contiene heteroátomos como O, S, P o N. La parte apolar con afinidad por el aceite y repulsión hacia el agua (lipofílica o hidrofóbica) generalmente consiste en una cadena hidrocarbonada (Salager & Fernandez, 2004).

Las propiedades fisicoquímicas de los surfactantes provienen de dos características fundamentales: su tendencia a localizarse espontáneamente en la interfase (adsorción), con la parte polar en el agua y la parte apolar en el aire o en el aceite, y su tendencia a asociarse para formar estructuras organizadas llamadas micelas (Salager, 1992) (Salager, 1993). 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. En este punto se alcanza la concentración micelar crítica (CMC), como se ilustra en la Figura 3 (Salager & Fernandez, 2004).

Figura 3. Variación de la tensión superficial en función de la concentración de surfactante en solución acuosa.



Fuente: (Salager & Fernandez, 2004)

Varios reportes indican que en ciertos sistemas agua/crudo es posible alcanzar tensiones interfaciales ultrabajas (del orden de 10^{-2} - 10^{-3} dina/cm) usando únicamente soluciones alcalinas (Jennings Jr., 1975) (McCaffery, 1976) (Bansal, Chan, McCallough, & Shah, 1978) (Rubin & Radke, 1980) (Chan & Yen, 1982) (Sharma & Yen, 1983) (Ramakrishnan & Wasan, 1983) (Trujillo E. , 1983) (Babu, Hornof, & Neale, 1984) (Borwankar & Wasan, 1986) (Borwankar & Wasan, 1986) (Cambridge, Constant, Whitehurst, & Wolcott, 1986) (Sharma, Jang, & Yen, 1989) (Chiwetelu, Hornof, & Neale, 1990) (Chiwetelu, Hornof, & Neale, 1990) (Ghosh & Joos, 1990) (Ball, Hornof, & Neale, 1996) (Elkamel, Al-Sahhaf, & Suttar Ahmed, 2002) (Li, Wang, & Gu, 2003) (Ghannam, 2008) (Ge, y otros, 2012). Se ha demostrado que el valor de la tensión interfacial depende de la naturaleza y la cantidad de los ácidos presentes en el crudo y es altamente sensible al pH y a la fuerza iónica de la solución acuosa (Strassner, 1968) (Cratin, 1969) (Cratin, 1969) (Qutubuddin, Miller, & Fort Jr., 1984) (Rudin & Wasan, 1992a) (Rudin & Wasan, 1992b) (Rivas, Gutiérrez, Ziritt, Antón, & Salager, 1997).

Cuando se adiciona un álcali en solución acuosa a un crudo ácido se produce por neutralización un carboxilato y en la interfase agua/crudo se obtiene una mezcla de dos especies activas con afinidades diferentes: por un lado, el ácido carboxílico que no reacciona sin disociar que se comporta como un surfactante no iónico y presenta afinidad por la fase aceite (lipofílico), y por otro lado, el carboxilato generado que se comporta como un surfactante aniónico y presenta una marcada afinidad por la fase acuosa (hidrofílico). Una variación en el pH ocasionará un cambio en la cantidad relativa de estas dos especies en equilibrio produciendo una modificación en las propiedades interfaciales. Adicionalmente, dependiendo de la salinidad, el ácido carboxílico puede permanecer en la interfase, migrar al seno de la fase acuosa o internarse en la fase aceite. Por lo tanto, existirá un pH óptimo y

una salinidad óptima que conduzcan al mínimo valor de tensión interfacial (Sheng, 2011) (Rudin & Wasan, 1992a).

Si la cantidad de álcali inyectado es suficientemente alta como para reaccionar con todos los ácidos del crudo, una mayor cantidad de surfactante natural sólo podrá ser generada en un sistema con mayor contenido de crudo. Por esta razón, a escala de laboratorio, el comportamiento de fases dependerá no solo del contenido de álcali sino también de la relación volumétrica agua/aceite (WOR, *Water in Oil Ratio*) (Sheng, 2011).

Si bien la inyección de álcalis inorgánicos ha mostrado ser un método eficiente para el recobro de crudos ácidos, inclusive para algunos con un número total ácido (TAN, *Total Acid Number*) bajo ($< 0,2$ mg KOH/g) (French & Burchfield, 1990) (Chen, Wu, Yang, Yu, Hou, & Wang, 2007), uno de los mayores inconvenientes para su aplicación en campo consiste en la reacción química con los iones divalentes (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} , Fe^{+2}) del agua de inyección, el agua de formación o la roca del yacimiento (por hidrólisis e intercambio iónico de los minerales), que ocasiona la formación de escamas (*scaling*) y conduce a un consumo excesivo de álcali y el taponamiento de los poros (PDVSA-CIED, 1998) (Lieu, Miller, & Staphanos, 1982) (Bunge & Radke, 1983) (Lieu, Miller, & Miller, 1985) (Wang & Gu, 2003) (Kazempour, Sundstrom, & Alvarado, 2011).

Por ejemplo, si se inyectan soluciones acuosas de hidróxido de sodio (NaOH) o carbonato de sodio (Na_2CO_3) en yacimientos carbonatados, donde existe anhidrita (CaSO_4) o yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y el agua de formación generalmente contiene una alta concentración de Ca^{+2} , ocurre la precipitación del hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) o el carbonato de calcio (CaCO_3) dependiendo del álcali empleado (Cooke Jr., Williams, & Kolodzie, 1974) (Holm & Robertson, 1981) (Ehrlich & Wygal Jr., 1977) (Bunge & Radke, 1982) (Mohnot, Bae, & Foley, 1987) (Mohnot & Bae, 1989). En algunos casos el agua de inyección es suavizada para evitar estos

inconvenientes, sin embargo, este proceso usualmente es costoso y a menudo reduce la viabilidad económica del proceso (Campbell, 1977) (Wheeler, Weinbrandt, & Duncan, 1979) (Reyes, 1983) (Garrett, Krumrine, & Van Kirk, 1983).

Adicionalmente, los minerales arcillosos juegan un papel importante en los procesos de desplazamiento de la solución alcalina. Estos minerales de alta área superficial específica presentan una gran cantidad de iones H^+ en su superficie, los cuales reaccionan con los iones OH^- de la solución inyectada, reduciendo el pH y consumiendo la solución alcalina a medida que se mueve a través del yacimiento (Somerton & Radke, 1985). Las arcillas también pueden liberar cationes multivalentes al agua de inyección a través de reacciones de intercambio iónico y afectar el comportamiento de fases o iniciar la precipitación de sólidos.

Por otra parte, la inyección de álcalis fuertes, como el NaOH, puede conducir a daños a la formación, especialmente en yacimientos de arenisca a través de reacciones de disolución de los silicatos y los aluminosilicatos (Southwick, 1985) (Bertaux & Lemanczyk, 1987) (Bazin & Labrid, 1991) (Patiño, 2005), así como también a problemas de corrosión en los equipos de inyección y producción (Yang, Liao, Han, Yang, & Yao, 2003).

Sin embargo, la utilización de álcalis inorgánicos débiles, como Na_2CO_3 y $NaBO_2$ (Nutting, 1925) (Levitt, y otros, 2006) (Levitt, 2006) (Jackson, 2006) (Zhao, Liu, Wang, Li, Qiao, & Cheng, 2007) (Flaaten, 2007) (Wang, Liu, Wu, & Wang, 2008) (Flaaten, Nguyen, Zhang, Mohammadi, & Pope, 2008) (Levitt, y otros, 2009) (Flaaten, Nguyen, Zhang, Mohammadi, & Pope, 2010) (Youyi, Qingfeng, Hong, Zhe, & Jie, 2010) (Maolei & Yunhong, 2012), soluciones buffer, como $Na_2CO_3/NaHCO_3$: $Na_3H(CO_3)_2$, NaH_2BO_3/H_3BO_3 : $Na_2B_4O_7$ y NH_4OH/NH_4Cl (Cheng, 1986) (Ziegler, 1989), o álcalis orgánicos (Holm & Robertson, 1981) (Brown, Cooke Jr., & Monaghan, 1967) (Rivas, Acevedo, & Gutiérrez, 1997) (Rivas, Gutierrez, Cardenas, & Morles, 1998) (Acevedo, Ranaudo, Escobar, &

Gutiérrez, 1999) (Berger & Lee, 2006) (Guerra, y otros, 2007) (Berger & Berger, 2008) (Ding, Zhang, Ge, & Liu, 2010) (Weerasooriya & Pope, 2011a) (Bataweel & Nasr-El-Din, 2011) (Zhongyun, Jia, & Qingjun, 2011) (Pedraza Avella, Pulido Solano, Villar García, & Pachón Contreras, 2011) (Weerasooriya & Pope, 2011b) (Vidal Prada, Villar García, & Pachón Contreras, 2012) (Bataweel & Nasr-El-Din, 2012) (Farzaneh, Dehghan, Jadaly, & Masihi, 2013) en formulaciones ASP podría jugar un papel importante en un futuro próximo.

Dentro de los álcalis orgánicos que han sido evaluados en procesos de recobro químico se encuentran agentes quelantes de alto pH, como la sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetraacético (Na_4EDTA) y las sal trisódica del ácido nitriloacético (Na_3NTA), que evitan la aparición de precipitados pero deben ser adicionados en una relación molar 1:1 con respecto a los cationes divalentes, lo cual puede resultar económicamente desfavorable para aguas de inyección con alta dureza. Además, involucran un alto impacto ambiental pues no son biodegradables (Holm & Robertson, 1981) (Brown, Cooke Jr., & Monaghan, 1967) (Weerasooriya & Pope, 2011a) (Weerasooriya & Pope, 2011b).

La sal sódica del ácido poliaspártico, un álcali fuerte derivado de un ácido polimérico débil de origen natural, no tóxico, biodegradable, de alta solubilidad en agua, y con capacidad para secuestrar cationes divalentes, también ha sido evaluada mostrando un buen desempeño en aguas duras y suavizadas (Berger & Lee, 2006) (Berger & Berger, 2008) (Bataweel & Nasr-El-Din, 2011) (Zhongyun, Jia, & Qingjun, 2011) (Bataweel & Nasr-El-Din, 2012).

Además se han evaluado preliminarmente aminas solubles en agua, como alquilaminas y alcanolaminas, compuestos débilmente alcalinos y con propiedades tensoactivas comúnmente empleados en la industria cosmética y en los procesos de endulzamiento de gases de refinería (H_2S y CO_2), las cuales resultan

potencialmente atractivas (Rivas, Acevedo, & Gutiérrez, 1997) (Rivas, Gutierrez, Cardenas, & Morles, 1998) (Acevedo, Ranaudo, Escobar, & Gutiérrez, 1999) (Ding, Zhang, Ge, & Liu, 2010) (Weerasooriya & Pope, 2011a) (Bataweel & Nasr-El-Din, 2011) (Weerasooriya & Pope, 2011b) (Vidal Prada, Villar García, & Pachón Contreras, 2012) (Farzaneh, Dehghan, Jadaly, & Masihi, 2013).

Algunos investigadores afirman categóricamente que el próximo desarrollo tecnológico importante tendiente a incrementar el recobro de crudo en campos maduros o rescatar campos que ya están agotados por métodos tradicionales, incluirá la utilización de nuevos productos que aún se encuentran en etapa de investigación y desarrollo (Manrique, Muci, & Gurfinkel, 2007). En este sentido, ellos indican que las futuras investigaciones se deben focalizar en:

- La selección de compuestos orgánicos con propiedades alcalinas que permitan mejorar las formulaciones convencionales empleadas en métodos de recobro químico (AS, AP o ASP) y reduzcan o eliminen la necesidad de suavizar las aguas de inyección.
- Formulaciones no convencionales basadas en nuevos aditivos, por ejemplo surfactantes anfotéricos, polímeros alcalinos y surfactantes poliméricos, que permitan modificar de manera controlada las propiedades roca/fluido y fluido/fluido y mejorar también la eficiencia de barrido.

1.1.2 Inyección de mezclas álcali-surfactante (AS)

Cuando la inyección de álcali no conduce a una reducción de la tensión interfacial a valores ultrabajos o mejoras importantes en la movilidad del crudo, la inyección

combinada con surfactantes constituye una estrategia para extender y reforzar el efecto alcanzado con los surfactantes naturales, evitando la necesidad de agregar altas cantidades de surfactante para lograr el mismo efecto (Martin & Oxley, 1985) (Burdyn, Chang, & Cook, 1977) (Krumrine, Falcone Jr., & Campbell, 1982) (Krumrine, Falcone Jr., & Campbell, 1982) (Falcone, Krumrine, & Schweiker, 1982) (Isaacs & Smolek, 1983) (Nelson, Lawson, Thigpen, & Stegemeier, 1984) (Thigpen, Lawson, & Nelson, 1991) (Rudin & Wasan, 1992) (Nasr-El-Din & Taylor, 1992) (Rudin & Wasan, 1993) (Rudin, Bernard, & Wasan, 1994) (Touhami, 1996) (Touhami, Hornof, & Neale, 1998) (Touhami, Hornof, & Neale, 1998) (Touhami, Hornof, & Neale, 2001) (Zhang, Luo, Zhao, Xu, An, & Yu, 2004) (Zhang D. , 2005) (Bryan & Kantzas, 2007) (Bryan, Mai, & Kantzas, 2008) (Bryan & Kantzas, 2008) (Mohan, 2009) (Kumar & Mohanty, 2011).

El efecto sinérgico de los surfactantes naturales (generados in situ por la inyección de álcali en concentraciones entre 0,1 y 1,5%) y los surfactantes sintéticos (adicionados en concentraciones entre 0,05 y 0,5%) permite alcanzar una mayor reducción de la tensión interfacial en comparación a la que se obtendría únicamente con la inyección de álcali y resulta equivalente a la que se obtendría con la inyección de surfactantes sintéticos en concentraciones mucho más altas (entre 1,0 y 5,0%). Como el costo de los álcalis es considerablemente menor que el de los surfactantes sintéticos, su uso representa menores costos de operación. Sin embargo, se debe evitar el uso de altas concentraciones de álcali pues pueden conducir a la precipitación de los surfactantes y, cuando éstas son mayores al 2,0%, no resultan económicamente viables (Sheng, 2011) (Green & Willhite, 1998) (Levitt, y otros, 2006) (Levitt, 2006) (Jackson, 2006) (Zhao, Liu, Wang, Li, Qiao, & Cheng, 2007) (Flaaten, 2007) (Wang, Liu, Wu, & Wang, 2008) (Flaaten, Nguyen, Zhang, Mohammadi, & Pope, 2008) (Levitt, y otros, 2009) (Flaaten, Nguyen, Zhang, Mohammadi, & Pope, 2010) (Youyi, Qingfeng, Hong, Zhe, & Jie, 2010) (Maolei & Yunhong, 2012) (Zhang, Luo, Zhao, & Yu, 2002a) (Zhang, Luo, Zhao, &

Yu, 2002b) (Akzo Nobel Surface Chemistry, 2006) (Liu, Dong, & Ma, 2006) (Liu, Dong, Yue, & Hou, 2006) (Liu, Dong, Ma, & Tu, 2007) (Dong, Ma, & Liu, 2009) (Bai, Zhang, & Fan, 2009) (Trabelsi, Argillier, Dalmazzone, Hutin, Bazin, & Langevin, 2011) (Dong, Ma, & Li, 2011).

Por otra parte, como el surfactante sintético es más hidrofílico que el surfactante natural (el cual proviene del crudo y, por tanto, es más lipofílico) presentará una salinidad óptima más alta. Además, es importante tener en cuenta que la adición de álcali involucra también la adición de electrolitos al sistema y por tanto la salinidad óptima de una formulación álcali-surfactante disminuirá a medida que aumenta la cantidad de álcali (i. e. aumenta la relación surfactante natural/surfactante sintético) (Zhang , Liu, Puerto, Miller , & Hirasaki, 2006) (Martin & Oxley, 1985) (Rivas, Gutiérrez, Ziritt, Antón, & Salager, 1997) (Nasr-El-Din, Hawkins, & Green, 1992).

Otras variables que pueden influir sobre la actividad interfacial o el tiempo para alcanzar el equilibrio de las fases son la presencia de aditivos en los surfactantes comerciales y la presencia de alcoholes, co-solventes, co-surfactantes o electrolitos en las formulaciones (Salager & Anton, 1991) (Sahni, Dean, Britton, Kim, Weerasooriya, & Pope, 2010).

Los surfactantes aniónicos han sido los surfactantes sintéticos más utilizados en procesos de recobro químico. Estos pueden ser empleados en un amplio intervalo de temperaturas a bajas salinidades. Tradicionalmente, se han usado sulfonatos de petróleo, sulfonatos de alquilbenceno y sulfatos alquílicos. Actualmente, también se emplean sulfonatos de alfa-olefinas (AOS, *Alpha Olefin Sulfonates*), sulfonatos de olefinas internas (IOS, *Internal Olefin Sulfonates*) y sulfatos de alquil-alcoholes(fenoles) poli-propoxi(etoxi)lados (surfactantes extendidos o estirados), debido a su mayor tolerancia a la salinidad y menor tendencia a formar

cristales líquidos (Levitt, y otros, 2006) (Berger & Lee, 2002) (Salager, 2002) (Salager & Fernandez, 2004) (Wu, Shuler, Blanco, Tang, & Goddard, 2005) (Barnes, Smit, Smit, Shpakoff, Raney, & Puerto, 2008) (Zhao, y otros, 2008) (Velásquez, Scorzza, Vejar, Forgiarini, Antón, & Salager, 2010) (Barnes, y otros, 2010) (Buijse, Prelicz, Barnes, & Cosmo, 2010) (Solairaj, Britton, Lu, Kim, Weerasooriya, & Pope, 2012).

Los surfactantes no iónicos, aunque son más costosos también se han usado en menor proporción en recobro químico. Estos pueden ser empleados en un amplio rango de salinidades y en un estrecho intervalo de temperaturas, siendo los más utilizados los alcoholes y alquilfenoles etoxilados (Salager, 2002) (Fernandez, Salager, & Scorzza, 2004). Existen reportes que indican que es posible utilizar mezclas de surfactantes aniónicos y no iónicos cuyas propiedades resultan insensibles a la dilución (Arandia, Forgiarini, & Salager, 2010).

Los surfactantes catiónicos debido a su alto costo sólo han sido empleados en aplicaciones particulares de recobro químico que requieren de sus propiedades bactericidas, antiestáticas, hidrofobantes o de inhibición de la corrosión. A este grupo pertenecen las sales de aminas grasas y las sales de amonio cuaternario. Cabe señalar que en yacimientos de arenisca estos surfactantes resultan poco efectivos debido a las pérdidas por su alta adsorción (Salager, 2002) (Salager & Fernandez, 2004).

Es importante mencionar que una condición primordial que deben cumplir los surfactantes sintéticos es la compatibilidad tanto con el agua de inyección como con el agua de formación, especialmente en presencia de una alta concentración de iones divalentes, para evitar pérdidas por precipitación (Puerto & Reed, 1990). El álcali en este tipo de formulaciones contribuye a disminuir el contenido de iones divalentes en el agua y por tanto ayuda a minimizar la precipitación de

surfactantes. Los surfactantes pueden inyectarse junto con los álcalis o después de un preflujado previo de solución alcalina que sirve para precondicionar el yacimiento, pues parte de los iones OH^- se adsorben en la roca, y por repulsión electrostática reducen la adsorción de surfactantes aniónicos (Panthi & Mohanty, 2013). Sin embargo, algunos surfactantes pueden reaccionar con ciertos álcalis reduciendo su efectividad y requiriendo el uso de una cantidad adicional para compensar las pérdidas (Somasundaran & Agar, 1967) (Pursley, Healy, & Sandvik, 1973) (French, Keys, Stegemeier, Ueber, Abrams, & Hill, 1973) (Somasundaran & Hanna, 1977a) (Somasundaran & Hanna, 1977b) (Reed & Healy, 1977) (Rivenq, Sardin, Schweich, & Putz, 1985) (Thompson & Pownall, 1989) (Hirasaki & Zhang, 2003) (Hirasaki & Zhang, 2004) (Austad, Strand, Høgnesen, & Zhang, 2005) (Zhang & Somasundaran, 2006) (Hirasaki, Miller, & Puerto, 2008) (Hirasaki, Miller, & Puerto, 2008) (Hirasaki, Miller, & Puerto, 2011) (Solairaj, Britton, Kim, Weerasooriya, & Pope, 2012).

El control de la retención de surfactante en el yacimiento, por precipitación o adsorción, es uno de los factores más importantes para determinar el éxito o fracaso de un proyecto de inyección de surfactante. Adicionalmente, cuando se emplean mezclas de surfactante se debe considerar su fraccionamiento entre la fase acuosa y la fase aceite (por diferencias de afinidad y peso molecular), así como entre la fase fluida y la roca (por efecto de la adsorción preferencial). Por ello, es necesario cuantificar la adsorción de surfactante a nivel de laboratorio, bien sea a través de experimentos de adsorción estática (usando arenas del yacimiento) o experimentos de adsorción dinámica (empleando empaques de arena o núcleos).

1.1.3 Inyección de mezclas álcali-surfactante-polímero (ASP)

La inyección de álcalis y surfactantes, empleada para reducir la tensión interfacial agua/crudo, usualmente es acompañada por la inyección de polímeros solubles en agua (en concentraciones entre 0,05 y 0,15%), con el objetivo de disminuir la relación de movilidad agua/crudo. Los polímeros aumentan la viscosidad del agua de inyección y permiten mejorar la eficiencia del barrido pues hacen que el frente de desplazamiento sea más uniforme (flujo tapón) (Krumrine & Falcone Jr., 1983) (Krumrine & Falcone Jr., 1987) (Demin, Zhenhua, Jiecheng, Jingchun, Shutang, & Lin, 1997) (Demin, Jiecheng, Junzheng, Fenglan, Huabin, & Xiaohong, 1998) (Arihara, Yoneyama, Akita, & XiangGuo, 1999) (Demin, Jiecheng, Qun, Lizhong, Changjiu, & Jichun, 1999) (Zhang, Liu, Yan, Puerto, Hirasaki, & Miller, 2006) (Xinde, Mei, Huiyu, Yingzhi, Weidong, & Ershuang, 2006) (Liu S. , 2007) (Liu, Zhang, Yan, Puerto, Hirasaki, & Miller, 2008) (Shen, Wang, Yuan, Zhong, & Jia, 2009) (Shutang & Qiang, 2010) (Liu, Lu, Lin, & Hu, 2011). Algunos investigadores sugieren además el refuerzo de este efecto por la combinación con álcalis (Pei, Zhang, Ge, Jin, & Liu, 2011).

Entre los polímeros más utilizados en procesos de recobro químico se encuentran los biopolímeros del tipo goma xantano o goma guar (polisacáridos de alto peso molecular), así como las poliácridamidas (PAM) y sus derivados, especialmente poliácridamidas parcialmente hidrolizadas (HPAM) (Levitt & Pope, 2008) (Seright, Seheult, & Talashek, 2008) (Seright, Seheult, & Talashek, 2009).

Las pérdidas de polímero por adsorción en la roca pueden también ser reducidas por la presencia de álcalis que se adsorben preferencialmente sobre ella. Sin embargo, algunos polímeros pueden reaccionar con los álcalis fuertes

reduciéndose su viscosidad, lo cual hace necesario el uso de polímeros de mayor peso molecular. Los polímeros también pueden reaccionar con los surfactantes a través de mecanismos de complejación, lo cual ocasiona la retención o el fraccionamiento de los surfactantes (Sheng, 2011).

En resumen, para un desplazamiento exitoso del crudo atrapado las formulaciones álcali-surfactante-polímero deben (Sheng, 2011) (Salager, 1979) (Liu, Li, Miller, & Hirasaki, 2008) (Liu, Li, Miller, & Hirasaki, 2010) (Hirasaki, Miller, & Puerto, 2008) (Hirasaki, Miller, & Puerto, 2008) (Hirasaki, Miller, & Puerto, 2011) (Zhang, Liu, Yan, Puerto, Hirasaki, & Miller, 2006) (Liu S. , 2007):

- Alcanzar y mantener una tensión interfacial ultrabaja durante todo el proceso de desplazamiento.
- Mejorar el control de movilidad en el desplazamiento microscópico y macroscópico.
- Tener una buena compatibilidad del surfactante con el agua de formación y la solución alcalina para prevenir su precipitación o degradación.
- Lograr una baja adsorción del surfactante en la roca del yacimiento.
- Exhibir una buena compatibilidad entre el surfactante y el polímero para minimizar su retención o fraccionamiento.

El reto para los ingenieros químicos consiste en formular sistemas ASP de bajo costo y alta eficiencia, con base en el entendimiento de los principios fisicoquímicos y la evaluación sistemática a nivel de laboratorio, que respondan a las necesidades particulares de los yacimientos y puedan ser validados a través de experimentos de desplazamiento en medio poroso (*core flooding*) e implementados en campo por los ingenieros de petróleo (Flaaten, Nguyen, Pope,

& Zhang, 2009) (Yang, y otros, 2010) (Elraies, Tan, Awang, & Fathaddin, 2010)
(Stoll, y otros, 2011).

1.2 FORMULACIÓN DE SISTEMAS SURFACTANTE-AGUA-ACEITE

Los sistemas surfactante-agua-aceite presentan, dependiendo de su formulación, una, dos o tres fases en equilibrio, en donde casi la totalidad del surfactante se encuentra en una de ellas. La formulación de microemulsiones¹ 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 anfifílicos² (como el surfactante y los co-surfactantes), y se supone que estos se comportan de manera análoga a constituyentes puros equivalentes (Graciaa, y otros, 1983) (Márquez N. , Antón, Usubillaga, & Salager, 1993) (Márquez N. , Antón, Usubillaga, & Salager, 1993) (Márquez N. , Antón, Graciaa, Lachaise , & Salager , 1995) (Márquez N. , Antón, Graciaa, Lachaise, & Salager, 1998) (Torres Kompen, 2000).

¹ Las microemulsiones son sistemas monofásicos, termodinámicamente estables, generalmente transparentes o translucidos, de baja viscosidad, 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.

² Las moléculas de los compuestos anfifílicos, al igual que las de los surfactantes, poseen un extremo hidrofílico (que es soluble en agua) y otro hidrófobo (que rechaza el agua).

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:

- *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 (*ACN, 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 (*EACN, Equivalent Alkane Carbon Number*), es decir, aquel que posee la misma afinidad que el aceite por el surfactante.
- *Un 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.
- *Una 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 C₃ a C₆) 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.

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 (Bourrel, Graciaa, Schechter, & Wade, 1979) (Salager, 1999).

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*).

1.2.1 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 (Winsor, 1954).

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

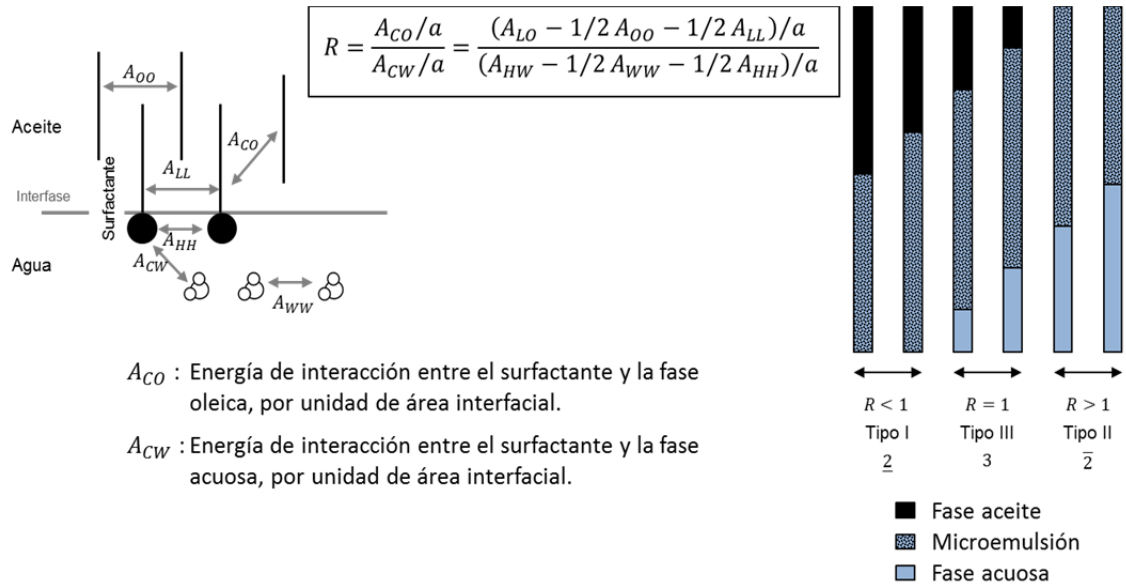
de agua por unidad de área interfacial. Esta relación es expresada mediante la Ecuación (20):

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

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 y 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 **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

Figura 4. Relación R de Winsor y comportamiento de fases a partir de las interacciones lipofílicas/hidrofílicas.



Fuente: (Winsor, 1954) (Bourrel, Graciaa, Schechter, & Wade, 1979) (Salager, 1999)

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 $\underline{2}$ (o simplemente Winsor I).

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).

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 componentes, 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.

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.

1.2.2 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 (Salager & Antón, 1999).

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*) (Salager, Antón, & Aubry, 2001).

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) (Wade, Morgan, Schechter, Jacobson, & Salager, 1978):

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

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) (Bourrel, Salager, Schechter, & Wade, 1980):

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

en donde, α , 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.

Vale la pena señalar 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 (Salager, Morgan, Schechter, Wade, & Vasquez, 1979) (Antón & Salager, 1990).

Un $HLD = 0$ 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), siempre y cuando la concentración de surfactante y la relación volumétrica agua/aceite sean las apropiadas. Si el $HLD < 0$ entonces tendrá lugar un comportamiento de fases Winsor I, mientras que si el $HLD > 0$ entonces tendrá lugar un comportamiento de fases Winsor II. En consecuencia, un sistema puede ser llevado a la *formulación óptima* efectuando cambios en cualquiera de las variables de la ecuación (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.

1.2.3 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*: *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.

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.

Si se requiere analizar el comportamiento de dos variables de formulación y su interacción, se deberá utilizar una matriz experimental en donde cada dimensión corresponde a una variable de barrido, en este caso la técnica se conoce como barrido bidimensional.

1.2.4 Localización de la formulación óptima

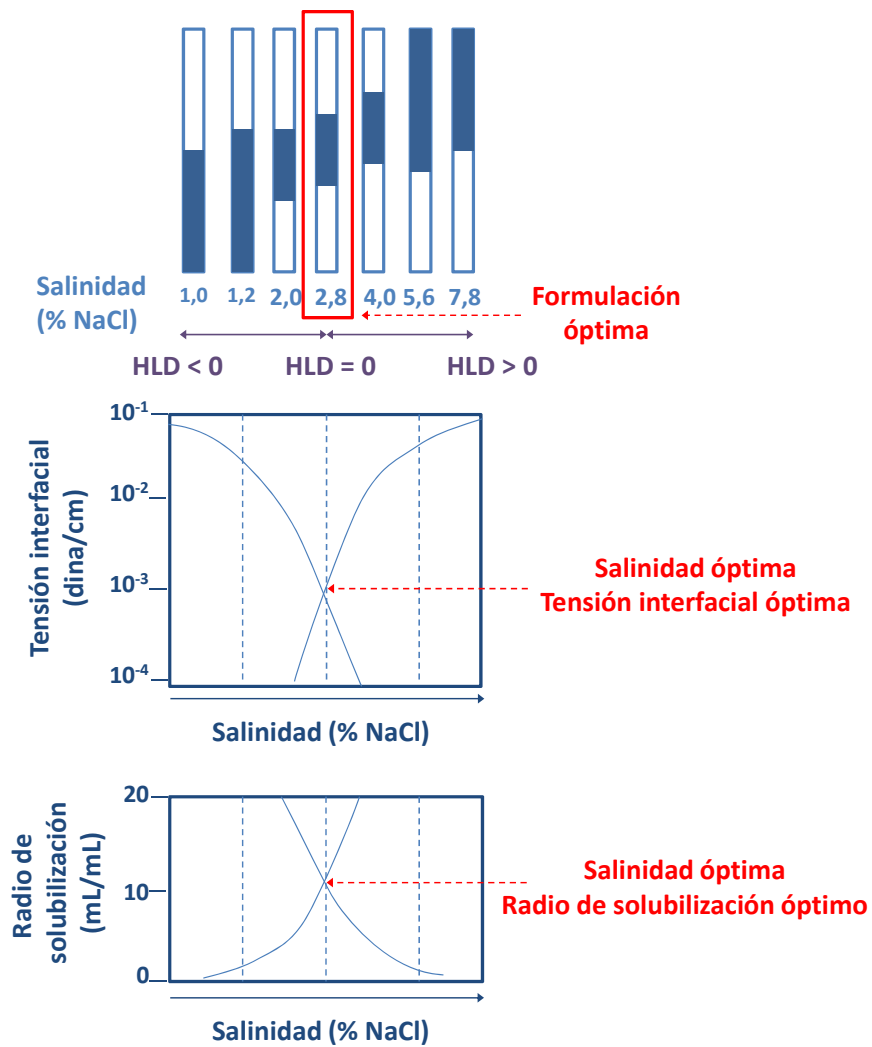
Una *formulación óptima* corresponde a una situación fisicoquímica exacta en la que la afinidad del surfactante por la fase aceite equilibra exactamente su afinidad por la fase acuosa y se presenta cuando el comportamiento de fases es Winsor III y el $HLD = 0$.

En la Figura 5 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. 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.

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.

Figura 5. Influencia de la salinidad en el comportamiento de fases, el radio de solubilización y la tensión interfacial de un sistema surfactante-agua-aceite.



Fuente: Autora

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.

En el primer caso, se parte del hecho que en la *formulación óptima* la microemulsión contiene volúmenes iguales de agua y aceite (y que estos dependen del tipo y la cantidad de surfactante en el sistema). Para comparar estos volúmenes en diversos sistemas se acude a las definiciones de los radios de solubilización con respecto al agua (RS_W) y al aceite (RS_O) que se presentan en la Ecuación (5) y la Ecuación (6), respectivamente (Healy & Reed, 1976):

$$RS_W = \frac{V_W}{V_S} \quad (5)$$

$$RS_O = \frac{V_O}{V_S} \quad (6)$$

en donde, V_W y V_O son los volúmenes de agua y aceite solubilizados en la microemulsión y V_S es el volumen de surfactante en la microemulsión sin tener en cuenta la presencia de alcohol u otros co-surfactantes.

Los volúmenes de agua y aceite solubilizados en la microemulsión son determinados a partir de las posiciones finales de las interfases de la microemulsión y la posición inicial de la interfase agua/aceite. Usualmente se asume que el volumen de surfactante en la microemulsión es igual al volumen de surfactante adicionado inicialmente al agua.

Cuando se forma una microemulsion Winsor I se calcula únicamente el radio de solubilización con respecto al aceite. Cuando se forma una microemulsion Winsor II se calcula únicamente el radio de solubilización con respecto al agua.

La salinidad óptima (S^*) corresponderá al valor de la salinidad cuando el radio de solubilización con respecto al aceite es igual al radio de solubilización con respecto al agua (Ecuación (7)). El radio de solubilización a la salinidad óptima es denominado radio de solubilización óptimo (RS^*).

$$RS_W = RS_O = RS^* \quad (7)$$

En general, la *formulación óptima* corresponderá al punto donde las dos curvas que indican la variación de los radios de solubilización en función de la variable de barrido se intersectan.

En este punto la tensión interfacial alcanzará un valor mínimo (condición favorable para producir la movilización del petróleo residual en un proceso de recobro mejorado) que se conoce como tensión interfacial óptima (γ^*) (Chan & Shah, 1979).

La relación entre el radio de solubilización y la tensión interfacial fue inicialmente correlacionada de manera empírica y empleada en modelos de simulación (Pope, Wang, & Tsaur, 1979). Sin embargo, posteriormente se pudo establecer su base teórica y se derivó una ecuación que constituye una muy buena aproximación para estimar la tensión interfacial sobre un amplio rango de salinidad y otras variables (Huh, 1979) (Huh, 1983). La ecuación derivada por Huh en 1979 se presenta a continuación (Ecuación (8)):

$$\gamma = \frac{0,30}{RS^{*2}} \quad (8)$$

en donde, γ es la tensión interfacial (en dina/cm) y RS^* es el radio de solubilización óptimo.

La Ecuación (8) implica que si el radio de solubilización óptimo es igual a 10, la tensión interfacial será igual a 0,003 dina/cm. Por lo tanto, en muchas ocasiones se escoge este valor para el radio de solubilización a la salinidad óptima como el límite inferior para una buena formulación.

Por otra parte, la medición directa de la tensión interfacial entre la microemulsión y la fase acuosa o aceite en exceso sólo es posible con un tensiómetro de gota giratoria (*spinning drop*) e implica un procedimiento complejo que no está exento de errores experimentales.

1.3 FENÓMENOS DE REPARTO Y DISOCIACIÓN DE ÁCIDO CARBOXÍLICO/CARBOXILATO EN SISTEMAS AGUA-ACEITE

Los conceptos enunciados para sistemas surfactante-agua-aceite aplican también para sistemas álcali-agua-crudo, pues como se mencionó anteriormente los álcalis reaccionan con los ácidos carboxílicos del crudo generando surfactantes naturales.

Un surfactante natural estará constituido por dos especies con afinidades diferentes, el ácido carboxílico (AcH) y el carboxilato (Ac^-), en un equilibrio dual entre la fase acuosa y la fase aceite.

El ácido carboxílico del crudo puede quedarse sin disociar en la fase aceite o migrar a la fase acuosa, originando un reparto en las dos fases (Avendaño, 1985). El coeficiente de partición, para un sistema con WOR = 1, se define como:

$$P_a = \frac{[AcH]_o}{[AcH]_w} \quad (9)$$

en donde, el subíndice o denota que se encuentra en la fase aceite y el subíndice w denota que se encuentra en la fase acuosa.

En la fase acuosa, el ácido puede disociarse según la siguiente expresión (Rodríguez, 1985):



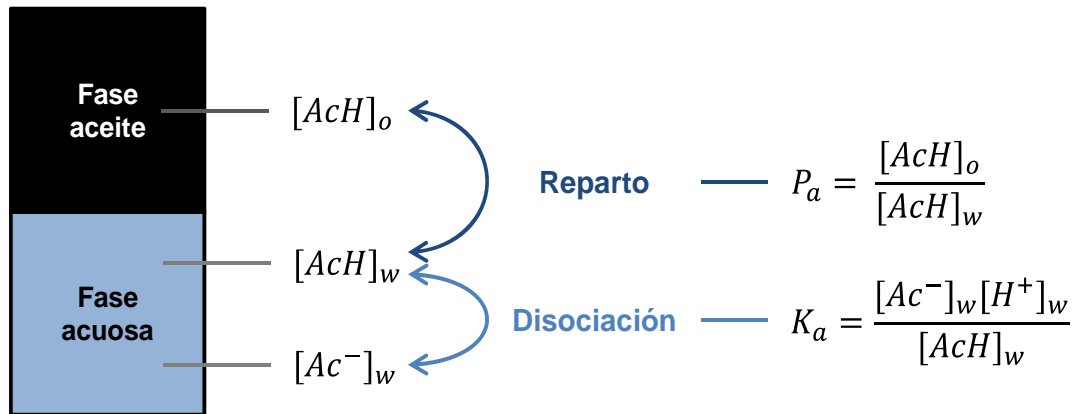
Cuyo equilibrio es controlado por la constante de disociación (K_a) que puede escribirse como:

$$K_a = \frac{[Ac^-]_w [H^+]_w}{[AcH]_w} \quad (11)$$

en donde, $[AcH]$, $[Ac^-]$ y $[H^+]$ hacen referencia a la concentración de las especies involucradas y el subíndice w denota que se encuentran en la fase acuosa.

En la Figura 6 se representan esquemáticamente las dos situaciones:

Figura 6. Reparto del ácido no disociado entre la fase aceite y la fase acuosa y disociación del ácido en la fase acuosa.



Fuente: (Rivas, Gutiérrez, Ziritt, Antón, & Salager, 1997) (Antón, 1992)

Reordenando y desarrollando la Ecuación (11) se obtiene:

$$\frac{K_a}{[H^+]_w} = \frac{[Ac^-]_w}{[AcH]_w} \quad (12)$$

$$\log K_a - \log [H^+]_w = \log \frac{[Ac^-]_w}{[AcH]_w} \quad (13)$$

$$pH = \log \frac{[Ac^-]_w}{[AcH]_w} + pK_a \quad (14)$$

En la Ecuación (14) se puede observar que la cantidad relativa de las dos especies es fuertemente dependiente del pH. Considerando que un valor típico de

pK_a para los ácidos carboxílicos está entre 6 y 7 (correspondiente a un K_a entre 10^{-6} y 10^{-7}) se puede afirmar que el carboxilato sólo existirá en una cantidad apreciable a altos valores de pH.

Mediante barridos de pH, adicionando cantidades iguales de soluciones acuosas con diferente concentración de NaOH a una serie de tubos de ensayo con la misma cantidad de un crudo modelo (una mezcla de un alcano y un ácido carboxílico con concentración conocida), se demostró que la relación entre el pH y la fracción disociada de ácido total (f_i) se puede escribir como (Antón, 1992):

$$pH = -\log [H^+]_w = \log \left(\frac{f_i}{1 - f_i} \right) + \log \left(\frac{P_a}{K_a} \right) \quad (15)$$

en la cual, f_i se puede expresar como:

$$f_i = \frac{[Ac^-]_w}{[AcH]_t} \quad (16)$$

en donde, $[AcH]_t$ es la concentración total de ácido originalmente en el sistema.

Por otra parte, cabe mencionar que con base en el concepto de balance hidrofílico-lipofílico (HLB, *Hydrophilic-Lipophilic Balance*) (Griffin, 1949) (Griffin, 1954), que permite clasificar los surfactantes según su grado de hidrofiliicidad o lipofiliicidad en una escala arbitraria de 0 a 20 a partir de datos relativos a la estabilidad de una emulsión, se desarrolló un método para calcular el HLB de un surfactante asignando valores a los diferentes grupos de su molécula (Davies, 1957). En particular, las expresiones correspondientes a los ácidos carboxílicos y sus respectivos carboxilatos de sodio son las siguientes:

$$HLB_{AcH} = 9,1 - 0,475(n - 1) \quad (17)$$

$$HLB_{Ac^-} = 26,1 - 0,475(n - 1) \quad (18)$$

en donde, n corresponde al número de carbonos en la molécula.

Puede observarse que los ácidos carboxílicos tienen un valor bajo de HLB, mientras que los carboxilatos tienen un alto valor de HLB.

Adicionalmente, se sabe que el HLB de la mezcla está dado por la siguiente relación:

$$HLB_{mezcla} = (1 - \alpha) HLB_{AcH} + \alpha HLB_{Ac^-} \quad (19)$$

en donde, α es un valor que depende del tipo de ácido.

Suponiendo que el HLB de la mezcla es una función lineal de f_i se obtiene:

$$HLB_{mezcla} = (1 - f_i) HLB_{AcH} + f_i HLB_{Ac^-} \quad (20)$$

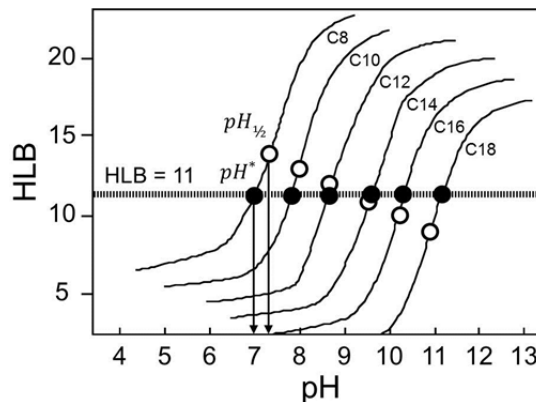
Combinando las ecuaciones (15) y (20) se obtiene una relación entre el pH y el HLB de la mezcla:

$$\frac{HLB_{mezcla} - HLB_{AcH}}{HLB_{Ac^-} - HLB_{AcH}} = f_i = \frac{1}{1 + \frac{P_a}{K_a} [H^+]_w} = \frac{1}{1 + 10^{pH_{1/2} - pH}} \quad (21)$$

en donde, los valores de HLB_{AcH} y HLB_{Ac^-} pueden ser calculados usando las ecuaciones (17) y (18) y $pH_{1/2}$ es el pH al cual la mitad del ácido original se ha disociado ($f_i = 0.5$).

Una gráfica de HLB vs. pH que representa la interacción de diferentes ácidos grasos en un crudo modelo (xileno/heptano: 25/75) con NaOH a WOR = 1 se presenta en la Figura 7 (Rivas, Gutiérrez, Ziritt, Antón, & Salager, 1997) (Antón, 1992).

Figura 7. Relación entre el balance hidrofílico-lipofílico (HLB) y el pH en sistemas agua-aceite con diferentes ácidos grasos.



Fuente: (Rivas, Gutiérrez, Ziritt, Antón, & Salager, 1997) (Antón, 1992)

Todas las curvas muestran una forma típica sigmoidea con una variación buffer (casi independiente del pH) cerca del punto de inflexión ($pH_{1/2}$). La intersección con una línea horizontal a HLB = 11 conecta los puntos del denominado pH óptimo (pH^*), que corresponde a la condición en la cual se presentará la menor tensión

interfacial debido a que el surfactante natural presentará igual afinidad por la fase acuosa y la fase aceite. Estos resultados experimentales muestran que el pH al cual la mitad del ácido original se ha disociado es muy cercano al pH óptimo ($pH_{1/2} \cong pH^*$). En consecuencia, un barrido de pH permitirá, en la mayoría de los casos, encontrar la *formulación óptima* y el pH correspondiente a esta condición (pH^*). Obsérvese que los valores de $pH_{1/2}$ y pH^* exhiben una variación lineal con la longitud de la cadena del ácido. Un incremento en la cadena del ácido implica un mayor valor de pH^* , lo cual podría representar una limitación para el recobro mejorado por inyección de álcalis.

El comportamiento de fases en un barrido de pH exhibirá una transición Winsor II \rightarrow III \rightarrow I. Inicialmente (es decir, cuando la concentración de NaOH es cero), el surfactante presente (ácido carboxílico) será esencialmente lipofílico (surfactante no iónico) y, por lo tanto, las interacciones entre el surfactante y la fase aceite superarán a las interacciones entre el surfactante y la fase acuosa ($R > 1$). Por consiguiente, en un principio todo el surfactante se encontrará en la fase aceite y el comportamiento de fases será Winsor II.

Al aumentar la concentración de NaOH, se irán neutralizando los ácidos carboxílicos y gradualmente empezará a formar la especie hidrofílica (carboxilato), que se comporta como un surfactante aniónico. La combinación de los dos surfactantes irá equilibrando las interacciones a cada lado de la interfase ($R \rightarrow 1$), produciendo la solubilización de las fases agua y aceite, originando la aparición de una fase intermedia (microemulsión), alcanzándose un comportamiento de fases Winsor III. En cierto punto, cuando las cantidades de agua y aceite en la microemulsión son equivalentes ($R = 1$) se alcanzará el pH óptimo (pH^*).

Al continuar incrementando la concentración de NaOH, empezará a predominar la especie hidrofílica y por lo tanto las interacciones entre el surfactante y la fase

acuosa superarán a las interacciones entre el surfactante y la fase aceite ($R < 1$). Por consiguiente, todo el surfactante se encontrará finalmente en la fase acuosa y el comportamiento de fases será Winsor I.

Una transición inversa Winsor I \rightarrow III \rightarrow II puede lograrse incrementando la salinidad, adicionando un alcohol, aumentando la temperatura, adicionando un surfactante más lipofílico, usando un alcano de cadena más larga o aumentando la presión.

Es importante señalar que la microemulsión sólo se formará si existe suficiente cantidad de ácidos carboxílicos en el crudo que puedan ser neutralizados y permitan alcanzar tensiones interfaciales ultrabajas.

1.4 OPTIMIZACIÓN DE LA FORMULACIÓN ASP

Para formular un diseño óptimo de una formulación ASP se requiere una gran cantidad de trabajo a escala laboratorio antes de pasar a la prueba piloto en campo. Los experimentos a nivel de laboratorio se deben diseñar de tal forma que se generen parámetros que permitan evaluar el método de recobro químico y su potencial para incrementar el factor de recobro. Generalmente, los experimentos a nivel de laboratorio se dividen en tres etapas (Delmas, Wilson, & Wyatt, 2007):

- Evaluaciones fluido-fluido.
- Evaluaciones fluido-roca, estáticas y dinámicas. Esta etapa involucra evaluaciones de adsorción estática y dinámica y experimentos de desplazamiento unidimensional en medio poroso.

- Experimentos de desplazamiento radiales en medio poroso. Aunque suministran información adicional más cercana a la realidad pocas veces se llevan a cabo debido a su costo y complejidad.

Las evaluaciones fluido-fluido incluyen los siguientes experimentos:

- Caracterización de fluidos. Incluye la caracterización fisicoquímica tanto del crudo como de las aguas de inyección y producción presentes en el yacimiento.
- Compatibilidad entre el álcali y el agua de formación. Estas evaluaciones se realizan con el objetivo de evaluar la compatibilidad de los álcalis con las aguas de inyección o producción.
- Comportamiento de fases. Como se mencionó anteriormente, estos experimentos permiten establecer de manera preliminar las formulaciones que posiblemente tengan mayor potencial para incrementar el factor de recobro.
- Estabilidad térmica del polímero. Las combinaciones posibles de álcali-surfactante-polímero deben ser sometidas a evaluación de la estabilidad a temperatura de yacimiento. La presencia de cualquier tipo de precipitación observada en el tiempo indica inestabilidad (Zahari, Abdul Manap, Abdul Hamid, Yee, Hong, & Wyatt, 2006).

Las evaluaciones fluido-roca incluyen:

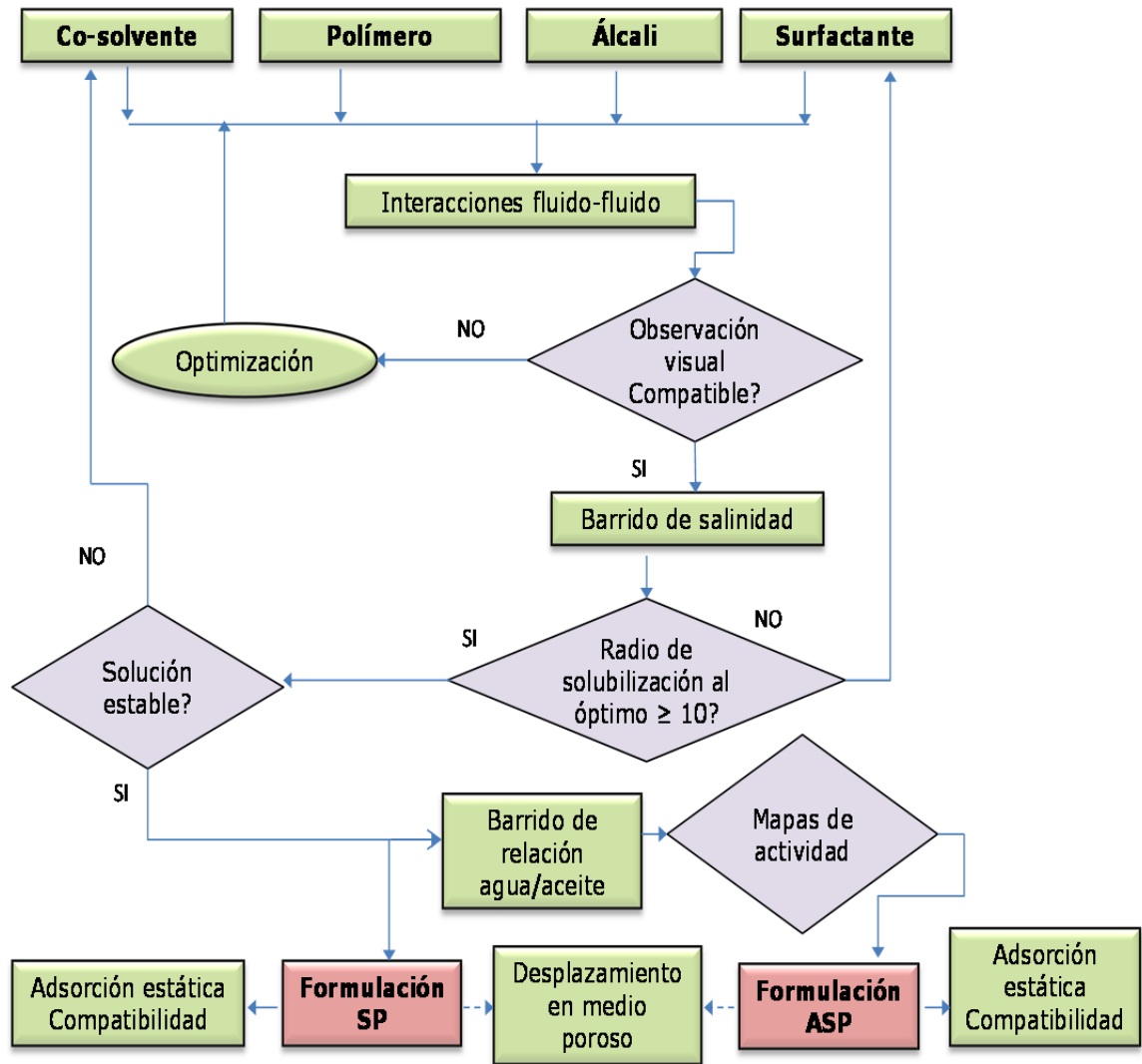
- Adsorción estática y dinámica. Estas evaluaciones tienen el objetivo de estimar las pérdidas de químico que podrían ocurrir debido a la adsorción sobre la roca del yacimiento (Delmas, Wilson, & Wyatt, 2007).
- Desplazamiento unidimensional (lineal) en medio poroso. Luego de cumplir las diferentes criterios de selección, la formulación se valida mediante la

realización de experimentos de desplazamiento unidimensional (lineal) en medio poroso (*core flooding*). Los experimentos generalmente son realizados a presión y temperatura de yacimiento sobre un medio poroso sintético o nativo. El principal objetivo del experimento consiste en determinar el factor de recobro. Esta evaluación también permite obtener información relacionada con las curvas de permeabilidad relativa, cambios en la saturación del aceite después de la inyección de agua o de la formulación química. La formulación optimizada es capaz de desplazar, a nivel de laboratorio en una geometría de desplazamiento lineal, casi un 100% del crudo residual.

Los experimentos de desplazamiento radial en medio poroso suministran una información más real del porcentaje de recobro durante la inyección de una formulación SP o ASP y, generalmente, reflejan lo que podría suceder en campo.

Los protocolos desarrollados para la evaluación de formulaciones Álcali-Surfactante-Polímero (ASP) a nivel de laboratorio se presentan de manera esquemática en la Figura 8 (Sheng, 2011).

Figura 8. Protocolo experimental para la evaluación de formulaciones álcali-surfactante-polímero (ASP) a nivel de laboratorio.



Fuente: (Sheng, 2011)

1.5 DESPLAZAMIENTO MACROSCÓPICO Y MICROSCÓPICO DE FLUIDOS EN EL YACIMIENTO

La eficiencia de desplazamiento se define como la fracción de aceite que es efectivamente desplazado por otro fluido (en este caso, agua) dentro del yacimiento. Las eficiencias de desplazamiento macroscópica y microscópica definen el factor de recobro según la Ecuación (22).

$$F_R = E_T \times E_A \times E_m \quad (22)$$

en donde, F_R = Factor de recobro

E_T = Eficiencia de desplazamiento transversal

E_A = Eficiencia de desplazamiento areal

E_m = Eficiencia de desplazamiento microscópico

La eficiencia de desplazamiento microscópico está relacionada con la movilización del petróleo a escala de poros. La eficiencia de desplazamiento macroscópico (eficiencia volumétrica de barrido) representa la efectividad del fluido desplazante para contactar el yacimiento volumétricamente, es decir, es una medida de la efectividad del agua para barrer, areal y transversalmente, el volumen de un yacimiento.

Para que un proyecto de inyección de química sea exitoso se requiere que el factor de recobro sea alto y esto se logra aumentando cualquiera de las eficiencias de la ecuación (22).

1.5.1 Eficiencia de desplazamiento macroscópico

La eficiencia de desplazamiento macroscópico (eficiencia volumétrica de barrido) se emplea comúnmente para estimar el recobro de petróleo a través de un balance de materia y poder ser expresada como una relación volumétrica entre el petróleo contactado por el agente movilizante y el petróleo originalmente en sitio.

$$E_V = \frac{\text{Volumen de petróleo por el agente movilizante}}{\text{Volumen de petróleo original en sitio}} \quad (23)$$

En donde, E_V = Eficiencia volumétrica de barrido

Adicionalmente, si el yacimiento se considera un yacimiento estratificado con porosidad, espesor y saturaciones uniformes de hidrocarburos, esta eficiencia puede ser considerada como el producto entre la eficiencia areal y la eficiencia vertical.

$$E_V = E_A \times E_I \quad (24)$$

donde, E_A = Eficiencia de barrido areal

E_I = Eficiencia de barrido vertical

1.5.1.1 Eficiencia de barrido areal

Esta eficiencia se define como la fracción de área horizontal del yacimiento que ha sido desplazada por el fluido inyectado dentro del yacimiento.

$$E_A = \frac{\text{Área contactada por el agente movilizante}}{\text{Área total}} \quad (25)$$

en donde, E_A = Eficiencia de barrido areal

La eficiencia de barrido areal está relacionada con las propiedades de las rocas (porosidad, permeabilidad, entre otros) y las propiedades del sistema roca-fluidos (ángulo de contacto, permeabilidades relativas, presiones capilares, otros), las cuales tienen una influencia directa sobre el volumen de roca invadida por el fluido inyectado, así como también sobre la dirección y velocidad del movimiento de los fluidos.

1.5.1.2 Eficiencia de barrido vertical

Esta eficiencia se define como la fracción de área vertical del yacimiento que ha sido desplazada por el fluido inyectado dentro del yacimiento.

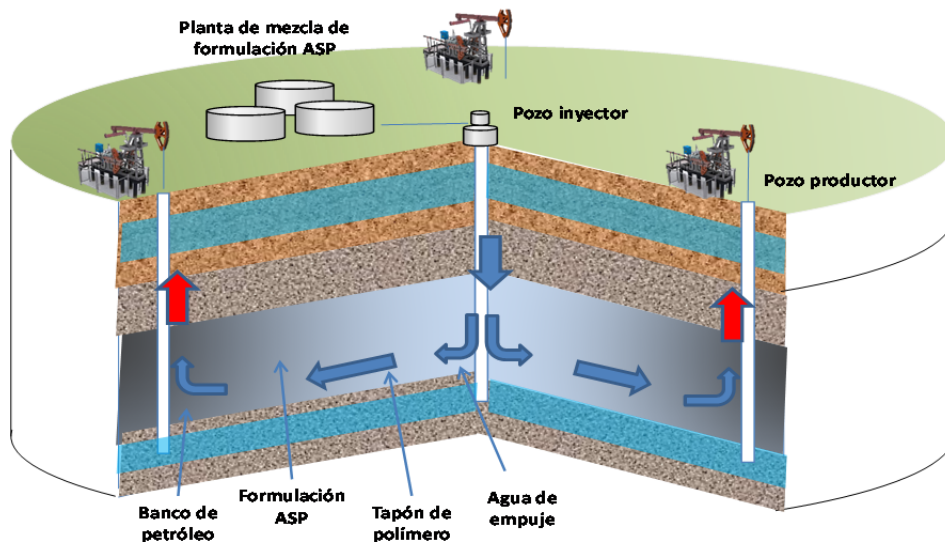
$$E_T = \frac{\text{Área vertical o sección transversal contactada por el agente movilizante}}{\text{Área total}} \quad (26)$$

en donde, E_T = Eficiencia de barrido vertical

1.6 PROCESO ASP EN CAMPO

El proceso comienza con un preflujo, para condicionar el yacimiento. Seguidamente, se inyecta el tapón de ASP que se encargará de movilizar al petróleo que se encuentra atrapado en los poros por el efecto de las fuerzas capilares. Esta movilización se efectúa por la acción individual de cada químico. El proceso continua con la inyección de una solución polimérica para el control de la movilidad y por último, un fluido de empuje (agua) que mueve los químicos y el banco de petróleo resultante hacia los pozos productores. La Figura 9 presenta un esquema que ilustra el proceso de recobro químico mejorado por inyección de formulaciones ASP (Sheng, 2011).

Figura 9. Proceso de inyección de una formulación álcali-surfactante-polímero (ASP) en campo.



Fuente: Autora

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 EVALUACIÓN DE LA COMPATIBILIDAD DE LOS ÁLCALIS CON LAS AGUAS DE PRODUCCIÓN

La determinación de la compatibilidad entre una formulación para recobro químico y el agua de inyección se basa en la observación visual del comportamiento de la mezcla e incluye el monitoreo de la turbidez y la tendencia a formación de precipitados. La aparición de cualquier sólido, suspendido o precipitado, indica la incompatibilidad entre ellas. Vale la pena señalar que desde el punto de vista económico es deseable la inyección del agua de producción.

La compatibilidad de diferentes álcalis inorgánicos (hidróxido de sodio, NaOH, carbonato de sodio, Na₂CO₃ e hidróxido de amonio, NH₄OH)³ y diferentes álcalis orgánicos (monoetanolamina, MEAOH, dietanolamina, DEAOH, y trietanolamina, TEAOH)⁴, se evaluó con aguas de producción de los campos Dina Cretáceo y San Francisco. Con este fin se prepararon salmueras sintéticas equivalentes a las aguas de producción reales con base en su caracterización fisicoquímica. Éstas fueron utilizadas para preparar soluciones alcalinas con concentraciones entre 0,025 y 0,5 M (ver Tabla 1). Las soluciones se agitaron manualmente y posteriormente se dejaron en reposo a temperatura ambiente durante 24 h. Finalmente, se evaluó la presencia de turbidez o aparición de precipitados por inspección visual y se realizaron mediciones de pH usando un equipo Horiba F23.

³ Álcalis inorgánicos evaluados: hidróxido de sodio (Merck, NaOH, 99%), carbonato de sodio (Merck, Na₂CO₃, 99,9%) e hidróxido de amonio (NH₄OH, Merck, 25%).

⁴ Álcalis orgánicos evaluados: monoetanolamina (J.T. Baker, HO-CH₂-CH₂-NH₂, 99%), dietanolamina (Merck, (HO-CH₂-CH₂)₂NH, 99-100%) y trietanolamina (Merck, (HO-CH₂-CH₂)₃N, 100%).

Tabla 1. Matriz experimental para la evaluación de la compatibilidad de los álcalis con las salmueras sintéticas equivalentes a las aguas de producción.

Parámetro	Condición
Álcalis evaluados	NaOH, Na ₂ CO ₃ , NH ₄ OH, MEAOH, DEAOH, TEAOH
Concentraciones de álcali empleadas (M)	0,0250, 0,0625, 0,1250, 0,1875, 0,2500, 0,3125, 0,3750, 0,4375, 0,5000
Salmueras sintéticas evaluadas	Dina Cretáceo, San Francisco
Temperatura de evaluación (°C)	20

* Total de experimentos = 108.

Fuente: Autora

Con el fin de analizar el efecto de los iones divalentes se realizaron experimentos de compatibilidad adicionales con los álcalis y salmueras sintéticas equivalentes al agua de producción del campo Dina Cretáceo sin Ca⁺² y sin Mg⁺², empleando el mismo procedimiento mencionado anteriormente. En la Tabla 2 se presentan las condiciones experimentales empleadas en dicha evaluación.

Tabla 2. Matriz experimental para la evaluación de la compatibilidad de los álcalis con salmueras sintéticas equivalentes al agua de producción del campo Dina Cretáceo sin iones divalentes.

Parámetro	Condición
Álcalis evaluados	NaOH, Na ₂ CO ₃ , NH ₄ OH, MEAOH, DEAOH
Concentraciones de álcali empleadas (M)	0,0250, 0,0625, 0,1250, 0,1875, 0,2500, 0,3125, 0,3750, 0,4375, 0,5000
Salmueras sintéticas evaluadas	Dina Cretáceo sin Ca ⁺² (con Mg ⁺²), Dina Cretáceo sin Mg ⁺² (con Ca ⁺²)
Temperatura de evaluación (°C)	20

* Total de experimentos = 90.

Fuente: Autora

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS DE LOS CAMPOS DINA CRETÁCEO (POZO DK-27) Y SAN FRANCISCO (POZO SF-167)

El 27 de marzo de 2013 se realizó un muestreo de los crudos de los campos Dina Cretáceo (pozo DK-27) y San Francisco (pozo SF-167). Las muestras fueron deshidratadas hasta lograr un contenido de agua inferior al 1% y, posteriormente, 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 para neutralizar la acidez de un gramo de

crudo (mg KOH/g). En el presente trabajo éste se determinó por titulación potenciométrica de acuerdo con la norma ASTM D664 (ASTM D664-11a).

- *Densidad:* La densidad de los crudos (g/mL) se determinó a diferentes temperaturas en un densímetro digital portátil Mettler Toledo Densito 30PX siguiendo la metodología validada en el Laboratorio de Química de Producción del Instituto Colombiano del Petróleo (CLX-LQP-I-506).
- *Gravedad API:* La gravedad API de los crudos (° API) se calculó a partir de los valores de densidad a diferentes temperaturas utilizando la Ecuación (27):

$$\text{Gravedad API} = \left(\frac{141,5}{\text{Gravedad específica a } 60^{\circ}\text{F}} \right) - 131,5 \quad (27)$$

- *Viscosidad:* La viscosidad se determinó a una velocidad de cizallamiento (*shear rate*) de 100 s^{-1} a las temperaturas de 40, 60 y 80 °C. Las mediciones de viscosidad se realizaron en un viscosímetro Haake siguiendo la metodología validada en el Laboratorio de Fenómenos Interfaciales y Reología del Instituto Colombiano del Petróleo (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 Asfaltenos. La técnica empleada en este trabajo fue la cromatografía de columna abierta y el análisis se basó en las normas ASTM D2549 (ASTM D2549 - 02 (2012)), ASTM D2007 (ASTM D2007-11) e IP 143 (IP 143), siguiendo la metodología validada en Laboratorio de Espectroscopia del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP-UST-PTE-114902).

- *Espectroscopia 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.
- *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 (28)):

$$\sigma + \ln S^* - k EACN + t \Delta T + a A0 = 0 \quad (28)$$

Inicialmente, se realizaron experimentos de comportamiento de fase mediante barridos unidimensionales de salinidad con NaCl a una relación volumétrica agua/aceite constante (WOR = 3) en pipetas graduadas con fondo cerrado de 5 mL a una temperatura de 60 °C (ΔT constante), utilizando como fase acuosa una solución al 1,0% m/m de una mezcla de surfactantes iónicos (σ constante)⁵ (Pachón, Villar, Rojas, Pulido, & Vidal, 2012) (Pachón, Rojas-Ruiz, Rondón, Vidal, & Pulido-Solano, 2013) y concentración variable de cloruro de sodio (NaCl). Como fase aceite se emplearon alcanos con diferente

⁵ Surfactantes empleados en la determinación del EACN: Petrostep S13D (Stepan, C₁₆₋₁₇-PO₁₃-SO₄, 85,63%) y sulfonato de aceite liviano de ciclo (ECOPETROL-ICP, C₁₃-naftalen-SO₃, 3,0%)^{264,265}.

número de carbonos (octano, decano, dodecano y tetradecano)⁶. Cabe señalar que en estos experimentos no se empleó ningún alcohol ($\alpha A = 0$). Haciendo un barrido de salinidad (S), se determinó la salinidad óptima (S^*) para cada alcano. Los parámetros evaluados se indican en la Tabla 3 y el procedimiento detallado para la determinación de la salinidad óptima se presenta en el Anexo A. El logaritmo de la salinidad óptima ($\ln S^*$) se graficó en función del número de carbonos del alcano empleado (ACN , *Alkane Carbon Number*).

Tabla 3. 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, tetradecano
Concentración de NaCl (% m/v)	2,0, 3,0, 3,5, 3,75, 4,0 (con octano)
	4,5, 5,0, 5,3, 5,5 (con decano)
	7,5 (con dodecano)
	7,5, 8,5, 10,0 (con tetradecano)
Surfactante (1,0% m/m)	Petrostep S13D (75%) + C ₁₃ -naftalen-SO ₃ (25%)
Relación volumétrica agua/aceite (WOR)	3
Temperatura de evaluación (°C)	60

* Total de barridos de salinidad (expresada como concentración de NaCl) = 4.

Fuente: Autora

⁶ 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%).

Posteriormente, se realizaron barridos de salinidad bajo las mismas condiciones usando como fase aceite los crudos provenientes de los campos Dina Cretáceo (pozo DK-27) y San Francisco (pozo SF-167). 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 4**.

Tabla 4. Matriz experimental para los barridos de salinidad con los crudos de los campos Dina Cretáceo (pozo DK-27) y San Francisco (pozo SF-167) utilizados en la determinación del número de carbonos del alcano equivalente (EACN).

Parámetro	Condición
Crudos evaluados	Dina Cretáceo (pozo DK-27), San Francisco (pozo SF-167)
Concentración de NaCl (% m/v)	1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5 (con crudo Dina Cretáceo) 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5 (con crudo San Francisco)
Surfactante (1,0% m/m)	Petrostep S13D (75%) + C ₁₃ -naftalen-SO ₃ (25%)
Relación volumétrica agua/aceite (WOR)	3
Temperatura de evaluación (°C)	60

* Total de barridos de salinidad con NaCl = 2.

Fuente: Autora

2.3 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE FASES EN SISTEMAS MODELO

Con el fin de evaluar de manera clara y directa el efecto de los álcalis sobre crudos ácidos de diferente naturaleza se realizaron experimentos de comportamiento de fases utilizando como fase aceite sistemas modelo consistentes en soluciones de varios ácidos grasos saturados⁷ en diferentes alcanos lineales⁸ y como fase acuosa soluciones de los álcalis en agua Tipo I con cierta concentración de NaCl.

Todos los sistemas se estudiaron mediante la técnica de barrido bidimensional, haciendo barridos de concentración de álcali y barridos de salinidad con NaCl a relación volumétrica agua/aceite constante (WOR = 1) y temperatura ambiente. Todos los barridos se prepararon en pipetas graduadas de 5 mL.

La fase aceite consistió en una solución al 1,0% m/m de un ácido graso saturado en un alcano lineal y se evaluó el efecto del tipo de alcano (empleando soluciones de ácido laúrico en heptano, octano, decano y dodecano) y el efecto del tipo de ácido carboxílico (empleando soluciones de ácido laúrico, mirístico, palmítico y esteárico en heptano).

Inicialmente, la fase acuosa consistió en una solución de concentración fija de NaCl (en % m/v con respecto a la fase acuosa) y concentración variable de álcali (en M con respecto a la fase acuosa), de modo que se abarcara la transición Winsor II → III → I. Posteriormente, la fase acuosa consistió en una solución de

⁷ Ácidos carboxílicos empleados en sistemas modelo: ácido laúrico (Merck, C₁₂H₂₄O₂, 99%), ácido mirístico (Merck, C₁₄H₂₈O₂, 98%), ácido palmítico (Merck, C₁₆H₃₂O₂, 98%) y ácido esteárico (Merck, C₁₈H₃₆O₂, 98%).

⁸ Alcanos empleados en sistemas modelo: heptano (J.T. Baker, C₇H₁₆, 99%), octano (Merck, C₈H₁₈, 99%), decano (Merck, C₁₀H₂₂, 99%) y dodecano (Sigma-Aldrich, C₁₂H₂₆, 99%).

concentración fija de álcali (en M con respecto a la fase acuosa) y concentración variable de NaCl (% m/v con respecto a la fase acuosa), de modo que se abarcara la transición Winsor I \rightarrow III \rightarrow II. Se adicionó 5,0% v/v de una mezcla 50/50 de *sec*-butanol/*n*-pentanol para facilitar la solubilización del ácido en las diferentes fases y alcanzar más rápidamente el equilibrio.

La matriz con las condiciones experimentales para la evaluación del comportamiento de fases en sistemas modelo empleando álcalis se presenta en la Tabla 5.

Tabla 5. Matriz experimental para la evaluación del comportamiento de fases en sistemas modelo.

No.	Alcano	Ácido carboxílico (1,0% m/m)	Álcalis evaluados	Concentración de álcali (M)	Concentración de NaCl (% m/v)
1	Heptano	Ácido laúrico	Na ₂ CO ₃	0,008, 0,160	1,0
				0,032, 0,048, 0,064, 0,080	2,0
				0,080, 0,096, 0,112, 0,144, 0,160	3,0
				0,096, 0,112, 0,144, 0,160, 0,240, 0,320	6,0
			NaOH	0,008, 0,160	1,0
				0,032, 0,048, 0,064, 0,080	2,0
				0,064, 0,080, 0,096, 0,112, 0,160	3,0
				0,080, 0,160, 0,192, 0,256, 0,288, 0,320	6,0
			NH ₄ OH	0,064, 0,080, 0,096, 0,112, 0,128, 0,144, 0,160, 0,176	2,0
				0,080, 0,160, 0,176, 0,192, 0,208, 0,224, 0,240	3,0
				0,208, 0,288, 0,304, 0,320	6,0
			MEAHOH	0,008, 0,160	1,0
				0,032, 0,048, 0,064, 0,080, 0,096	2,0
				0,080, 0,096, 0,112, 0,128, 0,144, 0,160, 0,176	3,0
				0,080, 0,160, 0,192, 0,224, 0,256, 0,288, 0,320	6,0
			DEAHOH	0,008, 0,160	1,0
				0,032, 0,048, 0,064, 0,080	2,0
				0,032, 0,048, 0,064, 0,080, 0,112, 0,144, 0,160	3,0
				0,080, 0,112, 0,126, 0,144, 0,160, 0,192	6,0
			TEAHOH	0,008, 0,032	1,0
0,032, 0,048, 0,064, 0,080, 0,096	2,0				
0,080, 0,096, 0,112, 0,128, 0,144, 0,160	3,0				
0,080, 0,160, 0,192, 0,224, 0,256, 0,288, 0,320	6,0				

* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%).

Fuente: Autora

Tabla 5. Matriz experimental para la evaluación del comportamiento de fases en sistemas modelo (continuación).

No.	Alcano	Ácido carboxílico (1,0% m/m)	Álcalis evaluados	Concentración de álcali (M)	Concentración de NaCl (% m/v)
2	Octano	Ácido láurico	Na ₂ CO ₃	0,032, 0,048, 0,056, 0,064	2,0
				0,048, 0,080, 0,096, 0,112	3,0
				0,128, 0,160, 0,192, 0,256, 0,320	6,0
			NaOH	0,032, 0,048, 0,056, 0,064	2,0
				0,048, 0,064, 0,080, 0,096, 0,104, 0,112	3,0
				0,128, 0,160, 0,176, 0,192	6,0
			MEAHOH	0,032, 0,048, 0,056, 0,064	2,0
				0,064, 0,080, 0,096, 0,128	3,0
				0,128, 0,160, 0,176, 0,192	6,0
			DEAHOH	0,024, 0,032, 0,040, 0,048	2,0
				0,064, 0,080, 0,088, 0,096	3,0
				0,128, 0,160, 0,176, 0,192	6,0
			TEAHOH	0,032, 0,040, 0,043, 0,048	2,0
				0,064, 0,080, 0,096, 0,128	3,0
				0,176, 0,192, 0,224, 0,256, 0,320	6,0

* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%).

Fuente: Autora

Tabla 5. Matriz experimental para la evaluación del comportamiento de fases en sistemas modelo (continuación).

No.	Alcano	Ácido carboxílico (1,0% m/m)	Álcalis evaluados	Concentración de álcali (M)	Concentración de NaCl (% m/v)
3	Decano	Ácido láurico	Na ₂ CO ₃	0,008, 0,032	1,0
				0,016, 0,024, 0,027, 0,032, 0,048, 0,080, 0,160	2,0
				0,032, 0,056, 0,064, 0,080	2,5
				0,016, 0,072, 0,080, 0,088, 0,096	3,0
				0,112, 0,144, 0,160, 0,208	6,0
			NaOH	0,008, 0,032	1,0
				0,016, 0,024, 0,032, 0,048, 0,080, 0,160	2,0
				0,032, 0,056, 0,064, 0,072, 0,080	2,5
				0,064, 0,072, 0,080, 0,088, 0,096	3,0
				0,112, 0,144, 0,160, 0,208	6,0
			NH ₄ OH	0,008, 0,032	1,0
				0,016, 0,024, 0,032, 0,048, 0,080, 0,128	2,0
				0,064, 0,080, 0,096, 0,112, 0,128, 0,160, 0,208	2,5
				0,080, 0,144, 0,160, 0,176, 0,208	3,0
				0,112, 0,144, 0,176, 0,208, 0,204, 0,320	6,0
			MEOH	0,008, 0,032	1,0
				0,016, 0,024, 0,027, 0,032, 0,040, 0,080	2,0
				0,032, 0,040, 0,048, 0,056, 0,064	2,5
				0,016, 0,064, 0,072, 0,080, 0,096, 0,160	3,0
				0,112, 0,144, 0,160, 0,208	6,0
			DEAOH	0,008, 0,032	1,0
				0,016, 0,021, 0,024, 0,027, 0,032, 0,048, 0,160	2,0
				0,016, 0,032, 0,048, 0,056, 0,064	2,5
				0,016, 0,048, 0,064, 0,072, 0,080	3,0
				0,080, 0,112, 0,128, 0,144, 0,160, 0,208	6,0
TEAOH	0,008, 0,032	1,0			
	0,016, 0,024, 0,027, 0,032, 0,040, 0,080, 0,240	2,0			
	0,016, 0,032, 0,048, 0,056, 0,064	2,5			
	0,048, 0,064, 0,080, 0,096, 0,112	3,0			
	0,112, 0,144, 0,160, 0,208	6,0			

* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%).

Fuente: Autora

Tabla 5. Matriz experimental para la evaluación del comportamiento de fases en sistemas modelo (continuación).

No.	Alcano	Ácido carboxílico (1,0% m/m)	Álcalis evaluados	Concentración de álcali (M)	Concentración de NaCl (% m/v)
4	Dodecano	Ácido laúrico	Na ₂ CO ₃	0,016, 0,032	2,0
				0,040, 0,048, 0,064, 0,080	3,0
				0,080, 0,128, 0,160, 0,176, 0,320	6,0
			NaOH	0,016, 0,032	2,0
				0,032, 0,048, 0,056, 0,064, 0,080, 0,128	3,0
				0,064, 0,096, 0,128, 0,224	6,0
			NH ₄ OH	0,064, 0,072, 0,080, 0,096, 0,128	2,0
				0,128, 0,192, 0,256, 0,320	6,0
			MEOH	0,016, 0,032	2,0
				0,032, 0,048, 0,064, 0,080	3,0
				0,064, 0,096, 0,128, 0,240	6,0
			DEAOH	0,016, 0,032	2,0
				0,016, 0,032, 0,048, 0,064, 0,080	3,0
				0,016, 0,048, 0,064, 0,128	6,0
			TEAOH	0,008, 0,016, 0,032	2,0
0,016, 0,032, 0,064, 0,080	3,0				
0,096, 0,128, 0,160, 0,192	6,0				

* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%).

Fuente: Autora

Tabla 5. Matriz experimental para la evaluación del comportamiento de fases en sistemas modelo (continuación).

No.	Alcano	Ácido carboxílico (1,0% m/m)	Álcalis evaluados	Concentración de álcali (M)	Concentración de NaCl (% m/v)
5	Heptano	Ácido mirístico	Na ₂ CO ₃	0,008, 0,016	1,0
				0,005, 0,008, 0,016, 0,024, 0,032	1,85
				0,006, 0,011, 0,016, 0,024	2,0
				0,016, 0,032, 0,040, 0,048, 0,064	2,5
				0,016, 0,048, 0,080, 0,160, 0,240, 0,280	3,0
				0,016, 0,160, 0,320	6,0
			NaOH	0,008, 0,016	1,0
				0,005, 0,008, 0,016	1,85
				0,006, 0,011, 0,016, 0,024	2,0
				0,016, 0,032, 0,040, 0,048	2,5
				0,016, 0,048, 0,064, 0,080, 0,096, 0,128, 0,240, 0,280	3,0
				0,016, 0,064, 0,320	6,0
			NH ₄ OH	0,008, 0,016	1,0
				0,005, 0,008, 0,016, 0,024, 0,032, 0,048	1,85
				0,011, 0,016, 0,024, 0,032, 0,048, 0,064, 0,112	2,0
				0,016, 0,032, 0,064, 0,080, 0,112, 0,160	2,5
				0,016, 0,064, 0,320	3,0
				0,016, 0,064, 0,320	6,0
			MEOH	0,05, 0,100	1,0
				0,005, 0,008, 0,016	1,85
				0,006, 0,011, 0,016, 0,024	2,0
				0,016, 0,040, 0,048, 0,064	2,5
				0,016, 0,048, 0,064, 0,280	3,0
				0,016, 0,320	6,0
			DEAOH	0,008, 0,016	1,0
				0,005, 0,008, 0,016	1,85
				0,005, 0,011, 0,016, 0,024	2,0
				0,016, 0,032, 0,040, 0,048	2,5
				0,016, 0,048, 0,064, 0,128	3,0
				0,016, 0,320	6,0
TEAOH	0,008	1,0			
	0,006, 0,011, 0,016, 0,024	1,85			
	0,006, 0,011, 0,016, 0,024, 0,032, 0,048	2,0			
	0,032, 0,064, 0,080, 0,096	2,5			
	0,016, 0,048, 0,080, 0,160, 0,240	3,0			
	0,016, 0,320	6,0			

* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%).

Tabla 5. Matriz experimental para la evaluación del comportamiento de fases en sistemas modelo (continuación).

No.	Alcano	Ácido carboxílico (1,0% m/m)	Álcalis evaluados	Concentración de álcali (M)	Concentración de NaCl (% m/v)
6	Heptano	Ácido palmítico	Na ₂ CO ₃	0,080	1,0
				0,016, 0,048, 0,080, 0,112, 0,128, 0,144, 0,160	1,85
				0,032, 0,064, 0,080, 0,096, 0,128, 0,320	2,0
				0,048, 0,160, 0,176, 0,240	2,5
				0,080, 0,096, 0,360	3,0
				0,080, 0,160	6,0
			NaOH	0,080	1,0
				0,016, 0,032, 0,040, 0,048, 0,056, 0,080	1,85
				0,032, 0,080, 0,128, 0,160, 0,240, 0,320	2,0
				0,048, 0,160, 0,176, 0,208	2,5
				0,064, 0,080, 0,360	3,0
				0,080, 0,160	6,0
			NH ₄ OH	0,080	1,0
				0,080, 0,096, 0,112, 0,128, 0,144	1,85
				0,080, 0,128, 0,160, 0,192, 0,240, 0,320, 0,336	2,0
				0,080, 0,160, 0,176, 0,192, 0,208, 0,240, 0,344	2,5
				0,080, 0,160, 0,360	3,0
				0,208, 0,288	6,0
			MEA OH	0,080	1,0
				0,016, 0,032, 0,048, 0,064, 0,080, 0,240	1,85
				0,016, 0,032, 0,048, 0,080, 0,112, 0,144, 0,176, 0,208	2,0
				0,096, 0,128, 0,144, 0,160, 0,176, 0,344	2,5
				0,080, 0,096, 0,360	3,0
				0,080, 0,160	6,0
			DEA OH	0,080	1,0
				0,016, 0,048, 0,080	1,85
				0,016, 0,032, 0,048, 0,064, 0,080, 0,112	2,0
				0,080, 0,128, 0,144, 0,160, 0,176, 0,224, 0,300, 0,344	2,5
				0,080, 0,112, 0,320	6,0
			TEA OH	0,080	1,0
0,080, 0,112, 0,144, 0,192	1,85				
0,016, 0,032, 0,048, 0,080, 0,096, 0,112, 0,128, 0,160	2,0				
0,160, 0,176, 0,208, 0,240, 0,344	2,5				
0,080, 0,160	6,0				

* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%).

** Total de barridos = 156.

En cada barrido, se observó el comportamiento de fases y una vez alcanzado el equilibrio (al cabo de un tiempo que oscila entre un día y un mes) se identificó el tipo de microemulsión formada en cada pipeta y se registraron los volúmenes de la fase acuosa y la fase aceite que fueron solubilizados en la microemulsión.

Teniendo en cuenta el tipo de microemulsión formada, para cada álcali evaluado se construyeron mapas bidimensionales de comportamiento de fases (concentración de álcali vs. concentración de NaCl, en escala log-log), los cuales permiten evidenciar las zonas de comportamiento de fases Winsor III y determinar la línea de *formulación óptima* (línea media), en la cual se conseguirá el pH óptimo y, por tanto, la mínima tensión interfacial.

Dividiendo el volumen de la fase acuosa y el volumen de la fase aceite solubilizados en la microemulsión entre el volumen de surfactante (Ecuación (5) y Ecuación (6)) se calcularon respectivamente los radios de solubilización con respecto al agua (RS_W) y al aceite (RS_O). Ambos valores se graficaron conjuntamente en función de la concentración de álcali y la intersección de las dos curvas permitió determinar la concentración óptima de álcali (C^*) y el radio de solubilización óptimo (RS^*). Este último permitió estimar el valor de la tensión interfacial (γ) mediante la ecuación de Huh (Ecuación (8)).

2.4 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE FASES EN SISTEMAS CON PETRÓLEO

2.4.1 Evaluación del comportamiento de fases en sistemas con petróleo empleando álcalis

Los álcalis previamente evaluados en los sistemas modelo (NaOH, Na₂CO₃, NH₄OH, MEAOH, DEAOH y TEAOH) se evaluaron a través de experimentos de comportamiento de fases en sistemas con crudos de los campos Dina Cretáceo y San Francisco, objetos de este estudio. Con propósitos comparativos se utilizó también crudo del campo Teca, que presenta un mayor número de ácido y, por tanto, permite visualizar mejor el efecto de los álcalis evaluados. Los experimentos se realizaron utilizando soluciones de los álcalis en agua Tipo I con una concentración fija de NaCl, semejante a la del agua de producción correspondiente.

Inicialmente, todos los álcalis se evaluaron en sistemas con crudos de los campos Dina Cretáceo (pozo DK-27) y San Francisco (pozo SF-167) mediante la técnica de barrido unidimensional de concentración de álcali (entre 0,0 y 3,0% m/v con respecto a la fase acuosa), manteniendo constantes la concentración de NaCl (1,0% m/v con respecto a la fase acuosa), la relación volumétrica agua/aceite (WOR = 3) y la temperatura (correspondiente a la temperatura de yacimiento: 67 °C para el crudo del campo Dina Cretáceo y 52 °C para el crudo del campo San Francisco). Se eligió trabajar con WOR = 3 debido a que esta relación volumétrica agua/aceite es más parecida a la que se encontrará al interior del yacimiento (exceso de agua con respecto al crudo). Se adicionó 1,0% v/v de sec-butanol para alcanzar más rápidamente el equilibrio. Todos los barridos se prepararon en pipetas graduadas de 5 mL. Se realizaron barridos adicionales con Na₂CO₃ hasta

una concentración de 8,0% m/v con el objetivo de asegurar una cantidad de álcali lo suficientemente alta como para que reaccionara con todos los ácidos del crudo.

La matriz con las condiciones experimentales para la evaluación del comportamiento de fases en sistemas con crudos de los campos Dina Cretáceo y San Francisco empleando álcalis se presenta en la Tabla 6.

Tabla 6. Matriz experimental para los barridos de concentración de álcali en sistemas con los crudos de los campos Dina Cretáceo (pozo DK-27) y San Francisco (pozo SF-167) empleando álcalis.

Parámetro	Condición
Crudos evaluados	Dina Cretáceo (pozo DK-27), San Francisco (pozo SF-167)
Álcalis evaluados	Na ₂ CO ₃ , NaOH, NH ₄ OH, MEAOH, DEAOH, TEAOH
Concentración de álcali (% m/v)	Na ₂ CO ₃ : 0,0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0 NaOH, NH ₄ OH, MEAOH, DEAOH y TEAOH: 0,0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0
Concentración de NaCl (% m/v)	1,0
Alcohol	Sec-butanol
Concentración de alcohol (% v/v)	1,0
Relación volumétrica agua/aceite (WOR)	3
Temperatura de evaluación (°C)	67 (con crudo Dina Cretáceo) 52 (con crudo San Francisco)

* Total de barridos de concentración de álcali = 12.

Fuente: Autora

Teniendo en cuenta que una mayor cantidad de surfactante natural sólo podrá generarse en un sistema con mayor contenido de crudo, se complementó el estudio de los álcalis Na_2CO_3 y DEAOH en sistemas con crudos de los campos Dina Cretáceo (pozo DK-27), San Francisco (pozo SF-167) y Teca, haciendo barridos unidimensionales de la relación volumétrica agua/aceite: 10/90, 25/75, 50/50, 75/25, 90/10 (WOR = 0,11, 0,33, 1,0, 3,0 y 9,0), manteniendo constantes la concentración de álcali (1,0% m/v con respecto a la fase acuosa), la concentración de NaCl (1,0% m/v con respecto a la fase acuosa) y la temperatura (correspondiente a la temperatura de yacimiento: 67 °C para los crudos de los campos Dina Cretáceo y Teca, y 52 °C para el crudo del campo San Francisco). Se adicionó 1,0% v/v de *sec*-butanol para alcanzar más rápidamente el equilibrio. Los barridos con los crudos de los campos Dina Cretáceo (pozo DK-27) y San Francisco (pozo SF-167) se prepararon en pipetas graduadas de 5 mL, mientras que los barridos con el crudo Teca se prepararon en tubos de ensayo graduados de 10 mL.

La matriz con las condiciones experimentales para los barridos de relación volumétrica agua/aceite (WOR) en sistemas con crudos de los campos Dina Cretáceo y San Francisco empleando álcalis se presenta en la Tabla 7.

Tabla 7. Matriz experimental para los barridos de relación volumétrica agua/aceite (WOR) en sistemas con los crudos de los campos Dina Cretáceo (pozo DK-27), San Francisco (pozo SF-167) y Teca empleando álcalis.

Parámetro	Condición
Crudos evaluados	Dina Cretáceo (pozo DK-27), San Francisco (pozo SF-167), Teca
Álcalis evaluados (1,0% m/v)	Na ₂ CO ₃ , DEAOH
Relación volumétrica agua/aceite (WOR)	9,0, 3,0, 1,0, 0,33, 0,11
Concentración de NaCl (% m/v)	1,0
Alcohol	Sec-butanol
Concentración de alcohol (% v/v)	1,0
Temperatura de evaluación (°C)	67 (con crudos Dina Cretáceo y Teca) 52 (con crudo San Francisco)

* Total de barridos de WOR = 6.

Fuente: Autora

Finalmente, se complementó el estudio de los álcalis Na₂CO₃ y DEAOH en sistemas con crudo del campo Teca, haciendo barridos unidimensionales de salinidad (concentración de NaCl entre 0,5 y 4,0% m/v con respecto a la fase acuosa), manteniendo constantes la concentración de álcali (0,5% m/v con respecto a la fase acuosa), la relación volumétrica agua/aceite (WOR = 3) y la temperatura (correspondiente a la temperatura de yacimiento: 67 °C para el crudo del campo Teca). Se adicionó 1,0% v/v de sec-butanol para alcanzar más rápidamente el equilibrio. Todos los barridos se prepararon en tubos de ensayo graduados de 10 mL. También se realizaron barridos con MEAOH para ampliar los resultados obtenidos con los álcalis orgánicos.

La matriz experimental para los barridos de salinidad en sistemas con crudo del campo Teca empleando álcalis se presenta en la Tabla 8.

Tabla 8. Matriz experimental para los barridos de salinidad con el crudo del campo Teca empleando álcalis.

Parámetro	Condición
Crudos evaluados	Teca
Álcalis evaluados (0,5% m/v)	Na ₂ CO ₃ , MEAOH, DEAOH
NaCl (% m/v)	0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 (con Na ₂ CO ₃) 0,5, 1,0, 2,0 (con MEAOH) 1,0, 1,25, 1,5, 2,0, 3,0, 4,0 (con DEAOH)
WOR	3,0
Alcohol	Sec-butanol
Concentración de alcohol (%v/v)	1,0
Temperatura de evaluación (°C)	67

* Total de barridos de salinidad con NaCl = 3.

Fuente: Autora

2.4.2 Evaluación del comportamiento de fases en sistemas con petróleo empleando surfactantes y formulaciones álcali-surfactante

Con el fin de analizar el efecto de los álcalis en formulaciones álcali-surfactante (AS), inicialmente se evaluaron varios surfactantes comerciales disponibles en el Laboratorio de Química de Producción del Instituto Colombiano del Petróleo, a través de experimentos de comportamiento de fases en sistemas con crudos de los campos Dina Cretáceo y San Francisco, objetos de este estudio.

2.4.2.1 Evaluación del comportamiento de fases en sistemas con petróleo empleando surfactantes

Buscando identificar el surfactante apropiado para lograr la solubilización del crudo, se evaluaron diferentes mezclas de surfactantes aniónicos⁹ en sistemas con crudos de los campos Dina Cretáceo (pozo DK-27) y San Francisco (pozo SF-167) mediante la técnica de barrido unidimensional de salinidad con NaCl, manteniendo constantes la concentración de surfactante (1,0% m/m con respecto a la fase acuosa), la relación volumétrica agua/aceite (WOR = 3) y la temperatura (correspondiente a la temperatura de yacimiento: 67 °C para el crudo del campo Dina Cretáceo y 52 °C para el crudo del campo San Francisco). Se adicionó sec-butanol para alcanzar más rápidamente el equilibrio. Todos los barridos se prepararon en pipetas graduadas de 5 mL.

Las condiciones empleadas en los barridos con los crudos de los campos Dina Cretáceo y San Francisco se presentan en la **Tabla 9** y la **Tabla 10**, respectivamente.

⁹ Surfactantes evaluados en sistemas con petróleo: Petrostep S1 (Tiorco-Stepan, C₁₆₋₁₇-PO₇-SO₄, 16%), Petrostep S13D (Stepan, C₁₆₋₁₇-PO₁₃-SO₄, 85,63%), Enordet O242 (Shell, Internal Olefin Sulfonate C₂₀₋₂₄, 20,48%) y dodecibencen sulfonato de sodio (Sigma-Aldrich, C₁₂H₂₅-C₆H₄-SO₃Na, 98%).

Tabla 9. Evaluación del comportamiento de fases en sistemas con el crudo del campo Dina Cretáceo (pozo DK-27) empleando surfactantes.

No.	Surfactante	Concentración de surfactante (% m/m)	Concentración de alcohol (% v/v)	Concentración de NaCl (% m/v)
D1	Petrostep S1 (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)	1,0	2,0	2,0, 3,0, 3,25, 3,5, 3,75, 4,0
D2	Petrostep S13D (60%) + Enordet O242 (20%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (20%)	1,0	2,0	1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,25, 3,5, 4,0
D3	Petrostep S13D (80%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (20%)	1,0	1,0	1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 5,0
D4	Petrostep S13D (70%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (30%)	1,0	1,0	2,0, 2,5, 3,0, 3,25, 3,35, 3,5, 3,75, 4,0, 5,0
D5	Petrostep S13D (65%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (35%)	1,0	1,0	3,5, 4,0, 5,0
D6	Petrostep S13D (50%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (50%)	1,0	1,0	5,0, 5,5, 6,0, 6,5, 7,0
D7	Petrostep S13D (25%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (75%)	1,0	1,0	6,0, 7,0, 7,5, 8,0, 8,5, 9,0, 9,5, 10,0

* WOR = 3, T = 67 °C, Alcohol = *sec*-butanol.

** Total de barridos de salinidad con NaCl = 7.

Fuente: Autora

Tabla 10. Evaluación del comportamiento de fases en sistemas con el crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) empleando surfactantes.

No.	Surfactante	Concentración de surfactante (% m/m)	Concentración de alcohol (% v/v)	Concentración de NaCl (% m/v)
S1	Enordet O242 (80%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (20%)	1,0	1,0	2,0, 3,0, 3,5, 4,0
S2	Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)	1,0	1,0	2,0, 2,5, 3,0
S3	Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)	0,5	1,0	0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,25, 3,5, 4,0
S4	Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)	0,2	1,0	2,5, 3,0, 3,5, 4,0

* WOR = 3, T = 52 °C, Alcohol = sec-butanol.

** Total de barridos de salinidad con NaCl = 4.

Fuente: Autora

2.4.2.2 Evaluación del comportamiento de fases en sistemas con petróleo empleando formulaciones álcali-surfactante

Como no fue posible obtener microemulsiones del tipo Winsor III con el crudo del campo Dina Cretáceo y las mezclas de surfactantes evaluadas, se continuó el estudio empleando formulaciones álcali-surfactante únicamente con el crudo del campo San Francisco. La mezcla de surfactantes que presentó mejor desempeño se evaluó conjuntamente con los álcalis a través de experimentos de comportamiento de fases en sistemas con este crudo.

Formulaciones con todos los álcalis (NaOH, Na₂CO₃, NH₄OH, MEAOH, DEAOH y TEAOH) y la mezcla de surfactantes No. S3 (0,5% m/m de surfactante: Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)) se evaluaron en sistemas

con crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) mediante la técnica de barrido bidimensional, haciendo barridos de concentración de álcali y salinidad con NaCl, manteniendo constantes la concentración de surfactante (0,5% m/m con respecto a la fase acuosa), la relación volumétrica agua/aceite (WOR = 3) y la temperatura (correspondiente a la temperatura de yacimiento: 52 °C para el crudo del campo San Francisco).

Inicialmente, la fase acuosa consistió en una solución con concentración fija de NaCl (% m/v con respecto a la fase acuosa) y concentración variable de álcali (% m/v con respecto a la fase acuosa), de modo que se abarcara la transición Winsor I → III → II. Posteriormente, la fase acuosa consistió en una solución con concentración fija de álcali (% m/v con respecto a la fase acuosa) y concentración variable de NaCl (% m/v con respecto a la fase acuosa), de modo que se abarcara la transición Winsor I → III → II. Se adicionó 1,0% v/v de sec-butanol para alcanzar más rápidamente el equilibrio. Todos los barridos se prepararon en pipetas graduadas de 5 mL.

La matriz con las condiciones experimentales para la evaluación del comportamiento de fases en sistemas con el crudo del campo San Francisco empleando formulaciones álcali-surfactante se presenta en la Tabla 11.

Tabla 11. Matriz experimental para los barridos bidimensionales con el crudo del campo San Francisco empleando formulaciones álcali-surfactante.

Crudo	Surfactante (0,5% m/m)	Álcalis evaluados	Concentración de álcali (M)	Concentración de NaCl (% m/v)
San Francisco (pozo SF-167)	Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)	Na ₂ CO ₃	0,0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0	1,0
			0,0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0	2,5
			1,0	1,0, 1,75, 2,0, 2,25, 2,5
		NaOH	0,5, 1,0, 1,5	0,75
			0,0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0	3,0
			0,25	2,0, 2,5
			0,5	1,0, 1,25, 1,5, 1,75, 2,0
			1,0	0,75, 1,0, 2,0, 3,0
		NH ₄ OH	1,5, 2,0	2,0
			0,0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0	2,5
			0,0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0	3,0
			1,0	1,5, 2,0, 2,5, 2,65, 2,75, 3,0
		MEOH	0,0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0	2,5
			0,0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0	3,0
			1,0	1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 2,65, 2,75, 3,0, 4,0
			1,5	1,0, 1,5, 2,0, 4,0
			2,0	1,0, 1,5, 2,0, 4,0
		DEAOH	1,0, 2,0	2,25
			0,0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0	2,5
			0,0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0	3,0
			1,0	2,5, 2,65, 3,0
			2,0	1,0, 1,5, 2,0, 4,0
		TEAOH	0,0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0	2,5
			0,0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0	3,0
			1,0	1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 2,65, 3,0, 4,0
			3,0	1,0, 1,5, 2,0, 4,0

* WOR = 3, T = 52 °C, Alcohol (1,0% v/v) = sec-butanol.

** Total de barridos = 26.

Fuente: Autora

En cada barrido, se observó el comportamiento de fases y una vez alcanzado el equilibrio (al cabo de un tiempo que oscila entre un día y un mes) se identificó el tipo de microemulsión formada en cada pipeta.

Teniendo en cuenta el tipo de microemulsión formada, para cada álcali evaluado se construyeron mapas bidimensionales de comportamiento de fases (concentración de álcali vs. concentración de NaCl), los cuales permiten evidenciar las zonas de comportamiento de fases Winsor III y determinar la línea de *formulación óptima* (línea media), en la cual se conseguirá el pH óptimo y, por tanto, la mínima tensión interfacial.

Finalmente se realizaron estudios complementarios con Na_2CO_3 , el álcali inorgánico más empleado en procesos de recobro químico, y DEAOH, el álcali orgánico con el peso molecular más cercano al del Na_2CO_3 , que incluyeron:

- Barridos unidimensionales de salinidad con NaCl, manteniendo constantes la concentración de álcali (0,5% m/v con respecto a la fase acuosa) y la concentración de surfactante (0,2% m/m con respecto a la fase acuosa). Cabe señalar que en estos experimentos se empleó una menor concentración de surfactante en comparación a la utilizada en los barridos bidimensionales (0,5% m/m con respecto a la fase acuosa) con el fin de verificar si a estas condiciones aún se evidencia la formación de microemulsiones tipo Winsor III. Las demás condiciones se mantuvieron iguales a las empleadas en los barridos bidimensionales (WOR = 3, T = 52 °C, Alcohol = 1,0% v/v de sec-butanol). La matriz con las condiciones experimentales se presenta en la Tabla 12.

Tabla 12. Matriz experimental para los barridos de salinidad con el crudo del campo San Francisco empleando formulaciones con concentración de álcali constante y concentración de surfactante 0,2% m/m.

No.	Álcali	Concentración de álcali (% m/v)	Surfactante	Concentración de surfactante (% m/m)	Concentración de NaCl (% m/v)
1	Na ₂ CO ₃	0,5	Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)	0,2	1,75, 2,0, 2,5, 3,0, 4,0
2	DEAOH	0,5	Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)	0,2	1,0, 2,0, 2,25, 2,5, 3,0, 4,0

* T = 52 °C, Alcohol (1,0% v/v) = sec-butanol. ** Total de barridos = 2.

Fuente: Autora

- Barridos unidimensionales de la relación volumétrica agua/aceite utilizando las siguientes formulaciones que se encontraron en la zona óptima de los mapas bidimensionales:
 - 1,6% m/v de Na₂CO₃ + 0,5% m/m de surfactante + 1,0% m/v de NaCl
 - 0,5% m/v de DEAOH + 0,5% m/m de surfactante + 2,5% m/v de NaCl

en donde, el surfactante corresponde a la mezcla de surfactantes No. S3 (0,5% m/m de surfactante: Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)). Las demás condiciones se mantuvieron iguales a las empleadas en los barridos bidimensionales (T = 52 °C, Alcohol = 1,0% v/v de sec-butanol). La matriz con las condiciones experimentales se presenta en la Tabla 13.

Tabla 13. Matriz experimental para los barridos unidimensionales de relación volumétrica agua/aceite (WOR) empleando formulaciones álcali-surfactante localizadas en la zona óptima.

No.	Álcali	Concentración de álcali (% m/v)	Concentración de NaCl (% m/v)	Surfactante	Concentración de surfactante (% m/m)	WOR
1	Na ₂ CO ₃	1,6	1,0	Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)	0,5	1,0, 2,1, 3,0, 5,2, 10,4
2	DEAOH	0,5	2,5	Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)	0,5	1,0, 2,1, 3,0, 5,2, 10,4

* T = 52 °C, Alcohol (1,0% v/v) = *sec*-butanol.

** Total de barridos = 2.

Fuente: Autora

2.5 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN ESTÁTICA Y DINÁMICA

Una de las condiciones indispensables para que un proceso ASP sea factible es que las pérdidas del surfactante por adsorción a la roca no superen límites (máximo 17 mg de surfactante/g de roca) que eleven el costo del proyecto y lo pongan en riesgo.

Para evaluar dichas pérdidas se desarrollaron experimentos de adsorción, tanto estática como dinámica, en ausencia y presencia de álcali inorgánico (Na₂CO₃) o álcali orgánico (DEAOH) a temperatura y presión ambiente. La concentración de surfactante se determinó por el método colorimétrico de sustancias activas al azul de metileno (ver Anexo B).

2.5.1 Adsorción estática de surfactante en ausencia y presencia de álcali inorgánico o álcali orgánico

Para la evaluación de la adsorción estática se seleccionaron tres formulaciones que contenían la mezcla de surfactantes No. S3 (0,5% m/m de surfactante: Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)). La primera formulación no contenía álcali (blanco) mientras que las otras dos contenían Na₂CO₃ (álcali inorgánico) y DEAOH (álcali orgánico), respectivamente. La salinidad se ajustó teniendo en cuenta la contribución de iones Na⁺ del álcali, de manera que esta fuese equivalente en todos los experimentos. Todos los experimentos se realizaron a 25 °C durante 8 h, empleando una mezcla de minerales constituida por 98% de arena (arena referencia Ottawa malla 80/100 (80%) + arena de río malla > 100 (20%)) y 2% de caolín. Las condiciones de experimentación se resumen en la Tabla 14.

Tabla 14. Matriz experimental para la evaluación de la adsorción estática de surfactantes en ausencia y presencia de álcali inorgánico o álcali orgánico.

No.	Álcali	Concentración de álcali (% m/v)	Concentración de NaCl (% m/v)	Surfactante	Concentración de surfactante (% m/m)
F1	–	–	2,5	Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)	0,5
F2	Na ₂ CO ₃	1,6	1,0	Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)	0,5
F3	DEAOH	0,5	2,5	Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)	0,5

* Temperatura = 25 °C, Tiempo = 8 h.

Fuente: Autora

Con el objetivo de simular el efecto de dilución al interior de la formación, los experimentos de adsorción estática se realizaron bajo dos condiciones: 1) diluyendo las formulaciones en agua Tipo I (sin iones divalentes) y 2) diluyendo las formulaciones en salmuera sintética equivalente al agua de inyección del campo San Francisco (con iones divalentes).

El procedimiento empleado para la realización de los experimentos de adsorción estática se describe a continuación:

- Preparar las formulaciones a evaluar.
- Preparar soluciones acuosas de cada una de las formulaciones con agua Tipo I y con salmuera sintética San Francisco, empleando una relación másica formulación:agua de 1:1.
- Preparar la mezcla de minerales mezclando arena de referencia Ottawa malla 80/100 (80%) y arena de río malla > 100 (20%), y combinando posteriormente esta mezcla de arenas con caolín en una relación másica arena:caolín de 98:2.
- Poner en contacto las soluciones acuosas con la mezcla de minerales en una proporción másica sólido:solución de 1:20 (0,5 g de sólido y 9,5 g de solución acuosa) utilizando frascos tapa azul de 25 mL.
- Agitar las muestras con ayuda de un agitador magnético durante 8 h a temperatura ambiente.

- Dejar sedimentar las suspensiones por un período de 16 h con el objetivo de separar la parte sólida de la solución acuosa.
- Tomar aproximadamente 2 mL de la solución sobrenadante y medir la concentración de surfactante empleando el método colorimétrico de sustancias activas al azul de metileno (ver Anexo B).

La cantidad de surfactante adsorbido (en mg) se determinó a través de un balance de materia y corresponde a la diferencia entre las cantidades inicial (23,75 mg) y final de surfactante en solución, antes y después del contacto con la muestra sólida.

La cantidad final de surfactante en solución (en mg) se calculó multiplicando la concentración medida de surfactante (en ppm) por el volumen de solución (0,0095 L).

La adsorción de surfactante (expresada como mg de surfactante adsorbido/g de sólido) se calculó dividiendo la cantidad de surfactante adsorbido (en mg) entre la cantidad de sólido (0,5 g).

2.5.2 Adsorción dinámica de surfactante en ausencia y presencia de álcali inorgánico o álcali orgánico

Los experimentos de adsorción dinámica permiten medir la adsorción de surfactante durante la inyección de una formulación en un medio poroso constituido por el material con la mineralogía de interés. Por lo general, los

experimentos de adsorción dinámica son mucho más complejos y demandan más tiempo que los experimentos de adsorción estática, sin embargo, estos permiten estimar el consumo de surfactante de manera más cercana a la realidad.

Para la evaluación de la adsorción dinámica se seleccionaron tres formulaciones que contenían la mezcla de surfactantes No. S3 (0,5% m/m de surfactante: Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)). La primera formulación no contenía álcali (blanco) mientras que las otras dos contenían Na₂CO₃ (álcali inorgánico) y DEAOH (álcali orgánico), respectivamente. Se decidió aumentar la concentración de DEAOH, en comparación a la formulación empleada en los experimentos de adsorción estática, con el fin de estimar la influencia de los álcalis a una misma concentración. La salinidad se ajustó teniendo en cuenta la contribución de iones Na⁺ del álcali, de manera que ésta fuese equivalente en todos los experimentos. Todos los experimentos se realizaron a 25 °C empleando como medio poroso empaques de una mezcla de minerales constituida por 98% de arena (arena referencia Ottawa malla 80/100 (80%) + arena de río malla > 100 (20%)) y 2% de caolín. Las condiciones de experimentación se resumen en la Tabla 15.

Tabla 15. Matriz experimental para la evaluación de la adsorción dinámica de surfactantes en ausencia y presencia de álcali inorgánico o álcali orgánico.

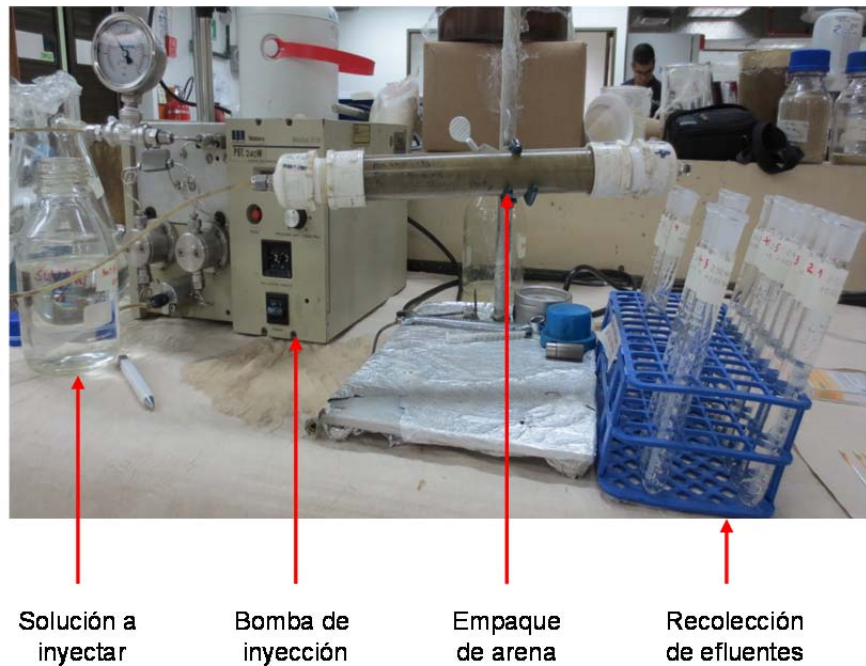
No.	Álcali	Concentración de álcali (% m/v)	Concentración de NaCl (% m/v)	Surfactante	Concentración de surfactante (% m/m)
F1	---	---	2,5	Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)	0,5
F2	Na ₂ CO ₃	1,6	1,0	Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)	0,5
F4	DEAOH	1,6	2,5	Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)	0,5

* Temperatura = 25 °C.

Los experimentos de adsorción dinámica se realizaron bajo dos condiciones de saturación del medio poroso previo a la inyección de la formulación: 1) con salmuera de NaCl al 1,0% m/v (sin iones divalentes) y 2) con salmuera sintética equivalente al agua de inyección del campo San Francisco (con iones divalentes).

El sistema que fue implementado para la realización de los experimentos de adsorción dinámica se presenta en la Figura 10.

Figura 10. Sistema implementado para la evaluación de la adsorción dinámica.



Fuente: Autora

El procedimiento empleado para la realización de los experimentos de adsorción dinámica se describe a continuación:

- Preparar las formulaciones a evaluar.
- Preparar la mezcla de minerales mezclando arena de referencia Ottawa malla 80/100 (80%) y arena de río malla > 100 (20%), y combinando posteriormente esta mezcla de arenas con caolín en una relación másica arena:caolín de 98:2.
- Preparar el empaque de arena colocando en un tubo de PVC translúcido (diámetro interno: 2,6 cm, longitud: 30 cm) pequeñas cantidades de la mezcla de minerales, compactándolas cuidadosamente en cada adición para asegurar un empaquetamiento homogéneo.
- Pesar el empaque de arena antes de la saturación inicial del medio poroso.
- Saturar el empaque de arena con salmuera de NaCl al 1,0% m/v o con salmuera sintética equivalente al agua de inyección del campo San Francisco a un flujo promedio de 3-5 mL/min.
- Determinar la permeabilidad absoluta del medio poroso aplicando la Ley de Darcy.
- Pesar el tubo con el empaque de arena una vez saturado con la salmuera correspondiente.

- Realizar un desplazamiento con salmuera de NaCl al 5,0% m/v (trazador) y medir el índice de refracción del efluente cada 2 min empleando un refractómetro portable Mettler Toledo Refracto 30P (1,32-1,50 nD).
- Graficar los datos obtenidos de índice de refracción en función del volumen poroso inyectado. Las curvas de trazador dan una idea del nivel de heterogeneidad del medio poroso y del coeficiente de dispersión. Igualmente suministran información del tiempo necesario para la irrupción en el puerto de producción del fluido que se introduce en el puerto de inyección y el tiempo necesario para lograr el desplazamiento completo de un fluido por otro miscible en ese medio poroso.
- Saturar el empaque de arena con salmuera de NaCl al 1,0% m/v o con salmuera sintética equivalente al agua de inyección del campo San Francisco a un flujo promedio de 3-5 mL/min.
- Inyectar 0,3 volúmenes porosos de la formulación a un flujo promedio de 2 mL/min y posteriormente la salmuera de saturación de manera continua empleando una bomba de inyección Waters 501 (0,1-9,9 mL/min).
- Recolectar los efluentes sucesivamente en tubos de ensayo graduados de 10 mL, registrando el diferencial de presión cada vez que se complete el volumen.
- Medir el pH y la concentración de surfactante en cada uno de los efluentes empleando respectivamente tiras indicadoras del pH (Merck, pH 0-14) y el método colorimétrico de sustancias activas al azul de metileno (ver Anexo B).

- Graficar los datos de diferencial de presión, pH y concentración de surfactante en función del volumen poroso.

La cantidad total de surfactante adsorbido (en mg) se determinó a través de un balance de materia y corresponde a la diferencia entre la cantidad de surfactante inyectado y la cantidad total de surfactante en los efluentes.

La cantidad total de surfactante en los efluentes (en mg) se calculó sumando las cantidades de surfactante en cada efluente (en mg).

La cantidad de surfactante en cada efluente (en mg) se calculó multiplicando la concentración de surfactante medida (en ppm) por el volumen de efluente (0,01 L).

La adsorción de surfactante (expresada como mg de surfactante adsorbido/g de sólido) se calculó dividiendo la cantidad de surfactante adsorbido (en mg) entre la cantidad de sólido.

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

2.6.1 Formulaciones evaluadas

Con el propósito de evaluar formulaciones de mayor viabilidad económica, en los experimentos de desplazamiento unidimensional en medio poroso se emplearon formulaciones con una menor concentración de álcali (1,0% m/v) en comparación con las empleadas en los experimentos de adsorción dinámica (1,6% m/v), pero

que también presentaron comportamiento de fases Winsor III y tensiones interfaciales ultrabajas, condición indispensable para alcanzar el recobro de crudo residual. Cabe señalar que esto sólo se logró con el crudo del campo San Francisco.

Inicialmente, se evaluaron tres formulaciones (sin álcali, con Na₂CO₃ y con DEAOH) que contenían la mezcla de surfactantes No. S3 (0,5% m/m de surfactante: Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)) con el propósito de establecer el efecto del álcali y comparar el álcali inorgánico con el álcali orgánico.

Posteriormente, se evaluaron dos formulaciones (sin álcali y con DEAOH) con una menor concentración de surfactante (0,2% m/m de surfactante: Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)) con el propósito de verificar sí, en estas condiciones, era posible obtener resultados similares de recobro. Esta es una práctica común que busca establecer la concentración mínima de surfactante requerida en el proceso. Las formulaciones evaluadas se presentan en la Tabla 16.

Tabla 16. Formulaciones evaluadas en los experimentos de desplazamiento unidimensional en medio poroso (*core flooding*).

No.	Álcali	Concentración de álcali (% m/v)	Surfactante	Concentración de surfactante (% m/m)	Concentración de NaCl (% m/v)	Polímero	Concentración de polímero (ppm)
CF-1	–	–			2,875		
CF-2	Na ₂ CO ₃	1,0	Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)	0,50	1,75	Flopaaam 3430S	1750
CF-3	DEAOH	1,0			2,5		
CF-4	–	–		0,20	2,50		
CF-5	DEAOH	1,0			2,375		

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

Los materiales empleados y el procedimiento detallado para la fabricación de los empaques de arena empleados en este trabajo de investigación se presentan a continuación:

Materiales: Arena de referencia Ottawa malla 80/100, arena de río malla > 100, espátula, balanza Ohaus Explorer EX2202 (capacidad: 2200 g, resolución: 0.01 g), vaso de precipitado de plástico de 2 L.

Procedimiento: La fabricación del empaque de arena se divide en tres etapas:

- a. Preparación del contenedor de la arena: El contenedor del empaque de arena consistió en un tubo de PVC traslucido (diámetro interno: 2,6 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 Swagelok de 1/8 de pulgada, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 11.

Figura 11. Contenedor del medio poroso empleado en los experimentos de desplazamiento unidimensional.



Fuente: Autora

- b. Preparación de la mezcla de arena para el empaque: La arena con la cual se preparó el medio poroso consistió en una mezcla (1560 g) con 80% de arena

de referencia Ottawa malla 80/100 (1248 g) y 20% de arena de río malla > 100 (312 g). La mezcla se homogenizó en un vaso de precipitado de plástico y se empleó para fabricar todos los empaques utilizados en los experimentos de desplazamiento unidimensional.

- c. Empaquetamiento de la arena: 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 50 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.

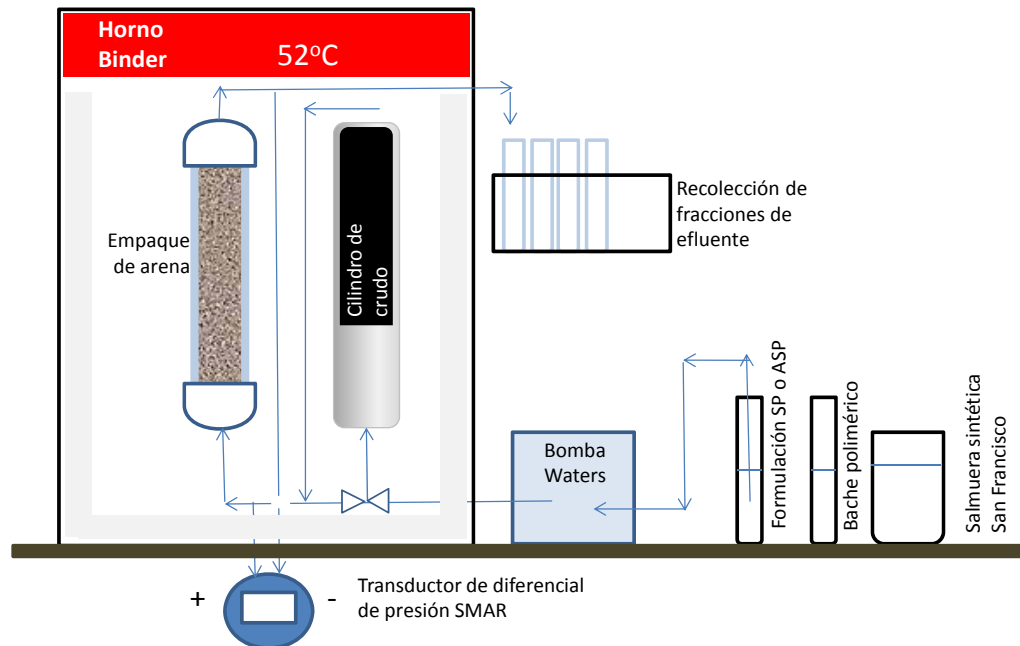
2.6.3 Descripción del equipo de desplazamiento unidimensional

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

Figura 12.

- Sistema de inyección: Bomba de inyección Waters 501 (0,1-9,9 mL/min) que se conecta al sistema hidráulico del equipo.
- Contenedor del crudo: Recipiente cilíndrico fabricado en acero inoxidable 316 con capacidad de 300 mL que se ubica dentro del horno.
- Contenedor de arena: Tubo de PVC traslucido de 2,6 cm de diámetro interno y 30 cm de longitud que se ubica dentro del horno.
- Horno: Horno Binder FED 240 para controlar la temperatura de operación (hasta 360°C).
- Tubería: *Tubing* de 1/8 de pulgada de diámetro interno y 1/16 de pulgada de diámetro interno, la mayor parte en acero inoxidable 316 y pequeños tramos en plástico flexible.
- Transductor de diferencial de presión: Transductor de presión Smar H4 que permite medir la caída de presión (0-360 psi) entre el puerto de inyección y el puerto de producción.
- Sistema de recolección de efluentes: Incluye 15 tubos de ensayo graduados de 10 mL, 1 gradilla, 1 soporte universal, 2 buretas de 50 mL y 3 probetas.

Figura 12. Sistema empleado en los experimentos de desplazamiento unidimensional en medio poroso.



Fuente: Autora

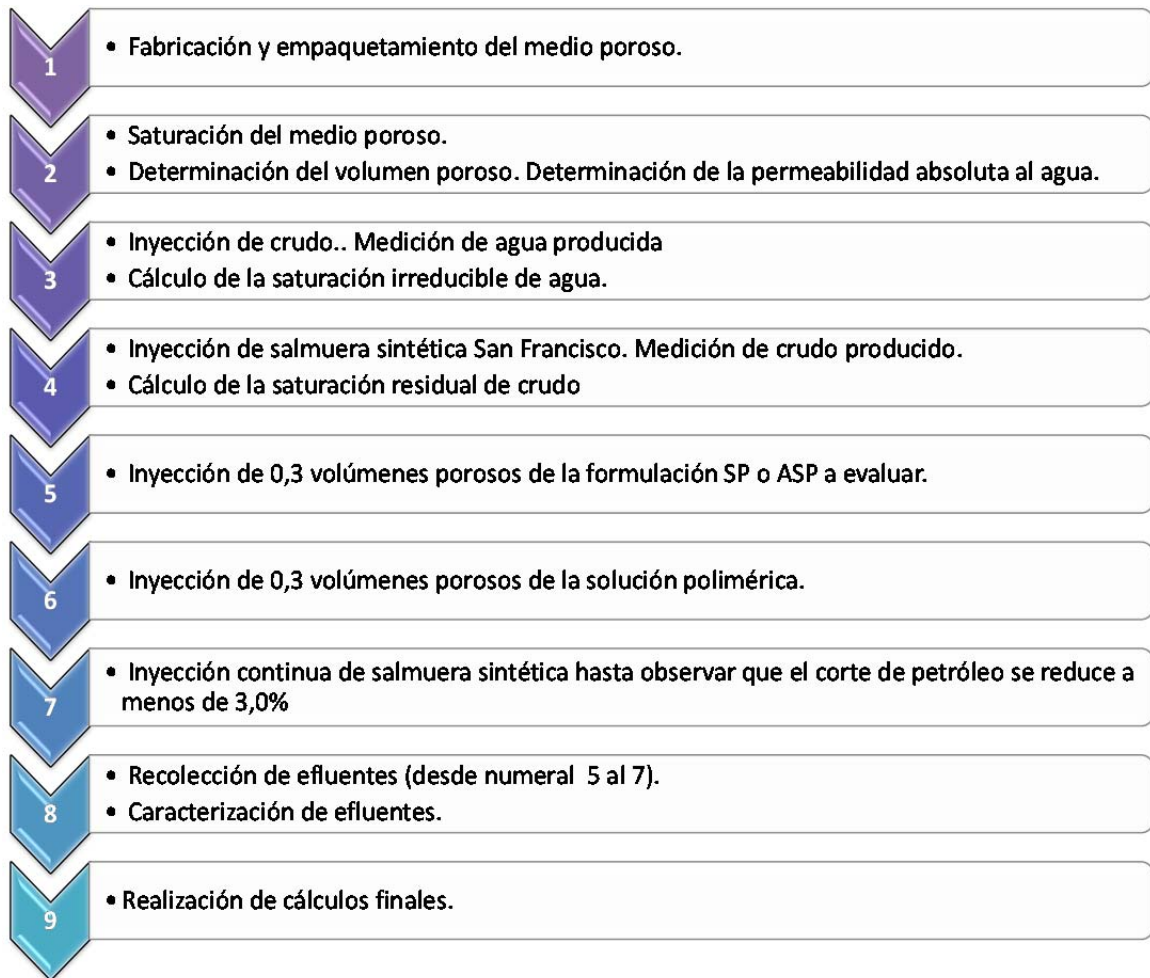
2.6.4 Condiciones de experimentación

Todos los experimentos de desplazamiento unidimensional en empaque de arena se realizaron a la temperatura de yacimiento del campo San Francisco (52 °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 esquematiza en la Figura 13 y se describe a continuación.

Figura 13. Protocolo para la realización de los experimentos de desplazamiento unidimensional en empaque de arena.



Fuente: Autora

- Saturación del empaque de arena y determinación de la permeabilidad absoluta: La saturación del empaque de arena se realizó con salmuera sintética equivalente al agua de inyección del campo San Francisco. Para evacuar el aire que inicialmente satura el medio poroso y facilitar el desplazamiento de la salmuera, se instaló una válvula de aguja en el puerto de producción con el fin de generar una contrapresión de 50 psi en el puerto de inyección. Una vez saturado con salmuera, el medio poroso se conectó a la bomba de inyección y al transductor diferencial de presión y se procedió a la determinación de permeabilidad absoluta. Con este fin se encendió la bomba y se inyectó salmuera a una razón flujo de 1,0 mL/min, luego se incrementó a 2,0 mL/min y posteriormente a 3,0 mL/min, después se redujo a 2,0 mL/min y

finalmente a 1,0 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}): Una vez saturado el medio poroso con salmuera, se le inyectó crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) a una razón de flujo de 2,0 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 (52 °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 o ASP para el recobro mejorado de crudo residual.

- Inyección de salmuera hasta saturación de crudo residual (S_{or}): Al día siguiente de la inyección de crudo, se inyectó salmuera equivalente al agua de inyección del campo San Francisco a una razón de flujo de 0,3 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: Una vez finalizada la inyección de salmuera, se procedió a succionar con la bomba la formulación SP o ASP a ser evaluada que se encontraba en una probeta. Se estableció una razón de

flujo de 0,3 mL/min y se inyectaron 0,3 volúmenes porosos (correspondientes a 13,5 ml en promedio para todos los empaques de arena).

- Inyección de la solución polimérica (*polymer drive*): Una vez inyectada la formulación, se cambió la línea de succión de la bomba a una probeta que contenía la solución polimérica, que consistió en una solución de poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) Flopaam 3430S¹⁰ de 1750 ppm preparada en salmuera de NaCl al 1,75% m/v, y se continuó la inyección a una razón de flujo de 0,3 mL/min hasta completar 0,3 volúmenes porosos.
- Inyección de salmuera hasta reducir el corte de petróleo a menos del 2,0%: Una vez inyectada la solución polimérica, se cambió la línea de succión de la bomba para terminar el proceso de recobro mejorado con la inyección continua de salmuera equivalente al agua de inyección del campo San Francisco. La inyección se realizó a una razón de flujo de 0,3 mL/min hasta que el corte de petróleo en el efluente se redujo a menos del 2,0%.

Es importante señalar que en cada una 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.

2.6.6 Caracterización de los efluentes

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

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 8,0 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 B). Este método es usado para muestras acuosas, pero como los surfactantes en sistemas bifásicos se reparten en el agua y el crudo, se realizó además una extracción con agua Tipo I con el fin de cuantificar el surfactante presente en el crudo.
- Concentración de polímero en la fase acuosa: mediante reacción con hipoclorito de sodio en presencia de ácido acético y cuantificación colorimétrica del producto empleando un espectrofotómetro UV-Vis Hach DR 5000 a una longitud de onda de 470 nm (ver Anexo C).

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 (29)):

$$V_P = \frac{M_{Sat} - M_{Sin\ sat}}{\rho} \quad (29)$$

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 (30)):

$$V_T = \frac{\pi}{4} D^2 L \quad (30)$$

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 (31)):

$$\Phi = \frac{V_P}{V_T} \quad (31)$$

en donde, Φ = Porosidad

V_p = Volumen poroso (cm³)

V_T = Volumen total (cm³)

- *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 (32)):

$$Q = \frac{C_1 k \times \Delta P \times A}{C_2 \mu \times L} \quad (32)$$

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 (Recommended Practice: API RP-40).

Por lo tanto la permeabilidad puede expresarse como (Ecuación (33)):

$$k = \frac{C_2 Q \times \mu \times L}{C_1 \Delta P \times A} \quad (33)$$

- *Saturación de agua irreducible.* La saturación de agua irreducible fue calculada a través de un balance de materia durante la inyección de crudo (Ecuación (34)). 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.

$$S_{wi} = \frac{V_P - V_{wd}}{V_P} \quad (34)$$

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 (35)). 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.

$$S_{orw} = \frac{V_{oi} - V_{od}}{V_P} \quad (35)$$

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 (36).

$$V_{roc} = \left(V_{row} - \frac{\% TOR}{100} \right) \times V_{row} \quad (36)$$

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 (38))

$$V_{row} = V_{oi} - V_{od} \quad (37)$$

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 (38).

$$S_{orc} = \frac{V_{roc}}{V_p} \quad (38)$$

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 (cm³)

- *Porcentaje de recobro terciario.* Se calcula empleando la Ecuación (39).

$$\% TOR = \frac{\sum_{i=1} V_{opi}}{V_{oi} - V_{op}} \times 100 \quad (39)$$

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 (40).

$$V_{roc} = \left(\frac{S_{orw} - S_{orc}}{S_{orw}} \right) \times 100 \quad (40)$$

- *Porcentaje de recobro total.* Se calcula empleando la Ecuación (41).

$$\% TR = \left(1 - \frac{V_{roc}}{V_{oi}} \right) \times 100 \quad (41)$$

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})

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 EVALUACIÓN DE LA COMPATIBILIDAD DE LOS ÁLCALIS CON LAS AGUAS DE PRODUCCIÓN

Debido a que los campos Dina Cretáceo y San Francisco han sido sometidos a la inyección de agua como método de recobro secundario por más de 15 años, se considera que ya no se encuentra en el yacimiento el agua de formación original, sino que ha habido un recambio con el agua de producción que es inyectada y, por lo tanto, el agua actual en el yacimiento es mejor denominarla como agua de producción.

Las aguas de producción presentes en los yacimientos de los campos Dina Cretáceo y San Francisco tienen valores semejantes de sólidos totales disueltos (STD) y la salinidad equivalente a cloruro de sodio (s) así: Dina Cretáceo, STD = 8045 mg/L, s = 7669 mg/L NaCl y San Francisco, STD = 8551 mg/L, s = 7907 mg/L NaCl.


Por otra parte, aunque la dureza del agua del campo San Francisco ($d = 1158 \text{ mg/L CaCO}_3$) fue ligeramente mayor que la del campo Dina Cretáceo ($d = 991 \text{ mg/L CaCO}_3$), la concentración de Mg^{+2} fue mayor en el agua del campo Dina Cretáceo (64,0 mg/L) que en el campo San Francisco (51,1 mg/L). La relación $\text{Ca}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$ fue de 4,5 para el agua del campo Dina Cretáceo y de 7,4 para el agua del campo San Francisco. Estos iones son los que reaccionan con los álcalis produciendo posible incompatibilidad.

La caracterización fisicoquímica de las aguas de producción de los campos Dina Cretáceo y San Francisco, así como la composición de las salmueras sintéticas equivalentes, se presentan en el Anexo D.

3.1.1 Evaluación de la compatibilidad de los álcalis con el agua de producción del campo Dina Cretáceo

En la Tabla 17 se presenta el resumen de los resultados de la evaluación de compatibilidad de los álcalis con el agua de producción del campo Dina Cretáceo.

Tabla 17. Evaluación de la compatibilidad de los álcalis con salmuera sintética equivalente al agua de producción del campo Dina Cretáceo.

	Concentración de álcali (M)									x	✓
	0,0250	0,0625	0,1250	0,1875	0,2500	0,3125	0,3750	0,4375	0,5000		
NaOH	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
Na ₂ CO ₃	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
NH ₄ OH	✓	x	x	x	x	x	x	x	x		
MEAHOH	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
DEAOH	✓	x	x	x	x	x	x	x	x		
TEAOH	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
	x	Ejemplo de incompatibilidad					✓	Ejemplo de compatibilidad			

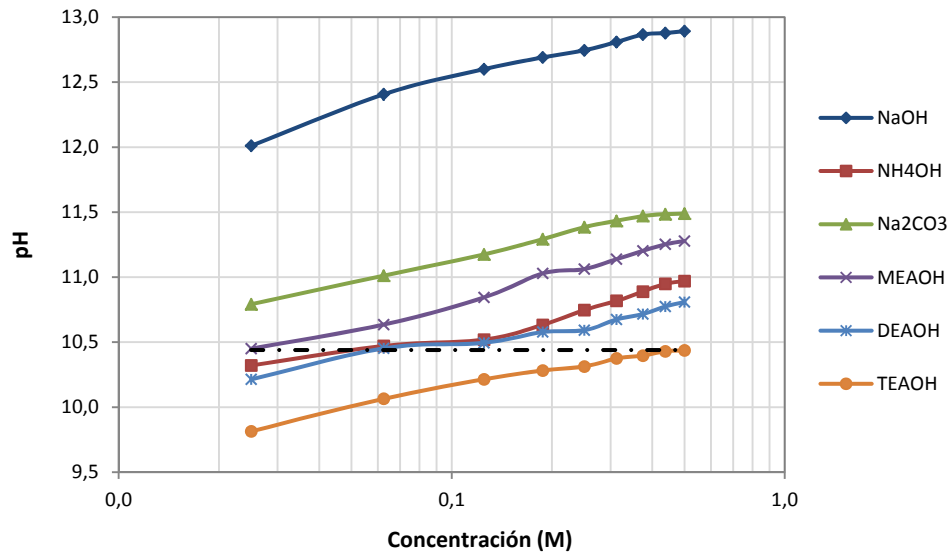
Fuente: Autora

Los álcalis NaOH, Na₂CO₃ y MEAOH agregados en solución a diferente concentración al agua de producción, presentaron problemas de incompatibilidad por formación de precipitados a todas las concentraciones evaluadas. El NH₄OH y la DEAOH presentaron problemas de incompatibilidad a partir de una concentración de 0,0625 M (0,1064% m/v y 0,6571% m/v, respectivamente)¹¹. La TEAOH no presentó problemas de incompatibilidad en el rango de concentraciones evaluadas (0,0250-0,500 M: 0,3730-7,4594% m/v, respectivamente). El registro fotográfico de la evaluación de compatibilidad de los álcalis con salmuera sintética equivalente al agua del campo Dina Cretáceo se presenta en el Anexo E (Figura E.1.).

Los valores de pH al cabo de 24 h de las soluciones preparadas con salmuera sintética equivalente al agua del campo Dina Cretáceo se ilustran en la Figura 14.

¹¹ Si bien los experimentos con propósitos comparativos se llevaron a cabo expresando la concentración de álcali en M, entre paréntesis se indica la equivalencia en % m/v pues esta es la unidad comúnmente empleada en campo. Usualmente la concentración de álcali que se inyecta en campo se encuentra en el rango de 0,1-1,5% m/v. Concentraciones mayores al 2,0% m/v no resultan rentables.

Figura 14. Variación del pH en función de la concentración de álcali adicionado durante los experimentos de compatibilidad con salmuera sintética equivalente al agua del campo Dina Cretáceo.



Fuente: Autora


En la Figura 14 puede observarse que el pH se incrementa con el aumento de la concentración molar de álcali, de manera aproximadamente lineal en escala log-normal. La formación de precipitados parece estar directamente relacionada con el pH. Las soluciones que no mostraron formación de precipitados (en la Tabla 17) presentaron un pH < 10,44 (línea negra punteada en la Figura 14).

3.1.2 Evaluación de la compatibilidad de los álcalis con el agua de producción del campo San Francisco

En la

Tabla 18 se presenta el resumen de los resultados de la evaluación de compatibilidad de los álcalis con el agua de producción del campo San Francisco.

Tabla 18. Evaluación de la compatibilidad de los álcalis con salmuera sintética equivalente al agua de producción del campo San Francisco.

	Concentración de álcali (M)									x	✓
	0,0250	0,0625	0,1250	0,1875	0,2500	0,3125	0,3750	0,4375	0,5000		
NaOH	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Na ₂ CO ₃	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
NH ₄ OH	✓	✓	x	x	x	x	x	x	x		
MEAHO	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
DEAHO	✓	x	x	x	x	x	x	x	x		
TEAHO	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
	x	Ejemplo de incompatibilidad				✓	Ejemplo de compatibilidad				

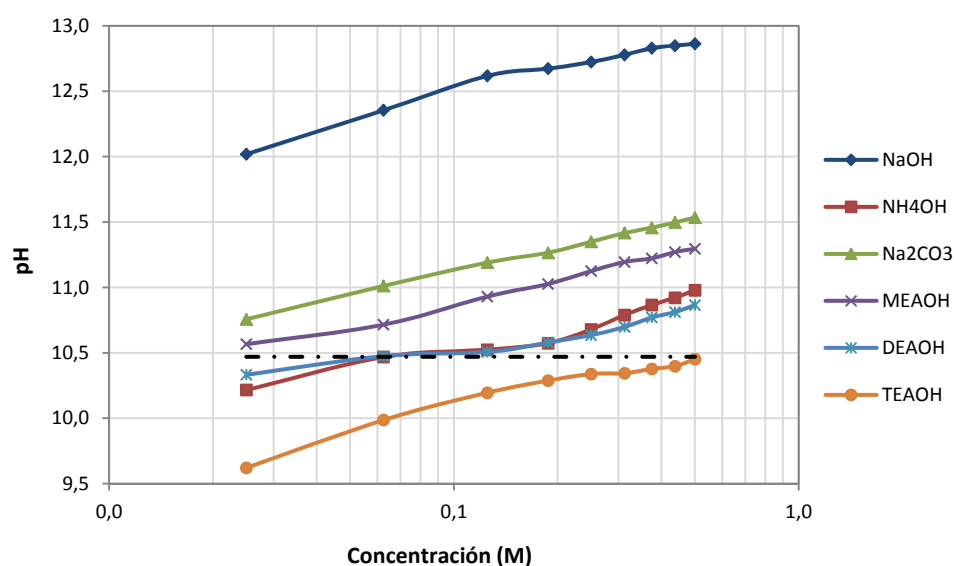
Fuente: Autora

Al igual que lo observado con el agua de producción del campo Dina Cretáceo, los álcalis NaOH, Na₂CO₃ y MEAHO presentaron problemas de incompatibilidad por formación de precipitados a todas las concentraciones evaluadas con el agua de producción del campo San Francisco. El NH₄OH y la DEAHO presentaron problemas de incompatibilidad a partir de una concentración de 0,1250 M (0,2129% m/v) y de 0,0625 M (0,6571% m/v), respectivamente. La TEAHO no presentó problemas de incompatibilidad en el rango de concentraciones evaluadas

(0,3730-7,4594% m/v). El registro fotográfico de la evaluación de compatibilidad de los álcalis con salmuera sintética equivalente al agua del campo Dina Cretáceo se presenta en el Anexo E (Figura E.2.).

Los valores de pH al cabo de 24 h de las soluciones preparadas con salmuera sintética equivalente al agua del campo San Francisco se ilustran en la Figura 15.

Figura 15. Variación del pH en función de la concentración de álcali adicionado durante los experimentos de compatibilidad con salmuera sintética equivalente al agua del campo San Francisco.



Fuente: Autora

En la Figura 15 puede observarse, al igual que en el caso anterior, que el pH se incrementa con el aumento de la concentración molar de álcali, de manera aproximadamente lineal en escala log-normal. De la misma forma, la



formación de precipitados parece estar directamente relacionada con el pH. Las soluciones que no mostraron formación de precipitados (en la

Tabla 18) presentaron un pH < 10,47 (línea negra punteada en la Figura 15).

Los análisis por espectroscopia FTIR de los precipitados formados tanto con el agua de producción del campo Dina Cretáceo como con la del campo San Francisco, evidenciaron la presencia de hidróxidos de carbonato de calcio y magnesio, sin embargo, no fue posible determinar la composición de cada uno de los precipitados (ver Anexo F).

Para dilucidar si la incompatibilidad en todos los casos es debida a la formación de precipitados con ambos iones, Calcio y Magnesio o no, se realizaron experimentos adicionales usando salmuera sintética equivalente al agua de producción del campo Dina Cretáceo pero conteniendo sólo el ión divalente Ca^{+2} o solo el ión divalente Mg^{+2} . Estos experimentos permitieron hacer un análisis más detallado. En la Tabla 19 y la Tabla 20 se presentan los resúmenes de los resultados de la evaluación de compatibilidad de los álcalis con la salmuera sintética equivalente al agua de producción del campo Dina Cretáceo con el ión divalente Mg^{+2} (sin Ca^{+2}) y con el ión divalente Ca^{+2} (sin Mg^{+2})¹².


Tabla 19. Evaluación de la compatibilidad de los álcalis con salmuera sintética equivalente al agua de producción del campo Dina Cretáceo sólo con el ión divalente Mg^{+2} (sin Ca^{+2}).

	Concentración de álcali (M)									x	✓
	0,0250	0,0625	0,1250	0,1875	0,2500	0,3125	0,3750	0,4375	0,5000		
											

¹² Únicamente se presentan los resultados obtenidos con salmuera sintética equivalente al agua del campo Dina Cretáceo, ya que el agua de este campo presentó la mayor concentración de Mg^{+2} .

NaOH	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
Na ₂ CO ₃	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
NH ₄ OH	✓	x	x	x	x	x	x	x	x		
MEAHOH	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
DEAHOH	✓	x	x	x	x	x	x	x	x		
	x	Ejemplo de incompatibilidad					✓	Ejemplo de compatibilidad			

Tabla 20. Evaluación de la compatibilidad de los álcalis con salmuera sintética equivalente al agua de producción del campo Dina Cretáceo sólo con el ión divalente Ca⁺² (sin Mg⁺²).

	Concentración de álcali (M)									x	✓
	0,0250	0,0625	0,1250	0,1875	0,2500	0,3125	0,3750	0,4375	0,5000		
NaOH	✓	✓	x	x	x	x	x	x	x		
Na ₂ CO ₃	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
NH ₄ OH	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
MEAHOH	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
DEAHOH	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
	x	Ejemplo de incompatibilidad					✓	Ejemplo de compatibilidad			

Fuente: Autora

A un pH alto precipita inicialmente el Mg⁺² como hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂), pues presenta la menor constante de producto de solubilidad ($K_{ps} = 5,61 \times 10^{-12}$) de todos los posibles precipitados, y luego, en ausencia de iones carbonato, precipita el Ca⁺² como hidróxido de calcio (Ca(OH)₂, $K_{ps} = 5,5 \times 10^{-6}$). Cuando se emplea Na₂CO₃ como álcali, precipita inicialmente el Mg⁺² como hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂, $K_{ps} = 5,61 \times 10^{-12}$), seguido del carbonato de calcio (CaCO₃, $K_{ps} = 2,8 \times 10^{-9}$), el carbonato de magnesio (MgCO₃, $K_{ps} = 6,82 \times 10^{-6}$) y finalmente el hidróxido de calcio (Ca(OH)₂, $K_{ps} = 5,5 \times 10^{-6}$) (Dean, 1999). El registro fotográfico de la evaluación de compatibilidad de los álcalis con salmuera sintética equivalente al agua de producción del campo Dina Cretáceo sin Ca⁺²

(con Mg^{+2}) y sin Mg^{+2} (con Ca^{+2}) se presenta en el Anexo G (Figuras G.1. y G.2., respectivamente).

La Tabla 19 indica que la presencia de Mg^{+2} en las aguas de producción genera incompatibilidad con todos los álcalis evaluados. Afortunadamente el ión Mg^{+2} generalmente está en una concentración alrededor de 4 veces menor a la del ión Ca^{+2} , por lo que aquellos álcalis que solo presentan incompatibilidad con este ión y no con el Ca^{+2} tienen una ventaja sobre aquellos que también presentan incompatibilidad con este ión.

La Tabla 20 indica que la presencia de Ca^{+2} genera problemas de incompatibilidad con el NaOH a partir de una concentración de éste último de 0,1250 M, mientras la incompatibilidad con el Na_2CO_3 se da a cualquier concentración. No presenta problemas de compatibilidad con los álcalis orgánicos (MEAHO, DEAOH y TEAOH) y el NH_4OH .

En resumen, el NaOH promueve la formación de $Mg(OH)_2$ y $Ca(OH)_2$. El Na_2CO_3 promueve la formación de $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ y $MgCO_3$. Los álcalis orgánicos y el NH_4OH a lo sumo promueven la formación de $Mg(OH)_2$. La condición es más crítica con los dos primeros, ya que por ser el ión Ca^{+2} , más abundante implica la formación de más precipitados o escamas.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS DE LOS CAMPOS DINA CRETÁCEO (POZO DK-27) Y SAN FRANCISCO (POZO SF-167)

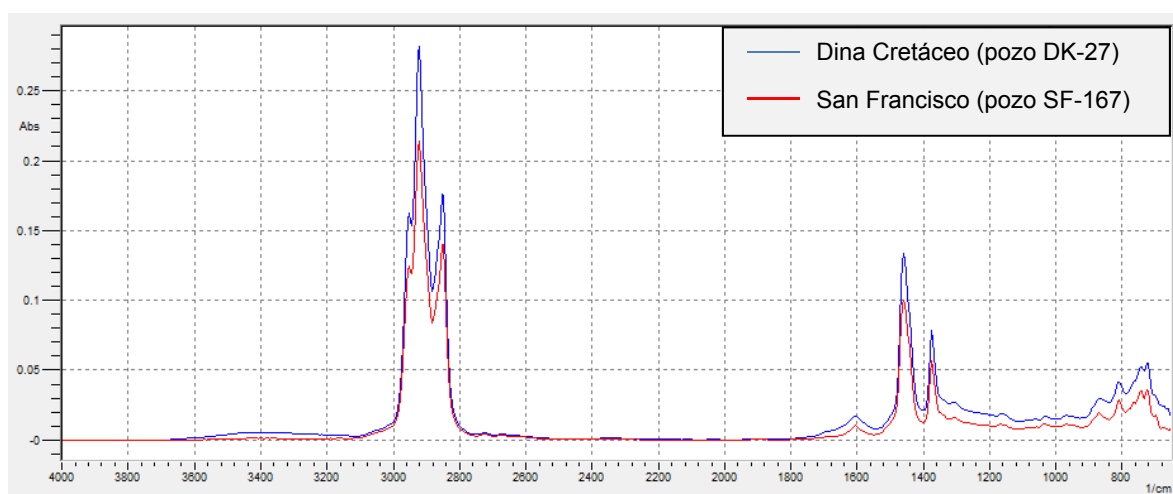
La caracterización fisicoquímica y los espectros infrarrojos de los crudos de los campos Dina Cretáceo (pozo DK-27) y San Francisco (pozo SF-167) se presentan en la Tabla 21 y en la Figura 16, respectivamente.

Tabla 21. Caracterización fisicoquímica de los crudos de los campos Dina Cretáceo (pozo DK-27) y San Francisco (pozo SF-167).

Parámetro		Unidad	Dina Cretáceo (pozo DK-27)	San Francisco (pozo SF-167)
Número de ácido		mg KOH/g	1,140-0,867	0,465-0,241
Densidad	a 19,9 °C	g/mL	0,9291	0,8952
	a 20,5 °C	g/mL	0,9310	0,8951
Gravedad API	a 19,9 °C	° API	20,1	25,8
	a 20,5 °C	° API	19,7	25,7
Viscosidad (a 100 s ⁻¹)	a 40 °C	cP	150,0	18,4
	a 60 °C	cP	54,5	9,4
	a 80 °C	cP	25,9	5,8
Análisis SARA	Saturados	% m/m	21,27	32,17
	Aromáticos	% m/m	32,67	27,40
	Resinas	% m/m	13,92	9,20
	Asfaltenos	% m/m	6,01	2,90
	Pérdidas livianos	% m/m	26,13	28,33

Fuente: Autora

Figura 16. Espectros FTIR de los crudos de los campos Dina Cretáceo (pozo DK-27) y San Francisco (pozo SF-167).



* 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.

Fuente: Autora

El crudo del campo Dina Cretáceo (pozo DK-27) presenta un número de ácido más alto que el crudo del campo San Francisco (pozo SF-167): 1,140-0,867 mg KOH/g crudo Dina Cretáceo y 0,465-0,241 mg KOH/g crudo San

Francisco)¹³. Si bien estos valores dan una idea de la reactividad del crudo con los álcalis, vale la pena señalar que ellos proporcionan información sobre la cantidad total de ácido en el crudo y no se refieren únicamente a la cantidad de ácidos capaces de generar surfactantes (ácidos nafténicos). Por ejemplo, los ácidos de cadena corta contribuyen al valor de número de ácido pero al ser neutralizados no se comportan como surfactantes pues son muy hidrofílicos. Los fenoles y las porfirinas también consumen álcali pero ellos no cambian las propiedades interfaciales tanto como un surfactante. Los asfaltenos y las resinas poseen grupos funcionales carboxilato susceptibles de ser neutralizados pero difícilmente pueden migrar a la fase acuosa (Salager, 1979) (Liu, Li, Miller, & Hirasaki, 2008).

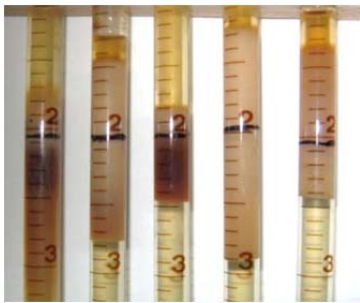
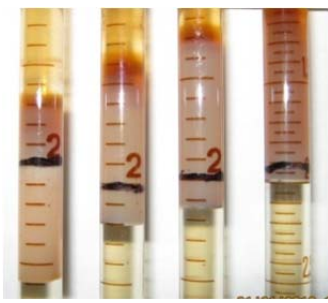


Por otra parte, el crudo del campo Dina Cretáceo (pozo DK 27) es más denso y viscoso que el crudo del campo San Francisco (pozo SF-167), lo cual podría atribuirse a que el primero tendría un menor contenido de saturados y mayor contenido de resinas y asfaltenos. Las diferencias en la intensidad de sus espectros infrarrojos, en parte estarían relacionadas con las variaciones entre las fracciones en los respectivos SARA¹⁴. 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. La Figura 17 presenta el registro fotográfico de los barridos de salinidad con los alcanos, indicándose la salinidad óptima (S^*) para cada sistema (expresada como % m/v de NaCl).

¹³ El rango reportado de número de ácido obedece a la variabilidad como consecuencia de diferentes muestreos y/o el envejecimiento del crudo.

¹⁴ Cabe señalar que los campos Dina Cretáceo y San Francisco pertenecen a la Cuenca del Valle Superior del Magdalena.

Figura 17. Barridos de salinidad con diferentes alcanos lineales puros utilizados en la determinación del número de carbonos del alcano equivalente (EACN).

Octano					Decano				Dodecano	Tetradecano		
NaCl (% m/v)					NaCl (% m/v)				NaCl (% m/v)	NaCl (% m/v)		
2,0	3,0	3,5	3,75	4,0	4,5	5,0	5,3	5,5	7,5	7,5	8,5	10,0
												
$S^* = 3,6$					$S^* = 4,8$				$S^* = 7,3$	$S^* = 10,0$		

* Surfactante (1,0% m/m) = Petrostep S13D (75%) + C₁₃-naftalen-SO₃ (25%), WOR = 3, T = 60 °C.

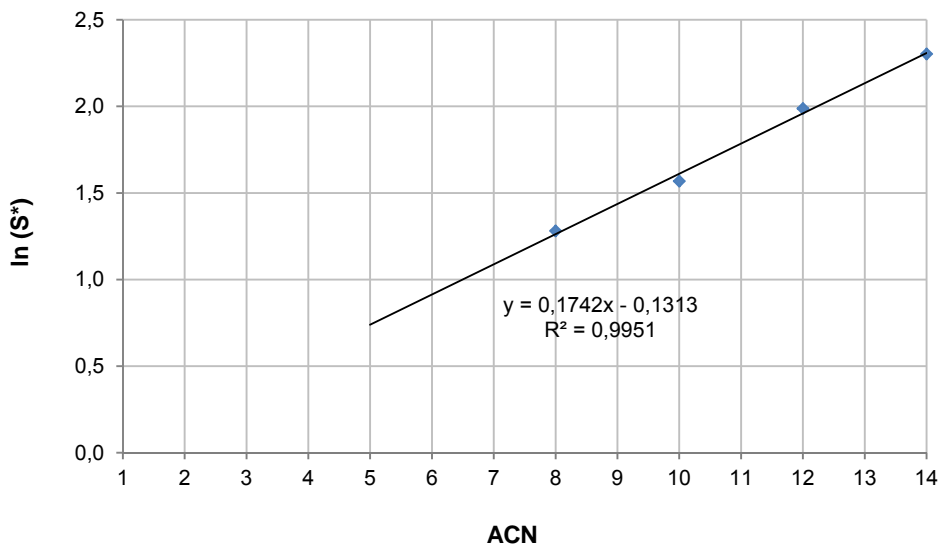
Fuente: Autora

En la Figura 17 puede observarse que a medida que se incrementa el número de carbonos del alcano se produce un aumento en el valor de la salinidad óptima. La

razón es que al aumentar el número de carbonos de la fase aceite, las interacciones entre las moléculas de ésta se hacen más fuertes que las interacciones de las moléculas con la cola lipofílica del surfactante. En esta condición, teniendo en cuenta la ecuación de Winsor, la R de Winsor tiende a ser menor a 1. Para contrarrestar este efecto y volver a la transición $R = 1$ a $R > 1$, se debe disminuir la interacción entre la parte polar del surfactante y el agua, lo cual se logra agregando sal. Como esta interacción está en el denominador de la ecuación de Winsor al volverse más pequeña, provoca que la R de Winsor aumente.

La correlación entre la salinidad óptima (S^*) y el número de carbonos del alcano empleado (ACN) se presenta en la Figura 18.

Figura 18. Logaritmo de la salinidad óptima de los sistemas preparados en función del número de carbonos del alcano empleado.



* Surfactante (1,0% m/m) = Petrostep S13D (75%) + C₁₃-naftalen-SO₃ (25%), WOR = 3, T = 60 °C.

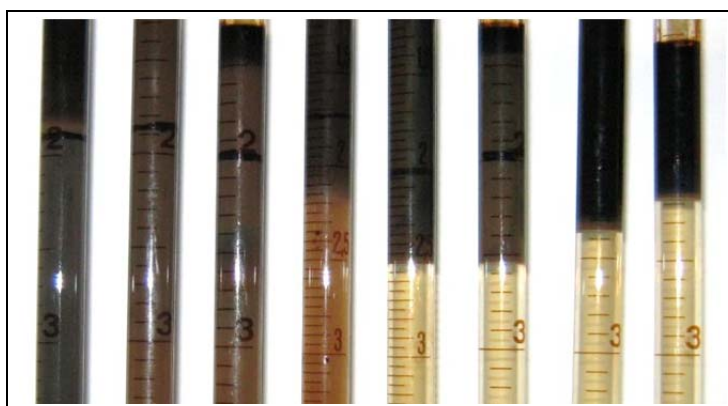
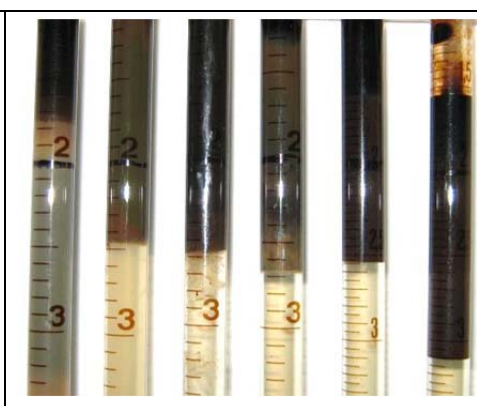
Fuente: Autora

En la Figura 18 puede observarse que el $\ln S^*$ varía en forma lineal con el ACN , igual como lo establece la Ecuación (28) para el $EACN$.

La Figura 19 presenta el registro fotográfico de los barridos de salinidad con los crudos de los campos Dina Cretáceo (pozo DK-27) y San Francisco (pozo SF-167), indicándose la salinidad óptima (S^*) para cada sistema (expresada como % m/v de NaCl). El número de carbonos del alcano equivalente ($EACN$) respectivo se obtiene interpolando la salinidad óptima en la Figura 18. Así el $EACN$ del crudo Dina Cretáceo (pozo DK-27) sería de 7,9 y el del crudo San Francisco (pozo SF-167) de 8,8. El mayor $EACN$ de éste último está relacionado con su mayor contenido de saturados.

Figura 19. Barridos de salinidad con los crudos del campo Dina Cretáceo (pozo DK-27) y San Francisco (pozo SF-167) utilizados en la determinación del número de carbono del alcano equivalente (EACN).

Dina Cretáceo (pozo DK-27)								San Francisco (pozo SF-167)					
NaCl (% m/v)								NaCl (% m/v)					
1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5

	
$S^* = 3,5$	$S^* = 4,0$
$EACN = 7,9$	$EACN = 8,8$

* Surfactante (1,0% m/m) = Petrostep S13D (75%) + C₁₃-naftalen-SO₃ (25%), WOR = 3, T = 60 °C.

Fuente: Autora

3.3 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE FASES EN SISTEMAS MODELO

Con el fin de evaluar la acción como álcalis de las tres sustancias propuestas como álcalis orgánicos (MEAHO, DEAOH y TEAOH), se usó lo que se denomina un sistema modelo como fase aceite, constituido por un alcano con un ácido carboxílico que representaría los componentes ácidos que pueden estar en los crudos reales. Su desempeño se comparó con aquel obtenido con los álcalis de uso común en los procesos de ASP, que son el Na₂CO₃ y el NaOH. Adicionalmente, se incluyó el NH₄OH. Se usan estos sistemas modelo ya que por ser limpios, es decir, sustancias transparentes, generan fases claramente diferenciables en los sistemas ternarios.

3.3.1 Evaluación del comportamiento de fases en sistemas modelo de ácido laúrico en diferentes alcanos (1,0% m/m)

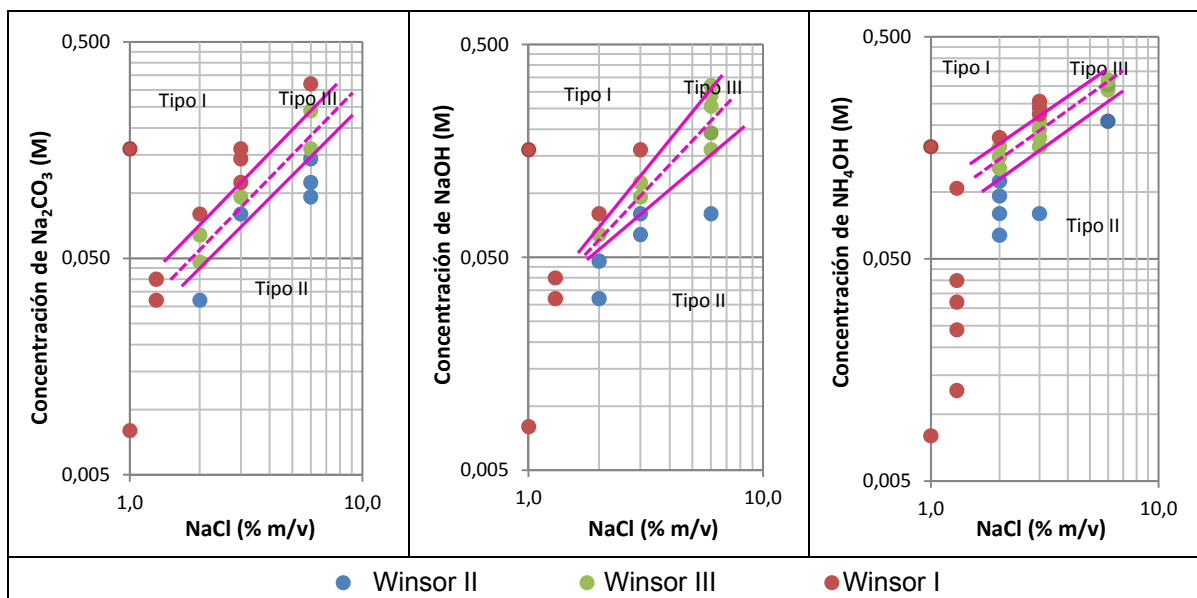
A continuación se presentan los resultados obtenidos con los sistemas modelo de ácido laúrico en heptano, octano, decano y dodecano (1,0% m/m). Para cada sistema los resultados incluyen el registro fotográfico de los experimentos de comportamiento de fases, los mapas bidimensionales de comportamiento de fases, las gráficas de los radios de solubilización en función de la concentración de álcali, y las gráficas resumen del efecto de la salinidad como % de NaCl sobre la concentración óptima de álcali y la tensión interfacial en el óptimo. Las tensiones interfaciales se calcularon usando la ecuación de Huh (Ecuación (8)).

Finalmente, todos los resultados se discuten conjuntamente para determinar el efecto del número de carbonos del alcano sobre la concentración óptima de álcali y la tensión interfacial en el óptimo.

3.3.1.1 Sistema modelo de ácido laúrico en heptano (1,0% m/m)

Los mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite, una solución de ácido laúrico en heptano (1,0% m/m) y como fase acuosa, soluciones con diferente concentración de álcalis inorgánicos u orgánicos a diferentes salinidades como % de NaCl se presentan en la Figura 20 y la Figura 21, respectivamente. El registro fotográfico de los experimentos de comportamiento de fases que permitió la elaboración de dichos mapas se presenta en la Figura 22 y la Figura 23.

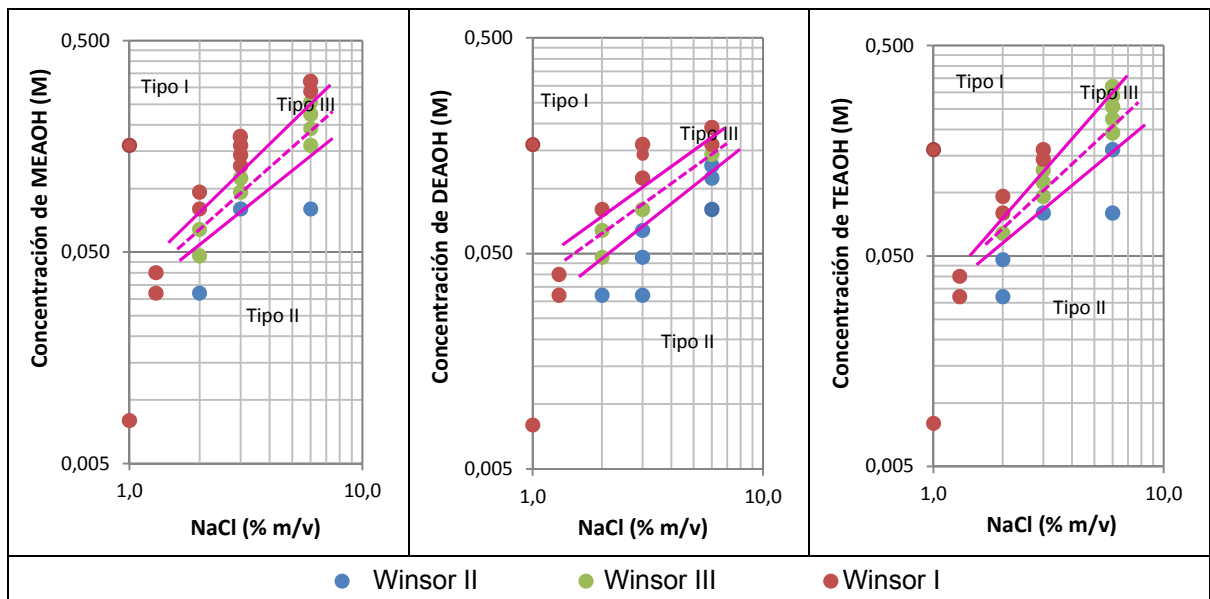
Figura 20. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido láurico en heptano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis inorgánicos (Na_2CO_3 , NaOH y NH_4OH) a diferente salinidad como % de NaCl .



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%).

Fuente: Autora


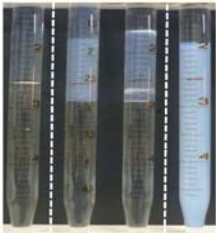







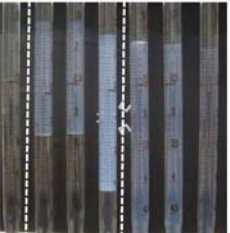
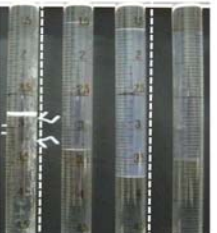
Figura 21. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido láurico en heptano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis orgánicos (MEAHO, DEAOH, TEAOH) a diferente salinidad como % de NaCl.



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%).

Fuente: Autora

Figura 22. Experimentos de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido láurico en heptano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones de álcalis inorgánicos (Na_2CO_3 , NaOH y NH_4OH) con concentración variable a diferente salinidad como % de NaCl .

ÁCIDO LAÚRICO EN HEPTANO	NaCl (%)														
	1,00		1,85	2,00				3,00				6,00			
Na ₂ CO ₃ (M)	0,008 0,160  W I		0,032 0,048 0,064 0,080  W II W III W I	0,080 0,096 0,112 0,144 0,160  W II W III W I	0,096 0,112 0,144 0,160 0,240 0,320  W II W III W I										
NaOH (M)	0,008 0,160  W I		0,032 0,048 0,064 0,080  W II W III W I	0,064 0,080 0,096 0,112 0,160  W II W III W I	0,080 0,160 0,192 0,256 0,288 0,320  W II W III										
NH ₄ OH (M)		 W I	0,064 0,08 0,096 0,112 0,128 0,144 0,160 0,176  W II W III W I	0,08 0,16 0,176 0,192 0,208 0,224 0,24  W II W III W I	0,208 0,288 0,304 0,320  W II W III W I										

* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = sec-butanol (50%) + n-pentanol (50%).

Fuente: Autora

Figura 23. Experimentos de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido láurico en heptano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones de álcalis orgánicos (MEA OH, DEA OH, TEA OH) con concentración variable a diferente salinidad como % de NaCl.



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = sec-butanol (50%) + n-pentanol (50%).

Fuente: Autora

En ambas figuras se puede observar que tanto para los álcalis inorgánicos como para los álcalis orgánicos, a salinidades superiores al 2,0% m/v, al aumentar la concentración de álcali, a cada salinidad, se presenta una transición Winsor II \rightarrow III \rightarrow I, es decir, aumenta la hidrofiliidad del sistema.

Este comportamiento puede explicarse ya que las bajas concentraciones de álcali no favorecen la formación de la especie aniónica, el carboxilato (laurato) y, por tanto, el surfactante (mezcla de ácido carboxílico y caboxilato), que mayoritariamente será ácido carboxílico (ácido laúrico), tendrá un carácter lipofílico (presentará un HLB bajo) y preferirá la fase aceite formando sistemas tipo Winsor II. A medida que se incrementa la concentración de álcali (aumenta el pH) se favorece la reacción de neutralización del ácido laúrico con los iones OH⁻ suministrados por el álcali y se produce más laurato, con lo cual la relación ácido carboxílico/carboxilato se equilibra y el surfactante se torna menos lipofílico (más hidrofílico), formando así una tercera fase en la que se solubiliza parte de la fase acuosa (salmuera) y parte de la fase aceite (heptano) en un sistema tipo Winsor III. Al aumentar aún más la concentración de álcali, el laurato pasa a ser la especie predominante y el surfactante se vuelve más hidrofílico (presentará un HLB alto), dando lugar a sistemas tipo Winsor I.

La zona que exhibe comportamiento de fases Winsor III está delimitada por líneas continuas en la Figura 20 y la Figura 21. La línea punteada dibujada en la mitad de esta zona corresponde a la línea de *formulación óptima* y en ella se alcanzará el pH óptimo y por lo tanto la mínima tensión interfacial. Su pendiente positiva indica que a mayor salinidad, se requiere una mayor cantidad de carboxilato (especie hidrofílica) para mantener el sistema en el óptimo. Una alta concentración de NaCl en la fase acuosa limita la solubilidad del carboxilato, el cual preferirá entonces en la fase aceite.

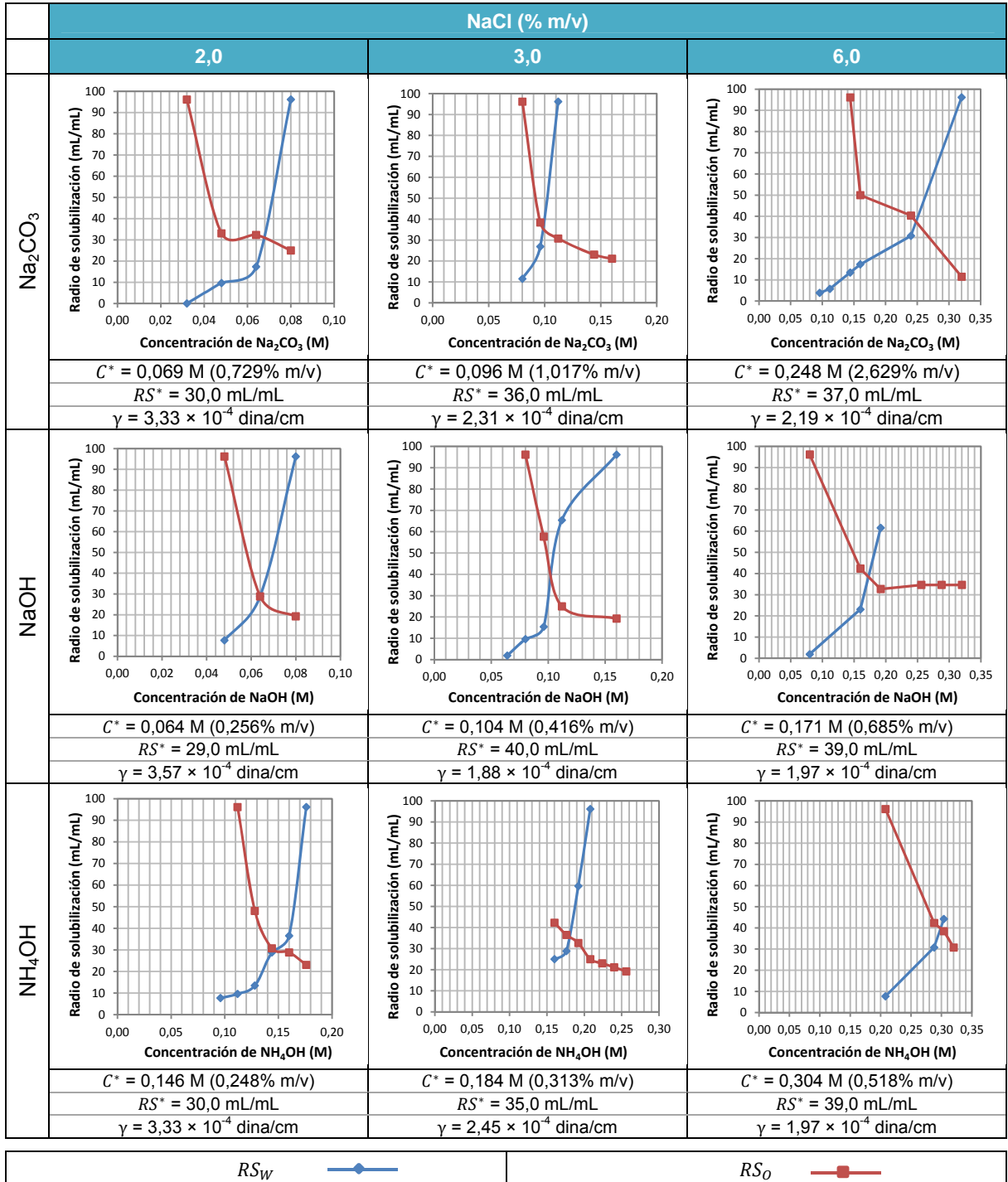
A concentraciones de NaCl inferiores al 2,0% m/v, sólo se observaron microemulsiones tipo Winsor I. No se observó ninguna transición al incrementar la concentración de álcali, lo que puede estar asociado al requerimiento de una fuerza iónica mínima (cantidad mínima de NaCl o carboxilato) en la solución acuosa que impida que el carboxilato formado migre de la interfase al seno de la solución y pueda producirse solubilización de las dos fases (salmuera y heptano) formándose una fase media o microemulsión tipo Winsor III.

Por otra parte, al aumentar la salinidad, para cada concentración de álcali se observa una transición Winsor I \rightarrow III \rightarrow II, es decir, aumenta la lipofilidad del sistema.

Este comportamiento puede explicarse ya que a una baja salinidad el carboxilato migrará a la fase acuosa formando sistemas tipo Winsor I. A medida que se incrementa la salinidad, los iones disueltos limitan la solubilización del carboxilato y éste se ubicará en la interfase (efecto *salting out*) formando un sistema tipo Winsor III. Al aumentar aún más la salinidad el carboxilato migrará a la fase aceite, dando lugar a sistemas tipo Winsor II.

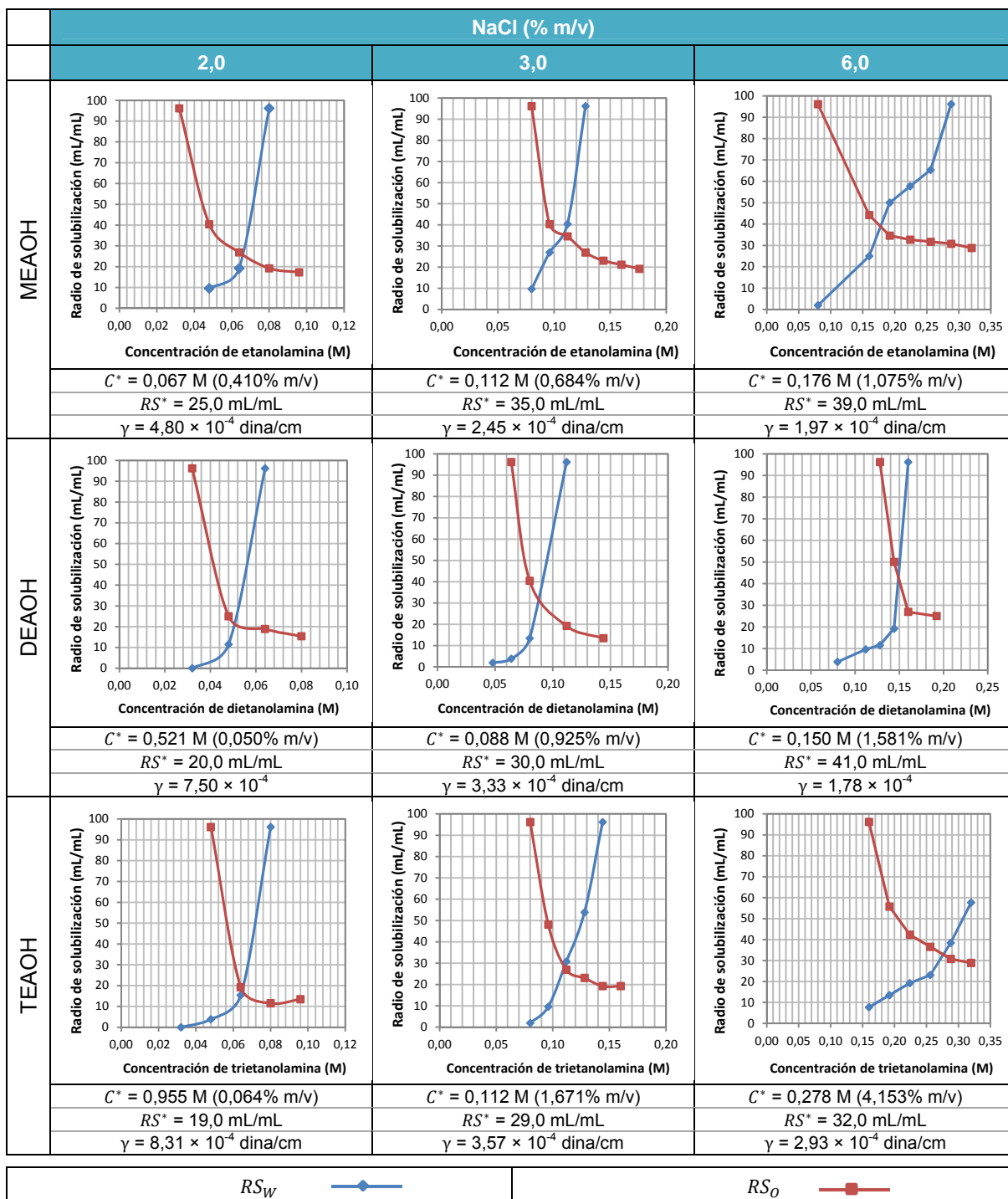
Las gráficas de los radios de solubilización en función de la concentración de álcalis inorgánicos y orgánicos se presentan en la Figura 24 y la Figura 25, respectivamente. También registra para cada caso los valores de la concentración óptima de álcali (C^*) y el radio de solubilización óptimo (RS^*), así como el valor de la tensión interfacial (γ) correspondiente.

Figura 24. Radios de solubilización en función de la concentración de álcali inorgánico a diferente salinidad como % de NaCl para el sistema modelo de ácido laúrico en heptano (1,0% m/m).



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = sec-butanol (50%) + n-pentanol (50%).

Figura 25. Radios de solubilización en función de la concentración de álcali orgánico a diferente salinidad como % de NaCl para el sistema modelo de ácido laúrico en heptano (1,0% m/m).



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = sec-butanol (50%) + n-pentanol (50%).

Al comparar la Figura 24 con la Figura 25 se puede concluir que con los álcalis orgánicos se pueden obtener radios de solubilización óptimos, similares a los obtenidos con los álcalis inorgánicos. Las tensiones interfaciales en todos los casos son ultrabajas, del orden de 10^{-4} dinas/cm, por lo tanto, los álcalis orgánicos podrían ser potencialmente sustitutos de los álcalis inorgánicos en procesos de recobro químico.

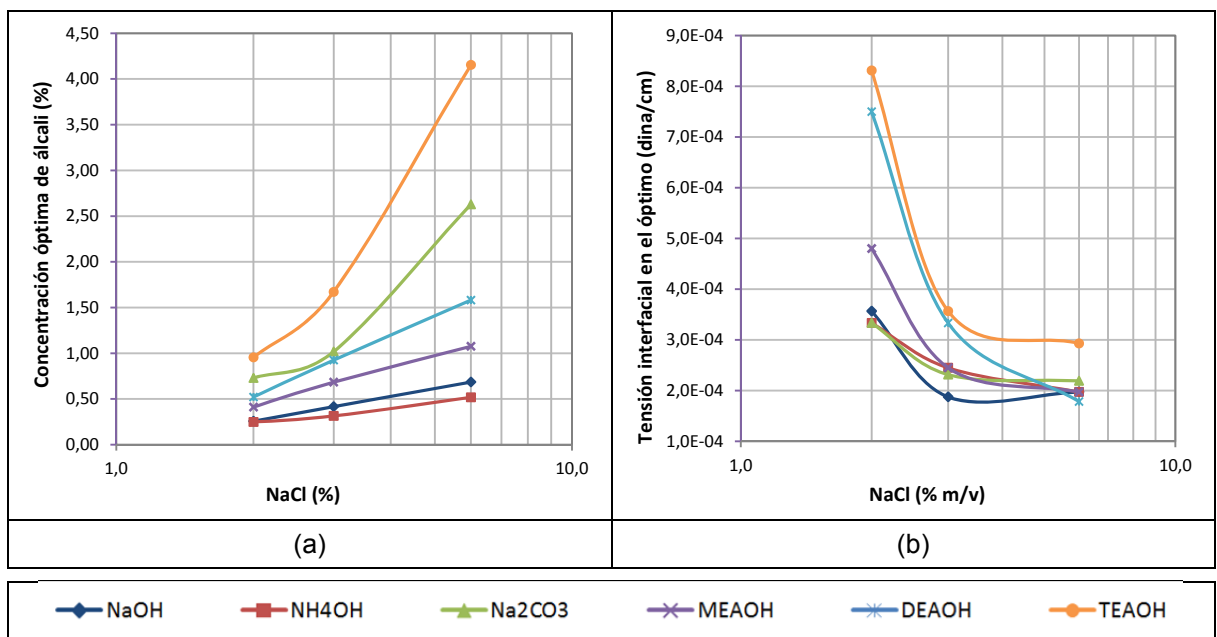
Es importante señalar que a medida que se incrementa la salinidad como % de NaCl en el sistema se requiere una mayor concentración de álcali para alcanzar el óptimo, como se ilustra en las gráficas resumen de la Figura 26a. La concentración óptima de álcali se lee sobre la línea punteada de cada gráfica en las figuras 22 y 23. Obsérvese la dependencia lineal entre la concentración óptima de álcali y el logaritmo de la salinidad como % de NaCl para el NaOH, el NH_4OH , la MEAOH y la DEAOH.

El NaOH y el NH_4OH presentan las menores pendientes, indicando que su concentración óptima es menos sensible a los cambios de salinidad. El uso de Na_2CO_3 y TEAOH a salinidades superiores al 3,0% m/v estaría limitado pues se requeriría una concentración de álcali superior al 2,0% m/v para lograr la *formulación óptima*, lo cual no resultaría económicamente viable. Sin embargo, ésta es una condición relativa ya que la adición de un surfactante de naturaleza más hidrofílica podría disminuir los requerimientos de concentración de álcali.

Por otra parte, al aumentar la salinidad como % de NaCl se logra una disminución de la tensión interfacial, como se ilustra en la gráfica resumen de la Figura 26b, que se vuelve prácticamente asintótica a salinidades superiores al 3,0% m/v. A una concentración de NaCl del 3,0% m/v, la menor tensión interfacial se logra con el NaOH, seguido por el Na_2CO_3 , el NH_4OH y la MEAOH, y finalmente con la

DEAOH y la TEAOH. Esta es una comparación relativa, ya que en todos los casos las tensiones son ultrabajas y son del mismo orden.

Figura 26. Efecto de la salinidad como % de NaCl sobre: (a) la concentración óptima de álcali y (b) la tensión interfacial en el óptimo para el sistema modelo de ácido laúrico en heptano (1,0% m/m).



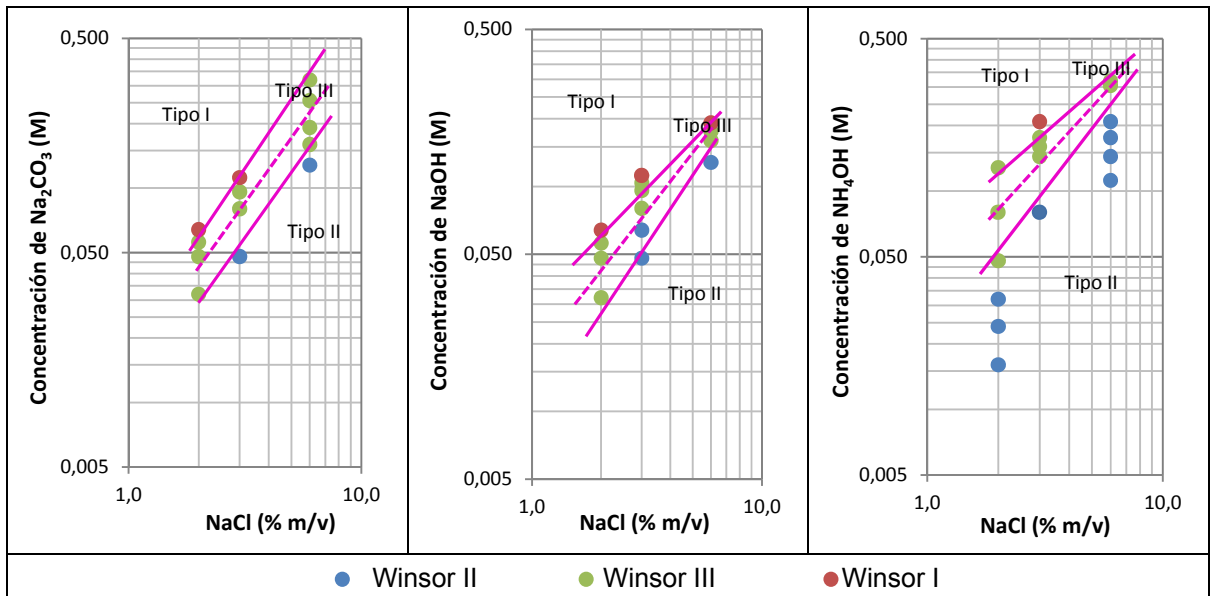
* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%).

Fuente: Autora

3.3.1.2 Sistema modelo de ácido láurico en octano (1,0% m/m)

Los mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido láurico en octano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con diferente concentración de álcalis inorgánicos y orgánicos a diferentes salinidades como % de NaCl se presentan en la Figura 27 y la Figura 28, respectivamente. El registro fotográfico de los experimentos de comportamiento de fases que permitió la elaboración de dichos mapas se presenta en el Anexo H (ver figuras H.1. y H.2.).

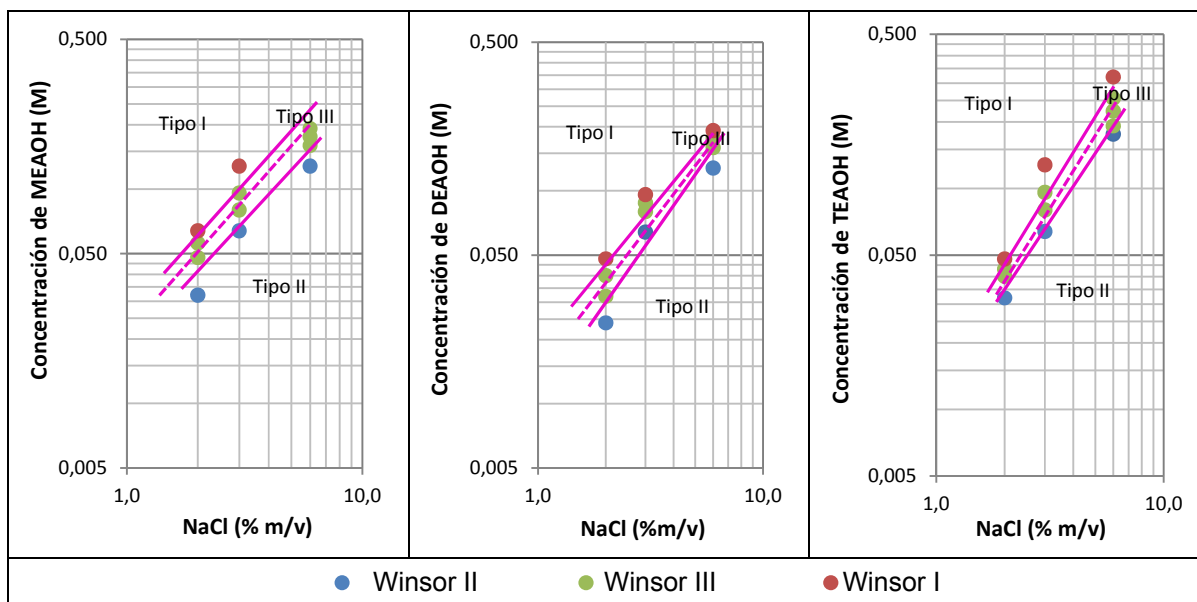
Figura 27. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido láurico en octano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis inorgánicos a diferente salinidad como % de NaCl.



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = sec-butanol (50%) + n-pentanol (50%).

Fuente: Autora

Figura 28. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido laúrico en octano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis orgánicos a diferente salinidad como % de NaCl.



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%).

Fuente: Autora

En la Figura 27 y la Figura 28 se pueden observar transiciones análogas a las que se presentaron en las figuras Figura 20 y Figura 21 para el sistema modelo de ácido laúrico en heptano (1,0% m/m); esto es, al aumentar la concentración de álcali (a salinidad constante): Winsor II \rightarrow III \rightarrow I y al aumentar la salinidad como porcentaje de NaCl (a concentración de álcali constante): Winsor I \rightarrow III \rightarrow II; lo cual evidencia que el comportamiento de fases es dominado por los fenómenos de disociación y reparto de ácido carboxílico/carboxilato, como se explicó anteriormente y se sustenta en el marco teórico.

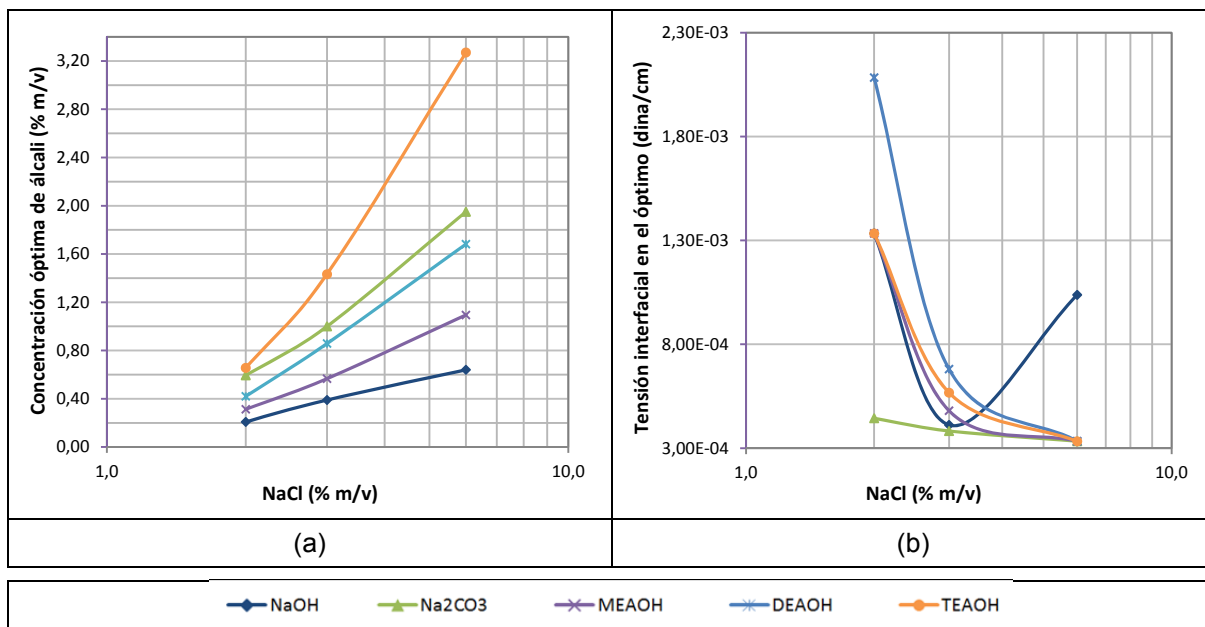
Comparando la Figura 27 con la Figura 20 se puede observar que, cuando se emplean álcalis inorgánicos, la zona que exhibe comportamiento de fases Winsor III (zona entre líneas continuas) se ensancha ligeramente al aumentar el número de carbonos del alcano de 7 a 8. Sin embargo, comparando la Figura 28 con la Figura 21, se observa un efecto contrario cuando se emplean álcalis orgánicos. Esto indicaría de manera preliminar que se obtienen formulaciones menos robustas más sensibles a los cambios de salinidad y de pH cuando se emplean álcalis orgánicos.

Adicionalmente, tanto para los álcalis inorgánicos como para los álcalis orgánicos, la pendiente de la línea de *formulación óptima* (línea punteada) aumenta cuando en el sistema modelo se emplea octano (ver Figura 27 y Figura 28) en lugar de heptano (ver Figura 20 y Figura 21). Esto indica que a medida que aumenta el número de carbonos del alcano las formulaciones son más sensibles a los cambios de salinidad.

Cabe señalar que en el sistema con octano se requirió una menor concentración de álcali, a una salinidad del 2,0% m/v de NaCl, para llegar a la zona trifásica, en comparación al sistema con heptano.

Las gráficas de los radios de solubilización en función de la concentración de álcali inorgánico y orgánico se presentan en el Anexo H (ver figuras H.3. y H.4., respectivamente), y se indican además los valores de la concentración óptima de álcali (C^*) y el radio de solubilización óptimo (RS^*), así como el valor de la tensión interfacial (γ) correspondiente. Las gráficas resumen que ilustran el efecto de la salinidad como % de NaCl sobre la concentración óptima de álcali y la tensión interfacial en el óptimo se presentan en la Figura 29.

Figura 29. Efecto de la salinidad como % de NaCl sobre: (a) la concentración óptima de álcali y (b) la tensión interfacial en el óptimo para el sistema modelo de ácido laúrico en octano (1,0% m/m).



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%)

Fuente: Autora

En la Figura 29a se puede observar igualmente que una mayor salinidad como % de NaCl requiere una mayor concentración de álcali en el óptimo y existe una dependencia lineal entre la concentración óptima de álcali y el logaritmo de la salinidad. Las pendientes de todos los sistemas son muy similares, con excepción del que contiene TEAOH, lo cual indica que todos los álcalis son igualmente sensibles a los cambios de salinidad. Es importante señalar que dos de los álcalis orgánicos evaluados, la MEAOH y la DEAOH, requieren una menor concentración para alcanzar el óptimo a cualquier salinidad en comparación con el Na₂CO₃, el álcali inorgánico más empleado en procesos de recobro químico. El único álcali que estaría limitado para ser usado a salinidades superiores al 4,0% m/v es la

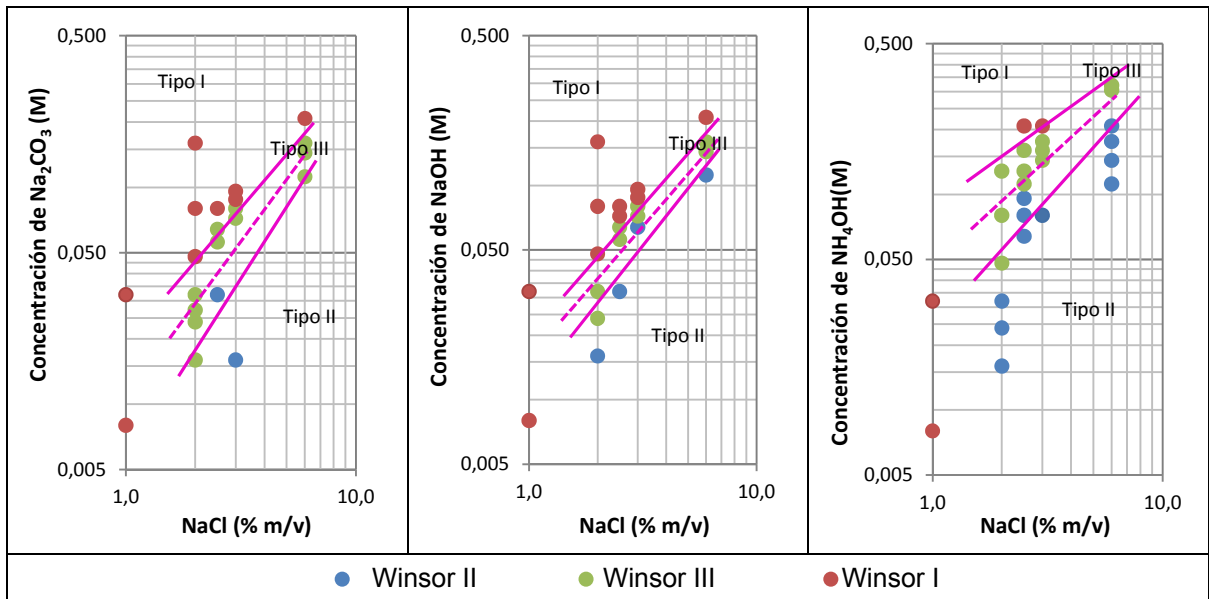
TEAOH pues se requeriría una concentración superior al 2,0% m/v para lograr la *formulación óptima*. Como ya se mencionó anteriormente se podría compensar con la adición de un surfactante.

En la Figura 29b se puede observar que con todos los álcalis se obtuvieron tensiones interfaciales ultrabajas (en el rango de 10^{-3} - 10^{-4} dinas/cm). Hay un desempeño similar entre los álcalis y los inorgánicos. Al aumentar la salinidad se logró una disminución de la tensión interfacial (aunque ello implica una mayor concentración de álcali), siendo más marcada cuando la salinidad se incrementó de 2,0 a 3,0% m/v. Una situación particular se presentó con el NaOH a una salinidad 6,0% m/v de NaCl ya que su tensión interfacial aumentó, pasando del orden de 10^{-4} a 10^{-3} dinas/cm. La menor tensión interfacial se logró con el Na_2CO_3 y varió muy ligeramente con el cambio de salinidad.

3.3.1.3 Sistema modelo de ácido láurico en decano (1,0% m/m)

Los mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido láurico en decano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con diferente concentración de álcalis inorgánicos y orgánicos a diferentes salinidades como % de NaCl se presentan en la Figura 30 y la Figura 31, respectivamente. El registro fotográfico de los experimentos de comportamiento de fases que permitió la elaboración de dichos mapas se presenta en el Anexo I (ver figuras I.1. y I.2.).

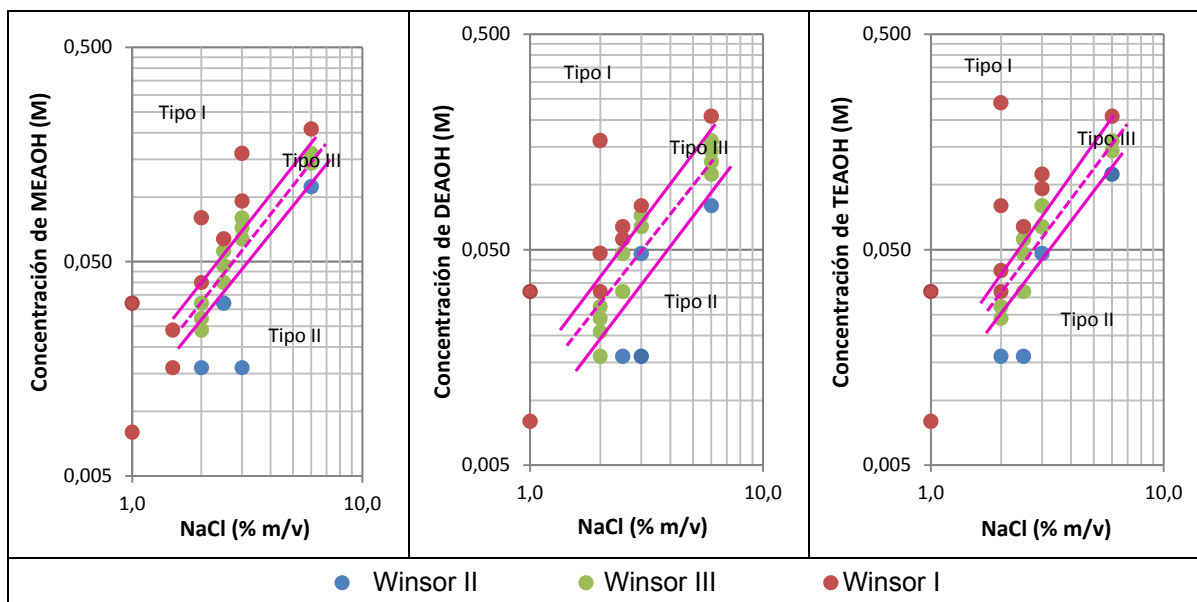
Figura 30. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido laúrico en decano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis inorgánicos a diferente salinidad como % de NaCl.



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%)

Fuente: Autora

Figura 31. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido laúrico en decano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis orgánicos a diferente salinidad como % de NaCl.



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%)

Fuente: Autora

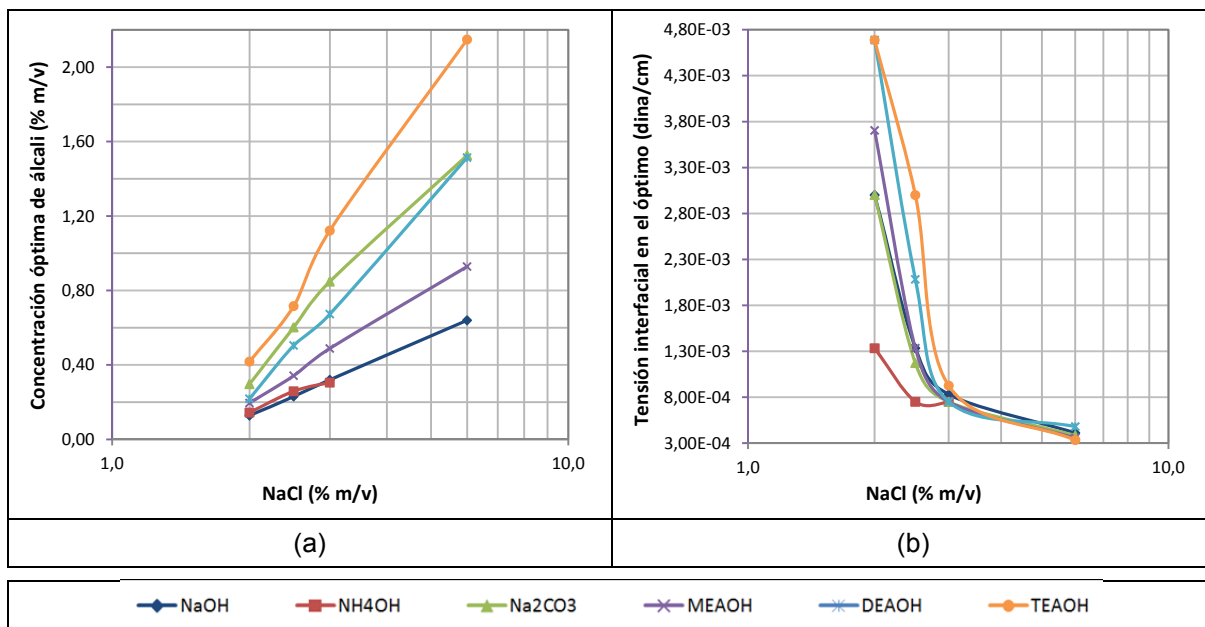
En la Figura 30 y la Figura 31 se pueden observar nuevamente las transiciones: Winsor II → III → I, al aumentar la concentración de álcali a salinidad constante y Winsor I → III → II, al aumentar la salinidad a concentración de álcali constante, como las que se observaron en los sistemas modelo de ácido laúrico en heptano y octano (1,0% m/m).

Comparando la Figura 30 y la Figura 31 con la Figura 27 y la Figura 28, respectivamente, no se aprecian cambios significativos en la amplitud de la zona que exhibe comportamiento trifásico (zona entre líneas continuas) ni en la

pendiente de la línea de *formulación óptima* (línea punteada). Sin embargo, en todos los casos del sistema con decano, con excepción del NH_4OH , se requirió una menor concentración de álcali (a una salinidad del 2,0% m/v de NaCl) para llegar a la zona trifásica, en comparación al sistema con octano.

Las gráficas de los radios de solubilización en función de la concentración de cada álcali inorgánico y cada álcali orgánico se presentan en el Anexo I (ver figuras I.3. y I.4., respectivamente), y se indican además los valores de la concentración óptima de álcali (C^*) y el radio de solubilización óptimo (RS^*), así como el valor de la tensión interfacial (γ) correspondiente. Las gráficas resumen que ilustran el efecto de la salinidad sobre la concentración óptima de álcali y la tensión interfacial en el óptimo se presentan en la Figura 32.

Figura 32. Efecto de la salinidad como % de NaCl sobre: (a) la concentración óptima de álcali y (b) la tensión interfacial en el óptimo para el sistema modelo de ácido láurico en decano (1,0% m/m).



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%)

Fuente: Autora

En la Figura 32a se puede observar nuevamente que una mayor salinidad como % de NaCl requiere una mayor concentración de álcali en el óptimo. La concentración óptima de álcali presenta el mismo orden que el caso anterior: NaOH ≤ NH₄OH < MEAOH < DEAOH < Na₂CO₃ < TEAOH.

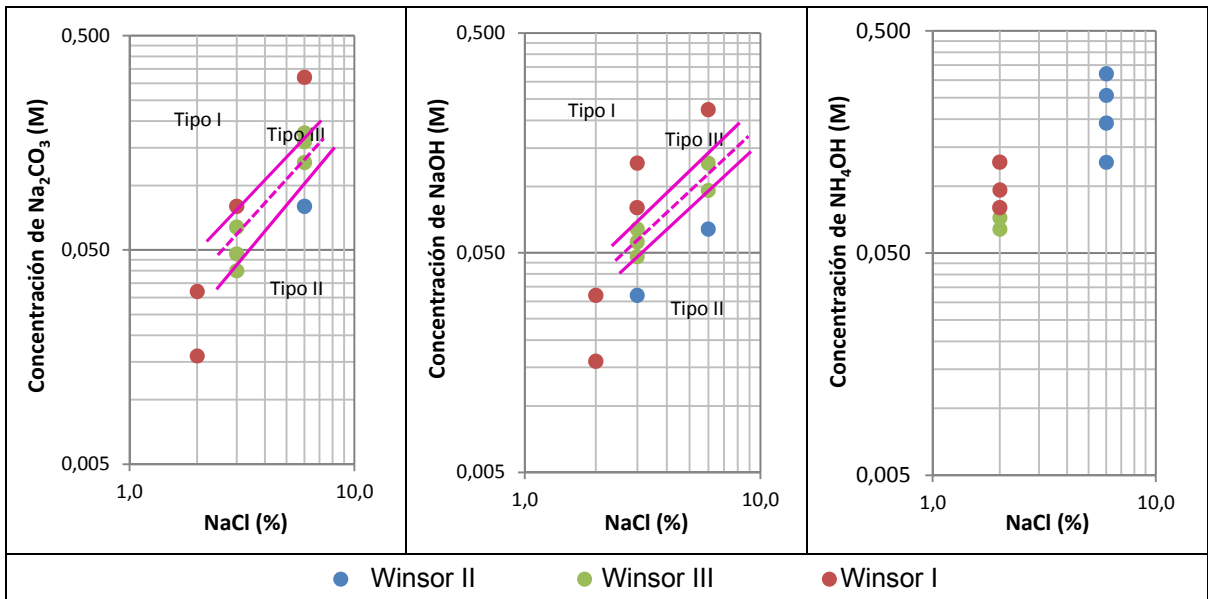
Al igual que lo observado con los sistemas modelo con heptano y octano, existe una dependencia lineal entre la concentración óptima de álcali y el logaritmo de la salinidad, es decir, que una mayor salinidad requiere una mayor concentración de álcali en el óptimo.

Aunque con todos los álcalis se obtuvieron tensiones interfaciales ultrabajas como se puede observar en la Figura 32b, estos valores fueron ligeramente superiores a los obtenidos en los dos casos anteriores (ver figuras 26b y 29b). La razón es que al aumentar el número de carbonos del alcano habría más interacción de las moléculas de alcano entre sí que de éstas con la cola apolar del surfactante formado. El aumento en la salinidad promueve la disminución de la tensión interfacial. A diferencia de los sistemas modelo con heptano y octano, en los que a una salinidad a partir de 3,0% m/v se observaba un comportamiento casi asintótico de la tensión interfacial, en este caso todavía continúa descendiendo.

3.3.1.4 Sistema modelo de ácido láurico en dodecano (1,0% m/m)

Los mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido láurico en dodecano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con diferente concentración de álcalis inorgánicos y orgánicos a diferentes salinidades como % de NaCl se presentan en la Figura 33 y la Figura 34, respectivamente. El registro fotográfico de los experimentos de comportamiento de fases que permitió la elaboración de dichos mapas se presenta en el Anexo J (ver figuras J.1. y J.2.).

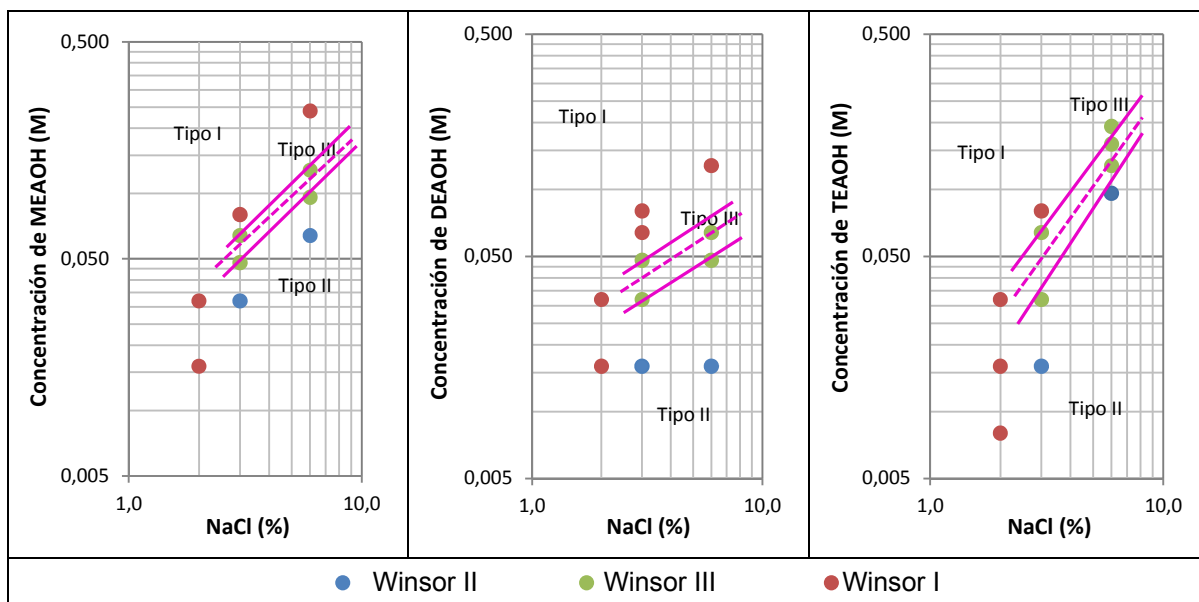
Figura 33. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido laúrico en dodecano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis inorgánicos a diferente salinidad como % de NaCl.



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = sec-butanol (50%) + n-pentanol (50%)

Fuente: Autora

Figura 34. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido laúrico en dodecano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis orgánicos a diferente salinidad como % de NaCl.



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = sec-butanol (50%) + n-pentanol (50%)

Fuente: Autora

En la Figura 33 y la Figura 34 se pueden observar las mismas transiciones que se observaron para los sistemas modelo de ácido laúrico en heptano, octano y decano (1,0% m/m): Winsor II \rightarrow III \rightarrow I (al aumentar la concentración de álcali a salinidad constante) y Winsor I \rightarrow III \rightarrow II (al aumentar la salinidad como % de NaCl a concentración de álcali constante). Esto confirma que el comportamiento de fases, independientemente del alcano, es dominado por los fenómenos de disociación y reparto de ácido carboxílico/carboxilato descritos para el sistema con heptano.

Sin embargo, cabe señalar que a diferencia de los sistemas anteriores a concentraciones de NaCl inferiores al 3,0% m/v, sólo se observaron microemulsiones tipo Winsor I. Este comportamiento, atribuido al requerimiento de una cantidad mínima de NaCl o carboxilato en solución acuosa que impida que el carboxilato formado migre de la interfase al seno de la solución y pueda formarse una fase media o microemulsión tipo Winsor III, había sido observado en los demás sistemas a salinidades inferiores al 2,0% m/v de NaCl.

Comparando la Figura 33 y la Figura 30 se puede observar que, cuando se emplea Na_2CO_3 y NaOH, la zona que exhibe comportamiento de fases Winsor III (zona entre líneas continuas) no cambia significativamente al aumentar el número de carbonos del alcano de 10 a 12. No obstante, dicha zona desaparece cuando se emplea NH_4OH , lo cual puede estar asociado a su menor masa molar y menor fuerza básica¹⁵ ($M = 35,05 \text{ g/mol}$, $\text{pK}_a = 9,25$) en comparación al otro álcali débil, el Na_2CO_3 ($M = 105,99 \text{ g/mol}$, $\text{pK}_a = 10,33$), y el álcali fuerte, el NaOH ($M = 40,00 \text{ g/mol}$, $\text{pK}_a = 13,80$) (Dean, 1999). Un álcali con baja masa molar y débil fuerza básica tendrá una menor eficiencia a medida que aumente la masa molar del alcano en el sistema, pues por la gran diferencia de masa permanecerá en mayor cantidad a la fase acuosa y la poca cantidad que entra en contacto con la fase aceite no tendrá la suficiente fuerza básica como para reaccionar con el ácido carboxílico y llevar al sistema a un comportamiento trifásico. Esto hace que el uso de NH_4OH sea descartado en procesos de recobro químico de crudos medianos, pesados o extrapesados.

Comparando la Figura 34 y la Figura 31 se puede observar que, cuando se emplean álcalis orgánicos, la zona que exhibe comportamiento de fases Winsor III (zona entre líneas continuas) al aumentar el número de carbonos del alcano de 10

¹⁵ El pK_a es un indicativo de la fuerza ácida y corresponde al logaritmo negativo de la constante de disociación de un ácido débil. Un ácido tendrá mayor fuerza ácida cuanto menor sea su pK_a y un álcali tendrá mayor fuerza básica cuanto mayor sea su pK_a .

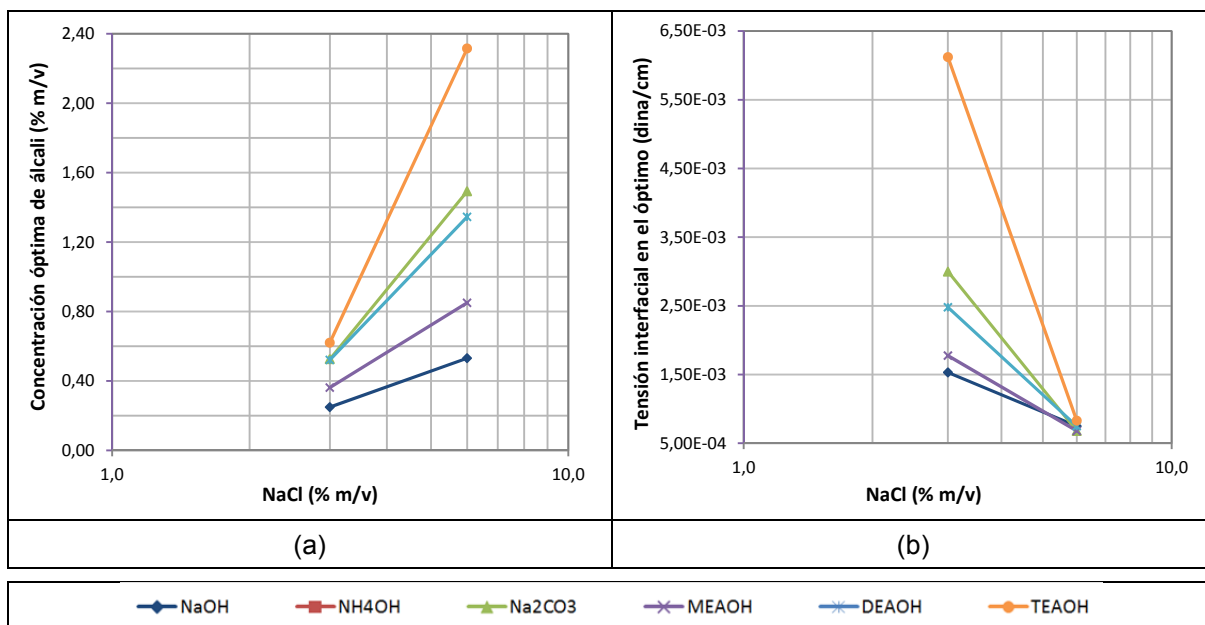
a 12 no cambia significativamente. A pesar de que la DEAOH ($M = 105,14 \text{ g/mol}$, $pK_a = 8,88$) y la TEAOH ($M = 149,19 \text{ g/mol}$, $pK_a = 7,76$) presentan una menor fuerza básica que el NH_4OH ($M = 35,05 \text{ g/mol}$, $pK_a = 9,25$) su mayor masa molar impide su segregación y, por tanto, es posible alcanzar comportamientos trifásicos. Por otra parte, en el caso de la MEAOH ($M = 61,08 \text{ g/mol}$, $pK_a = 9,50$), aunque la diferencia de masas molares no es tan marcada (pero igualmente superior), ésta presenta además una mayor fuerza básica que el NH_4OH y, por tanto, también es posible alcanzar comportamientos trifásicos.

Adicionalmente, tanto para los álcalis inorgánicos como para los álcalis orgánicos, la pendiente de la línea de *formulación óptima* (línea punteada) disminuye cuando en el sistema modelo se emplea dodecano (ver figuras 33 y 34) en lugar de decano (ver figuras 30 y 31). Adicionalmente, esta disminución es notoriamente marcada cuando se emplea DEAOH.

Finalmente, cabe señalar que en todos los casos del sistema con dodecano (con excepción del NH_4OH) se requirió una concentración de álcali menor (a una salinidad del 3,0% m/v de NaCl) para llegar a la zona trifásica, en comparación al sistema con decano. El mismo comportamiento se observó cada vez que se incrementó el número de carbonos del alcano.

Las gráficas de los radios de solubilización en función de la concentración de álcali inorgánico y orgánico se presentan en el Anexo J. Sistema modelo de ácido láurico en dodecano (1,0% m/m). Anexo J (ver figuras J.3. y J.4., respectivamente), y se indican además los valores de la concentración óptima de álcali (C^*) y el radio de solubilización óptimo (RS^*), así como el valor de la tensión interfacial (γ) correspondiente. Las gráficas resumen que ilustran el efecto de la salinidad como % de NaCl sobre la concentración óptima de álcali y la tensión interfacial en el óptimo se presentan en la Figura 35.

Figura 35. Efecto de la salinidad como % de NaCl sobre: (a) la concentración óptima de álcali y (b) la tensión interfacial en el óptimo para el sistema modelo de ácido laúrico en dodecano (1,0% m/m). WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = sec-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%).



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = sec-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%)

Fuente: Autora

En la Figura 35a se puede observar el mismo comportamiento: a una mayor salinidad se requiere una mayor concentración de álcali en el óptimo y la misma tendencia entre los álcalis (concentración óptima de álcali: NaOH < MEAOH < DEAOH < Na₂CO₃ < TEAOH) que en los casos anteriores.

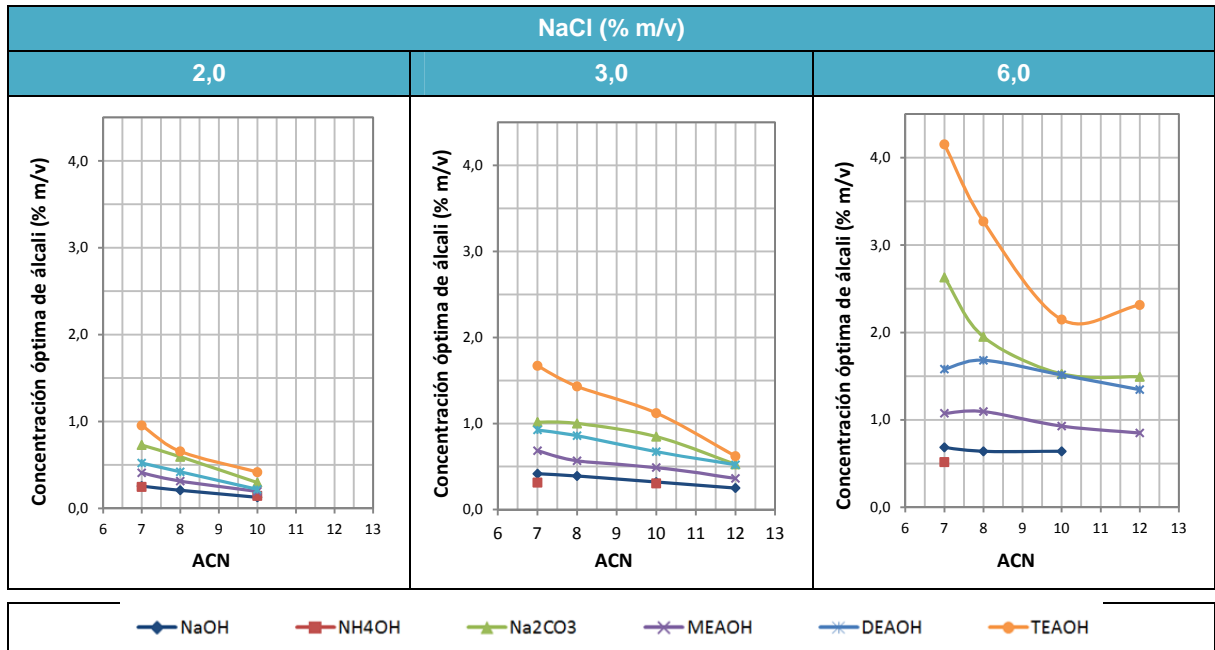
Si bien con todos los álcalis se obtuvieron tensiones interfaciales ultrabajas, como se observa en la Figura 35b, los valores fueron ligeramente superiores a los obtenidos con los alcanos más livianos. Con excepción del NH₄OH, para el cual no se pudo determinar con precisión el radio de solubilización óptimo, se observa el

mismo comportamiento (al aumentar la salinidad disminuye la tensión interfacial) y la misma tendencia entre los álcalis (tensión interfacial en el óptimo: $\text{NaOH} < \text{MEA} < \text{DEA} < \text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{TEA}$) que en los casos anteriores. Sin embargo, a diferencia de los casos anteriores, los menores valores de tensión interfacial se obtuvieron a una salinidad del 6,0% m/v de NaCl y estos fueron significativamente menores que los obtenidos a una salinidad del 3,0% m/v de NaCl. Cabe señalar que los menores valores de tensión interfacial fueron semejantes con todos los álcalis.

3.3.1.5 Efecto del número de carbonos del alcano sobre la concentración óptima de álcali y la tensión interfacial en el óptimo

En la Figura 36 y la Figura 37 se presentan gráficas que recopilan los resultados anteriores de manera que se pueden visualizar las variaciones tanto de la concentración óptima de álcali como de la tensión interfacial en el óptimo en función del número de carbonos del alcano (*ACN*) a diferentes salinidades, respectivamente.

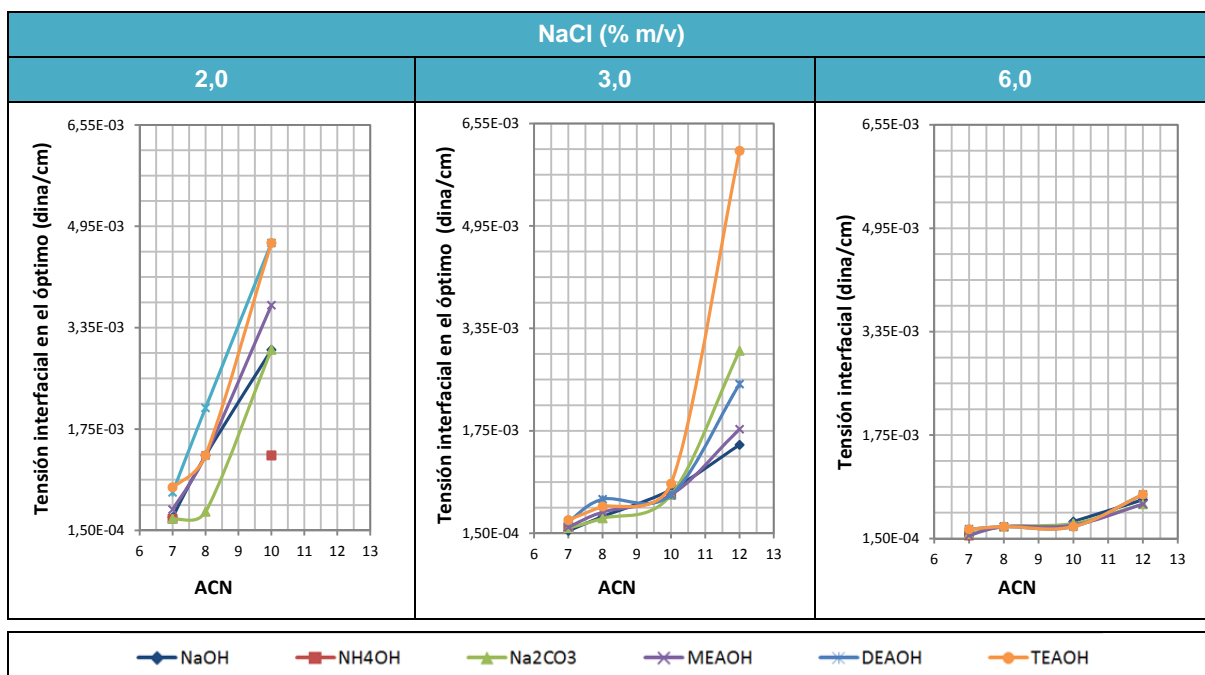
Figura 36. Efecto del número de carbonos del alcano sobre la concentración óptima de álcali en sistemas con 1,0% m/m de ácido laúrico en varios alcanos a diferente salinidad como % de NaCl.



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%)

Fuente: Autora

Figura 37. Efecto del número de carbonos del alcano sobre la tensión interfacial en el óptimo en sistemas con 1,0% m/m de ácido laúrico en varios alcanos a diferente salinidad como % de NaCl.



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = sec-butanol (50%) + n-pentanol (50%)

Fuente: Autora

En la Figura 36 se puede observar que a mayor número de carbonos del alcano se requiere una menor concentración del álcali para alcanzar el óptimo; es decir, el óptimo se alcanza con una mayor relación ácido carboxílico/carboxilato. Por consiguiente, se puede afirmar que un aceite con mayor EACN requerirá un surfactante (mezcla ácido carboxílico/carboxilato) más lipofílico para alcanzar el óptimo. Las diferencias se hacen más sutiles al aumentar la salinidad ya que contribuye a contrarrestar el efecto negativo de las interacciones entre las moléculas de alcano (numerador de la ecuación R de Winsor) al disminuir las interacciones entre el surfactante y el agua (denominador de la ecuación R de

Winsor). El aumento en la salinidad trae además como consecuencia el requerimiento de más álcali para alcanzar el óptimo, lo cual se debe al efecto *salting out* que hace necesaria la formación de una mayor cantidad de carboxilato (un surfactante más hidrofílico) para que una cantidad importante de éste pueda migrar hacia la fase acuosa y así se pueda alcanzar el óptimo.

Finalmente, es importante señalar que a cualquier salinidad la tendencia en la demanda de concentración de álcali y tensión interfacial entre los álcalis es la misma: $\text{NH}_4\text{OH} \leq \text{NaOH} < \text{MEA}\text{OH} < \text{DEA}\text{OH} < \text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{TEA}\text{OH}$, aunque el primero tiene unas limitaciones ya tratadas anteriormente. El desempeño de cada álcali será el resultado de una combinación de factores que incluyen su fuerza básica, su masa molar y su carácter polar. No obstante, la diferencia entre los álcalis se hace más notoria al aumentar la salinidad como % de NaCl (fuerza iónica). A una salinidad del 6,0% m/v de NaCl, el uso de TEAOH no sería viable para ningún EACN pues se requeriría una concentración superior al 2,0% m/v para lograr la *formulación óptima*. Igualmente, a dicha salinidad el uso de Na_2CO_3 estaría limitado para un EACN de 7.

En la Figura 37 se puede observar que a menor número de carbonos del alcano se alcanza una menor tensión interfacial en el óptimo. Esto es porque la mezcla surfactante tiene una cadena de carbonos más larga que la del alcano, por lo que las interacciones de la parte apolar del surfactante con las moléculas de alcano serán más fuertes, que aquellas que se dan entre las moléculas de alcano. En la medida que crece la cadena de carbonos del alcano, se aumentarán las interacciones entre sus moléculas causando un efecto negativo en las interacciones entre el surfactante y el alcano, como consecuencia la tensión interfacial aumenta. Justo esta es la razón por la cual es más sencillo obtener formulaciones para crudos livianos que para crudos pesados. Dicho comportamiento se hace menos notorio al aumentar la salinidad como % de NaCl

(con excepción del sistema con dodecano y TEAOH a una salinidad del 3,0% m/v de NaCl), por las mismas razones expuestas en el análisis de la Figura 36.

Con todos los álcalis se alcanzaron tensiones interfaciales ultrabajas (en el rango de 10^{-3} - 10^{-4} dina/cm). Los menores valores se alcanzaron a una salinidad del 6,0% m/v de NaCl, los cuales fueron semejantes para todos los álcalis tanto inorgánicos como orgánicos.

3.3.2 Evaluación del comportamiento de fases en sistemas modelo de diferentes ácidos carboxílicos en heptano (1,0% m/m)

En la sesión anterior para los sistemas modelo se usó el mismo ácido carboxílico y se varió el alcano, en ésta se fijó el alcano y se varió el ácido carboxílico.

Los resultados obtenidos con el sistema modelo de ácido laúrico (ácido dodecanoico) en heptano (1,0% m/m) se presentaron anteriormente (sección 3.3.1.1.). A continuación se presentan los resultados obtenidos con los sistemas modelo de ácido mirístico (ácido tetradecanoico), palmítico (ácido hexadecanoico) y esteárico (ácido octadecanoico) en heptano (1,0% m/m). Para cada sistema los resultados incluyen el registro fotográfico de los experimentos de comportamiento de fases, los mapas bidimensionales de comportamiento de fases, las gráficas de los radios de solubilización en función de la concentración de álcali, y las gráficas resumen del efecto de la salinidad como % NaCl sobre la concentración óptima de álcali y la tensión interfacial en el óptimo.

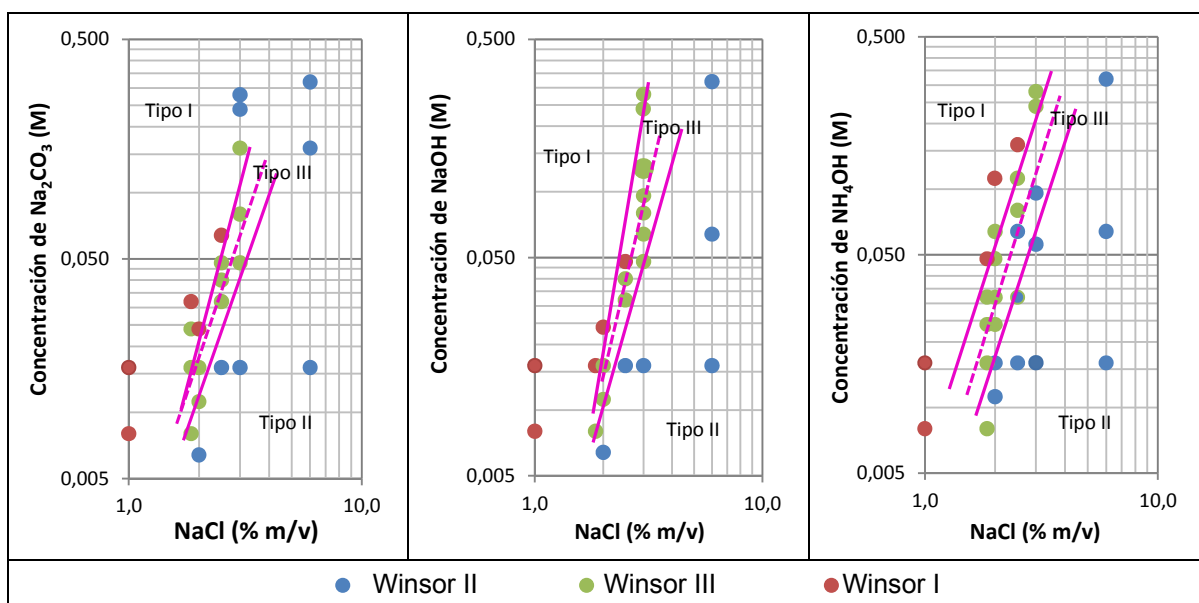
Finalmente, todos los resultados se discuten conjuntamente para determinar el efecto del número de carbonos del ácido carboxílico sobre la concentración óptima de álcali y la tensión interfacial en el óptimo.

3.3.2.1 Sistema modelo de ácido mirístico en heptano (1,0% m/m)

Los mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido mirístico en heptano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con diferente concentración de álcalis inorgánicos y orgánicos a diferentes salinidades como % de NaCl se presentan en la Figura 38 y la

Figura 39, respectivamente. El registro fotográfico de los experimentos de comportamiento de fases que permitió la elaboración de dichos mapas se presenta en el Anexo K (ver figuras K.1. y K.2.).

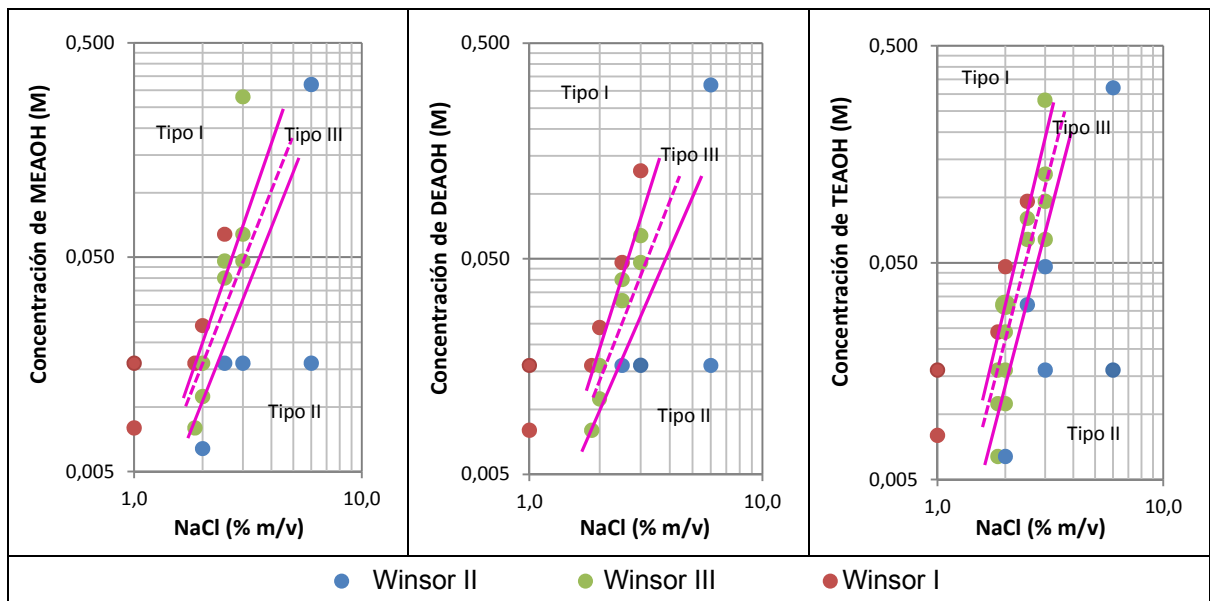
Figura 38. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido mirístico en heptano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis inorgánicos a diferente salinidad como % de NaCl.



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = sec-butanol (50%) + n-pentanol (50%)

Fuente: Autora

Figura 39. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido mirístico en heptano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis orgánicos a diferente salinidad como % de NaCl.



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%)

Fuente: Autora

En la Figura 38 y la

Figura 39 se pueden observar las mismas transiciones que se observaron en el sistema modelo de ácido laúrico en heptano (1,0% m/m); al aumentar la concentración de álcali (a salinidad como % de NaCl constante): Winsor II \rightarrow III \rightarrow I y al aumentar la salinidad como % de NaCl (a concentración de álcali constante): Winsor I \rightarrow III \rightarrow II. Nuevamente, se evidencia que el comportamiento de fases (en este caso, independientemente del ácido carboxílico), es dominado por los fenómenos de disociación y reparto de ácido carboxílico/carboxilato descritos para el sistema con heptano.

Cabe señalar que a salinidades inferiores al 2,0% m/v de NaCl, sólo se observaron microemulsiones tipo Winsor I (desaparece la zona trifásica). Al igual que en el sistema con heptano, este comportamiento puede ser atribuido al requerimiento de una cantidad mínima de NaCl o carboxilato (miristato) en solución acuosa que impida que el carboxilato formado migre de la interfase al seno de la solución y pueda formarse una fase media o microemulsión tipo Winsor III. Adicionalmente, a salinidades del 6,0% m/v de NaCl sólo se observaron microemulsiones tipo Winsor II (no se observa la zona trifásica en el rango de concentración de álcali evaluado, aunque no se descarta su formación a concentraciones de álcali muy elevadas).

Comparando la Figura 38 y la

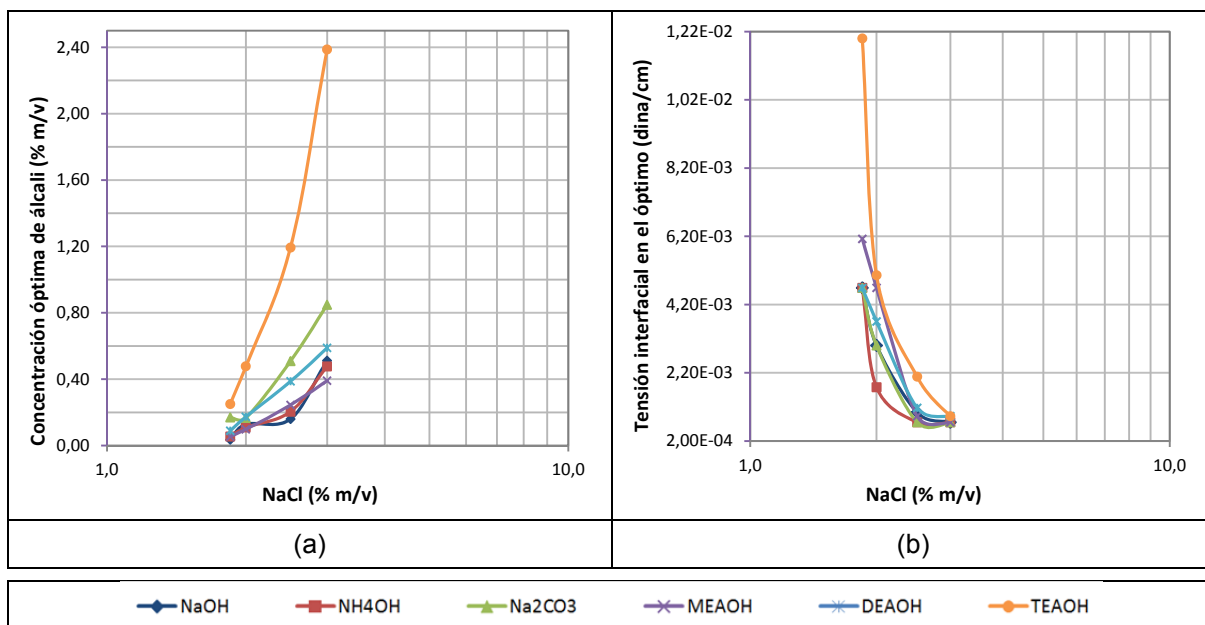
Figura 39 con la Figura 20 y la Figura 21, respectivamente, se puede observar que, tanto para los álcalis inorgánicos como para los álcalis orgánicos, la zona que exhibe comportamiento de fases Winsor III (zona entre líneas continuas) al aumentar el número de carbonos del ácido carboxílico (*CACN*, *Carboxylic Acid Carbon Number*) de 12 a 14 se angosta ligeramente pero se alarga considerablemente debido al significativo aumento de pendiente de la línea de *formulación óptima* (línea punteada). Esto indica que a medida que se hace mayor la diferencia entre el número de carbonos del alcano y del ácido carboxílico las formulaciones se hacen más sensibles a los cambios de salinidad. En un crudo, esto implicaría que el uso de álcalis estaría limitado por la alta sensibilidad del sistema a los cambios de salinidad cuanto más marcada sea la diferencia entre la fracción de saturados-aromáticos (que contiene hidrocarburos en general y es representada en el sistema modelo por el alcano) y la fracción de resinas-asfaltenos (que contiene ácidos nafténicos, materiales porfirínicos y otros surfactantes naturales de alto peso molecular (Marfisi & Salager) (Salager, 1991), y es representada en el sistema modelo por el ácido carboxílico).

Finalmente, es importante resaltar que en todos los casos del sistema con ácido mirístico se requirió una concentración de álcali significativamente menor (aproximadamente 10 veces menor a una salinidad del 2,0% m/v de NaCl) para

llegar a la zona trifásica, en comparación al sistema modelo con ácido laúrico. Un ácido carboxílico de mayor masa molar tendrá una mayor eficiencia pues por su naturaleza más lipofílica permanecerá en mayor cantidad en la fase aceite y al reaccionar con el álcali formará un surfactante que preferirá quedarse en la interfase (el carboxilato formado también será más lipofílico) llevando al sistema a un comportamiento trifásico pero en condiciones de menor salinidad.

Las gráficas de los radios de solubilización en función de la concentración de álcali inorgánico y orgánico se presentan en el Anexo K (ver figuras K.3. y K.4., respectivamente), y se indican además los valores de la concentración óptima de álcali (C^*) y el radio de solubilización óptimo (RS^*), así como el valor de la tensión interfacial (γ) correspondiente. Las gráficas resumen que ilustran el efecto de la salinidad como % de NaCl sobre la concentración óptima de álcali y la tensión interfacial en el óptimo se presentan en la Figura 40.

Figura 40. Efecto de la salinidad como % de NaCl sobre: (a) la concentración óptima de álcali y (b) la tensión interfacial en el óptimo para el sistema modelo de ácido mirístico en heptano (1,0% m/m).



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = sec-butanol (50%) + n-pentanol (50%)

Fuente: Autora

En la Figura 40a se observa un comportamiento análogo al observado en la Figura 26a para el sistema modelo con ácido láurico: una mayor salinidad como % de NaCl requiere una mayor concentración de álcali en el óptimo. No obstante, a pesar de que se observa la misma tendencia entre los álcalis: $\text{NaOH} \leq \text{NH}_4\text{OH} \leq \text{MEAOH} < \text{DEAOH} \leq \text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{TEAOH}$, las diferencias entre ellos son mucho menos marcadas. Obsérvese que con todos los álcalis, con excepción de la TEAOH, el óptimo se alcanza a concentraciones inferiores al 1,0% m/v. Este comportamiento podría estar asociado con el alto peso molecular de la TEAOH (mucho mayor que el de los demás álcalis), su carácter más apolar (naturaleza más lipofílica)¹⁶ y su débil fuerza básica (álcali débil) que lo llevarían a migrar a la fase aceite sin reaccionar tan efectivamente con el ácido carboxílico en la fase acuosa.

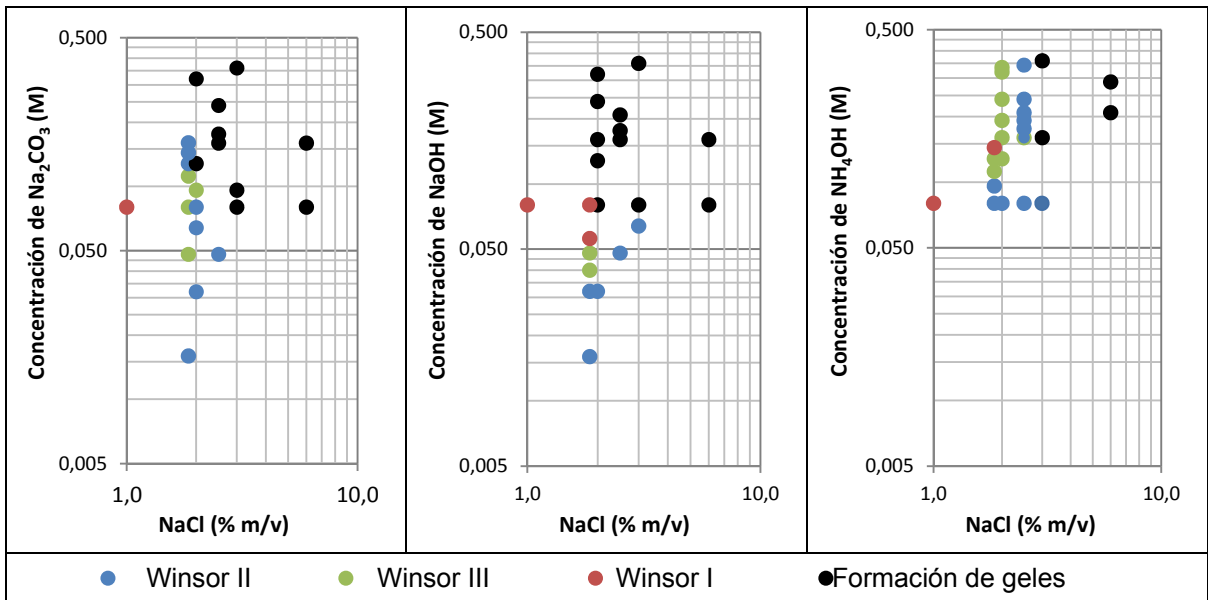
¹⁶ La MEAOH y la DEAOH son completamente miscibles con agua mientras que la TEAOH tiene una solubilidad en agua de 149 g/L (a 20 °C).

Por otra parte, a diferencia del sistema modelo con ácido laúrico en donde se alcanzan tensiones interfaciales ultrabajas del orden de 10^{-4} dina/cm en todos los casos (ver Figura 26b), en el sistema modelo con ácido mirístico se logran tensiones interfaciales mayores aproximadamente en 1 orden de magnitud, en el rango de 10^{-2} - 10^{-4} dina/cm (ver Figura 40b). Al igual que en el caso anterior, al aumentar la salinidad se logró una disminución de la tensión interfacial, siendo ésta más marcada cuando la salinidad se incrementó de 2,0 a 2,5% m/v de NaCl.

3.3.2.2 Sistema modelo de ácido palmítico en heptano (1,0% m/m)

Los mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido palmítico en heptano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con diferente concentración de álcalis inorgánicos y orgánicos a diferentes salinidades como % de NaCl se presentan en la Figura 41 y la Figura 42, respectivamente. El registro fotográfico de los experimentos de comportamiento de fases que permitió la elaboración de dichos mapas se presenta en el Anexo L (ver figuras L.1. y L.2.).

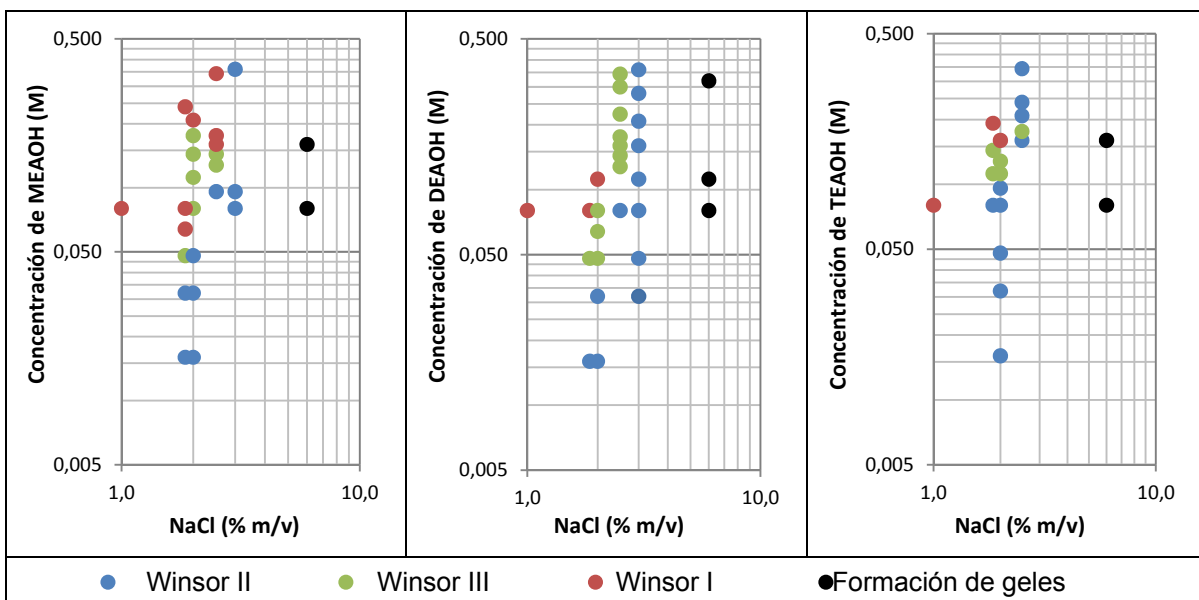
Figura 41. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido palmítico en heptano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis inorgánicos a diferente salinidad como % de NaCl.



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%)

Fuente: Autora

Figura 42. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido palmítico en heptano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis orgánicos a diferente salinidad como % de NaCl.



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = sec-butanol (50%) + n-pentanol (50%)

Fuente: Autora

En la Figura 41 y la Figura 42 no fue posible delimitar zonas de comportamiento de fases ni identificar transiciones como en los sistemas anteriores. Tampoco fue posible determinar con precisión el radio de solubilización óptimo ni calcular el valor de la tensión interfacial correspondiente. Adicionalmente, en algunos casos (especialmente con el Na_2CO_3 y el NaOH o con altas salinidades como % de NaCl cuando se emplean los demás álcalis) ocurre la formación de geles, lo cual dificulta aún más la interpretación de los resultados. La formación de geles, que también ha sido observada por otros autores (Bravo, Montoya, Chávez, Ysambertt, & Márquez, 2010), parece estar asociada a una alta fuerza iónica (alto contenido de Na^+).

3.3.2.3 Sistema modelo de ácido esteárico en heptano (1,0% m/m)

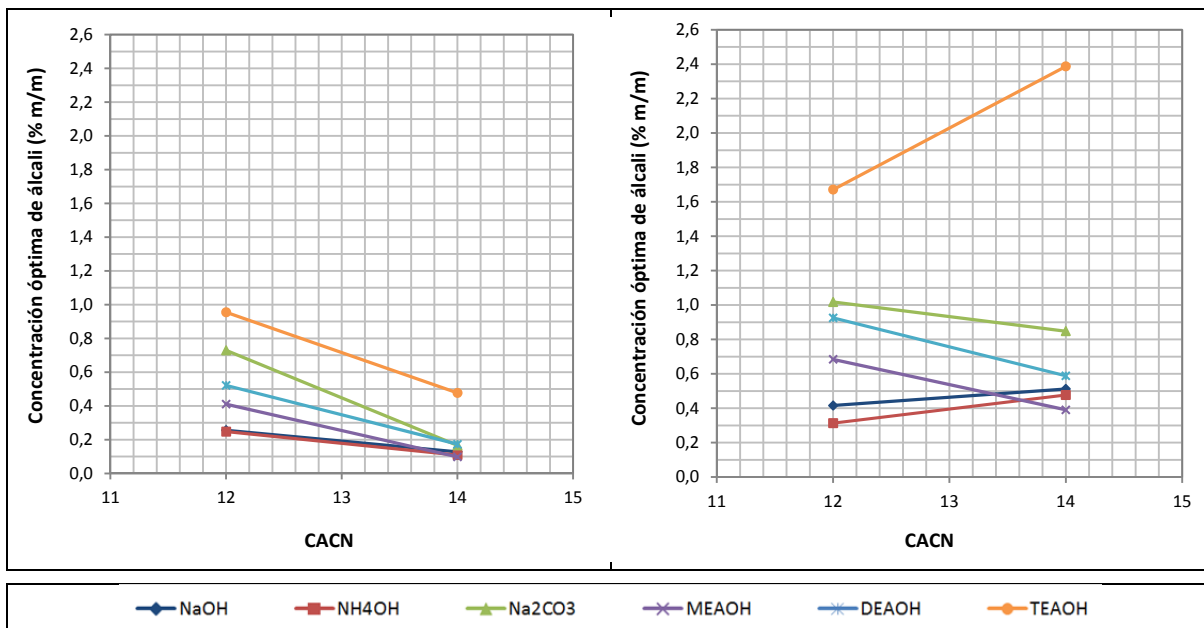
No fue posible preparar sistemas homogéneos de ácido esteárico en heptano con la misma concentración de los sistemas anteriores (1,0% m/m) debido a su limitada solubilidad. La solubilidad de los ácidos carboxílicos en un alcano disminuye al aumentar el número de carbonos del ácido carboxílico, como se muestra en el Anexo M, Tabla M.1. Teniendo en cuenta que el ácido esteárico es más soluble en xileno que en heptano (ver Anexo M, Tabla M.1.), se intentó disolver el ácido esteárico en una mezcla de heptano (75%) y xileno (25%), tal y como lo reportan otros autores²⁵⁰; sin embargo, tampoco se lograron resultados satisfactorios. Aunque la solubilidad del ácido esteárico aumenta al disminuir el número de carbonos del alcano (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, Tabla A13.1.), preparar sistemas modelo en hexano no resulta viable debido a su alta volatilidad (presión de vapor a 20,0 °C: 17,60 kPa; punto de ebullición: 68-69 °C), en comparación con el heptano (presión de vapor a 20,0 °C: 5,33 kPa; punto de ebullición: 98-99 °C).

3.3.2.4 Efecto del número de carbonos del ácido carboxílico sobre la concentración óptima de álcali y la tensión interfacial en el óptimo

En la Figura 43 y la Figura 44 se presentan gráficas que recopilan los resultados anteriores de manera que se pueden visualizar las variaciones tanto de la concentración óptima de álcali como de la tensión interfacial en el óptimo en función del número de carbonos del ácido carboxílico (*CACN*) a diferentes salinidades, aunque sólo se tenga información para dos ácidos.

Figura 43. Efecto del número de carbonos del ácido carboxílico sobre la concentración óptima de álcali en sistemas con 1,0% m/m de ácido carboxílico en heptano a diferente salinidad como % de NaCl.

NaCl (% m/v)	
2,0	3,0

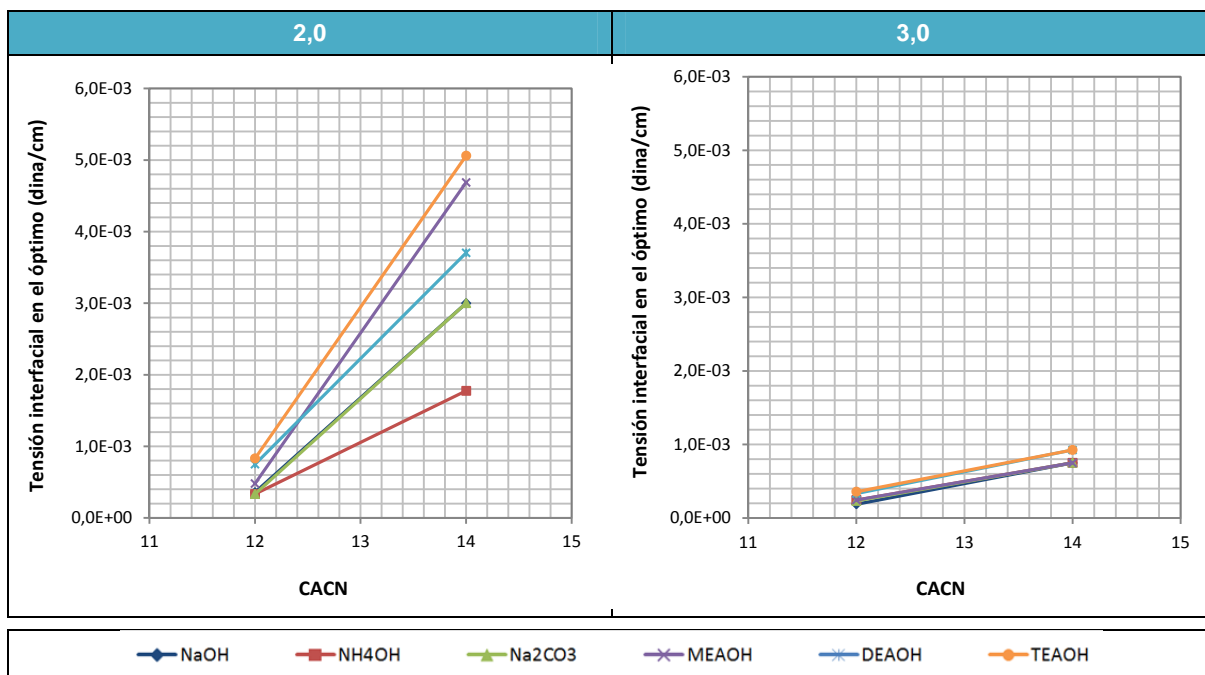


* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%)

Fuente: Autora

Figura 44. Efecto del número de carbonos del ácido carboxílico sobre la tensión interfacial en el óptimo en sistemas con 1,0% m/m de ácido carboxílico en heptano a diferente salinidad como % de NaCl.

NaCl (% m/v)



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%)

Fuente: Autora

En la Figura 43, a una salinidad del 2,0% m/v de NaCl, se puede observar que a mayor número de carbonos del ácido carboxílico (y por tanto del carboxilato) se requiere una menor concentración del álcali para alcanzar el óptimo; es decir, el óptimo se alcanza con una mayor relación ácido carboxílico/carboxilato. A mayor número de carbonos del ácido carboxílico este es más lipofílico (y su correspondiente carboxilato menos hidrofílico) y, por tanto, mayor es la cantidad de carboxilato necesaria para alcanzar la *formulación óptima*. Esto se debe a que es necesario compensar el aumento de lipofilidad del ácido y la pérdida de hidrofilidad del carboxilato.

Sin embargo, a una salinidad del 3,0% m/v de NaCl, dicho comportamiento no se cumple con todos los álcalis. El desempeño de cada álcali será el resultado de una

combinación de factores que incluyen su fuerza básica, su masa molar y su carácter polar. A dicha salinidad el uso de TEAOH estaría limitado en algunos casos.

En la Figura 44 se puede observar que a menor número de carbonos del ácido carboxílico se alcanza una menor tensión interfacial en el óptimo, lo cual puede estar asociado a la mayor solubilidad en agua de los ácidos carboxílicos de cadena corta (ver Anexo M, Tabla M.2.) que posibilita su migración a la interfase y conduce a la disminución en la tensión interfacial. Sin embargo, dicho comportamiento se hace menos notorio (menor pendiente) al aumentar la salinidad como % de NaCl.

Es importante señalar que con todos los álcalis se alcanzaron tensiones interfaciales ultrabajas (en el rango de 10^{-3} - 10^{-4} dina/cm). Para cada ácido carboxílico, la tensión interfacial en el óptimo disminuye a medida que se incrementa la salinidad como % de NaCl. Los menores valores se alcanzaron a una salinidad del 3,0% m/v de NaCl, los cuales fueron semejantes para todos los álcalis.

Los resultados obtenidos hasta aquí demuestran que las tres sustancias evaluadas como álcalis orgánicos presentan una acción equivalente a los álcalis inorgánicos. Inclusive la MEAOH y la DEAOH presentaron comportamientos competitivos con el Na_2CO_3 .

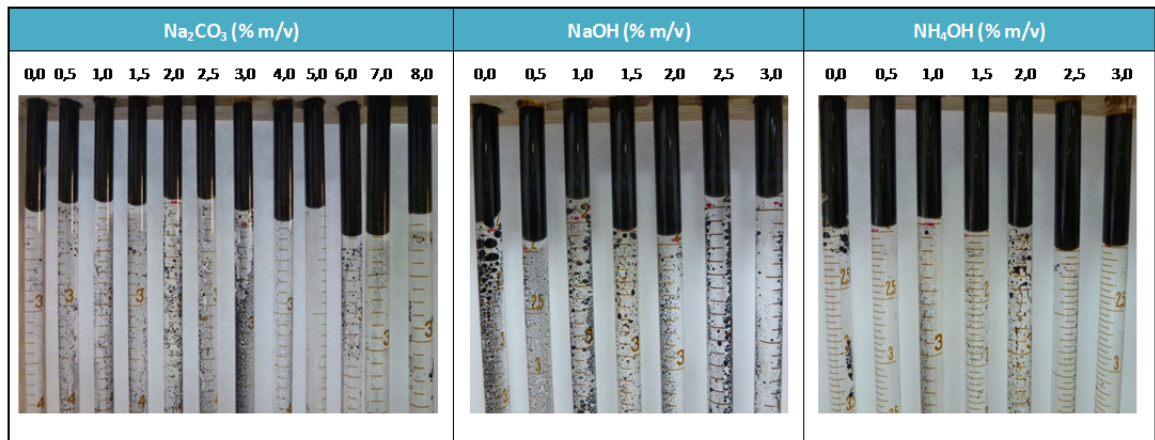
3.4 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE FASES EN SISTEMAS CON PETRÓLEO

3.4.1 Evaluación del comportamiento de fases en sistemas con petróleo empleando álcalis

En la evaluación de la viabilidad de la aplicación de un proceso ASP, una de las primeras tareas es verificar si el crudo del campo candidato es reactivo a los álcalis, es decir, si el crudo contiene suficientes ácidos carboxílicos capaces de reaccionar con el álcali para formar surfactantes in situ. En algunas ocasiones aunque los crudos no sean muy reactivos se puede optar por el uso del álcali principalmente para disminuir la adsorción y la concentración del surfactante sintético a emplear.

El registro fotográfico de los barridos de concentración de álcali utilizando álcalis inorgánicos y orgánicos con crudo del campo Dina Cretáceo (pozo DK-27) se presenta en la Figura 45 y la Figura 46, respectivamente. Así mismo, el registro fotográfico de los barridos de concentración de álcali utilizando álcalis inorgánicos y orgánicos con crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) se presenta en las figuras 47 y 48, respectivamente.

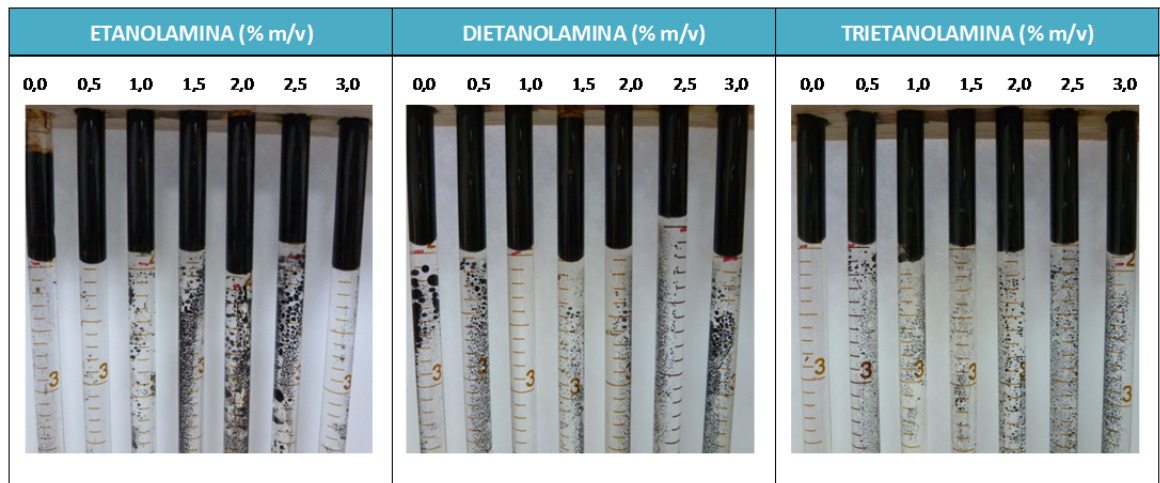
Figura 45. Barridos de concentración de álcalis inorgánicos con el crudo del campo Dina Cretáceo (pozo DK-27).



* NaCl = 1,0% m/v, WOR = 3, T = 67 °C, Alcohol (1,0% v/v) = sec-butanol

Fuente: Autora

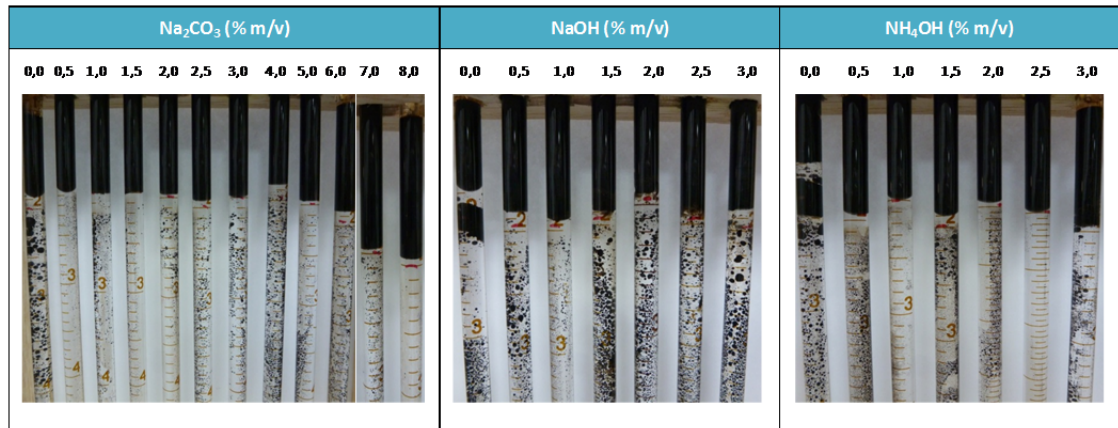
Figura 46. Barridos de concentración de álcalis orgánicos con el crudo del campo Dina Cretáceo (pozo DK-27).



* NaCl = 1,0% m/v, WOR = 3, T = 67 °C, Alcohol (1,0% v/v) = sec-butanol

Fuente: Autora

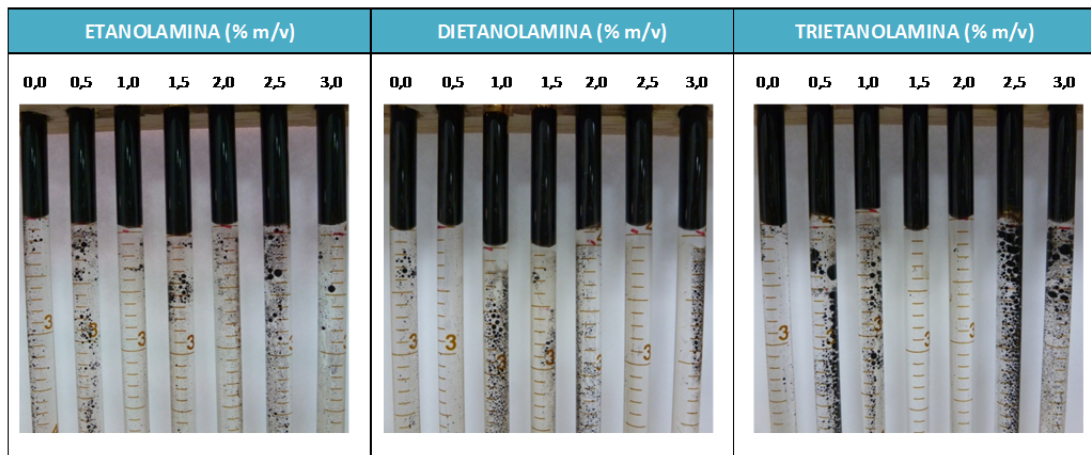
Figura 47. Barridos de concentración de álcalis inorgánicos con el crudo del campo San Francisco (pozo SF-167).



* NaCl = 1,0% m/v, WOR = 3, T = 67 °C, Alcohol (1,0% v/v) = sec-butanol

Fuente: Autora

Figura 48. Barridos de concentración de álcalis orgánicos con el crudo del campo San Francisco (pozo SF-167).



* NaCl = 1,0% m/v, WOR = 3, T = 67 °C, Alcohol (1,0% v/v) = sec-butanol

Fuente: Autora

En las figuras Figura 45-Figura 48 no puede observarse ninguna transición en el comportamiento de fases, ni con los álcalis inorgánicos ni con los álcalis orgánicos a concentraciones entre 0,0 y 3,0% m/v con respecto a la fase acuosa, tanto para

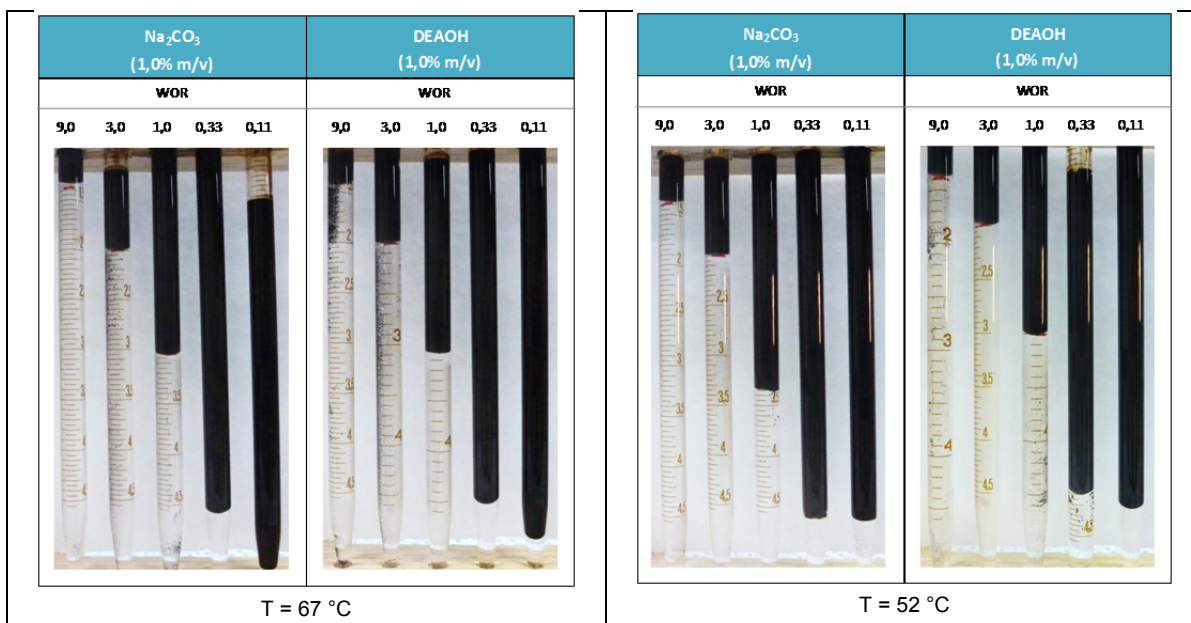
el crudo del campo Dina Cretáceo (pozo DK-27) como para el crudo del campo San Francisco (pozo SF-167). Tampoco se observó ninguna transición cuando se incrementó la concentración de Na_2CO_3 hasta 8,0% m/v, es decir, que no se alcanza una disminución en la tensión interfacial que permita la formación de microemulsiones. Si hay una disminución en la tensión, ésta no llega a ser muy baja. La razón principal es la baja reactividad de los crudos (bajo número de ácido).

Teniendo en cuenta que se usó un WOR de 3 y que sí se varía esta relación se puede tener oportunidad de hacer reaccionar el álcali con los ácidos carboxílicos del crudo, se realizaron también experimentos a diferente WOR.

El registro fotográfico de los barridos de WOR utilizando Na_2CO_3 y DEAOH con crudos de los campos Dina Cretáceo (pozo DK-27) y San Francisco (pozo SF-167) se presenta en la Figura 49.

Figura 49. Barridos de relación volumétrica agua-aceite (WOR) en sistemas con los crudos de los campos Dina Cretáceo (pozo DK-27) y San Francisco (pozo SF-167) empleando álcalis.

Dina Cretáceo (pozo DK-27)	San Francisco (pozo SF-167)



* NaCl = 1,0% m/v, Alcohol (1,0% v/v) = sec-butanol

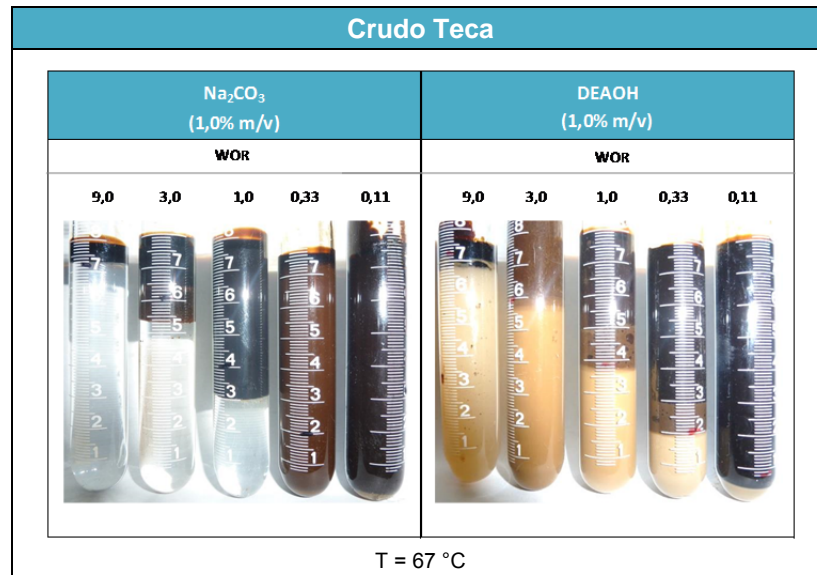
Fuente: Autora

Como puede observarse en la Figura 49, no se presentó ninguna evidencia de solubilización de crudo, con ninguno de los dos álcalis a ningún WOR. Este comportamiento debe estar relacionado con la baja reactividad de los crudos (bajo número de ácido), por lo cual no se logra la formación de una cantidad suficiente de surfactante natural que permita una disminución en la tensión interfacial suficiente para la formación de microemulsiones.

Para evidenciar lo que debería ocurrir cuando se trata de un crudo con un número de ácido suficiente, se realizaron los mismos experimentos con crudo Teca cuyo número de ácido total (TAN) es de 6,7 mg KOH/g.

El registro fotográfico de los barridos de WOR utilizando Na₂CO₃ y DEAOH con crudo del campo Teca se presenta en la Figura 50.

Figura 50. Barridos de relación volumétrica agua-aceite (WOR) en sistemas con el crudo del campo Teca empleando álcalis.



* NaCl = 1,0% m/v, Alcohol (1,0% v/v) = sec-butanol

Fuente: Autora

A diferencia de los casos anteriores, puede observarse que con Na_2CO_3 se logra la solubilización de agua en el crudo (comportamiento Winsor II) y con DEAOH se logra la solubilización del crudo en el agua (comportamiento Winsor I), debido a la mayor producción de surfactantes naturales como consecuencia del mayor número de ácido del crudo Teca.

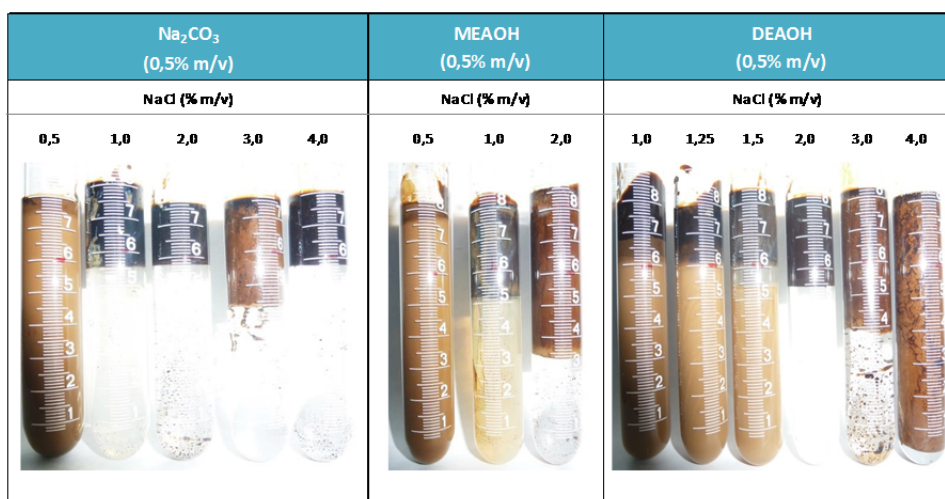
Aunque el Na_2CO_3 y la DEAOH fueron evaluados a una misma concentración de álcali y NaCl, la diferencia en el tipo de microemulsión formada puede ser atribuida a la diferencia de fuerza básica entre los dos álcalis así como a la diferencia de

fuerza iónica entre estos dos sistemas, ya que el Na_2CO_3 aporta iones Na^+ adicionales que desplazan el comportamiento de fases hacia Winsor II.

Estos resultados permiten concluir que la formación de surfactantes naturales en los crudos del campo Dina Cretáceo (pozo DK-27) y del campo San Francisco (pozo SF-167) está limitada por la cantidad de ácidos nafténicos disponibles.

El registro fotográfico de los barridos de salinidad como % de NaCl utilizando Na_2CO_3 , MEAOH y DEAOH con crudo del campo Teca para observar las transiciones entre los tipos de microemulsión se presenta en la Figura 51.

Figura 51. Barridos de salinidad (como concentración de NaCl) con el crudo del campo Teca empleando álcalis.



* WOR = 3, T = 67 °C, Alcohol (1,0% v/v) = sec-butanol

Fuente: Autora

Puede observarse que empleando un crudo con un alto número de ácido se logra una transición en el comportamiento de fases: Winsor I → II con todos los álcalis evaluados. Si bien el comportamiento Winsor III no se aprecia claramente, es posible inferir su existencia en el punto medio de la transición Winsor I → (III) → II. De esta manera, las salinidades óptimas serían aproximadamente 0,75% m/v de NaCl para el Na₂CO₃, 1,50% m/v de NaCl para la MEA OH y 1,75% m/v de NaCl para la DEA OH. Obsérvese que la salinidad óptima es menor con el Na₂CO₃ que aporta iones Na⁺ adicionales al sistema y aumenta a medida que el pK_a del álcali disminuye, lo cual puede estar asociado a la fuerza iónica que estos le confieren al sistema al disociarse.

Vale la pena señalar que la concentración de álcali en los barridos de salinidad con NaCl (Figura 51) se redujo a la mitad en comparación a los barridos de WOR (Figura 50) y aun así se pudo observar claramente la transición en el comportamiento de fases. Esto implica que se necesitaría relativamente poco

álcali para el recobro químico de un crudo con contenido suficientemente alto de ácidos nafténicos.

Si bien el uso exclusivo de álcalis puede resultar insuficiente para el recobro químico de crudos con bajo número de ácido, como los crudos de los campos Dina Cretáceo (pozo DK-27) y San Francisco (pozo SF-167), éste puede implicar mejoras en métodos álcali-surfactante (AS) o álcali-surfactante-polímero (ASP), aportando a la disminución de las pérdidas por adsorción del surfactante o contribuyendo parcialmente a una disminución en la tensión interfacial.

3.4.2 Evaluación del comportamiento de fases en sistemas con petróleo empleando surfactantes y formulaciones álcalis-surfactantes

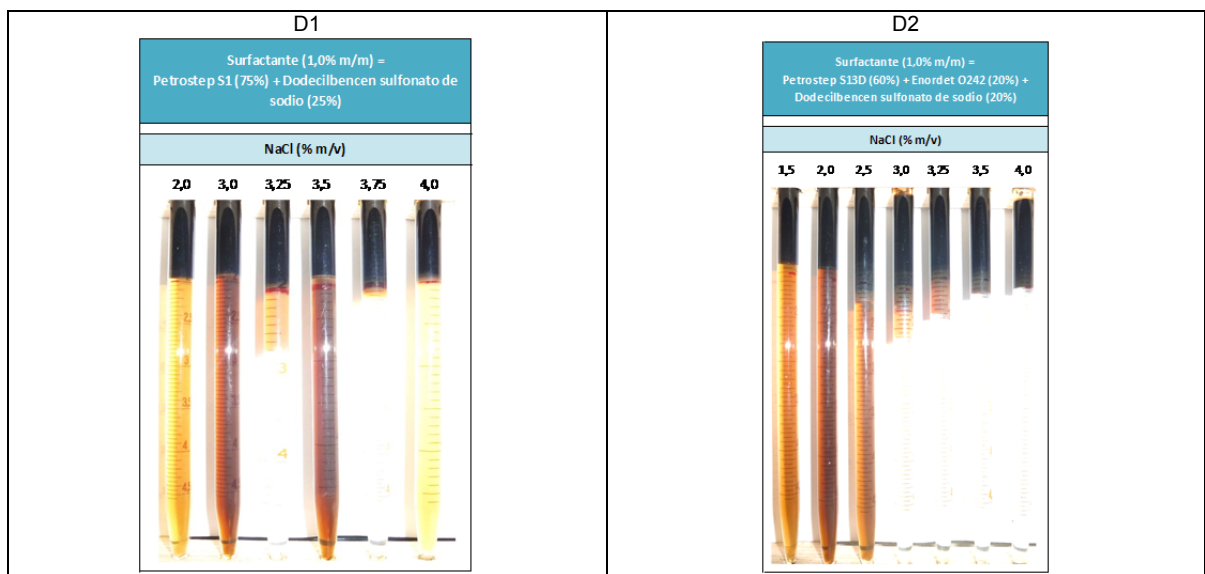
Debido a que el uso exclusivo de álcali con los crudos de los campos Dina Cretáceo (pozo DK-27) y San Francisco (pozo SF-167) no logrará obtener microemulsiones tipo Winsor III y, por ende, tensiones ultrabajas, entonces es necesario el uso de surfactantes para lograrlas.

A continuación se presentan los resultados obtenidos con los crudos de los campos Dina Cretáceo (pozo DK-27) y San Francisco (pozo SF-167) empleando únicamente surfactantes, los cuales sirven como blanco para posteriormente analizar el efecto de los álcalis en formulaciones álcali-surfactante-polímero (ASP).

3.4.2.1 Evaluación del comportamiento de fases en sistemas con petróleo empleando únicamente surfactantes

El registro fotográfico de los barridos de salinidad con NaCl utilizando las mezclas de surfactantes aniónicos comerciales indicadas en la **Tabla 9** y el crudo del campo Dina Cretáceo (pozo DK-27) se presenta en la Figura 52 y la Figura 53.

Figura 52. Barrido de salinidad como % de NaCl con el crudo del campo Dina Cretáceo (pozo DK-27) empleando las mezclas de surfactantes No. D1 y D2.

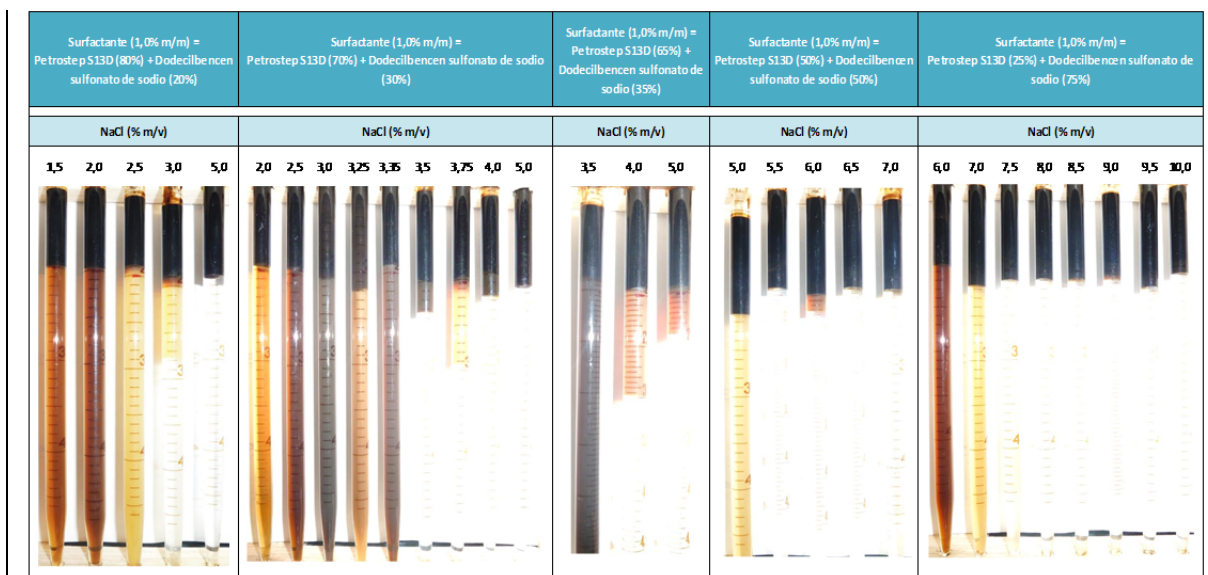


* WOR = 3, T = 67 °C, Alcohol (2,0% v/v) = sec-butanol

Fuente: Autora

Figura 53. Barrido de salinidad como % de NaCl con el crudo del campo Dina Cretáceo (pozo DK-27) empleando las mezclas de surfactantes No. D3 a D7.

D3	D4	D5	D6	D7
----	----	----	----	----



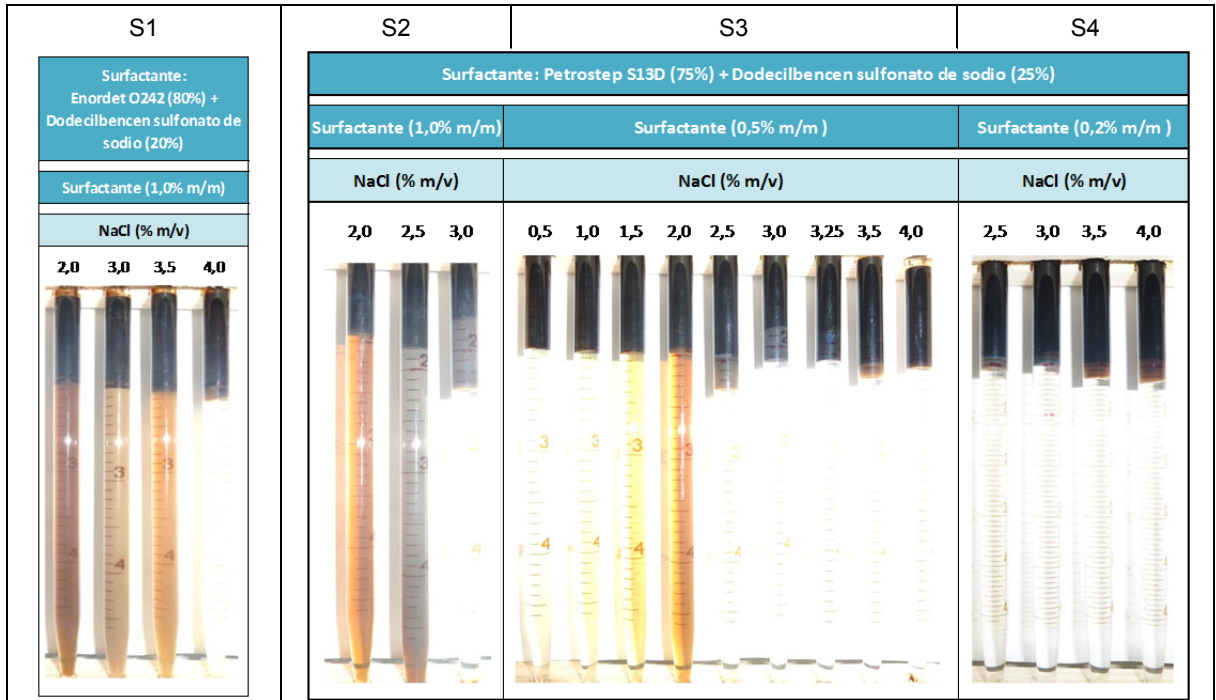
* WOR = 3, T = 67 °C, Alcohol (1,0% v/v) = sec-butanol

Fuente: Autora

Si bien en la Figura 52 y la Figura 53 puede observarse una probable transición en el comportamiento de fases, no es posible identificar microemulsiones del tipo Winsor III. En la mayoría de los casos parece ocurrir una segregación de la mezcla de surfactantes que dificulta la solubilización del crudo. Este resultado limitó la continuación del estudio con crudo del campo Dina Cretáceo (pozo DK-27) empleando formulaciones álcali-surfactante (AS), y pone en evidencia la necesidad de estudios posteriores evaluando nuevas mezclas de surfactantes, que no estaban disponibles para este estudio.

El registro fotográfico de los barridos de salinidad con NaCl utilizando las mezclas de surfactantes aniónicos comerciales indicadas en la **Tabla 10** y el crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) se presenta en la Figura 54.

Figura 54. Barrido de salinidad como % de NaCl con el crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) empleando las mezclas de surfactantes No. S1 a S4.



* WOR = 3, T = 52 °C, Alcohol (1,0% v/v) = sec-butanol

Fuente: Autora

Se observa que para la mezcla de surfactantes No. S1 (1,0% m/m de surfactante: Enordet O242 (80%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (20%)) se presenta una transición en el comportamiento de fases pero no es posible identificar una microemulsión del tipo Winsor III. Para las mezclas de surfactantes No. S2 a S4 (con diferente concentración de surfactante pero la misma proporción de Petrostep S13D (75%) y dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)) se presenta una transición en el comportamiento de fases y es posible identificar microemulsiones tipo Winsor III. Estas aparecen en los tres casos a una salinidad del 3,0% m/v de NaCl, pero su volumen disminuye a medida que disminuye la concentración de

surfactante. Como a una concentración de surfactante del 0,5% m/m es posible distinguir claramente las microemulsiones tipo Winsor III, se eligió esta concentración para continuar con el estudio empleando formulaciones álcali-surfactante (AS).

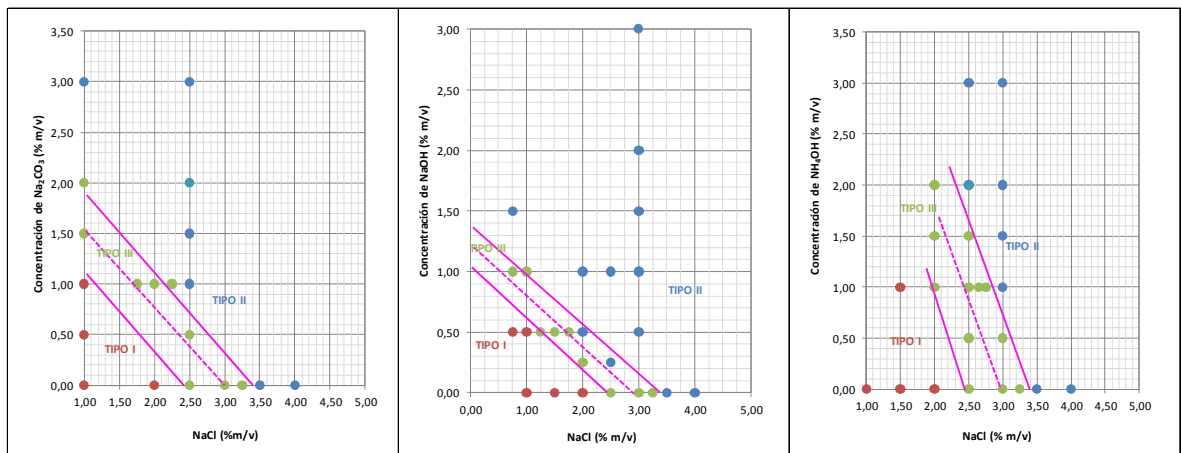
3.4.2.2 Evaluación del comportamiento de fases en sistemas con petróleo empleando formulaciones álcali-surfactante

Los mapas bidimensionales de comportamiento de fases para el crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) utilizando formulaciones con diferente concentración de álcalis inorgánicos u orgánicos y la mezcla de surfactantes No. S3 (0,5% m/m de surfactante: Petrostep S13D (75%) + dodecibencen sulfonato de sodio (25%)) a diferentes salinidades como % de NaCl construidos con la información obtenida se presentan en la

Figura 55 y la

Figura 56, respectivamente. El registro fotográfico de los experimentos de comportamiento de fases que permitió la elaboración de dichos mapas se presenta en el Anexo N.

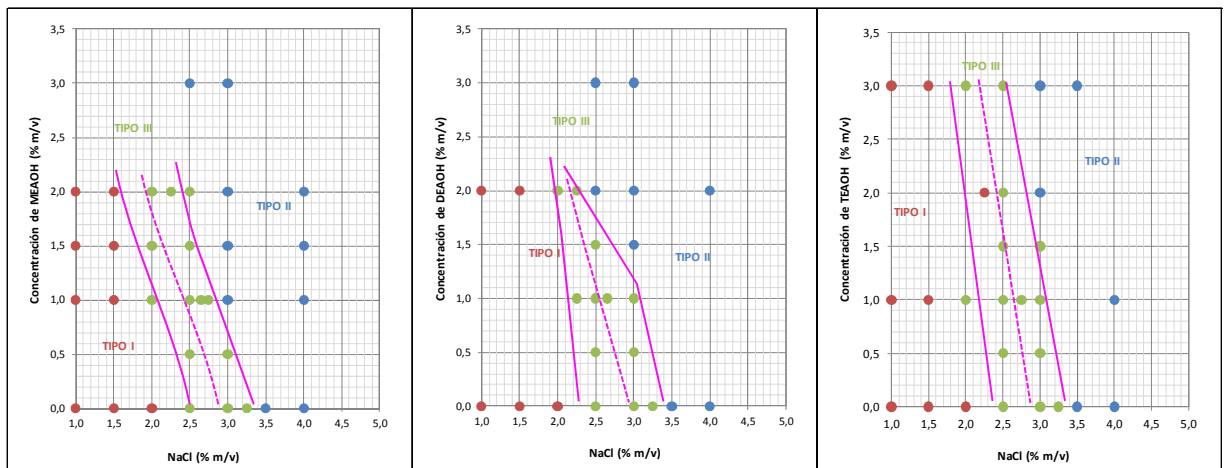
Figura 55. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite el crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis inorgánicos y concentración constante de surfactante sintético (0,5% m/m) a diferente salinidad como % de NaCl.



* Surfactante (0,5% m/m) = Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%), WOR = 3, T = 52 °C, Alcohol (1,0% v/v) = sec-butanol.

Fuente: Autora

Figura 56. Mapas bidimensionales de comportamiento de fases utilizando como fase aceite el crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) y como fase acuosa soluciones con concentración variable de álcalis orgánicos y concentración constante de surfactante sintético (0,5% m/m) a diferente salinidad como % de NaCl.



* Surfactante (0,5% m/m) = Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%), WOR = 3, T = 52 °C, Alcohol (1,0% v/v) = sec-butanol.

Fuente: Autora

En la

Figura 55 y la

Figura 56 se puede observar que la pendiente de la línea punteada, correspondiente a la *formulación óptima*, es negativa en todos los casos. Este

comportamiento, contrario al observado en los sistemas modelo, tiene varias razones: primero en el sistema hay además presentes surfactantes sintéticos; segundo, al agregar el álcali y promover la formación de surfactante in situ por neutralización de los ácidos nafténicos, el surfactante formado es más lipofílico que el sintético, causando que la salinidad necesaria para la formación de la microemulsión Winsor III, cuando están presentes ambos en el sistema, sea menor. En la medida que aumenta la concentración de álcali, más surfactante in situ se genera y menos salinidad se requiere para obtener la fase Winsor III, por la contribución de más surfactante lipofílico al sistema. Otra razón es que el carboxilato generado en los sistemas modelo es más afín con la fase acuosa que con la fase aceite, es decir, sería más hidrofílico comparado con los surfactantes formados a partir de la neutralización de los ácidos nafténicos del crudo, que son moléculas más complejas. Obsérvese que de hecho los ácidos carboxílicos no son tan afines con los alcanos (prueba de ello es su baja solubilidad, ver Anexo M). En consecuencia, la transición observada es Winsor I \rightarrow III \rightarrow II.

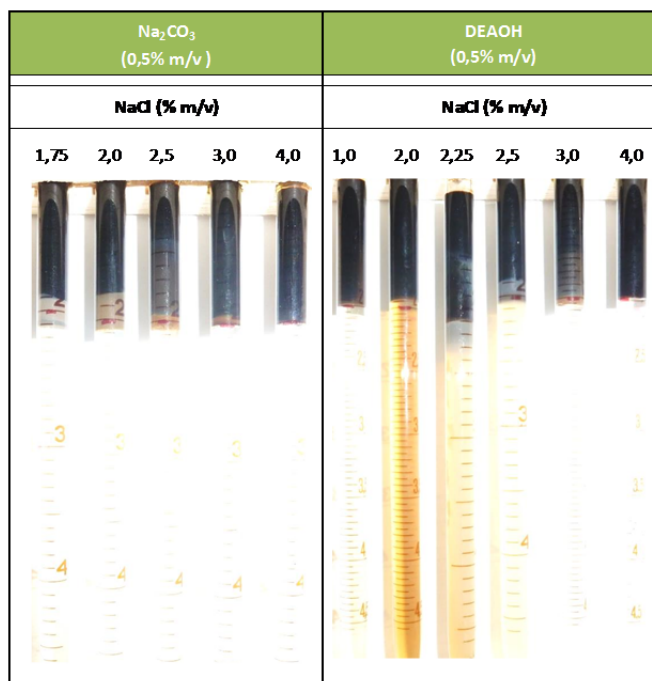
Por otra parte, se puede observar que para alcanzar el comportamiento de fases Winsor III se requiere una mayor salinidad mínima con el NH_4OH y los álcalis orgánicos (2,0% m/v de NaCl) que con el Na_2CO_3 y el NaOH (1,0% m/v de NaCl), lo cual puede estar asociado a la menor contribución en fuerza iónica del NH_4^+ y los cationes orgánicos resultantes de la neutralización de los álcalis orgánicos ($\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+$, $(\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-})_2\text{NH}_2^+$ y $(\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-})_3\text{NH}^+$), en comparación con el Na^+ aportado por los álcalis Na_2CO_3 y NaOH, en virtud del mayor radio iónico de los primeros. A una misma salinidad, por ejemplo 2,5% m/v de NaCl, la concentración de álcali requerida para alcanzar la *formulación óptima* presenta la siguiente tendencia: $\text{NaOH} < \text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{NH}_4\text{OH} \leq \text{MEA}\text{OH} \leq \text{DEA}\text{OH} < \text{TEA}\text{OH}$, la cual parece estar asociada con la fuerza básica de cada uno de los álcalis evaluados.

Sin embargo, el mantenimiento del comportamiento de fases Winsor III en un rango más estrecho de salinidad, al cambiar la concentración de álcali constituye una ventaja comparativa para los álcalis orgánicos ya que implicaría la obtención de un sistema más robusto ante la eventual disminución de la concentración de álcali a largo del proceso de desplazamiento de crudo residual durante el recobro químico, ya sea por dilución, reacción o adsorción.

Al comparar a través de barridos de salinidad el álcali inorgánico de más uso en las aplicaciones piloto actuales (Na_2CO_3) y un álcali orgánico, en este caso DEAOH, pero a una menor concentración (0,5% m/v con respecto a la fase acuosa) en un sistema AS, en el que el surfactante se usó a una concentración de 0,2% m/m con respecto a la fase acuosa (menor a la utilizada en la realización de los mapas bidimensionales), se obtiene un comportamiento de fases Winsor III en el mismo rango de salinidades, tanto con el Na_2CO_3 (1,75-2,0% m/v de NaCl) como con la DEAOH (2,25-3,0% m/v de NaCl), como se aprecia en la

Figura 57. Este rango es el mismo observado al emplear una mayor concentración de surfactante (ver figuras 55 y 56, respectivamente). Sin embargo, el volumen de microemulsión disminuye al disminuir la concentración de surfactante (ver Anexo N).

Figura 57. Barridos de salinidad como % de NaCl con el crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) empleando Na_2CO_3 y DEAOH a una concentración de 0,5% m/v y surfactante sintético a una concentración de 0,2% m/m.

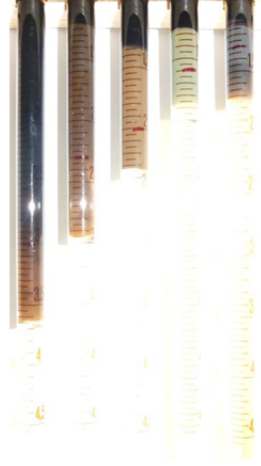
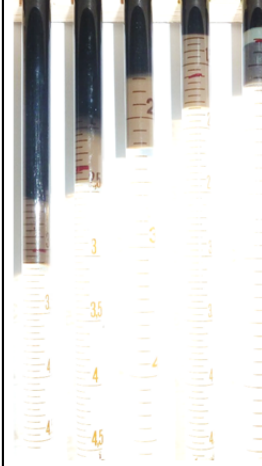


* Surfactante (0,2% m/m) = Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%), WOR = 3, T = 52 °C, Alcohol (1,0% v/v) = *sec*-butanol.

Fuente: Autora

De otro lado, al realizar barridos de WOR utilizando formulaciones de Na₂CO₃ y DEAOH que se encuentran en la zona óptima de los mapas bidimensionales, se obtiene un compartimento de fases tipo Winsor III a cualquier WOR, lo cual implica que la misma cantidad de surfactante se genera en cada uno de los casos. El reactivo límite son los ácidos nafténicos del crudo. El álcali agregado se encuentra en exceso. El registro fotográfico respectivo se presenta en la Figura 58.

Figura 58. Barridos de WOR con el crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) empleando utilizando formulaciones de Na₂CO₃ y DEAOH y surfactante sintético.

NaCl (1,0% m/v) + Na ₂ CO ₃ (1,6% m/v)+ Surfactante (0,5% m/m) + agua (Tipo I)					NaCl (2,5% m/v) + DEAOH (0,5% m/v) + Surfactante (0,5% m/m) + agua (Tipo I)				
Surfactante: S13D (75%) + Dodecibencen sulfonato de sodio (25%)					Surfactante: S13D (75%) + Dodecibencen sulfonato de sodio (25%)				
WOR					WOR				
1,0	2,1	3,0	5,2	10,4	1,0	2,1	3,0	5,2	10,4
									

* Surfactante (0,5% m/m) = Petrostep S13D (75%) + dodecibencen sulfonato de sodio (25%), WOR = 3, T = 52 °C, Alcohol (1,0% v/v) = *sec*-butanol.

Fuente: Autora

3.5 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN ESTÁTICA Y DINÁMICA

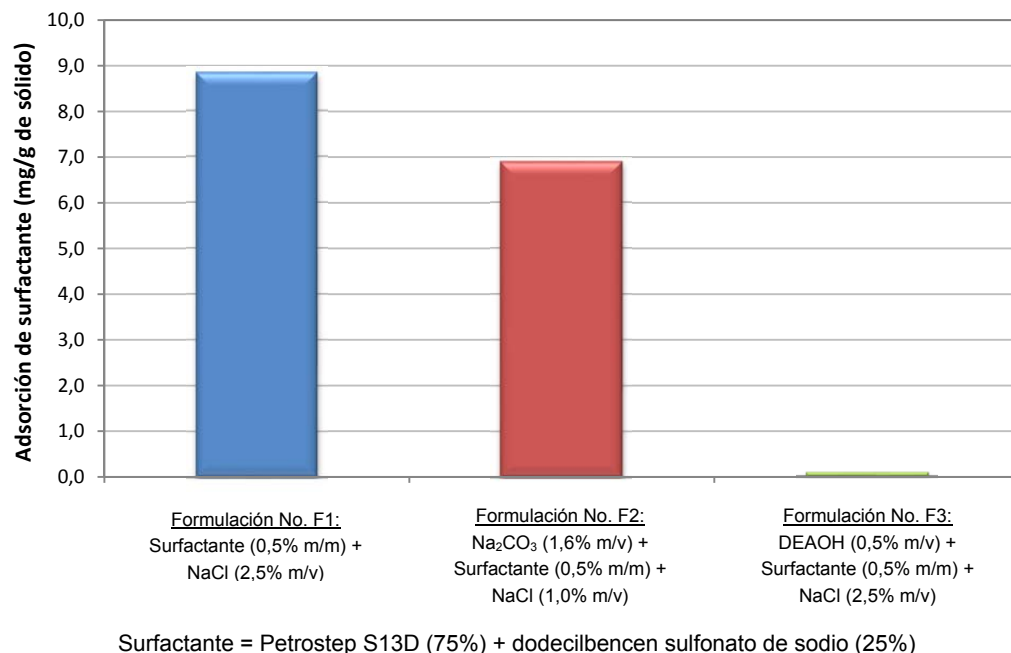
Una de las contribuciones de los álcalis en los procesos ASP, es la reducción de la adsorción del surfactante. Para verificar si los álcalis orgánicos en evaluación tienen la misma contribución, se realizaron experimentos de adsorción estática y dinámica en presencia y ausencia de álcalis orgánicos e inorgánicos. Los resultados se presentan a continuación.

Para cuantificar la adsorción de mezcla de surfactantes No. S3 (0,5% m/m de surfactante: Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)) se utilizó el método colorimétrico de sustancias activas al azul de metileno, para lo cual fue necesario construir la respectiva curva de calibración. La curva de absorbancia del complejo del surfactante con azul de metileno en cloroformo vs. concentración de surfactante en solución acuosa se presenta en el Anexo B (Figura B.1.).

3.5.1 Adsorción estática de surfactante en ausencia y presencia de álcali inorgánico o álcali orgánico

Los resultados de adsorción estática de la mezcla de surfactantes No. S3 (0,5% m/m de surfactante: Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)) sobre una mezcla de minerales compuesta por 98% de arena (arena referencia Ottawa malla 80/100 (80%) + arena de río malla > 100 (20%)) y 2% de caolín, a partir de soluciones acuosas de las formulaciones sin álcali, con Na_2CO_3 y con DEAOH (formulaciones No. F1, F2 y F3) en agua Tipo I (relación másica 1:1) se presentan de manera comparativa en la Figura 59.

Figura 59. Adsorción estática de la mezcla de surfactantes No. S3 sobre una mezcla de minerales con 98% de arena y 2% de caolín, a partir de soluciones acuosas de las formulaciones No. F1, F2 y F3 en agua Tipo I.



Fuente: Autora

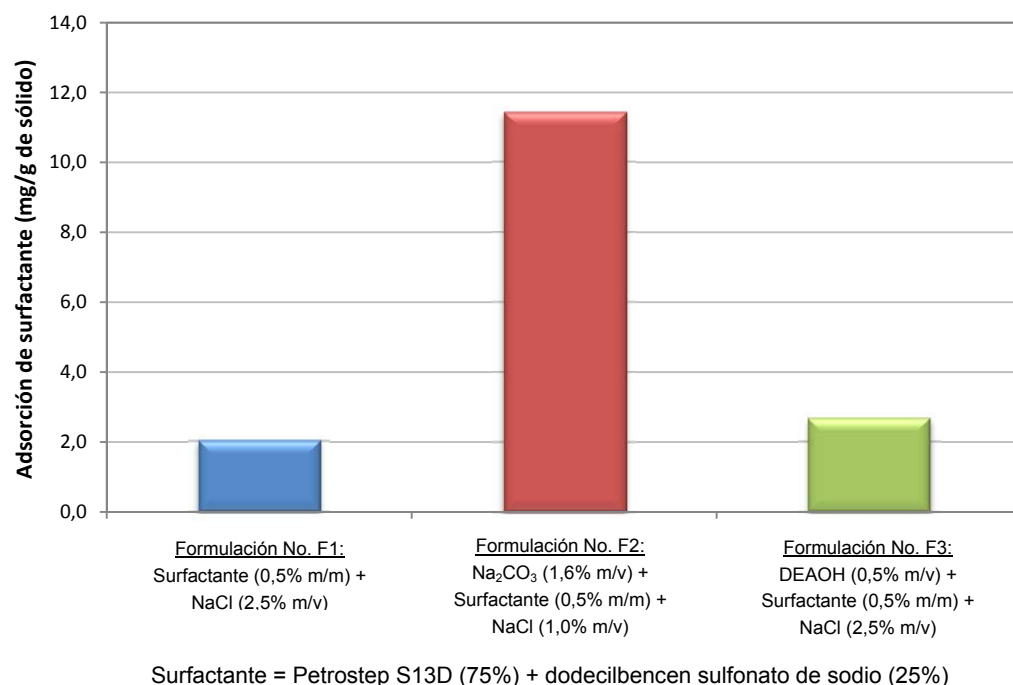
La presencia de álcali reduce la adsorción de surfactante aniónico, debido a la neutralización, con los iones OH^- , de las cargas positivas en la superficie de los minerales que son responsables de la atracción de los surfactantes de carga opuesta. La carga superficial en las partículas de mineral se debe a la disolución preferencial o a la hidrólisis de las especies superficiales seguida de una disociación, dependiente del pH, de los grupos hidroxilos superficiales. A altos valores de pH la superficie adquiere una carga negativa que previene la adsorción de surfactantes por repulsión electrostática.

Aunque la formulación con 1,6% m/v de Na_2CO_3 conduce a un pH más alto que la formulación con 0,5% m/v de DEAOH, en la Figura 59 se puede observar que la adsorción de surfactante es considerablemente menor cuando la formulación contiene DEAOH. Este resultado puede atribuirse al mayor tamaño del contraión

$(\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-})_2\text{NH}_2^+$ (proveniente de la DEAOH) en comparación al contraión Na^+ (proveniente del Na_2CO_3), el cual al adsorberse sobre los sitios con carga negativa en la superficie del mineral obstaculiza la adsorción de surfactante aniónico (impedimento estérico). Cabe señalar esta ventaja que presenta el álcali orgánico sobre el álcali inorgánico.

Los resultados de adsorción estática de la mezcla de surfactantes No. S3 (0,5% m/m de surfactante: Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)) sobre una mezcla de minerales compuesta por 98% de arena (arena referencia Ottawa malla 80/100 (80%) + arena de río malla 100 (20%)) y 2% de caolín, a partir de soluciones acuosas de las formulaciones sin álcali, con Na_2CO_3 y con DEAOH (formulaciones No. F1, F2 y F3) en salmuera sintética San Francisco (relación másica 1:1) se presentan de manera comparativa en la Figura 60.

Figura 60. Adsorción estática de la mezcla de surfactantes No. S3 sobre una mezcla de minerales con 98% de arena y 2% de caolín, a partir de soluciones acuosas de las formulaciones No. F1, F2 y F3 en salmuera sintética San Francisco.



Fuente: Autora

Como se puede observar en la Figura 60, cuando se emplea salmuera sintética, la presencia de álcali (orgánico e inorgánico) conduce a una mayor adsorción de surfactante. Este resultado puede atribuirse a la presencia de iones divalentes en la salmuera sintética, los cuales reaccionan con los iones OH⁻ (y CO₃⁻²) provenientes del álcali produciendo la formación de precipitados e incrementando así el área superficial disponible para la adsorción. Adicionalmente, los iones OH⁻ remanentes no son capaces de neutralizar toda la carga positiva de la superficie del mineral permitiendo la adsorción de surfactante.

La marcada diferencia entre la DEAOH y el Na₂CO₃ puede atribuirse, al igual que en el caso con agua Tipo I, a las diferencias de tamaño de los contraiones que en el caso de la DEAOH generan un impedimento estérico. Vale la pena resaltar esta ventaja que presenta el álcali orgánico sobre el álcali inorgánico.

Por otra parte, la disminución en la adsorción de surfactante cuando la formulación no contiene álcali y se pasa de utilizar agua Tipo I a salmuera sintética (ver la barra azul en la Figura 59 y la Figura 60) puede atribuirse a la presencia adicional de iones en la salmuera sintética. Particularmente, los iones polivalentes reducen la adsorción de surfactantes pues promueven la formación de micelas que permanecen en solución sin adsorberse.

3.5.2 Adsorción dinámica de surfactante en presencia de álcalis inorgánicos y orgánicos

3.5.2.1 Adsorción dinámica de surfactante en medio poroso saturado inicialmente con salmuera de NaCl al 1,0% m/v (sin iones divalentes)

Para la determinación de la adsorción dinámica se construyeron empaques de arena compuestos por 98% de arena (arena referencia Ottawa malla 80/100 (80%) + arena de río malla > 100 (20%)) y 2% de caolín. Los parámetros característicos de cada uno de los núcleos sintéticos empleados en los experimentos de adsorción dinámica de surfactante en las formulaciones sin álcali, con Na₂CO₃ y con DEAOH (formulaciones No. F1, F2 y F4) se presentan en la Tabla 22.

Tabla 22. Caracterización de los empaques de arena saturados inicialmente con salmuera de NaCl al 1,0% m/v empleados en los experimentos de adsorción dinámica de surfactante.

No.	Diámetro (cm)	Longitud (cm)	Volumen total (cm ³)	Peso Vacío (g)	Peso saturado (g)	Volumen poroso (cm ³)	Porosidad	Permeabilidad absoluta (mD)
EA-F1	2,6	30,0	159,0	542,65	592,80	50,15	0,315	365
EA-F2	2,6	30,0	159,0	546,02	590,51	44,49	0,280	555

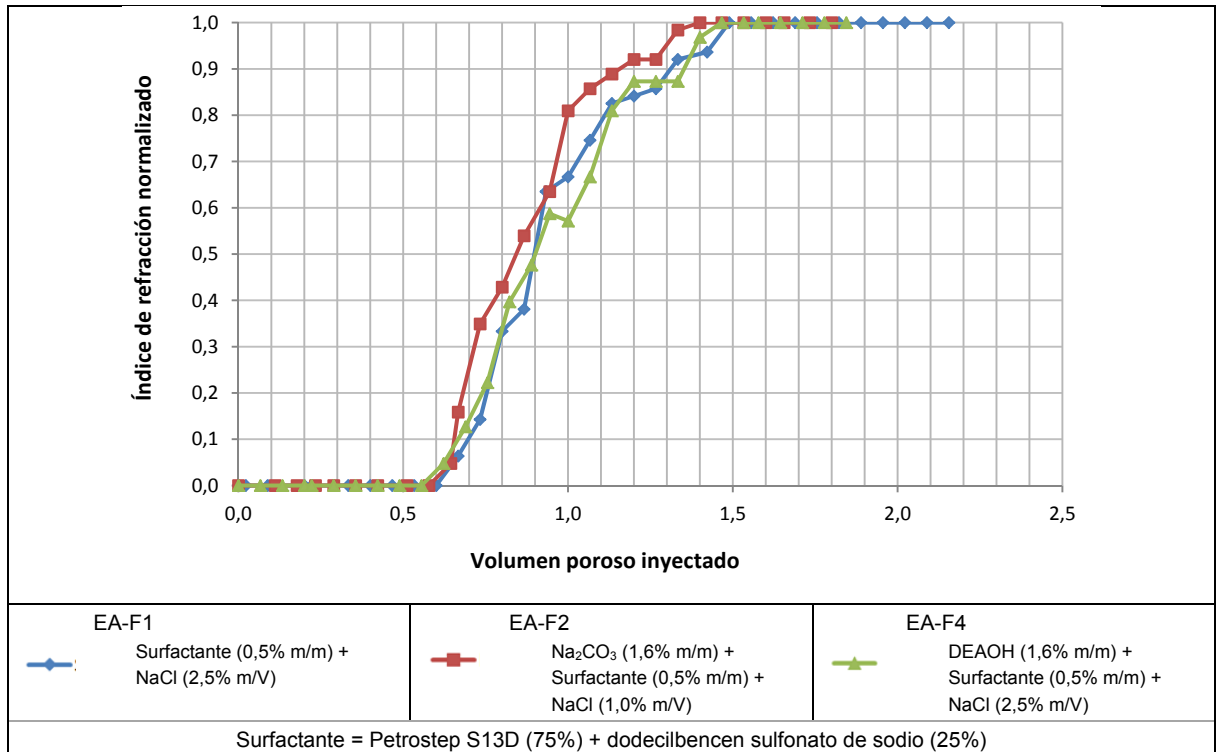
EA-F4	2,6	30,0	159,0	543,88	594,44	50,56	0,318	408
-------	-----	------	-------	--------	--------	-------	-------	-----

Fuente: Autora

Una vez saturado el empaque de arena con salmuera de NaCl al 1,0% m/v, se realizó un desplazamiento con salmuera de NaCl al 5,0% m/v (trazador) y se midió el índice de refracción con el objetivo de determinar la heterogeneidad entre ellos. Las curvas del índice de refracción normalizado en función del volumen total acumulado inyectado para cada uno de los empaques de arena se presentan en la

Figura 61.

Figura 61. Curvas de trazador para cada uno de los empaques de arena saturados inicialmente con salmuera de NaCl al 1,0% m/v empleados en los experimentos de adsorción dinámica de surfactante.



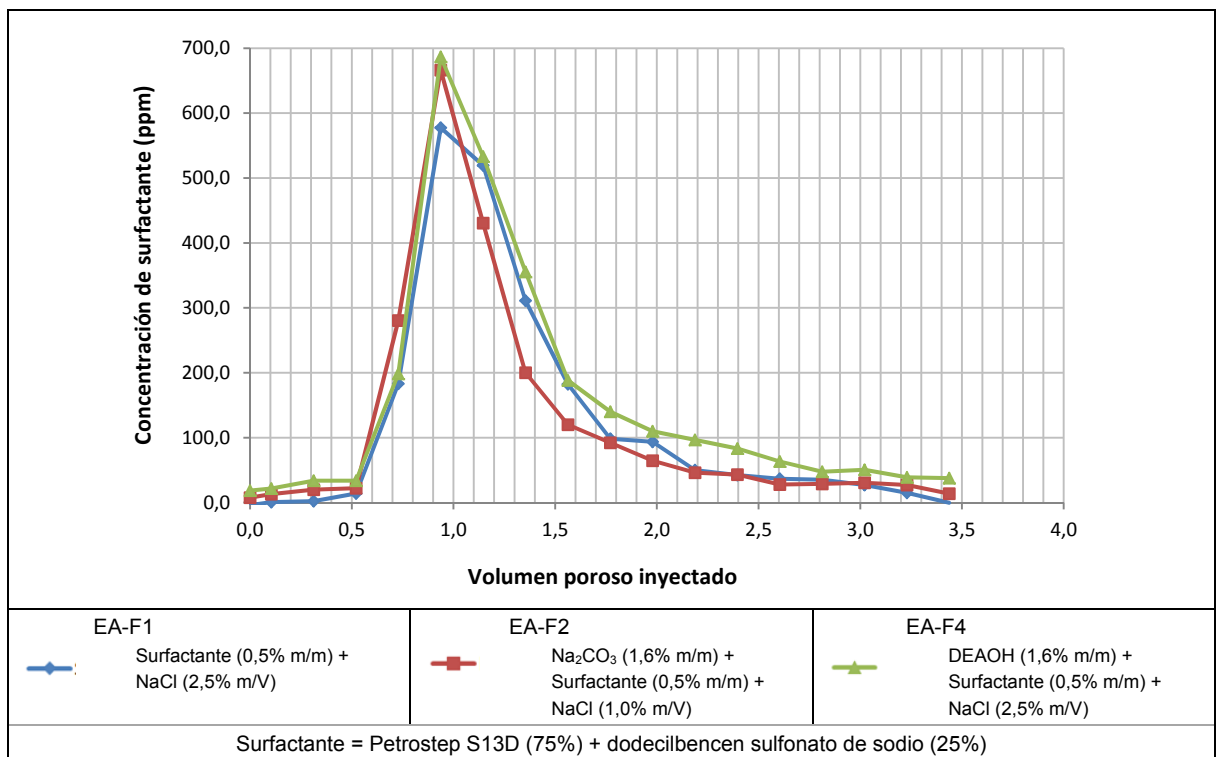
Fuente: Autora

La similitud de las curvas de trazador indica la homogeneidad de los tres empaques de arena empleados. Posteriormente, el empaque de arena se volvió a saturar con salmuera de NaCl 1,0% m/v.

Seguidamente se inyectaron en cada empaque de arena las formulaciones sin álcali, con Na₂CO₃ y con DEAOH (formulaciones No. F1, F2 y F4) que contenían la

mezcla de surfactantes No. S3 (0,5% m/m de surfactante: Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)). El registro de los diferenciales de presión y el valor de pH de los efluentes en función del volumen poroso inyectado se presenta en el Anexo O. La concentración de surfactante en los efluentes en función del volumen poroso inyectado para cada desplazamiento se presenta en la Figura 62.

Figura 62. Concentración de surfactante en los efluentes en función del volumen poroso inyectado para cada una de las formulaciones. Saturación inicial del empaque de arena con salmuera de NaCl al 1,0% m/v.



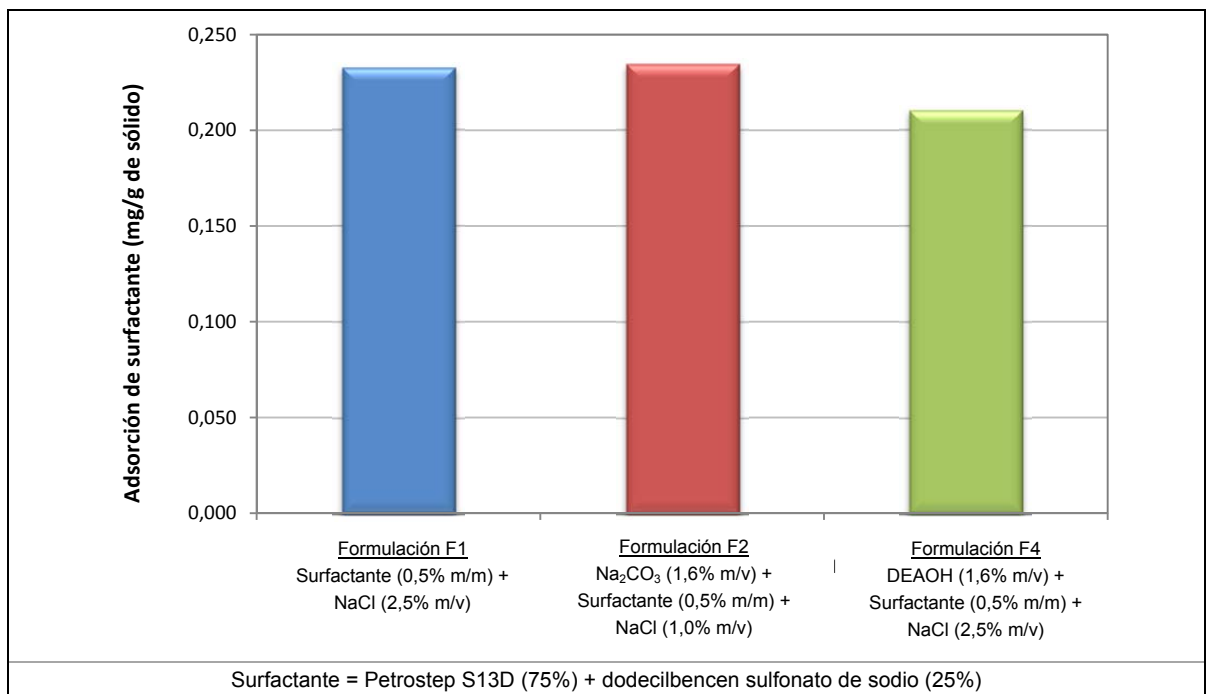
Fuente: Autora

Los perfiles de concentración de surfactante para las tres formulaciones son bastante similares. Obsérvese que el surfactante fue detectado en los efluentes mayoritariamente cuando se inyectaron entre 0,5 y 1,5 volúmenes porosos, en concordancia con las curvas de trazador, evidenciando el efecto de la dilución. En todos los casos, el pico de mayor concentración de surfactante fue detectado cuando se inyectó cerca de 1,0 volumen poroso. El valor máximo se alcanzó con la formulación que contenía el álcali orgánico (686,82 ppm), seguido de cerca por la formulación que contenía el álcali inorgánico (666,33 ppm) y relativamente alejado de la formulación sin álcali (577,53 ppm).

Los resultados de adsorción dinámica de la mezcla de surfactantes No. S3 (0,5% m/m de surfactante: Petrostep S13D (75%) + dodecibencen sulfonato de sodio (25%)) en mg/g de minerales, en ausencia (F1) y presencia de los álcalis Na₂CO₃ (F2) y DEAOH (F4) se presentan de manera comparativa en la

Figura 63.

Figura 63. Adsorción dinámica de la mezcla de surfactantes No. S3 en el empaque de arena saturado inicialmente con salmuera de NaCl al 1,0% m/v a partir de las formulaciones No. F1, F2 y F4.



Fuente: Autora

La adsorción de surfactante es muy similar cuando no se emplea álcali (0,233 mg de surfactante/g de sólido) y cuando se emplea el álcali inorgánico (0,235 mg de surfactante/g de sólido), sin embargo, esta es ligeramente menor cuando se emplea el álcali orgánico (0,210 mg de surfactante/g de sólido).

3.5.2.2 Adsorción dinámica del surfactante en empaque de arena saturado inicialmente con salmuera sintética San Francisco (con iones divalentes)

Para esta evaluación se emplearon empaques de arena del mismo tipo descritos en el numeral anterior. Los parámetros característicos de los empaques de arena empleados en los experimentos de adsorción dinámica de surfactante para las formulaciones sin álcali y con DEAOH (formulaciones No. F1 y F4) se presentan en la Tabla 23.

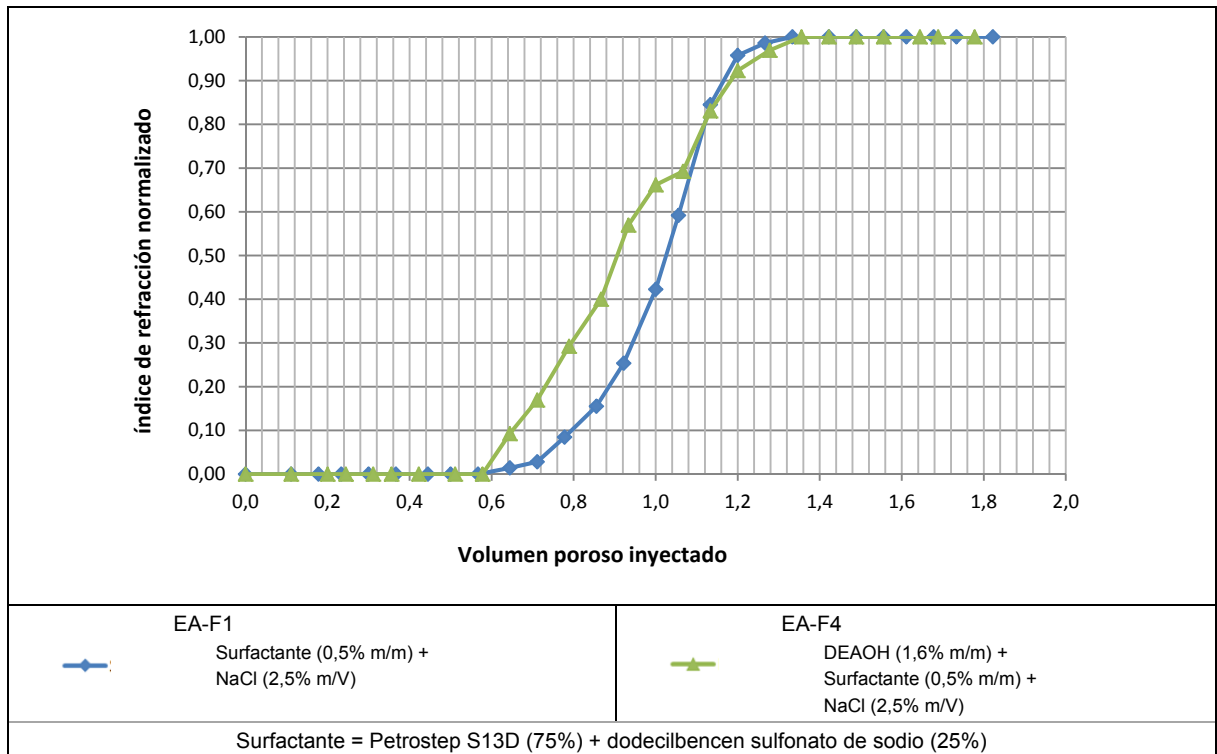
Tabla 23. Caracterización de los empaques de arena saturados inicialmente con salmuera sintética San Francisco empleados en los experimentos de adsorción dinámica de surfactante.

No.	Diámetro (cm)	Longitud (cm)	Volumen total (cm ³)	Peso Vacío (g)	Peso saturado (g)	Volumen poroso (cm ³)	Porosidad	Permeabilidad absoluta (mD)
MP-F1	2,6	30,0	159,0	545,50	592,80	47,30	0,297	555
MP-F2	2,6	30,0	159,0	543,06	589,95	46,89	0,295	605

Fuente: Autora

Una vez saturado el empaque de arena se realizó un desplazamiento con salmuera de NaCl al 5,0% m/v (trazador) y se midió el índice de refracción con el objetivo de determinar la heterogeneidad entre ellos. Las curvas de índice de refracción normalizado en función del volumen total acumulado inyectado para los dos medios porosos se presentan en la Figura 64.

Figura 64. Curvas de trazador para dos de los empaques de arena saturados inicialmente con salmuera sintética San Francisco empleados en los experimentos de adsorción dinámica de surfactante.

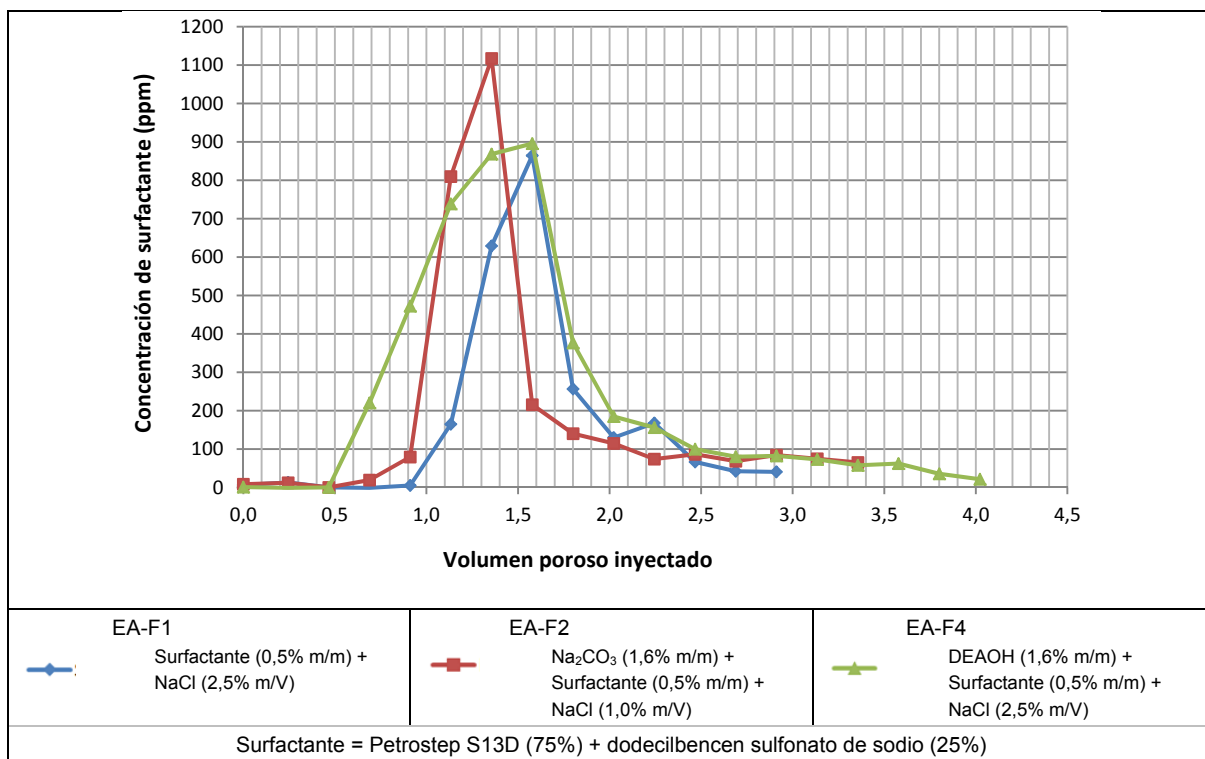


Fuente: Autora

Las curvas de trazador indican que hay ligeras diferencias entre los núcleos, pero estas no afectan los experimentos.

El empaque de arena se volvió a saturar con salmuera sintética de San Francisco, previo a la inyección de las formulaciones sin álcali, con Na_2CO_3 y con DEAOH (formulaciones F1, F2 y F4) que contenían la mezcla de surfactantes No. S3 (0,5% m/m de surfactante: Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)). El registro de los diferenciales de presión y el valor de pH de los efluentes en función del volumen poroso inyectado se presenta en el Anexo P. La concentración de surfactante en los efluentes en función del volumen poroso inyectado se presenta en la Figura 65.

Figura 65. Concentración de surfactante en los efluentes en función del volumen poroso inyectado para cada una de las formulaciones. Saturación inicial del empaque de arena con salmuera sintética San Francisco.



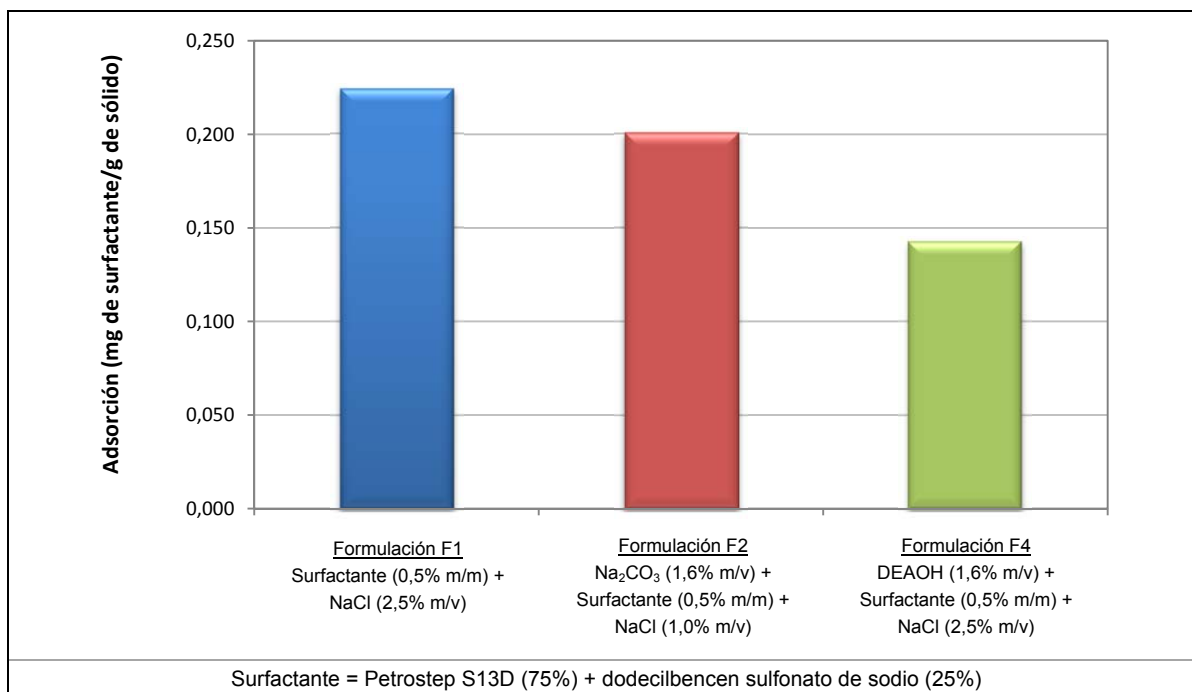
Fuente: Autora

Los perfiles de concentración de surfactante para las tres formulaciones presentan diferencias que pueden ser atribuidas a la heterogeneidad de los tres empaques de arena empleados. Para la formulación sin álcali (formulación No. F1, línea azul) el surfactante fue detectado en los efluentes mayoritariamente cuando se inyectaron entre 0,9 y 2,0 volúmenes porosos, alcanzando el valor máximo (864,41 ppm) cuando se inyectaron 1,6 volúmenes porosos. Para la formulación con álcali inorgánico (formulación No. F2, línea roja) el surfactante fue detectado en los efluentes mayoritariamente cuando se inyectaron entre 0,9 y 1,8 volúmenes porosos (pico más angosto), alcanzando el valor máximo (1117,15 ppm) cuando se inyectaron 1,4 volúmenes porosos. Para la formulación con álcali orgánico (formulación No. F4, línea verde) el surfactante fue detectado en los efluentes mayoritariamente cuando se inyectaron entre 0,5 y 2,2 volúmenes porosos (pico

más ancho), alcanzando el valor máximo (895,49 ppm) cuando se inyectaron 1,6 volúmenes porosos.

Los resultados de adsorción dinámica de la mezcla de surfactantes la mezcla de surfactantes No. S3 (0,5% m/m de surfactante: Petrostep S13D (75%) + dodecibencen sulfonato de sodio (25%)) para formulaciones sin álcali, con Na_2CO_3 y con DEAOH (formulaciones No. F1, F2 y F4) en el empaque de arena saturado inicialmente salmuera sintética San Francisco se presentan de manera comparativa en la Figura 66.

Figura 66. Adsorción dinámica de la mezcla de surfactantes No. S3 en el empaque de arena saturado inicialmente con salmuera sintética San Francisco a partir de las formulaciones No. F1, F2 y F4.



Fuente: Autora

Igual que en el caso anterior el álcali orgánico favorece una menor adsorción de surfactante en comparación con el álcali inorgánico. Esta tendencia fue la misma tanto para la adsorción estática como para la dinámica.

La adsorción de surfactante es ligeramente menor cuando se emplea el álcali inorgánico (0,201 mg de surfactante/g de sólido) que cuando no se emplea álcali (0,225 mg de surfactante/g de sólido), sin embargo, esta es significativamente menor cuando se emplea el álcali orgánico (0,143 mg de surfactante/g de sólido).

Obsérvese que los beneficios de usar álcali orgánico se ponen en manifiesto cuando la salmuera contiene iones divalentes pues este conduce a una menor formación de precipitados.

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

Una vez fueron evaluados los álcalis y las formulaciones álcali-surfactante a través de experimentos de comportamiento de fases y se verificaron las características de adsorción estática y dinámica en empaques de arena, se procedió a evaluar el desempeño de las formulaciones seleccionadas en experimentos de desplazamiento unidimensional en empaques de arena. Estas formulaciones cumplen la condición de presentar tensiones ultrabajas con el crudo del campo San Francisco.

Con el propósito de establecer el efecto del álcali y comparar el álcali orgánico con el inorgánico, inicialmente se evaluaron tres formulaciones (sin álcali, con Na_2CO_3 y con DEAOH) con 0,5% m/m de surfactante (Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)) usando crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) y empleando como medio poroso, empaques de arena (mezcla de arena referencia Ottawa malla 80/100 (80%) + arena de río malla > 100 (20%)).

Los desplazamientos se realizaron con los empaques de arena en dirección vertical para mantener estabilidad gravitacional. En cada caso se establecieron inicialmente las propiedades petrofísicas de cada uno de los empaques de arena, el volumen poroso (V_p), la saturación de agua irreducible (S_{wi}) y la saturación de crudo residual después de inyectar salmuera sintética equivalente al agua de inyección del campo San Francisco (S_{orw}). En esta condición se inyectaron 0,3 volúmenes porosos de formulación seguida de otros 0,3 volúmenes porosos de solución polimérica. 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 equivalente al agua de inyección de San Francisco 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 (Sheng, 2011), 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. 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 24. Los detalles de diferencial de presión para cada una de los experimentos de desplazamiento en la etapa de recobro químico, así como el pH, la conductividad 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 o ASP y los valores de concentración de surfactante y polímero en fase acuosa y de surfactante en el crudo en el efluente se presentan en los anexos Anexo Q-Anexo S. Adicionalmente, se encuentra la gráfica del corte de petróleo y recobro terciario en función del número de volúmenes porosos inyectados para cada uno de los desplazamientos.

Tabla 24. Resumen de los desplazamientos en empaque de arena empleando formulaciones con 0,5% m/m de la mezcla de surfactantes.

Desplazamiento No.	CF-1	CF-2	CF-3
Empaque de arena	80% arena de referencia Ottawa malla 80/100 20% arena de río malla > 100	80% arena de referencia Ottawa malla 80/100 20% arena de río malla > 100	80% arena de referencia Ottawa malla 80/100 20% arena de río malla > 100
Diámetro, D (cm)	2,6	2,6	2,6
Longitud, L (cm)	30,0	30,0	30,0
Área, A (cm ²)	5,31	5,31	5,31
Volumen poroso, V_P (cm ³)	44,37	45,18	45,67
Volumen total del empaque de arena, V_T (cm ³)	159,3	159,3	159,3
Porosidad, Φ	0,279	0,284	0,287
Permeabilidad absoluta, k (mD)	270	201	196
Salmuera de saturación	Salmuera sintética equivalente al agua de inyección del campo San Francisco	Salmuera sintética equivalente al agua de inyección del campo San Francisco	Salmuera sintética equivalente al agua de inyección del campo San Francisco
Crudo	Crudo del campo San Francisco (pozo SF-167)	Crudo del campo San Francisco (pozo SF-167)	Crudo del campo San Francisco (pozo SF-167)
Temperatura	Temperatura de yacimiento del campo San Francisco (52 °C)	Temperatura de yacimiento del campo San Francisco (52 °C)	Temperatura de yacimiento del campo San Francisco (52 °C)

Tabla 24. Resumen de los desplazamientos en empaque de arena empleando formulaciones con 0,5% m/m de la mezcla de surfactantes (continuación).

Desplazamiento No.	CF-1	CF-2	CF-3
Saturación de agua irreducible	0,373	0,358	0,321

(S_{wi})			
Saturación de crudo residual después de inyectar salmuera sintética (S_{or})	0,128	0,204	0,219
Formulación ASP			
Álcali	–	1,0% Na ₂ CO ₃	1,0% DEAOH
Surfactante	0,5% m/m (75%% Petrostep S13D + 25% dodecilbencen sulfonato de sodio)	0,5% m/m (75%% Petrostep S13D + 25% dodecilbencen sulfonato de sodio)	0,5% m/m (75%% Petrostep S13D + 25% dodecilbencen sulfonato de sodio)
Polímero	1750 ppm Flopaam 3430S	1750 ppm Flopaam 3430S	1750 ppm Flopaam 3430S
Salinidad	2,875% NaCl	1,75% NaCl	2,5% NaCl
Volúmenes porosos inyectados	0,3	0,3	0,3
Razón de flujo de inyección (mL/min)	0,3	0,3	0,3
Solución polimérica (polymer drive)			
Polímero	1750 ppm Flopaam 3430S	1750 ppm Flopaam 3430S	1750 ppm Flopaam 3430S
Salinidad	1,75% NaCl	1,75% NaCl	1,75% NaCl
Volúmenes porosos inyectados	0,3	0,3	0,3
Razón de flujo de inyección (mL/min)	0,3	0,3	0,3

Tabla 24. Resumen de los desplazamientos en empaque de arena empleando formulaciones con 0,5% m/m de la mezcla de surfactantes (continuación).

Desplazamiento No.	CF-1	CF-2	CF-3
Resultados			

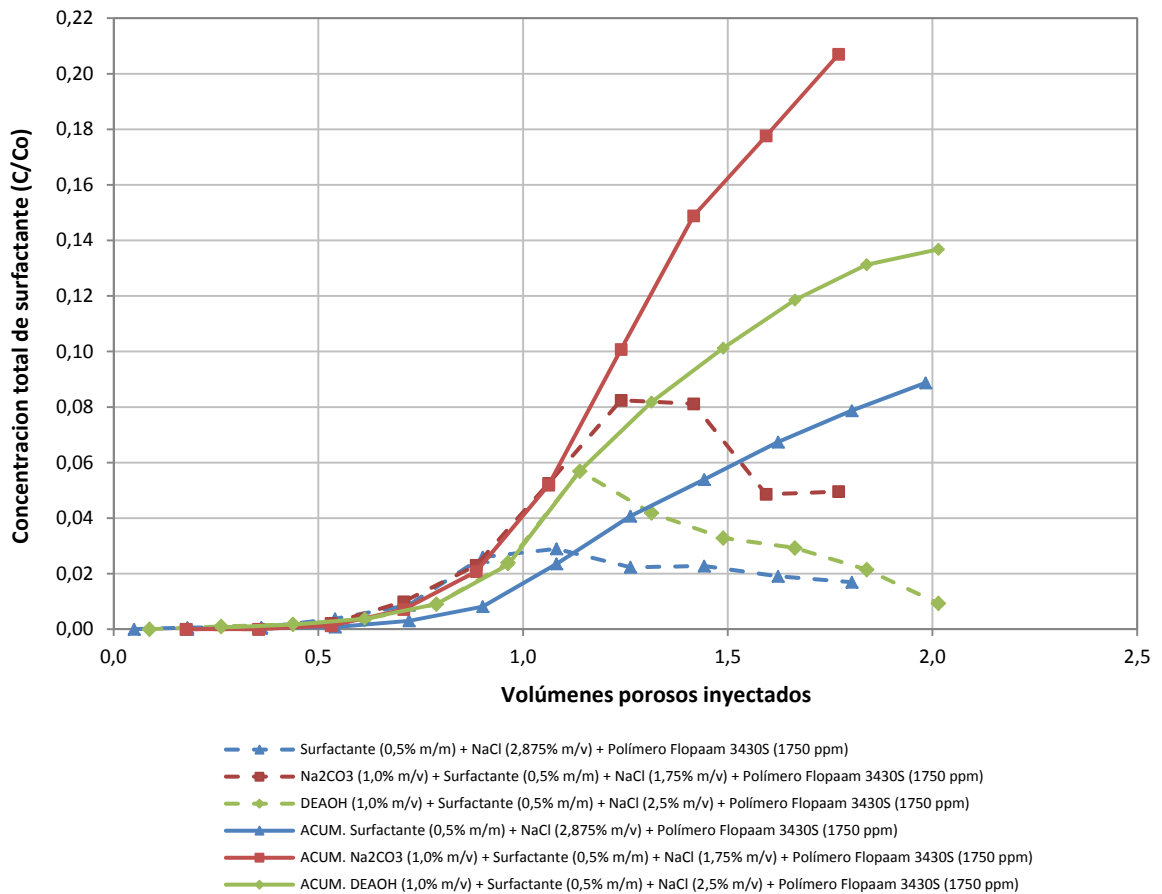
Volumen residual de crudo después de la inyección de la formulación (V_{roc})	0,9	0,1	0,3
Saturación residual de crudo después de la inyección de la formulación (S_{orc})	0,020	0,002	0,007
Porcentaje de recobro terciario (% TOR)	84,2	98,9	97,0
Porcentaje de recobro total (% TR)	96,8	99,7	99,0

Fuente: Autora

Cuando la formulación sólo contiene surfactante (CF-1), se recuperó un 84,2% del crudo residual remanente después de la inyección de agua, mientras que con la formulación que contiene como álcali el Na_2CO_3 (CF-2) se recuperó el 98,9% y con la formulación que contiene el álcali orgánico DEAOH (CF-3) se recuperó el 97,0%, es decir, que el recobro terciario (% TOR) fue entre 13 y 15% mayor cuando estuvieron presentes los álcalis en las formulaciones. Además, comparativamente el recobro obtenido con el álcali orgánico es muy cercano al logrado con el álcali inorgánico, con una diferencia de apenas el 2%. La saturación residual de crudo después de la inyección ASP, fue prácticamente cero en los tres desplazamientos.

En la Figura 67 se compara la concentración total de surfactante normalizada (C/C_o de la suma ponderada de la concentración de surfactante en fase acuosa y el crudo) y la concentración acumulada para cada una de los desplazamientos realizados utilizando una concentración de surfactante de 0,5% m/m.

Figura 67. 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.



Fuente: Autora

Respecto a la concentración de surfactante recuperado, ésta fue mayor cuando hay álcalis en la formulación indicando una menor adsorción. La baja recuperación en todos los casos puede estar asociada al hecho de la dificultad de recuperar todo el surfactante que se va a la fase aceite y a que para promover una mayor desorción de surfactante del medio poroso es recomendable realizar la inyección

de agua de menor salinidad después de la solución polimérica (polymer driver). En este caso no se realizó de esta manera tratando de recrear la misma condición que aplicarán en el campo durante el piloto de ASP que está próximo a arrancar, en el que una vez finalice la etapa de inyección de solución polimérica, inyectarán nuevamente el agua de inyección del campo.

Al comparar los valores de recuperación de surfactante con los correspondientes al recobro se puede apreciar que para una concentración dada de surfactante utilizada, mientras más alta es la concentración máxima detectada en el efluente, mayor es el recobro de crudo residual, lo que implica la importancia de poder mantener una concentración suficientemente alta de agente tensoactivo durante una mayor parte del proceso y disminuir su adsorción.

De otro lado, también se evaluaron dos formulaciones (sólo con surfactante y con DEAOH) a una concentración inferior de surfactante (0,2% m/m: Petrostep S13D (75%) + dodecibencen sulfonato de sodio (25%)) con el propósito de verificar si se obtenían resultados similares de recobro en comparación con las formulaciones anteriores. Esta es una práctica común que busca determinar la mínima concentración necesaria de surfactante para obtener un recobro rentable. Los resultados también se compararon con los obtenidos en un desplazamiento anterior para la formulación comercial desarrollada por Surtek, Inc. para el campo San Francisco que próximamente será implementada a nivel piloto en un área del campo. En todos los casos se usaron empaques de arena como los ya descritos.

Las propiedades de los empaques, las formulaciones, salinidades, volúmenes desplazados, condiciones y los resultados obtenidos de los desplazamientos se detallan en la Tabla 25. Los detalles de diferencial de presión para cada una de los experimentos de desplazamiento en la etapa de recobro químico, así como el pH, la conductividad 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 o ASP y los valores de concentración de surfactante y polímero en fase acuosa y de surfactante en el crudo en el efluente se presentan en los anexos T - U. Adicionalmente, se encuentra la gráfica del corte de petróleo y recobro terciario en función del número de volúmenes porosos inyectados para cada uno de los desplazamientos.

Tabla 25. Resumen de los desplazamientos en empaque de arena empleando formulaciones con 0,2% m/m de la mezcla de surfactantes.

Desplazamiento No.	CF-4	CF-5	Surtek
Empaque de arena	80% arena de referencia Ottawa malla 80/100 20% arena de río malla > 100	80% arena de referencia Ottawa malla 80/100 20% arena de río malla > 100	80% arena de referencia Ottawa malla 80/100 20% arena de río malla > 100
Diámetro, D (cm)	2,6	2,6	2,6
Longitud, L (cm)	30,0	30,0	30,0
Área, A (cm ²)	5,31	5,31	5,31
Volumen poroso, V_p (cm ³)	45,00	42,09	59,5
Volumen total del empaque de arena, V_T (cm ³)	159,3	159,3	159,3

Tabla 25. Resumen de los desplazamientos en empaque de arena empleando formulaciones con 0,2% m/m de la mezcla de surfactantes (continuación).

Desplazamiento No.	CF-4	CF-5	Surtek
Porosidad, Φ	0,283	0,264	0,349

Permeabilidad absoluta, k (mD)	278	255	1012
Salmuera de saturación	Salmuera sintética equivalente al agua de inyección del campo San Francisco	Salmuera sintética equivalente al agua de inyección del campo San Francisco	Salmuera sintética equivalente al agua de inyección del campo San Francisco
Crudo	Crudo del campo San Francisco (pozo SF-167)	Crudo del campo San Francisco (pozo SF-167)	Crudo del campo San Francisco (pozo SF-167)
Temperatura	Temperatura de yacimiento del campo San Francisco (52 °C)	Temperatura de yacimiento del campo San Francisco (52 °C)	Temperatura de yacimiento del campo San Francisco (52 °C)
Saturación de agua irreducible (S_{wi})	0,289	0,306	0,245
Saturación de crudo residual después de inyectar salmuera sintética (S_{or})	0,222	0,219	0,297
Formulación ASP			
Álcali	–	1,0% DEAOH	1,75% Na ₂ CO ₃
Surfactante	0,2% m/m (75%% Petrostep S13D + 25% dodecilbencen sulfonato de sodio)	0,2% m/m (75%% Petrostep S13D + 25% dodecilbencen sulfonato de sodio)	0,2% m/m Enordet O242
Polímero	1750 ppm Flopaam 3430S	1750 ppm Flopaam 3430S	2500 ppm Flopaam 3430S
Salinidad	2,5% NaCl	2,375% NaCl	–
Volúmenes porosos inyectados	0,3	0,3	0,35
Razón de flujo de inyección (mL/min)	0,3	0,3	0,2

Tabla 25. Resumen de los desplazamientos en empaque de arena empleando formulaciones con 0,2% m/m de la mezcla de surfactantes (continuación).

Desplazamiento No.	CF-4	CF-5	Surtek
Solución polimérica (polymer drive)			

Polímero	1750 ppm Flopaam 3430S	1750 ppm Flopaam 3430S	750 ppm Flopaam 3430S
Salinidad	1,75% NaCl	1,75% NaCl	0%
Volúmenes porosos inyectados	0,3	0,3	0,35
Razón de flujo de inyección (mL/min)	0,3	0,3	0,2
Resultados			
Volumen residual de crudo después de la inyección de la formulación (V_{roc})	4,5	4,9	7,9
Saturación residual de crudo después de la inyección de la formulación (S_{orc})	0,100	0,116	0,14
Porcentaje de recobro terciario (% TOR)	55,0	46,7	52,0
Porcentaje de recobro total (% TR)	85,9	83,2	81,1

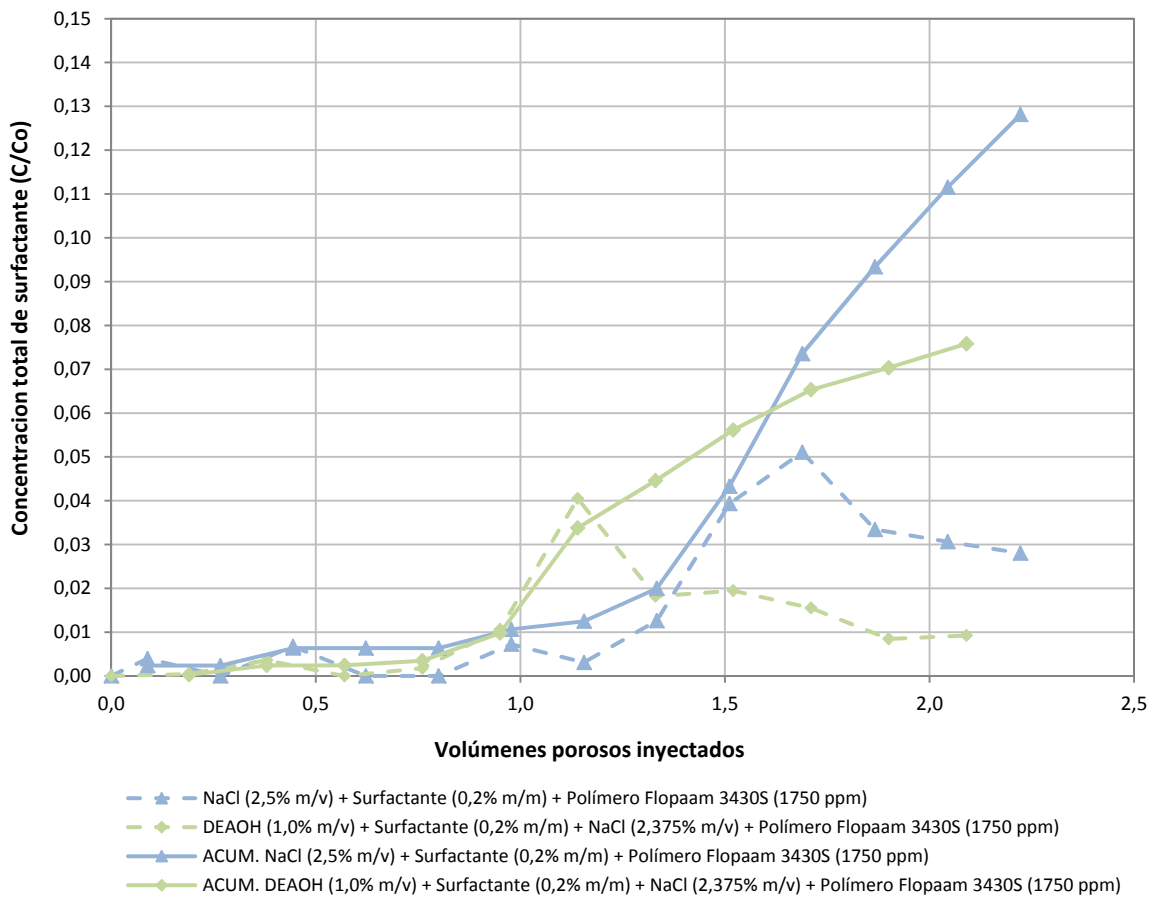
Fuente: Autora

En general los recobros obtenidos cuando se disminuye la concentración de surfactante son notoriamente más bajos. Cuando la formulación sólo contiene surfactante (CF-4), se recuperó un 55,0% del crudo residual remanente después de la inyección de agua. Con la formulación que contiene el álcali orgánico DEAOH (CF5) se recuperó el 46,7%. Con la formulación de Surtek se recuperó el 52%.

El mayor recobro de la formulación de Surtek comparada con la formulación que contiene DEAOH (CF-5) se relaciona con el hecho de que el medio poroso era de mayor permeabilidad, el álcali está casi al doble de concentración respecto al álcali orgánico y al mayor gradiente de salinidad respecto a la solución polimérica de empuje (polymer driver) que favorece la mayor desorción del surfactante. De todos modos teniendo en cuenta que se trata de una formulación comercial, con las ventajas descritas, los resultados alcanzados con la formulación que contiene el álcali orgánico son positivos.

En la Figura 68 se compara la concentración total de surfactante normalizada (C/C_0 de la suma ponderada de la concentración de surfactante en fase acuosa y el crudo) y la concentración acumulada para cada una de los desplazamientos realizados utilizando una concentración de surfactante de 0,2% m/m.

Figura 68. Comparación de la concentración de surfactante normalizado (C/C_0) en el efluente vs. volúmenes porosos inyectados, para las formulaciones SP o ASP con 0,2% m/m de surfactante.



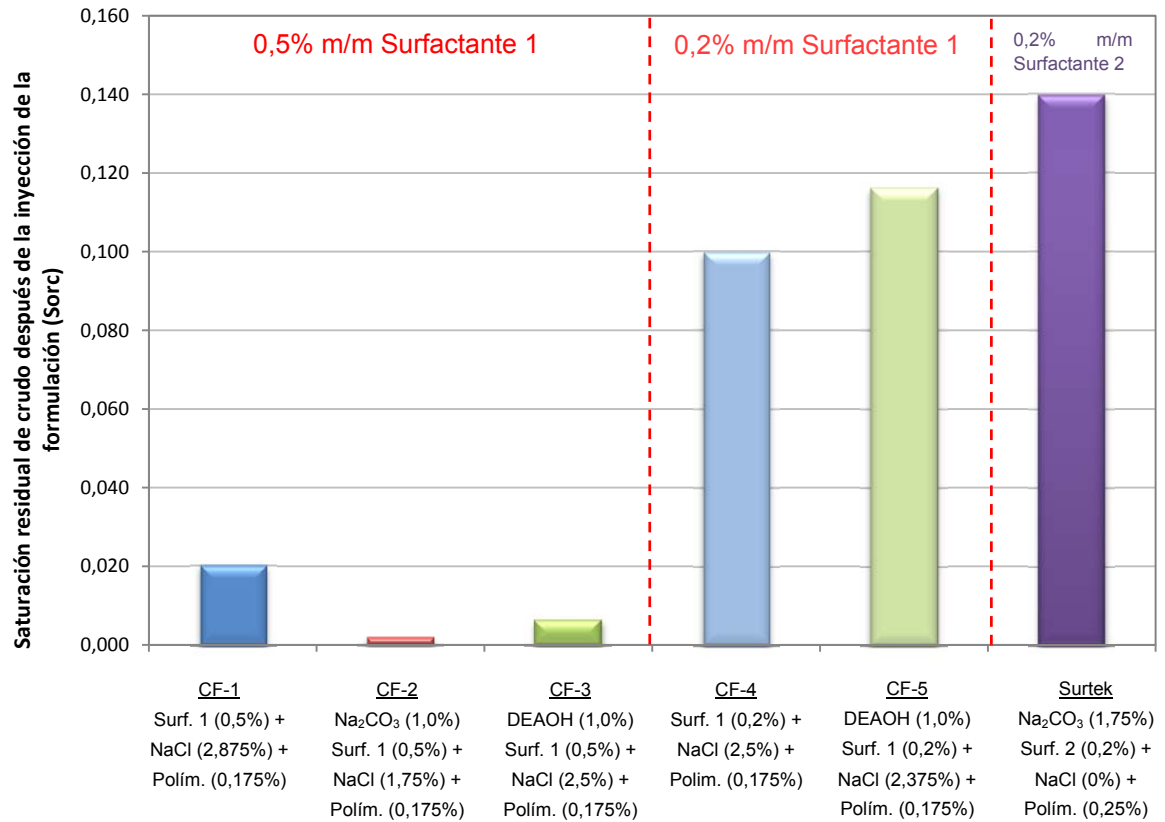
Fuente: Autora

Respecto a la concentración de surfactante recuperado, ésta fue mayor cuando la formulación no contiene el álcali orgánico indicando una menor adsorción.

Las diferencias en el recobro entre las formulaciones con 0,2% m/m y 0,5% m/m de surfactante sintético indicarían que el recobro en casos de crudos con baja reactividad como el del campo San Francisco sería una función de la cantidad de surfactante sintético utilizado. La presencia de álcali orgánico o inorgánico en la formulación contribuiría principalmente con la disminución en la adsorción del surfactante.

Los valores de saturación residual de crudo de crudo final (S_{orc}) y porcentaje de recobro terciario ($\%TOR$) obtenidos finalizados todos los experimentos de desplazamiento unidimensional en medio poroso del crudo del campo San Francisco con formulaciones SP y ASP se resumen de manera comparativa en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** y la Figura 70 respectivamente.

Figura 69. Saturación de crudo al final del proceso de la inyección de la formulación SP o ASP.



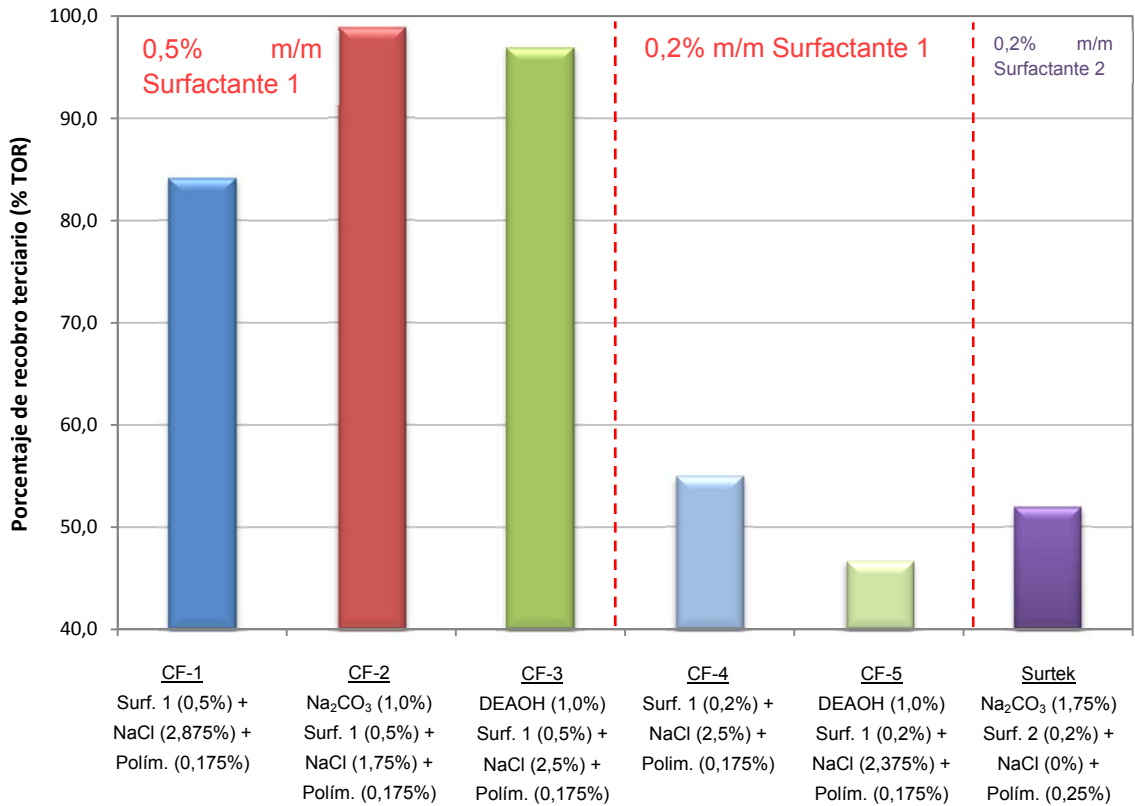
Surfactante 1 = Petrostep S13D (75%) + dodecibencen sulfonato de sodio (25%)

Surfactante 2 = Enordet O242

Polímero = Flopaam 3430S

Fuente: Autora

Figura 70. Comparación del porcentaje de recobro total al final del proceso de la inyección de la formulación SP o ASP.



Surfactante 1 = Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)

Surfactante 2 = Enordet O242

Polímero = Flopaam 3430S

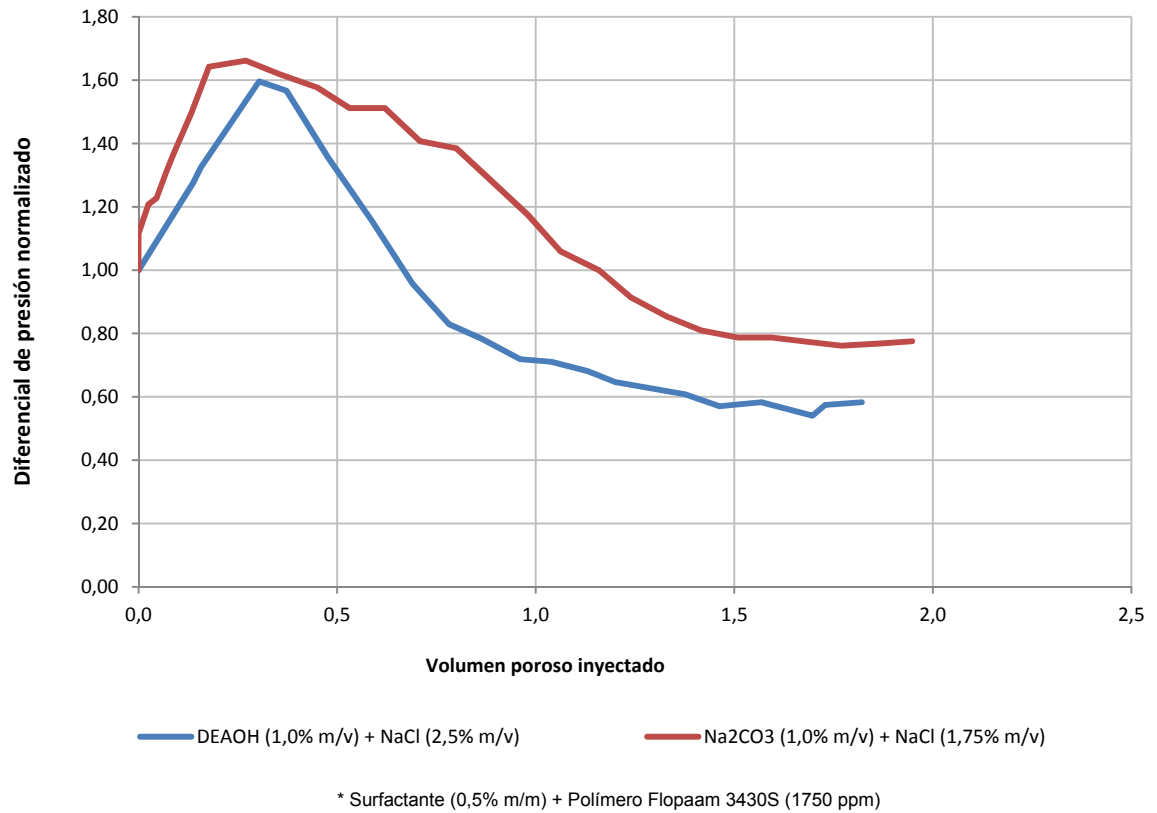
Fuente: Autora

Es notable la contribución de los álcalis a la baja saturación de aceite residual final y, por lo tanto, al recobro terciario, siempre y cuando el surfactante también esté en la concentración adecuada. Comparado con la formulación comercial de Surtek los resultados obtenidos con las formulaciones desarrolladas en este estudio, son bastante competitivos.

Los resultados obtenidos, permiten afirmar que, bajo el margen de incertidumbre asociado a estos ensayos, los álcalis orgánicos son técnicamente efectivos sustitutos de los álcalis inorgánicos en las formulaciones ASP para recobro químico mejorado, ya que permiten obtener resultados similares de factor de recobro.

Desde el punto de vista económico, teniendo en cuenta que el álcali orgánico se evaluó a una misma concentración que el álcali inorgánico, no sería favorable ya que el primero es generalmente más costoso; sin embargo, esta desventaja podría ser compensada por la disminución en los costos asociados a la planta de suavización del agua de preparación requerida cuando se va a emplear álcali inorgánico, a la disminución en el impacto de los problemas operacionales derivados de la formación de escamas y a la disminución de la inyectividad producto del daño a la formación causado por la formación de estas escamas dentro de la matriz porosa del yacimiento. Para demostrar este último argumento, la Figura 71 presenta el cambio de diferencial de presión normalizado con respecto al que se tiene al inicio de la operación de inyección de formulación ASP para las formulaciones con 0,5% m/m de surfactante sintético y álcali orgánico e inorgánico. Se aprecia como el diferencial de presión es menor durante la inyección de la formulación con álcali orgánico en comparación con aquel alcanzado durante la inyección de la formulación con álcali inorgánico.

Figura 71. Comparación del diferencial de presión normalizado con respecto al registrado al inicio de la inyección de formulación ASP con 0,5% m/m de surfactante sintético con álcali orgánico e inorgánico.



Fuente: Autora

4. CONCLUSIONES

Las sustancias del tipo alcanolamina (monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina) se comportan como álcalis orgánicos y presentaron desempeños similares a los obtenidos con los álcalis inorgánicos, utilizados convencionalmente (Na_2CO_3 y NaOH) en formulaciones ASP para recobro químico y, por lo tanto, son sustitutos viables de estos últimos.

Los álcalis orgánicos evaluados presentan la ventaja sobre los álcalis inorgánicos de generar menos precipitados (sólo de $\text{Mg}(\text{OH})_2$) cuando entran en contacto con agua que contiene iones divalentes Ca^{+2} y Mg^{+2} . En las aguas de producción, formación y captación es mayor la proporción del primero generalmente en una relación de 4 a 1. La presencia de iones Ca^{+2} promueve la formación de escamas de carbonato de calcio con el Na_2CO_3 y de hidróxidos de calcio y magnesio con el NaOH . Los álcalis orgánicos evaluados no producen precipitados con este ión divalente mayoritario.

Los álcalis orgánicos evaluados presentaron una acción equivalente a la obtenida con los álcalis inorgánicos en sistemas modelo de ácidos carboxílicos en alcanos desarrollando un comportamiento de fases Winsor III, altos radios de solubilización y tensiones interfaciales ultrabajas.

En sistemas reales sí el crudo tiene alto número de ácido, como el del campo Teca, los álcalis orgánicos lograron alta solubilización como los inorgánicos. En el caso de crudos con bajo número de ácido, como el de los campos Dina Cretáceo (pozo DK-27) y San Francisco (pozo SF-167), se limita la utilización exclusiva de álcali para recobro químico. La combinación de álcali y surfactante permite en

algunos casos lograr tensiones interfaciales ultrabajas, como sucede con el crudo del campo San Francisco (pozo SF-167).

Para el crudo San Francisco (pozo SF-167) y con los surfactantes disponibles, se desarrollaron formulaciones con los álcalis orgánicos, que presentaron comportamiento de fases Winsor III y tensiones interfaciales ultrabajas, equivalentes a las logradas con los álcalis inorgánicos.

El recobro terciario (%TOR) de crudo San Francisco, evaluado en empaques de arena, cuando las formulaciones tienen una cantidad adecuada de surfactante, fue entre 13 y 15% mayor cuando estuvieron presentes los álcalis en las formulaciones. Además, comparativamente el recobro obtenido con el álcali orgánico fue muy cercano al logrado con el álcali inorgánico, con una diferencia de apenas el 2%.

Una ventaja adicional de los álcalis orgánicos sobre los álcalis inorgánicos radica en la posibilidad de obtener formulaciones robustas ante la eventual disminución de la concentración de álcali durante el proceso de recobro químico ya sea por dilución, reacción o adsorción.

Aunque los álcalis orgánicos son más costosos que los inorgánicos, habría una compensación con la disminución en los costos asociados a la planta de suavización del agua de preparación requerida para el álcali inorgánico y a problemas operacionales y pérdida de inyectividad por escamas en facilidades y en el yacimiento.

5. RECOMENDACIONES

Explorar métodos de cuantificación de los ácidos nafténicos que brinden información más precisa sobre la naturaleza del crudo que el número de ácido.

Evaluar otros surfactantes para el campo Dina Cretáceo que permitan alcanzar comportamientos de fase Winsor III.

Realizar experimentos de desplazamiento unidimensional en medio poroso utilizando como medio poroso bereas sintéticas y posteriormente núcleos nativos del yacimiento.

REFERENCIAS

Acevedo, S., Escobar, G., Gutiérrez, L., & Rivas, H. (1992). Isolation and characterization of natural surfactants from extra heavy crude oils, asphaltenes and maltenes. Interpretation of their interfacial tension-pH behaviour in terms of ion pair formation. *Fuel*, 71, 619-623.

Acevedo, S., Ranaudo, M. A., Escobar, G., & Gutiérrez, X. (1999). Dynamic interfacial tension measurement of heavy crude oil-alkaline systems. The role of the counterion in the aqueous phase. *Fuel*, 78, 309-317.

Akzo Nobel Surface Chemistry. (2006). *Enhanced Oil Recovery (EOR). Chemicals and Formulations. Technical Bulletin S-06-19*. Chicago: Akzo Nobel Surfactants .

Aladasani, A., & Bai, B. (2010). Recent Developments and Updated Screening Criteria of Enhanced Oil Recovery Techniques (SPE 130726-MS). *International Oil and Gas Conference and Exhibition, 8-10 June*. Beijing (China).

Alvarado, V., & Manrique, E. (2010). Enhanced Oil Recovery: An Update Review. (1529-1575, Ed.) *Energies*, 3.

Antón, R. E. (1992). *Contribution à l'étude du comportement de phase des systèmes: mélanges de surfactifs-eau-huile*. Dr. Thèse, Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Antón, R. E., & Salager, J. L. (1990). Effect of the electrolyte anion on the salinity contribution to optimum formulation of anionic surfactant microemulsions. *J. Colloid Int. Sci.*, 140, 75-81.

Arandia, M. A., Forgiarini, A. M., & Salager, J. L. (2010). Resolving an Enhanced Oil Recovery Challenge: Optimum Formulation of a Surfactant-Oil-Water System Made Insensitive to Dilution. *J. Surfact. Deterg.*, 13, 119-126.

Arihara, N., Yoneyama, T., Akita, Y., & XiangGuo, L. (1999). Oil Recovery Mechanisms of Alkali-Surfactant-Polymer Flooding (SPE 54330-MS). *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, April 20-22*. Jakarta (Indonesia).

ASTM D2007-11. (s.f.). *Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method*.

ASTM D2549 - 02 (2012). (s.f.). *Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography*.

ASTM D664-11a. (s.f.). *Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potenciometric Titration*.

Atkinson, H. (1927). Recovering of Petroleum from Oil Bearing Sands, U. S. Pat. No. 1,651,311.

Austad, T., Strand, S., Høgnesen, E. J., & Zhang, P. (2005). Seawater as IOR Fluid in Fractured Chalk (SPE 93000-MS). *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, February 2-4*. The Woodlands (TX, USA).

Avendaño, I. (1985). *Reparto del ácido en sistemas ácido carboxílico/agua/aceite a pH variable, Informe Técnico FIRP No. 9101. M. Sc. Tesis, Universidad de Los Andes. Escuela de Ingeniería Química, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Mérida (Venezuela)*.

Babadagli, T. (2003). Evaluation of EOR methods for heavy-oil recovery in naturally fractured reservoirs. *J. Pet. Sci. Eng.*, 37, 25-37.

Babu, D. R., Hornof, V., & Neale, G. (1984). Effects of Temperature and Time on Interfacial Tension Behavior Between Heavy Oils and Alkaline Solutions. *Can. J. Chem. Eng.*, 62, 156-159.

Bai, J., Zhang, T., & Fan, W. (2009). The synergetic effect between heavy oil components and emulsifier in heavy oil-in-water emulsion. *J. Pet. Sci. Eng.*, 69, 189-192.

Ball, S. D., Hornof, V., & Neale, G. H. (1996). Transient Interfacial Tension Behavior Between Acidic Oils And Alkaline Solutions. *Chem. Eng. Comm.*, 147, 145-146.

Bansal, V. K., Chan, K. S., McCallough, R., & Shah, D. O. (1978). The Effect Of Caustic Concentration On Interfacial Charge, Interfacial Tension And Droplet Size: A Simple Test For Optimum Caustic Concentration For Crude Oils (SPE 78-01-05). *J. Can. Pet. Technol.*, 17, 56-67.

Barnes, J. R., Dirkzwager, H., Smit, J. R., Smit, J. P., On, A., Navarrete, R. C., y otros. (2010). Application of Internal Olefin Sulfonates and Other Surfactants to EOR. Part 1: Structure - Performance Relationships for Selection at Different Reservoir Conditions (SPE 129766-MS). *SPE Improved Oil Recovery Symposium*, April 24-28. Tulsa (OK, USA).

Barnes, J. R., Smit, J. P., Smit, J. R., Shpakoff, P. G., Raney, K. H., & Puerto, M. C. (2008). Development of Surfactants for Chemical Flooding at Difficult Reservoir Conditions (SPE 113313-MS). *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery*, April 20-23. Tulsa (OK, USA).

Bataweel, M. A., & Nasr-El-Din, H. A. (2011). Minimizing Scale Precipitation in Carbonate Cores Caused by Alkalis in ASP Flooding in High Salinity/High Temperature Applications (SPE 141451-MS). *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, April 11-13*. The Woodlands (TX, USA).

Bataweel, M. A., & Nasr-El-Din, H. A. (2012). ASP vs. SP Flooding in High Salinity/Hardness and Temperature in Sandstone Cores (SPE 155679-MS). *SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, April 16-18*. Muscat, Oman.

Bauquis, P. R. (2001). A Reappraisal of Energy Supply and Demand in 2050. *Oil Gas Sci. Technol.-Rev. IFP*, 56, 389-402.

Bazin, B., & Labrid, J. (1991). Ion Exchange and Dissolution/Precipitation Modeling: Application to the Injection of Aqueous Fluids into a Reservoir Sandstone (SPE 18464-PA). *Soc. Pet. Eng. Reserv. Eng.*, 6, 233-238.

Berger, P. D., & Berger, C. H. (2008). Compositions and process for recovering subterranean oil using green non-toxic biodegradable strong alkali metal salts of polymerized weak acids, U. S. Pat. Appl. No. 2008/0312108.

Berger, P. D., & Lee, C. H. (2002). New Anionic Alkylaryl Surfactants Based on Olefin Sulfonic Acids. *J. Surfact. Deterg.*, 5, 39-43.

Berger, P. D., & Lee, C. H. (2006). Improved ASP Process Using Organic Alkali (SPE 99581-MS). *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, April 22-26*. Tulsa (OK, USA).

Bertaux, J., & Lemanczyk, Z. R. (1987). Importance of dissolution/precipitation mechanisms in sandstone-alkali interactions (SPE 16278-MS) . *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 4-6 February*. San Antonio (TX, USA).

Borwankar, R. P., & Wasan, D. T. (1986). Dynamic interfacial tensions in acidic crude oil/caustic systems. Part I: A chemical diffusion-kinetic model. *AIChE J.*, *32*, 455-466.

Borwankar, R. P., & Wasan, D. T. (1986). Dynamic interfacial tensions in acidic crude oil/caustic systems. Part II: Role of dynamic effects in alkaline flooding for enhanced oil recovery. *AIChE J.*, *32*, 467-476.

Bourrel, M., & Schechter, R. (1988). *Microemulsions and Related Systems*. New York (USA): Marcel Dekker.

Bourrel, M., Graciaa, A., Schechter, R. S., & Wade, W. H. (1979). The relation of emulsion stability to the phase behavior and interfacial tension of surfactant systems. *J. Colloid Interf. Sci.*, *72*, 161-169.

Bourrel, M., Salager, J. L., Schechter, R. S., & Wade, W. H. (1980). A correlation for phase behavior of nonionic surfactants. *J. Colloid Interf. Sci.*, *75*, 451-461.

Bravo, B., Montoya, A., Chávez, G., Ysambertt, F., & Márquez, N. (2010). Efecto de la adición de sal en la formulación de sistemas ácido carboxílico graso/heptano/agua. *Rev. Cuba. Quím.*, *XXII*(1), 36-46.

Brown, W. O., Cooke Jr., C. E., & Monaghan, P. H. (1967). Method of oil recovery using surfactants formed in situ, U. S. Pat. No. 3,330,347.

Bryan, J., & Kantzas, A. (2007). Enhanced Heavy-Oil Recovery by Alkali-Surfactant Flooding (SPE 110738-MS). *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, November 11-14*. Anaheim (CA, USA).

Bryan, J., & Kantzas, A. (2008). Improved Recovery Potential in Mature Heavy Oil Fields by Alkali-Surfactant Flooding (SPE 117649-MS). *International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium, October 20-23*. Calgary (AB, Canada) .

Bryan, J., Mai, A., & Kantzas, A. (2008). Investigation Into the Processes Responsible for Heavy Oil Recovery by Alkali-Surfactant Flooding (SPE 113993-MS). *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, April 20-23*. Tulsa (OK, USA).

Buijse, M. A., Prelicz, R. M., Barnes, J. R., & Cosmo, C. (2010). Application of Internal Olefin Sulfonates and Other Surfactants to EOR. Part 2: The Design and Execution of an ASP Field Test (SPE 129769-MS). *SPE Improved Oil Recovery Symposium, April 24-28*. Tulsa (OK, USA).

Bunge, A. L., & Radke, C. J. (1982). Migration of Alkaline Pulses in Reservoir Sands (SPE 10288-PA). *Soc. Pet. Eng.J.*, 22, 998-1012.

Bunge, A. L., & Radke, C. J. (1983). Divalent Ion Exchange With Alkali. *Soc. Pet. J.*, 23, 657-668.

Burdyn, R. F., Chang, H. L., & Cook, E. L. (1977). Oil recovery by alkaline-surfactant waterflooding U. S. Pat. No. 4,004,638.

Burdyn, R. F., Chang, H. L., & Foster, W. R. (1975). Alkaline waterflooding process, U. S. Pat. No. 3,927,716.

Burk, J. H. (1987). Comparison of Sodium Carbonate, Sodium Hydroxide, and Sodium Orthosilicate for EOR (SPE 12039-PA). *Soc. Pet. Eng. Reserv. Eng.*, 2, 9-16.

Cambridge, V. J., Constant, W. D., Whitehurst, C. A., & Wolcott, J. M. (1986). An Improved Model For The Interfacial Behavior Of Caustic/Crude Oil Systems. *Chem. Eng. Commun.*, 46, 241-251.

Campbell, T. C. (1977). A Comparison of Sodium Orthosilicate and Sodium Hydroxide for Alkaline Waterflooding (SPE 6514-MS). *SPE California Regional Meeting, 13-15 April*. Bakersfield (CA, USA).

Campbell, T. C. (1982). The Role of Alkaline Chemicals in the Recovery of Low-Gravity Crude Oils (SPE 8894-PA). *J. Pet. Technol.*, 34, 2510-2516.

Castro, R., Maya, G., Mercado, D., Trujillo, M., Soto, C., Pérez, H., y otros. (2010). Enhanced Oil Recovery (EOR) Status - Colombia (SPE 139199-MS). *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, 1-3 December*. Lima (Perú).

Chan, K. S., & Shah, D. O. (1979). The effect of Surfactant Partitioning on the Phase behavior and Phase Inversion of the Middle Phase Microemulsions (SPE 7869-MS). *SPE Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium, January 22-24*. Houston (TX, USA).

Chan, M., & Yen, T. F. (1982). A Chemical Equilibrium Model for Interfacial Activity of Crude Oil in Aqueous Alkaline Solution: The Effects of pH, Alkali and Salt. *Can. J. Chem. Eng.*, 60, 305-308.

Chan, M., Sharma, M. M., & Yen, T. F. (1982). Generation of Surface Active Acids in Crude Oil for Caustic Flooding Enhanced Oil Recovery. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev*, 21, 580-583.

Chang, M.-S. M., & Wasan, D. T. (1980). Emulsion characteristics associated with an alkaline water flooding process (SPE 9001-MS). *SPE Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium, 28-30 May*. Stanford (CA, USA).

Chen, G. Y., Wu, X. L., Yang, Z. Y., Yu, F. L., Hou, J. B., & Wang, X. J. (2007). Study of the Effect of Injection Water Quality on the Interfacial Tension of ASP/Crude Oil (SPE 07-02-06). *J. Can. Petrol. Technol.*, 46, 48-53.

Cheng, K. H. (1986). Chemical Consumption During Alkaline Flooding: A Comparative Evaluation (SPE 14944-MS). *SPE Enhanced Oil Recovery Symposium, April 20-23*. Tulsa (OK, USA).

Chiwetelu, C. I., Hornof, V., & Neale, G. H. (1990). A dynamic model for the interaction of caustic reagents with acidic oils. *AIChE J.*, 36, 233-241.

Chiwetelu, C. I., Hornof, V., & Neale, G. H. (1990). Mechanisms for the interfacial reaction between acidic oils and alkaline reagents. *Chem. Eng. Sci.*, 45, 627-638.

Cooke Jr., C. E., Williams, R. E., & Kolodzie, P. A. (1974). Oil Recovery by Alkaline Waterflooding (SPE 4739-PA). *J. Pet. Technol.*, 26, 1365-1374.

Cratin, P. D. (1969). A Quantitative Characterization of pH-Dependent Systems. En S. Ross (Ed.), *Chemistry and Physics of Interfaces, Vol. 2* (págs. 37-47). Washington: American Chemical Society.

Cratin, P. D. (1969). A Quantitative Characterization of pH-Dependent Systems. *Ind. Eng. Chem.*, 61, 35-45.

Davies, J. T. (1957). A Quantitative Kinetic Theory of Emulsion Type. I. Physical Chemistry of the Emulsifying Agent. En *Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interface:*

Proceedings of the 2nd International Congress of Surface Activity (págs. 426-438). Butterworths (London).

Dean, J. A. (1999). *Lange's Handbook of Chemistry* (15 ed ed.). New York, USA: McGraw-Hill.

Delmas, G., Wilson, D., & Wyatt, K. (2007). *Laboratory Design of an Alkaline-Surfactant-Polymer System for the Karazhanbas Field, Kazakhstan. SURTEK. Final Report.*

Demin, W., Jiecheng, C., Junzheng, W., Fenglan, W., Huabin, L., & Xiaohong, G. (1998). An Alkaline/Surfactant/Polymer Field Test in a Reservoir with a Long-Term 100% Water Cut (SPE 49018-MS). *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, September 27-30*. New Orleans (LA, USA).

Demin, W., Jiecheng, C., Qun, L., Lizhong, L., Changjiu, Z., & Jichun, H. (1999). An Alkaline Bio-Surfactant Polymer Flooding Pilots in Daqing Oil Field (SPE 57304-MS). *SPE Asia Pacific Improved Oil Recovery Conference, October 25-26*. Kuala Lumpur (Malaysia).

Demin, W., Zhenhua, Z., Jiecheng, C., Jingchun, Y., Shutang, G., & Lin, L. (1997). Pilot Tests of Alkaline/Surfactant/Polymer Flooding in Daqing Oil Field (SPE 36748-PA). *Soc. Pet. Eng. Reserv. Eng.*, 12, 229-233.

deZabala, E. F., Vislocky, J. M., Rubin, E., & Radke, C. J. (1982). Chemical Theory for Lineal Alkaline Flooding (SPE 8997-PA). *Soc. Pet. Eng. J.*, 22, 245-258.

deZabalaa, E. F., & Radke, C. J. (1986). A Nonequilibrium Description of Alkaline Waterflooding (SPE-11213-PA). *Soc. Pet. Eng. Reserv. Eng.*, 1, 29-43.

Ding, B., Zhang, G., Ge, J., & Liu, X. (2010). Research on Mechanisms of Alkaline Flooding for Heavy Oil. *Energy Fuels*, 24, 6346-6352.

Dong, M., Ma, S., & Li, A. (2011). Sweep Efficiency Improvement by Alkaline Flooding for Pelican Lake Heavy Oil (SPE 148971-MS). *Canadian Unconventional Resources Conference, November 15-17*. Alberta (AB, Canada).

Dong, M., Ma, S., & Liu, Q. (2009). Enhanced heavy oil recovery through interfacial instability: A study of chemical flooding for Brintnell heavy oil. *Fuel*, 88, 1049-1056.

Dunning, H. N., Moore, J. W., & Denekas, M. O. (1953). Interfacial Activities and Porphyrin Contents of Petroleum Extracts. *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1759-1765.

Ehrlich, R., & Wygal Jr., R. J. (1977). Interrelation of Crude Oil and Rock Properties With the Recovery of Oil by Caustic Waterflooding (SPE 5830-PA). *Soc. Pet. Technol. J.*, 17, 263-270.

Ehrlich, R., Hasiba, H. H., & Raimondi, P. (1974). Alkaline Waterflooding for Wettability Ateration—Evaluating a Potential Field Application (SPE 4905-PA). *J. Pet. Technol.*, 26, 1335-1343.

Elkamel, A., Al-Sahhaf, T., & Suttar Ahmed, A. (2002). Producing Ultralow Interfacial Tension At The Oil/Water Interface. *Pet. Sci. Technol*, 20, 789-807.

Elraies, K. A., Tan, I. M., Awang, M., & Fathaddin, M. T. (2010). A New Approach to Low-Cost, High Performance Chemical Flooding System (SPE 133004-MS). *SPE Production and Operations Conference and Exhibition, June 8-10*. Tunis (Tunisia).

Falcone, J. S., Krumrine, P. H., & Schweiker, G. C. (1982). The use of inorganic sacrificial agents in combination with surfactants in enhanced oil recovery. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 59, 826A-832A.

Farzaneh, S. A., Dehghan, A. A., Jadaly, A., & Masihi, M. (2013). Investigating the Emulsion Behavior of Heavy Crude Oil in Presence of a New Designed Surfactant and a Group of Alkalis. *75th EAGE Conference & Exhibition incorporating SPE EUROPEC 2013 (EAGE/SPE - EOR: Low Salinity & Laboratory Methods)*, June 10-13. London (UK).

Fernandez, A., Salager, J. L., & Scorzza, C. (2004). *Surfactantes noiónicos (Cuaderno FIRP S303-PP)*. Universidad de Los Andes, Escuela de Ingeniería Química, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Mérida (Venezuela).

Flaaten, A. K. (2007). *Experimental Study of Microemulsion Characterization and Optimization in Enhanced Oil Recovery: A Design Approach for Reservoirs with High Salinity and Hardness*. M. Sc. Thesis, The University of Texas at Austin. Austin (TX, USA).

Flaaten, A. K., Nguyen, Q. P., Pope, G. A., & Zhang, J. (2009). A Systematic Laboratory Approach to Low-Cost, High-Performance Chemical Flooding (SPE 113469-PA). *Soc. Pet. Eng. Reserv. Eval. Eng.*, 12, 713-723.

Flaaten, A. K., Nguyen, Q. P., Zhang, J., Mohammadi, H., & Pope, G. A. (2008). ASP Chemical Flooding Without the Need for Soft Water (SPE 116754-MS). *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, September 21-24. Denver (CO, USA).

Flaaten, A. K., Nguyen, Q. P., Zhang, J., Mohammadi, H., & Pope, G. A. (2010). Alkaline/Surfactant/Polymer Chemical Flooding Without the Need for Soft Water (SPE 116754-PA). *Soc. Pet. Eng. J.*, 15, 184-196.

French, M. S., Keys, G. W., Stegemeier, G. L., Ueber, R. C., Abrams, A., & Hill, H. J. (1973). Field Test of an Aqueous Surfactant System For Oil Recovery, Benton Field, Illinois (SPE 3799-PA). *J. Pet. Technol.*, 25, 195-204.

French, T. R., & Burchfield, T. E. (1990). Design and Optimization of Alkaline Flooding Formulations (SPE 20238-MS). *SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium, April 22-25*. Tulsa (OK, USA).

Garrett, B. T., Krumrine, P. H., & Van Kirk, C. W. (1983). Alkaline Flooding-Design of a Low Cost, Portable Facility (SPE 11847-MS). *SPE Rocky Mountain Regional Meeting, May 22-25*. Salt Lake City (UT, USA).

Ge, J., Feng, A., Zhang, G., Jiang, P., Pei, H., Li, R., y otros. (2012). Study of the Factors Influencing Alkaline Flooding in Heavy-Oil Reservoirs. *Energy Fuels*, 26, 2875-2882.

Ghannam, M. T. (2008). Experimental Investigation of Dynamic Interfacial Tension of Crude Oil-Different Aqueous Solutions. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 41, 121-129.

Ghosh, L., & Joos, P. (1990). Steady state interfacial tensions during diffusion of organic acids from hexane to aqueous alkaline solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 138, 231-236.

Graciaa, A., Lachaise, J., Sayous, J., Grenier, P., Yiv, S., Schechter, R. S., y otros. (1983). The partitioning of complex surfactant mixtures between oil/water/microemulsion phases at high surfactant concentrations. *J. Colloid Interf. Sci.*, 93, 474-486.

Graue, D. J., & Johnson Jr., C. E. (1974). Field Trial of Caustic Flooding Process (SPE 4740-PA). *J. Pet. Technol*, 26, 1353-1358.

Green, D. W., & Willhite, G. P. (1998). *Enhanced Oil Recovery (SPE Textbook Series, Vol. 6)*. Richardson (TX, USA): Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers.

Griffin, W. (1949). Classification of Surface-Active Agents by "HLB". *J. Soc. Cosmetic Chem.*, 1, 311-326.

Griffin, W. (1954). Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants. *J. Soc. Cosmetic Chem.*, 5, 249-256.

Guerra, E., Valero, E., Rodríguez, D., Gutierrez, L., Castillo, M., Espinoza, J., y otros. (2007). Improved ASP Design Using Organic Compound-Surfactant-Polymer (OCSP) for La Salina Field, Maracaibo Lake (SPE 107776-MS). *Latin American & Caribbean Petroleum Engineering Conference, April 15-18*. Buenos Aires (Argentina).

Healy, R. N., & Reed, R. L. (1976). Multiphase Microemulsion Systems (SPE 5565-PA). *Soc. Pet. Eng. J.*, 16, 147-160.

Hirasaki, G. J., Miller, C. A., & Puerto, M. (2008). Recent Advances in Surfactant EOR (IPTC 115386). *International Petroleum Technology Conference, December 3-5*. Kuala Lumpur (Malaysia).

Hirasaki, G. J., Miller, C. A., & Puerto, M. (2008). Recent Advances in Surfactant EOR (SPE 115386-MS). *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, September 21-24*. Denver (CO, USA).

Hirasaki, G. J., Miller, C. A., & Puerto, M. (2011). Recent Advances in Surfactant EOR (SPE 115386-PA). *Soc. Pet. Eng. J.*, 16, 889-907.

Hirasaki, G., & Zhang, D. L. (2003). Surface Chemistry of Oil Recovery From Fractured, Oil-Wet, Carbonate Formation (SPE 80988-MS). *International Symposium on Oilfield Chemistry, February 5-7*. Houston (TX, USA).

Hirasaki, G., & Zhang, D. L. (2004). Surface Chemistry of Oil Recovery From Fractured, Oil-Wet, Carbonate Formations (SPE 88365-PA). *Soc. Pet. Eng. J.*, 9, 151-162.

Hoeiland, S., Barth, T., Blokhuis, A. M., & Skauge, A. (2001). The effect of crude oil acid fractions on wettability as studied by interfacial tension and contact angles. *J. Petrol. Sci. Eng.*, 30, 91-103.

Holm, L. W., & Robertson, S. D. (1981). Improved Micellar/Polymer Flooding With High-pH Chemicals (SPE 7583-PA). *J. Pet. Technol.*, 33, 161-172.

Huh, C. (1979). Interfacial Tensions and Solubilizing Ability of a Microemulsion Phase That Coexists with Oil and Brine. *J. Colloid Interface Sci.*, 71, 408-426.

Huh, C. (1983). Equilibrium of a Microemulsion That Coexists With Oil or Brine (SPE 10728-PA). *Soc. Pet. Eng. J.*, 23, 829-847.

IP 143. (s.f.). *Determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products*.

Isaacs, E. E., & Smolek, K. F. (1983). Interfacial Tension Behavior of Athabasca Bitumen/Aqueous Surfactant Systems. *Can. J. Chem. Eng.*, 61, 233-240.

Jackson, A. C. (2006). *Experimental Study of the Benefits of Sodium Carbonate on Surfactants for Enhanced Oil Recovery*. M. Sc. Thesis, The University of Texas at Austin. Austin (TX, USA).

Jang, L. K., Sharma, M. M., Chang, Y. I., Chang, M., & Yen, T. F. (1981). Correlation of Petroleum Component Properties for Caustic Flooding. *AIChE Symposium Series on Interfacial Phenomena in Enhanced Oil Recovery*, 5 April. Houston (TX, USA).

Jenkins, G. I. (1965). The occurrence and determination of carboxylic acids and esters in petroleum. *J. Inst. Petrol.*, 51, 313-322.

Jennings Jr., H. Y. (1975). Study of Caustic Solution-Crude Oil Interfacial Tensions (SPE 5049-PA). *Soc. Pet. Eng J.*, 15, 197-202.

Jennings Jr., H. Y., Johnson Jr., C. E., & McAuliffe, C. D. (1974). A Caustic Waterflooding Process for Heavy Oils (SPE 4741-PA). *J. Pet. Technol*, 26, 1344-1352.

Johnson Jr., C. E. (1976). Status of Caustic and Emulsion Methods (SPE 5561-PA). *J. Pet. Technol.*, 28, 85-92.

Kazempour, M., Sundstrom, E., & Alvarado, V. (2011). Geochemical Modeling and Experimental Evaluation of High-Ph Floods: Impact of Water-Rock Interactions in Sandstone (SPE 143479-MS). *SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference and Exhibition*, May 23-26. Vienna (Austria).

Khulbe, K. C., Neale, G., & Hornof, V. (1987). Effects of cations on the interaction of alkaline agents with heavy oil. *J. Colloid Interface Sci.*, 117, 578-581.

Krumrine, P. H., & Falcone Jr., J. S. (1983). Surfactant, Polymer, and Alkali Interactions in Chemical Flooding Processes (SPE 11778-MS). *SPE Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium, June 1-3*. Denver (CO, USA).

Krumrine, P. H., & Falcone Jr., J. S. (1987). Beyond Alkaline Flooding: Design of Complete Chemical Systems (SPE 16280-MS). *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, February 4-6*. San Antonio (TX, USA).

Krumrine, P. H., Falcone Jr., J. S., & Campbell, T. C. (1982). Surfactant Flooding 1: The Effect of Alkaline Additives on IFT, Surfactant Adsorption, and Recovery Efficiency (SPE 8898-PA). *Soc. Pet. Eng. J.*, 22, 503-513.

Krumrine, P. H., Falcone Jr., J. S., & Campbell, T. C. (1982). Surfactant Flooding 2: The Effect of Alkaline Additives on Permeability and Sweep Efficiency (SPE 9811-PA). *Soc. Pet. Eng. J.*, 22, 983-992.

Kumar, R., & Mohanty, K. K. (2011). Sweep Efficiency of Heavy Oil Recovery by Chemical Methods (SPE 146839-MS). *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, October 30 - November 2*. Denver (CO, USA).

Lake, L. W., Schmidt, R. L., & Venuto, P. B. (1992). A Niche for Enhanced Oil Recovery in the 1990s. *Oilfield Rev.*, 4(1), 55-61.

Layrisse, I., Rivas, H., & Acevedo, S. (1984). Isolation and characterization of natural surfactants present in extra heavy crude oil. *J. Dispers. Sci. Technol.*, 5, 1-18.

Levitt, D. B. (2006). *Experimental Evaluation of High Performance EOR Surfactants for a Dolomite Oil Reservoir*. M. Sc. Thesis, The University of Texas at Austin. Austin (TX, USA).

Levitt, D. B., & Pope, G. A. (2008). Selection and Screening of Polymers for Enhanced-Oil Recovery (SPE 113845-MS). *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, April 20-23*. Tulsa (OK, USA).

Levitt, D. B., Jackson, A. C., Heinson, C., Britto, L. N., Malik, T., Dwarakanath, V., y otros. (2009). Identification and Evaluation of High-Performance EOR Surfactants (SPE 100089-PA). *Soc. Pet. Eng. Reserv. Eval. Eng.*, 12, 243-253.

Levitt, D. B., Jackson, A. C., Heinson, C., Britton, L. N., Malik, T., Dwarakanath, V., et al. (2006). Identification and Evaluation of High-Performance EOR Surfactants (SPE 100089-MS). *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, April 22-26*. Tulsa (OK, USA).

Levitt, D. B., Jackson, A. C., Heinson, C., Britton, L. N., Malik, T., Dwarakanath, V., y otros. (2006). Identification and Evaluation of High-Performance EOR Surfactants (SPE 100089-MS). *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, April 22-26*. Tulsa (OK, USA).

Li, J., Wang, W., & Gu, Y. (2003). Dynamic Interfacial Tension and Oil Shrinking Effect of Crude Oil in Alkaline Solutions (SPE 2003-139). *Canadian International Petroleum Conference, June 10-12*. Calgary (AB, Canada).

Lieu, V. T., Miller, S. G., & Miller, S. (1985). A Laboratory Study of Chemical Reactions With Reservoir Sand in the Recovery of Petroleum by Alkaline Flooding (SPE 12561-PA). *Soc. Pet. Eng. J.*, 25, 587-593.

Lieu, V. T., Miller, S. G., & Staphanos, S. J. (1982). Long-Term Consumption of Caustic and Silicate Solutions by Petroleum Reservoir Sands. En J. S. Falcone Jr. (Ed.), *Soluble Silicates (ACS Symposium Series, Vol. 194)* (págs. 215-226). Washington (DC, USA): American Chemical Society.

Liu, Q., Dong, M., & Ma, S. (2006). Alkaline/Surfactant Flood Potential in Western Canadian Heavy Oil Reservoirs (SPE 99791-MS). *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, April 22-26*. Tulsa (OK, USA).

Liu, Q., Dong, M., Ma, S., & Tu, Y. (2007). Surfactant enhanced alkaline flooding for Western Canadian heavy oil recovery. *Colloid Surface A*, 293, 63-71.

Liu, Q., Dong, M., Yue, X., & Hou, J. (2006). Synergy of alkali and surfactant in emulsification of heavy oil in brine. *Colloid Surface A*, 273, 219-228.

Liu, S. (2007). *Alkaline Surfactant Polymer Enhanced Oil Recovery Process*. Ph. D. Thesis, Rice University. Houston (TX, USA).

Liu, S., Li, R. F., Miller, C. A., & Hirasaki, G. J. (2008). ASP Process: Wide Range of Conditions for Good Recovery (SPE 113936-MS). *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, April 20-23*. Tulsa (OK, USA).

Liu, S., Li, R. F., Miller, C. A., & Hirasaki, G. J. (2010). Alkaline/Surfactant/Polymer Processes: Wide Range of Conditions for Good Recovery (SPE 113936-PA). *Soc. Pet. Eng. J.*, 15, 282-293.

Liu, S., Zhang, D., Yan, W., Puerto, M., Hirasaki, G. J., & Miller, C. A. (2008). Favorable Attributes of Alkaline-Surfactant-Polymer Flooding (SPE 99744-PA). *Soc. Pet. Eng. J.*, 13, 5-16.

Liu, Y., Lu, Y., Lin, W., & Hu, X. (2011). Performance Study of a New Type Alkaline/Surfactant/Polymer Ternary Complex (SPE 145001-MS). *SPE Enhanced Oil Recovery Conference, July 19-21*. Kuala Lumpur (Malaysia).

Manrique, E. J., Muci, V. E., & Gurfinkel, M. E. (2007). EOR Field Experiences in Carbonate Reservoirs in the United States (SPE 100063-PA). *Soc. Pet. Eng. Reserv. Eval. Eng.*, 10, 667-686.

Manrique, E., Thomas, C., Ravikiran, R., Izadi, M., Lantz, M., Romero, J., y otros. (2010). EOR: Current Status and Opportunities (SPE 130113-MS). *SPE Improved Oil Recovery Symposium, 24-28 April*. Tulsa (OK, USA).

Maolei, C., & Yunhong, D. (2012). Study of interfacial tension between a weakly alkaline three-component flooding system and crude oil, and evaluation of oil displacement efficiency. *Chem. Technol. Fuels Oils*, 48, 33-38.

Marfisi, S., & Salager, J. L. (s.f.). *Deshidratación de crudo: Principios y Tecnología (Cuaderno FIRP S853-PP)*. Universidad de Los Andes, Escuela de Ingeniería Química, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Mérida (Venezuela).

Márquez, N., Antón, R. A., Usubillaga, A., & Salager, J. L. (1993). Experimental Conditions for HPLC Analysis of Ethoxylated Alkyl Phenol Surfactants in Microemulsion Systems. Part II. Gradient Mode for Extended EON Range as Found in the Analysis of Oligomer Fractionation. *Sep. Sci. Technol.*, 28, 2387-2400.

Márquez, N., Antón, R. E., Graciaa, A., Lachaise, J., & Salager, J. L. (1995). Partitioning of ethoxylated alkylphenol surfactants in microemulsion-oil-water systems. *Colloid Surf. A*, 100, 225-231.

Márquez, N., Antón, R. E., Graciaa, A., Lachaise, J., & Salager, J. L. (1998). Partitioning of ethoxylated alkylphenol surfactants in microemulsion-oil-water systems. Part II: influence of hydrophobe branching. *Colloid Surf. A*, 131, 45-49.

Márquez, N., Antón, R. E., Usubillaga, A., & Salager, J. L. (1993). Experimental Conditions for HPLC Analysis of Ethoxylated Alkyl Phenol Surfactants in Microemulsion Systems. Part I. Isocratic Mode with Mixed Solvents. *Sep. Sci. Technol.*, 28, 1769-1782.

Martin, F. D., & Oxley, J. C. (1985). Effect of Various Alkaline Chemicals on Phase Behavior of Surfactant/Brine/Oil Mixtures (SPE 13575-MS). *SPE Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium, 9-11 March*. Phoenix (AZ, USA).

Mayer, E. H., Berg, R. L., Carmichael, J. D., & Weinbrandt, R. M. (1983). Alkaline Injection for Enhanced Oil Recovery - A Status Report (SPE 8848-PA). *J. Pet. Technol.*, 35, 209-221.

McCaffery, F. G. (1976). Interfacial Tensions And Aging Behaviour of Some Crude Oils Against Caustic Solutions (SPE 76-03-09). *J. Can. Pet. Technol.*, 15, 71-78.

Melrose, J. C., & Brandner, C. F. (1974). Role of Capillary Forces In Detennining Microscopic Displacement Efficiency For Oil Recovery By Waterflooding (74-04-05). *J. Can Petrol. Technol.*, 13, 54-59.

Mohan, K. (2009). Alkaline Surfactant Flooding for Tight Carbonate Reservoirs . *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, October 4-7*. New Orleans (LA, USA).

Mohnot, S. M., & Bae, J. H. (1989). A Study of Mineral/Alkali Reactions - Part 2 (SPE 13576-PA). *Soc. Pet. Eng. Reserv. Eng.*, 4, 381-390.

Mohnot, S. M., Bae, J. H., & Foley, W. L. (1987). A Study of Mineral/Alkali Reactions (SPE 13032-PA). *Soc. Pet. Eng. Reserv. Eng.*, 2, 653-663.

Mungan, N. (1981). Enhanced oil recovery using water as a driving fluid. Part 4. Fundamentals of alkaline flooding. *World Oil*, 192, 209-220.

Nasr-El-Din, H. A., & Taylor, K. C. (1992). Dynamic interfacial tension of crude oil/alkali/surfactant systems. *Colloids Surf.*, 66, 23-37.

Nasr-El-Din, H. A., Hawkins, B. F., & Green, K. A. (1992). Recovery of residual oil using the alkali/surfactant/polymer process: effect of alkali concentration. *J. Pet. Sci. Eng.*, 6, 381-401.

Neil, J. D., Chang, H. L., & Geffen, T. M. (1983). Waterflooding and Improved Waterflooding - Alkaline Flooding. En D. C. Bond (Ed.), *Improved Oil Recovery* (págs. 52-75). Oklahoma City (OK, USA): Interstate Oil Compact Commission.

Nelson, R. C., Lawson, J. B., Thigpen, D. R., & Stegemeier, G. L. (1984). Cosurfactant-Enhanced Alkaline Flooding (SPE 12672-MS). *SPE Enhanced Oil Recovery Symposium, April 15-18*. Tulsa (OK, USA).

Nutting, P. G. (1925). Chemical Problems in the Water Driving of Petroleum from Oil Sands. *Ind. Eng. Chem.*, 17, 1035-1036.

Ovalles, C., García, M., Lujano, E., Aular, W., Bermúdez, R., & Cotte, E. (1998). Structure/interfacial activity relationships and thermal stability studies of Cerro Negro crude oil and its acid, basic and neutral fractions. *Fuel*, 77, 121-126.

Pachón, Z., Rojas-Ruíz, F., Rondón, M., Vidal, J. C., & Pulido-Solano, F. A. (2013). Petroleum Sulfonates Preparation and Evaluation for Chemical EOR in Colombian Oil Fields. *CT&F Cienc. Tecnol. Futuro, en evaluación*.

Pachón, Z., Villar, A., Rojas, F., Pulido, F., & Vidal, J. (2012). Síntesis de sulfonatos de petróleo a partir de cortes de refinación y evaluación de su potencial

uso en recobro químico mejorado (ChEOR). *VIII Congreso Internacional de Química, Ingeniería Química y Bioquímica, Octubre 9-12*. La Habana, Cuba.

Panthi, K., & Mohanty, K. K. (2013). Effect of Alkaline Preflush in an Alkaline-Surfactant-Polymer Flood. *Energy Fuels*, 27, 764-771.

París de Ferrer, M. (1984). Estado actual del desplazamiento de petróleo con soluciones alcalinas. *Rev. Téc. Fac. Ing. Univ. Zulia*, 7(1), 1-14.

Pasquarelli, C. H., Wasan, D. T., & Ciempil, M. (1980). The role of acidic, high molecular weight crude components in enhanced oil recovery (SPE 8895-MS). *SPE California Regional Meeting, April 9-11*. Los Angeles (CA, USA).

Patiño, O. (2005). *Determination of the mechanisms of formation damage during alkaline waterfloods*. M. Sc. Thesis, University of Oklahoma. Oklahoma (OK, USA).

PDVSA-CIED. (1998). *Métodos de recuperación mejorada con aditivos químicos*. Instituto de Desarrollo Profesional y Técnico, Caracas (Venezuela).

Pedraza Avella, J. A., Pulido Solano, F. A., Villar García, A., & Pachón Contreras, Z. (2011). *Evaluación de álcalis para recobro mejorado, Informe Técnico No. 1*. Instituto Colombiano del Petróleo, Laboratorio de Química de Producción, Piedecuesta (Santander, Colombia).

Pei, H., Zhang, G., Ge, J., Jin, L., & Liu, X. (2011). Analysis of Microscopic Displacement Mechanisms of Alkaline Flooding for Enhanced Heavy-Oil Recovery. *Energy Fuels*, 25, 4423-4429.

Pope, G. A., Wang, B., & Tsaur, K. (1979). A Sensitivity Study of Micellar/Polymer Flooding (SPE 7079-PA). *Soc. Pet. Eng. J.*, 19, 357-368.

Puerto, M. C., & Gale, W. W. (1977). Estimation of Optimal Salinity and Solubilization Parameters for Alkylorthoxylene Sulfonate Mixtures (SPE 5814-PA). *Soc. Pet. Eng. J.*, 17, 193-200.

Puerto, M. C., & Reed, R. L. (1990). Surfactant Selection With the Three-Parameter Diagram (SPE 14290-PA). *Soc. Pet. Eng. Reserv. Eng.*, 5, 198-204.

Pursley, S. A., Healy, R. N., & Sandvik, E. I. (1973). A Field Test of Surfactant Flooding, Loudon, Illinois (SPE 3805-PA). *J. Pet. Technol.*, 25, 793-802.

Qutubuddin, S., Miller, C. A., & Fort Jr., T. (1984). Phase behavior of pH-dependent microemulsions. *Colloid Interface Sci.*, 101, 46-58.

Ramakrishnan, T. S., & Wasan, D. T. (1983). A Model for Interfacial Activity of Acidic Crude Oil/Caustic Systems for Alkaline Flooding (SPE 10716-PA). *Soc. Pet. Eng. J.*, 23, 602-612.

Recommended Practice: API RP-40. (s.f.). *Recommended Practices for Core Analysis*.

Reed, R., & Healy, R. (1977). Some Physicochemical Aspects of Microemulsion Flooding: A Review. En D. O. Shah, & R. S. Schechter (Eds.), *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding* (págs. 383-347). New York (USA): Academies Press.

Reyes, R. B. (1983). Softening of Oilfield Produced Water by Ion Exchange for Alkaline Flooding and Steamflooding (SPE 11706-MS). *SPE California Regional Meeting, March 23-25*. Ventura (CA, USA).

Rivas, H., Acevedo, S., & Gutiérrez, X. (1997). Emulsion of viscous hydrocarbon in aqueous buffer solution and method for preparing same, U. S. Pat. No. 5,480,583, 1996; U. S. Pat. No. 5,556,574, 1996; U. S. Pat. No. 5,622,920.

Rivas, H., Gutierrez, X., Cardenas, A. E., & Morles, A. (1998). Natural surfactant with amines and ethoxylated alcohol, U. S. Pat. No. 5,792,223.

Rivas, H., Gutiérrez, X., Ziritt, J. L., Antón, R. E., & Salager, J. L. (1997). Microemulsion and Optimal Formulation Occurrence in pH-Dependent Systems as Found in Alkaline-Enhanced Oil Recovery. En C. Solans, & H. Kunieda (Eds.), *Industrial Applications of Microemulsions (Surfactant Science Series, Vol. 66)* (págs. 305-329). New York (NY, USA): Marcel Dekker.

Rivenq, R., Sardin, M., Schweich, D., & Putz, A. (1985). Sodium Carbonate Preflush Theoretical Analysis and Application to Chateaugay Field Test (SPE 14294-MS). *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, September 22-26*. Las Vegas (NV, USA).

Rodríguez, L. (1985). *Influencia del pH sobre las propiedades de los sistemas surfactant aniónico-ácido-aceite-salmuera al equilibrio y emulsionados*, Informe Técnico FIRP No. 8505. Universidad de Los Andes, Escuela de Ingeniería Química, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Mérida (Venezuela).

Rubin, E., & Radke, C. J. (1980). Dynamic interfacial tension minima in finite systems. *Chem. Eng Sci.*, 35, 1129-1138.

Rudin, J., & Wasan, D. T. (1992). Mechanisms for Lowering of Interfacial Tension in Alkali/Acidic Oil Systems: Effect of Added Surfactant. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1899-1906.

Rudin, J., & Wasan, D. T. (1992a). Mechanisms for lowering of interfacial tension in alkali/acidic oil systems. 1. Experimental studies. *Colloids Surf.*, 68, 67-69.

Rudin, J., & Wasan, D. T. (1992b). Mechanisms for lowering of interfacial tension in alkali/acidic oil systems. 2. Theoretical studies. *Colloids Surf.*, 68, 81-94.

Rudin, J., & Wasan, D. T. (1993). Interfacial turbulence and spontaneous emulsification in alkali-acidic oil systems. *Chem. Eng. Sci.*, 48, 2225-2238.

Rudin, J., & Wasan, D. T. (1993). Surfactant-Enhanced Alkaline Flooding: Buffering at Intermediate Alkaline pH (SPE 21027-PA). *Soc. Pet. Eng. Reserv. Eng.*, 8, 275-289.

Rudin, J., Bernard, C., & Wasan, D. T. (1994). Effect of Added Surfactant on Interfacial Tension and Spontaneous Emulsification in Alkali/Acidic Oil Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 1150-1158.

Sahni, V., Dean, R. M., Britton, C., Kim, D. H., Weerasooriya, U., & Pope, G. A. (2010). The Role of Co-Solvents and Co-Surfactants in Making Chemical Floods Robust (SPE 130007-MS). *SPE Improved Oil Recovery Symposium*, April 24-28. Tulsa (OK, USA).

Salager, J. L. (1979). Fisicoquímica de los sistemas surfactante-agua-aceite. Aplicación a la recuperación del petróleo. *Rev. Inst. Mex. Pet.*, 11, 59-71.

Salager, J. L. (1991). *Uso de los surfactantes en la industria petrolera (Cuaderno FIRP S350-A)*. Universidad de Los Andes, Escuela de Ingeniería Química, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Mérida (Venezuela).

Salager, J. L. (1992). *El mundo de los surfactantes (Cuaderno FIRP S311-A)*. Universidad de Los Andes, Escuela de Ingeniería Química, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Mérida (Venezuela).

Salager, J. L. (1993). *Surfactantes en solución acuosa (Cuaderno FIRP S201-A)*. Universidad de Los Andes, Escuela de Ingeniería Química, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Mérida (Venezuela).

Salager, J. L. (1999). *Formulación, composición y fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas. Estado del arte (cuaderno FIRP). S747-A*. Mérida (Venezuela).

Salager, J. L. (2002). *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).

Salager, J. L. (2005). *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).

Salager, J. L., & Anton, R. (1991). *Comportamiento de fase de los sistemas surfactante-agua-aceite. Diagramas y barridos (Cuaderno FIRP S220-A)*. Universidad de Los Andes, Escuela de Ingeniería Química, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Mérida (Venezuela).

Salager, J. L., & Antón, R. E. (1999). Chapter 8 – Ionic Microemulsions. En P. Kumar, & L. Mittal (Eds.), *Handbook of Microemulsion Science and Technology*. New York (USA): Marcel Dekker.

Salager, J. L., & Fernandez, A. (2004). *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).

Salager, J. L., & Fernandez, A. (2004). *Surfactantes aniónicos (Cuaderno FIRP S302-PP)*. Universidad de Los Andes, Escuela de Ingeniería Química, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Mérida (Venezuela).

Salager, J. L., & Fernandez, A. (2004). *Surfactantes catiónicos y otros (Cuaderno FIRP S304-PP)*. Universidad de Los Andes, Escuela de Ingeniería Química, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Mérida (Venezuela).

Salager, J. L., Antón, R., & Aubry, J. M. (2001). Formulación de Microemulsiones por el Método del HLD (Artículo J2). *Traducido de: Techniques de l'Ingenieur, Vol. Génie des Procédés, 157, 1-20.*

Salager, J. L., Bourrel, M., Schechter, R. S., & Wade, W. H. (1979). Mixing Rules for Optimum Phase-Behavior Formulations of Surfactant/Oil/Water Systems (SPE 7584-PA). *Soc. Pet. Eng. J.*, 19, 271-278.

Salager, J. L., Morgan, J., Schechter, R., Wade, W., & Vasquez, E. (1979). Optimum formulation of surfactant-oil-water systems for minimum tension and phase behavior (SPE 7054). *Soc. Pet. Eng. J.*, 19, 107-115.

Seifert, W. K., & Howells, W. G. (1969). Interfacially Active Acids in a California Crude Oil. Isolation of Carboxylic Acids and Phenols. *Anal. Chem.*, 41, 554-562.

Seifert, W. K. (1969). Effect of Phenols on the Interfacial Activity of Crude Oil (California) Carboxylic Acids and the Identification of Carbazoles and Indoles. *Anal. Chem.*, 41, 562-568.

Seifert, W. K. (1975). Carboxylic Acids in Petroleum Sediments. *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.*, 32, 1-49.

Seifert, W. K., & Teeter, R. M. (1969). Preparative Thin-Layer Chromatography and High-Resolution Mass Spectrometry of Crude Oil Carboxylic Acids. *Anal. Chem*, 41, 786-795.

Seright, R. S., Seheult, M., & Talashek, T. (2008). Injectivity Characteristics of EOR Polymers (SPE 115142-MS). *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, September 21-24*. Denver (CO, USA).

Seright, R. S., Seheult, M., & Talashek, T. (2009). Injectivity Characteristics of EOR Polymers (SPE 115142-PA). *Soc. Pet. Eng. Reserv. Eval. Eng.*, 12, 783-792.

Sharma, M. M., & Yen, T. F. (1983). A Thermodynamic Model for Low Interfacial Tensions in Alkaline Flooding (SPE 10590-PA). *Soc. Pet. Eng. J.*, 23, 125-134.

Sharma, M. M., Jang, L. K., & Yen, T. F. (1989). Transient Interfacial Tension Behavior of Crude-Oil/Caustic Interfaces (SPE 12669-PA). *Soc. Pet. Eng. Reserv. Eng.*, 4, 228-236.

Shen, P., Wang, J., Yuan, S., Zhong, T., & Jia, X. (2009). Study of Enhanced-Oil-Recovery Mechanism of Alkali/Surfactant/Polymer Flooding in Porous Media From Experiments (SPE 126128-PA). *Soc. Pet. Eng. J.*, 14, 237-244.

Sheng, J. J. (2011). *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice*. Burlington (MA, USA): Elsevier.

Shutang, G., & Qiang, G. (2010). Recent progress and evaluation of ASP flooding for EOR in Daqing (SPE 127714-MS). *oil field, SPE EOR Conference at Oil & Gas West Asia, April 11-13*. Muscat (Oman).

Snyder, L. R. (1969). Nitrogen and Oxygen Compound Types in Petroleum. Total Analysis of a 400-700°F Distillate from a California Crude Oil. *Anal. Chem.*, *41*, 314-323.

Snyder, L. R. (1969). Nitrogen and Oxygen Compound Types in Petroleum. Total Analysis of a 850-1000°F Distillate from a California Crude Oil. *Anal. Chem.*, *41*, 1084-1094.

Solairaj, S., Britton, C., Kim, D. H., Weerasooriya, U., & Pope, G. A. (2012). Measurement and Analysis of Surfactant Retention (SPE 154247-MS). *SPE Improved Oil Recovery Symposium, April 14-18*. Tulsa (OK, USA).

Solairaj, S., Britton, C., Lu, J., Kim, D. H., Weerasooriya, U., & Pope, G. A. (2012). New Correlation to Predict the Optimum Surfactant Structure for EOR (SPE 154262-MS). *SPE Improved Oil Recovery Symposium, April 14-18*. Tulsa (OK, USA).

Somasundaran, P., & Agar, G. E. (1967). The zero point of charge of calcite. *J. Colloid Interface Sci.*, *24*, 433-440.

Somasundaran, P., & Hanna, H. S. (1977a). Physico-chemical aspects of adsorption at solid/liquid interfaces. I. Basic principles. En D. O. Shah, & R. S. Schechter (Eds.) , *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding* (págs. 205-251). Nueva York (USA): Academic Press.

Somasundaran, P., & Hanna, H. S. (1977b). Physico-chemical aspects of adsorption at solid/liquid interfaces. II. Mahogany Sulfonate/Berea Sandstone, Kaoilinite. En D. O. Shah, & R. S. Schechter (Eds.), *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding* (págs. 205-251). Nueva York (USA): Academic Press.

Somerton, W. H., & Radke, C. J. (1985). Role of Clays in the Enhanced Recovery of Petroleum From Some California Sands (SPE 8845-PA). *J. Pet. Technol.*, 35, 643-654.

Southwick, J. G. (1985). Solubility of Silica in Alkaline Solutions: Implications for Alkaline Flooding (SPE 12771-PA). *Soc. Pet. Eng. J.*, 25, 857-864.

Squires, F. (1921). Method of Recovering Oil and Gas, U. S. Pat. No. 1,238,355.

Stoll, W. M., al Shureqi, H., Finol, J., J., Al-Harthy, S. A., Oyemade, S., de Kruijf, A., y otros. (2011). Alkaline/Surfactant/Polymer Flood: From the Laboratory to the Field (SPE 129164-PA). *Soc. Pet. Eng. Reserv. Eval. Eng.*, 14, 702-712.

Strassner, J. E. (1968). Effect of pH on Interfacial Films and Stability of Crude Oil-Water Emulsions (SPE 1939-PA). *J. Pet. Technol.*, 20, 303-312.

Subkow, P. (1942). Process for the removal of bitumen from bituminous deposits, U. S. Pat. No. 2,288,857.

Sun, J., Sun, L., Liu, W., Liu, X., Li, X., & Shen, Q. (2008). Alkaline consumption mechanisms by crude oil: A comparison of sodium carbonate and sodium hydroxide. *Colloids Surf. A*, 315, 38-43.

Surkalo, H. (1990). Enhanced Alkaline Flooding (SPE 19896-PA). *J. Pet. Technol.*, 42, 6-7.

Taber, J. J. (1969). Dynamic and Static Forces Required To Remove a Discontinuous Oil Phase from Porous Media Containing Both Oil and Water (SPE 2098-PA). *Soc. Pet. Eng. J.*, 9, 3-12.

Taber, J. J. (1983). Technical Screening Guides for the Enhanced Recovery of Oil (SPE 12069-MS). *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 5-8 October*. San Francisco (CA, USA).

Taber, J. J., Martin, F. D., & Seright, R. S. (1997a). EOR Screening Criteria Revisited - Part 1: Introduction to Screening Criteria and Enhanced Recovery Field Projects (SPE 35385-PA). *Soc. Pet. Eng. Reserv. Eng.*, 12, 189-198.

Taber, J. J., Martin, F. D., & Seright, R. S. (1997b). EOR Screening Criteria Revisited - Part 2: Applications and Impact of Oil Prices (SPE 39234-PA). *Soc. Pet. Eng. Reserv. Eng.*, 12, 199-206.

Thigpen, D. R., Lawson, J. B., & Nelson, R. C. (1991). Preformed surfactant-optimized aqueous alkaline flood, U. S. Pat. No. 5,068,043.

Thomas, S. (2008). Enhanced Oil Recovery: An Overview. *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. IFP*, 63, 9-19.

Thompson, D. W., & Pownall, P. G. (1989). Surface electrical properties of calcite. *J. Colloid Interface Sci.*, 131, 74-82.

Torres Kompen, R. (2000). *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 (Venezuela).*

Touhami, Y. (1996). *Mechanisms for the interactions between acidic oils and surfactant enhanced alkaline solutions. Ph. D. Thesis, University of Ottawa. Ottawa (ON, Canada).*

Touhami, Y., Hornof, V., & Neale, G. H. (1998). Dynamic interfacial tension behavior of acidified oil/surfactant-enhanced alkaline systems 1. Experimental studies. *Colloids Surf. A*, 132, 61-74.

Touhami, Y., Hornof, V., & Neale, G. H. (1998). Dynamic interfacial tension behavior of acidified oil/surfactant-enhanced alkaline systems 2. Theoretical studies. *Colloids Surf. A*, 133, 211-231.

Touhami, Y., Hornof, V., & Neale, G. H. (2001). Effects of Added Surfactant on the Dynamic Interfacial Tension Behavior of Acidic Oil/Alkaline Systems. *J. Colloid Interface Sci.*, 239, 226-229.

Trabelsi, S., Argillier, J. F., Dalmazzone, C., Hutin, A., Bazin, B., & Langevin, D. (2011). Effect of Added Surfactants in an Enhanced Alkaline/Heavy Oil System. *Energy Fuels*, 25, 1681-1685.

Trujillo, E. (1983). The Static and Dynamic Interfacial Tensions Between Crude Oils and Caustic Solutions (SPE 10917-PA). *Soc. Pet. Eng. J.*, 23, 645-656.

Trujillo, M., Mercado, D., Maya, G., Castro, R., Soto, C., Pérez, H., y otros. (2010). Selection Methodology for Screening Evaluation of Enhanced-Oil-Recovery Methods (SPE 139222-MS). *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, 1-3 December*. Lima (Perú).

Velásquez, J., Scorzza, C., Vejar, F., Forgiarini, A. M., Antón, R. E., & Salager, J. L. (2010). Effect of Temperature and Other Variables on the Optimum Formulation of Anionic Extended Surfactant-Alkane-Brine Systems. *J. Surfact. Deterg.*, 13, 69-73.

Vidal Prada, J. C., Villar García, A., & Pachón Contreras, Z. (2012). *Evaluación de álcalis para recobro mejorado, Informe Técnico No. 2*. Instituto Colombiano del

Petróleo, Laboratorio de Química de Producción, Piedecuesta (Santander, Colombia).

Wade, W. H., Morgan, J. C., Schechter, R. S., Jacobson, J. K., & Salager, J. L. (1978). Interfacial Tension and Phase Behavior of Surfactant Systems (SPE 6844-PA). *Soc. Pet. Eng. J.*, 18, 242-252.

Wang, D. M., Liu, C. D., Wu, W. X., & Wang, G. (2008). Development of an Ultralow Interfacial Tension Surfactant in Systems With No-Alkali for Chemical Flooding (SPE 109017-MS). *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery*, April 20-23. Tulsa (OK, USA).

Wang, W., & Gu, Y. (2003). Interactions of Alkaline Solutions With Oil-Brine-Rock Systems in ASP Flood Processes (SPE 2003-142). *Canadian International Petroleum Conference*, June 10-12. Calgary (AB, Canada).

Wasan, D. T., Shah, S. M., Chan, M., Sampath, K., & Shah, R. (1979). Spontaneous Emulsification and the Effect of Interfacial Fluid Properties on Coalescence and Emulsion Stability in Caustic Flooding. En R. T. Johansen, & R. L. Berg, *Chemistry of Oil Recovery (ACS Symposium Series, Vol. 91)* (págs. 115-140). Washington (DC, USA): American Chemical Society.

Weerasooriya, U. P., & Pope, G. A. (2011a). Process of using hard brine at high alkalinity for enhanced oil recovery (EOR) applications, U.S. Pat. Appl. No. 2011/0059873.

Weerasooriya, U. P., & Pope, G. A. (2011b). Surfactant-less alkaline-polymer formulations for recovering reactive crude oil, U.S. Pat. Appl. No. 2011/0290482.

Wheeler, D. W., Weinbrandt, R. M., & Duncan, J. T. (1979). Design considerations for the production operation of an alkaline flood (SPE 7808-MS). *SPE Production Operations Symposium, February 25-27*. Oklahoma City (OK, USA).

Winsor, P. A. (1954). *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*. London: Butterworths Scientific Publications.

Wu, Y., Shuler, P., Blanco, M., Tang, Y., & Goddard, W. A. (2005). A Study of Branched Alcohol Propoxylate Sulfate Surfactants for Improved Oil Recovery (SPE 95404-MS). *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, October 9-12*. Dallas (TX, USA).

Xie, J., Chung, B., & Leung, L. (2008). Design and Implementation of a Caustic Flooding EOR Pilot at Court Bakken Heavy Oil Reservoir (SPE 117221-MS). *International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium, 20-23 October*. Calgary (AB, Canada).

Xinde, W., Mei, H., Huiyu, Y., Yingzhi, Z., Weidong, C., & Ershuang, G. (2006). Pilot Test of Weak Alkaline System ASP Flooding in Secondary Layer with Small Well Spacing (SPE 104416-MS). *International Oil & Gas Conference and Exhibition in China, December 5-7*. Beijing (China).

Yang, H., Britton, C., Liyanage, P. J., Solairaj, S., Kim, D. H., Nguyen, Q., y otros. (2010). Low-Cost, High-Performance Chemicals for Enhanced Oil Recovery (SPE 129978-MS). *SPE Improved Oil Recovery Symposium, April 24-28*. Tulsa (OK, USA).

Yang, X., Liao, G., Han, P., Yang, Z., & Yao, Y. (2003). An Extended field Test Study on Alkaline-surfactant-polymer flooding in Beiyiduanxi of Daqing Oilfield (SPE 80532-MS). *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, September 9-11*. Jakarta (Indonesia).

Youyi, Z., Qingfeng, H., Hong, Y., Zhe, W., & Jie, W. (2010). Synthesis and Properties of Petroleum Sulfonates for Weak Alkali ASP/alkali-free SP Combination Flooding (SPE 133419-MS). *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, October 18-20*. Brisbane (Queensland, Australia).

Zahari, I., Abdul Manap, A. A., Abdul Hamid, P., Yee, H. P., Hong, L. P., & Wyatt, K. (2006). Laboratory Aspect of Chemical EOR Processes Evaluation for Malaysian Oilfields (SPE 100943). *SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, September 11-13*. Adelaide (Australia).

Zhang, D. L., Liu, S., Puerto, M., Miller, C. A., & Hirasaki, G. J. (2006). Wettability alteration and spontaneous imbibition in oil-wet carbonate formations. *J. Pet. Sci. Eng.*, 52, 213-226.

Zhang, D. (2005). *Surfactant-Enhanced Oil Recovery Process For A Fractured, Oil-Wet Carbonate Reservoir. Ph. D. Thesis, Rice University*. Houston (TX, USA).

Zhang, D. L., Liu, S., Yan, W., Puerto, M., Hirasaki, G. J., & Miller, C. A. (2006). Favorable Attributes of Alkaline-Surfactant-Polymer Flooding (SPE 99744-MS). *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, April 22-26*. Tulsa (OK, USA).

Zhang, L., Luo, L., Zhao, S., & Yu, J. (2002a). Studies of Synergism/Antagonism for Lowering Dynamic Interfacial Tensions in Surfactant/Alkali/Acidic Oil Systems: 1. Synergism/Antagonism in Surfactant/Model Oil Systems. *J. Colloid Interface Sci.*, 249, 187-193.

Zhang, L., Luo, L., Zhao, S., & Yu, J. (2002b). Studies of Synergism/Antagonism for Lowering Dynamic Interfacial Tensions in Surfactant/Alkali/Acidic Oil Systems, Part 2: Synergism/Antagonism in Binary Surfactant Mixtures. *J. Colloid Interface Sci.*, 251, 166-171.

Zhang, L., Luo, L., Zhao, S., Xu, Z., An, J., & Yu, J. (2004). Effect of different acidic fractions in crude oil on dynamic interfacial tensions in surfactant/alkali/model oil systems. *J. Pet. Sci. Eng.*, 41, 189-198.

Zhang, R., & Somasundaran, P. (2006). Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 123-126, 213-229.

Zhao, P., Jackson, A. C., Britton, C., Kim, D. H., Britton, L. N., Levitt, D. B., y otros. (2008). Development of High-Performance Surfactants for Difficult Oils (SPE 113432-MS). *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, April 20-23*. Tulsa (OK, USA).

Zhao, Z., Liu, F., Wang, W., Li, Z., Qiao, W., & Cheng, L. (2007). Studies on Dynamic Interfacial Tension between Crude Oil and Novel Surfactant Solutions with Buffered Alkali. *Energy Sources A*, 29, 537-547.

Zhongyun, L., Jia, J., & Qingjun, L. (2011). Research Progress of Weak Alkaline and Non-alkaline Compound Flooding Technology Used in the Oilfield. *Int. J. Energy Sci.*, 1, 34-38.

Ziegler, V. M. (1989). Post-steam alkaline flooding using buffer solutions, U. S. Pat. No. 4,813,483.

ANEXOS

Anexo A. Procedimiento para la determinación de la 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.

12. 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 B. 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%) + dodecilbencen 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.

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

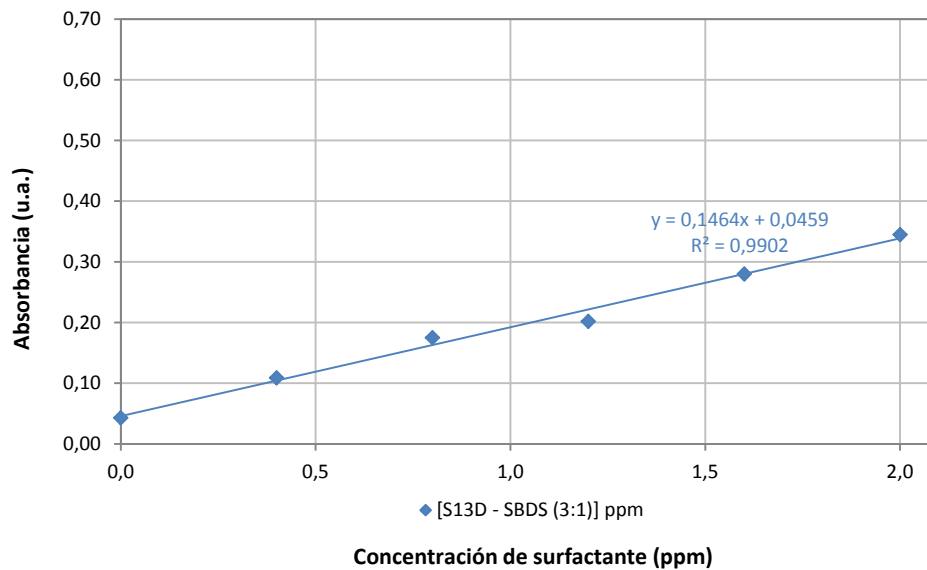
en donde,

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



Fuente: Autora

Anexo C. Método para la determinación de la concentración de poliacrilamida parcialmente hidrolizada en solución acuosa.

El principio básico del método es la espectrofotometría visible. Los polímeros de poliacrilamida reaccionan con el hipoclorito de sodio en presencia de ácido acético y el producto de esta reacción es la cloramida. Al ser insoluble en agua, la turbidez resultante de la cloroamida en suspensión es proporcional a la concentración de polímero presente en la correspondiente solución acuosa y puede ser medida con un espectrofotómetro o un turbidímetro.

Equipos y materiales

- Recipientes tapa azul de 250 mL.
- Celdas de vidrio de 25 mL.
- Espectrofotómetro Hach (2100 ó 2500) con capacidad de medición en la región visible.
- Micro pipetas de diversas capacidades.

Reactivos

- Poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM).
- Ácido acético glacial.
- Blanqueador comercial (Concentración aproximada del 5,0% como hipoclorito de sodio).
- Agua Tipo I.

Preparación del ensayo

- Encender el espectrofotómetro (Hach 2100 o 2500) media hora antes de realizar la medición.
- Poner el número del método que esté disponible para un método nuevo.
- Crear el método y llamarlo "ppm de HPAM".
- Ajustar el equipo en 470 nm cuando el equipo lo solicite.

Preparación del reactivo

- El reactivo está compuesto por: agua Tipo I (74%), ácido acético (6%) e hipoclorito de sodio (20%).

Curva de calibración de HPAM

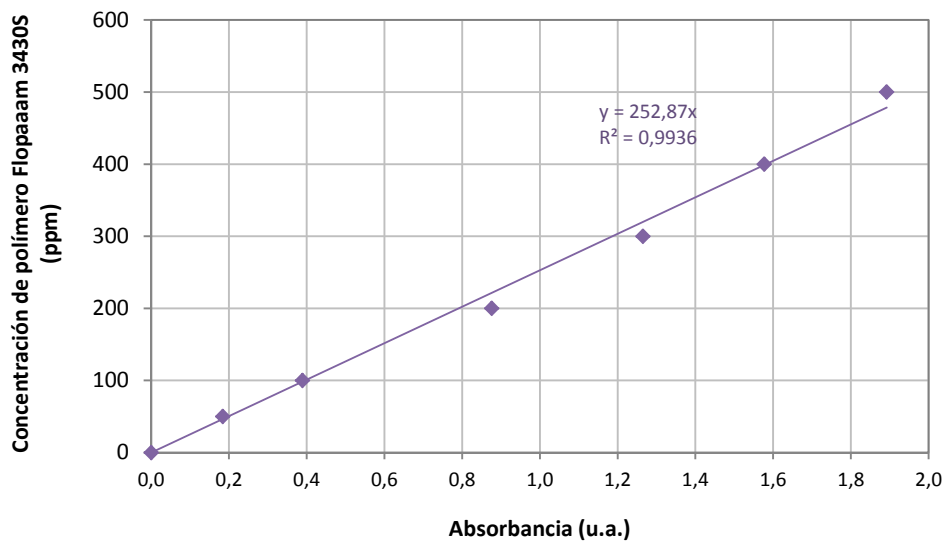
- Preparar soluciones patrón de poliacrilamida (HPAM) desde 40 hasta 500 ppm.
- Ejecutar el menú de introducción de patrones, en el espectrofotómetro HACH.
- Indicar en el equipo los valores de los patrones incluyendo el valor del blanco (0).
- Determinar el valor para el blanco, tomar 5 mL de agua destilada, agregar 4,5 mL del reactivo. Tapar y esperar 3 min.
- Transcurridos los 3 minutos agitar 10 veces suavemente y esperar 5 min.
- Transcurridos los 5 minutos ubicar en el espectrofotómetro y medir.
- Cada patrón debe ser medido de igual manera que se midió el blanco.

Procedimiento de la determinación de poliacrilamida

- Tomar 5 mL de la muestra de concentración desconocida.
- Agregar 4,5 mL de reactivo y esperar 5 minutos.
- Transcurridos los 5 minutos, agitar 10 veces suavemente y esperar 3 minutos.
- Transcurridos los 3 minutos medir la absorbancia de la muestra.
- Si la muestra supera las 600 ppm quedaría fuera de rango de medición. Por esta razón se debe realizar la dilución de la muestra y realizar la medida como se mencionó anteriormente.

Curva de calibración

Figura C.1. Adsorbancia de soluciones de polímero en función de su concentración en solución acuosa.



Fuente: Autora

Anexo D. Caracterización fisicoquímica de las aguas de producción de los campos Dina Cretáceo y San Francisco y composición de las salmueras sintéticas equivalentes.

Dina Cretáceo			
Agua de producción		Salmuera sintética equivalente	
Componentes	Composición (mg/L)	Componentes	Composición (g/L)
Na ⁺	2582,0	NaCl	6,562
K ⁺	67,9	KCl	0,129
Ca ⁺²	290,0	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,535
Mg ⁺²	64,0	CaCl ₂ ·2H ₂ O	1,064
Ba ⁺²	11,9	SrCl ₂ ·6H ₂ O	0,036
Sr ⁺²	11,9	BaCl ₂	0,018
Fe ⁺²	5,0		
HCO ₃ ⁻	641,0		
Cl ⁻	4334,0		
SO ₄ ⁻²	4,0		
CO ₃ ⁻²	0,0		
Sólidos totales disueltos (STD)	8045		
Salinidad (s), como NaCl	7669		
Dureza (d), como CaCO₃	991		

San Francisco			
Agua de producción		Salmuera sintética equivalente	
Componentes	Composición (mg/L)	Componentes	Composición (g/L)
Na ⁺	2541,0	NaCl	6,458
K ⁺	71,2	KCl	0,136
Ca ⁺²	378,0	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,427
Mg ⁺²	51,1	CaCl ₂ ·2H ₂ O	1,387
Ba ⁺²	34,7	SrCl ₂ ·6H ₂ O	0,061
Sr ⁺²	20,0	BaCl ₂	0,053
Fe ⁺²	6,0		
HCO ₃ ⁻	1037,0		
Cl ⁻	4386,0		
SO ₄ ⁻²	4,0		
CO ₃ ⁻²	0,0		
Sólidos totales disueltos (STD)	8551		
Salinidad (como NaCl)	7907		
Dureza (como CaCO₃)	1158		

Anexo E. Evaluación de la compatibilidad de los álcalis con salmueras sintéticas equivalentes a las aguas de producción de los campos Dina Cretáceo y San Francisco.

Figura E.1. Evaluación de la compatibilidad de los álcalis con salmuera sintética equivalente al agua del campo Dina Cretáceo.













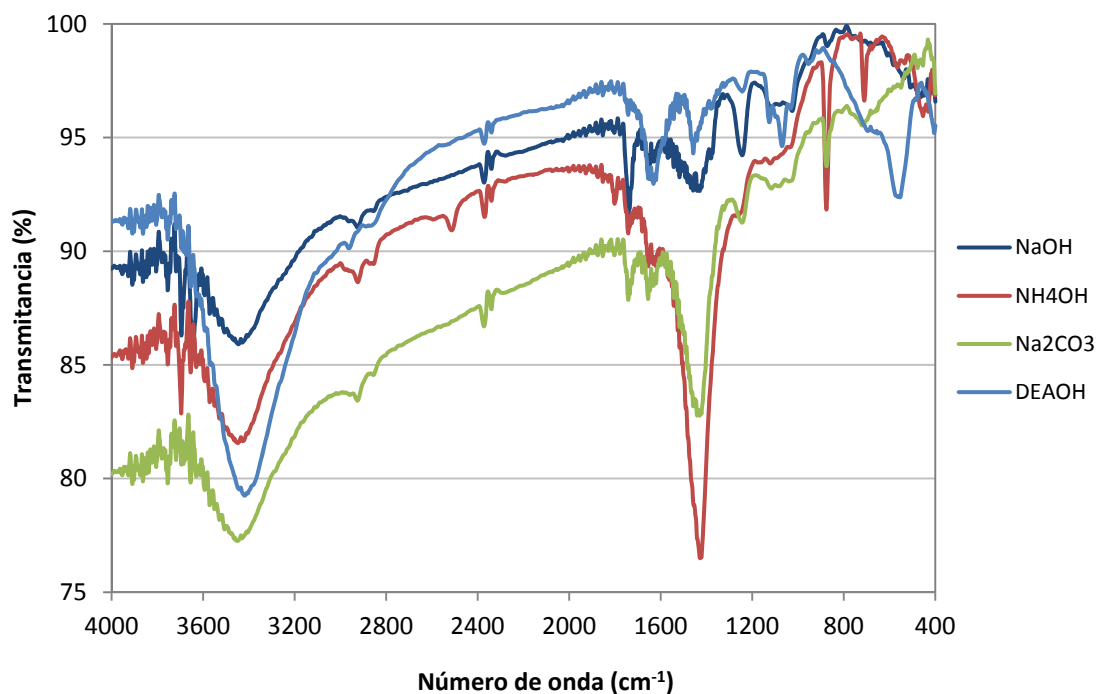
	0,0250 M	0,0625 M	0,1250 M	0,1875 M	0,2500 M	0,3125 M	0,3750 M	0,4375 M	0,5000 M
NaOH									
	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Na₂CO₃									
	x	x	x	x	x	x	x	x	x
NH₄OH									
	✓	x	x	x	x	x	x	x	x
MEAHO									
	x	x	x	x	x	x	x	x	x
DEAHO									
	✓	x	x	x	x	x	x	x	x
TEAHO									
	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Figura E.2. Evaluación de la compatibilidad de los álcalis con salmuera sintética equivalente al agua del campo San Francisco.

	0,0250 M	0,0625 M	0,1250 M	0,1875 M	0,2500 M	0,3125 M	0,3750 M	0,4375 M	0,5000 M
NaOH									
	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Na₂CO₃									
	x	x	x	x	x	x	x	x	x
NH₄OH									
	✓	✓	x	x	x	x	x	x	x
MEAOH									
	x	x	x	x	x	x	x	x	x
DEAOH									
	✓	x	x	x	x	x	x	x	x
TEAOH									
	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Fuente: Autora

Anexo F. Espectros FTIR de los precipitados obtenidos con las soluciones de NaOH, Na₂CO₃, NH₄OH y DEAOH y salmuera sintética equivalente al agua del campo Dina Cretáceo.



* Espectrofotómetro Shimadzu FTIR-8400S.

** Pastilla de KBr, T = 25 °C, Número de scans = 10, Resolución = 4 cm⁻¹.






Referencia:

- Mg(OH)₂ (cm⁻¹ (%T)): 3698 (39), 2954 (17), 2924 (4), 2864 (16), 1463 (50), 1378 (86), 1367 (77), 722 (79), 716 (81), 458 (36).
- Ca(OH)₂ (cm⁻¹ (%T)): 3642 (37), 2954 (13), 2924 (4), 2864 (14), 1463 (27), 1378 (43), 874 (66), 722 (81), 713 (79), 441 (38).
- CaCO₃ (cm⁻¹ (%T)): 2966 (12), 2925 (4), 2854 (14), 2609 (81), 1798 (72), 1460 (12), 1383 (19), 1378 (17), 876 (44), 848 (74), 722 (81), 713 (52).
- MgCO₃ (cm⁻¹ (%T)): 3649 (72), 3513 (74), 3446 (70), 2966 (14), 2925 (4), 2865 (23), 2854 (14), 1480 (32), 1467 (26), 1420 (35), 1378 (60), 886 (74), 853 (81), 802 (72), 722 (79), 592 (72), 485 (81).

* National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST:RIO-DB Spectral Database for Organic Compounds, SDBS: <http://sdb.sriodb.aist.go.jp/>






Anexo G. Evaluación de la compatibilidad de los álcalis con salmueras sintéticas equivalentes a las aguas de producción del campo Dina Cretáceo sólo con el ión divalente Mg^{+2} (sin Ca^{+2}) y sólo con el ion divalente con Ca^{+2} (sin Mg^{+2}).

Figura G.1. Evaluación de la compatibilidad de los álcalis con salmuera sintética equivalente al agua de producción del campo Dina Cretáceo sólo con el ión divalente Mg^{+2} (sin Ca^{+2}).

	0,0250 M	0,0625 M	0,1250 M	0,1875 M	0,2500 M	0,3125 M	0,3750 M	0,4375 M	0,5000 M
NaOH									
	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Na₂CO₃									
	x	x	x	x	x	x	x	x	x
NH₄OH									
	✓	x	x	x	x	x	x	x	x
MEAHO									
	x	x	x	x	x	x	x	x	x
DEAHO									
	✓	x	x	x	x	x	x	x	x

Fuente: Autora

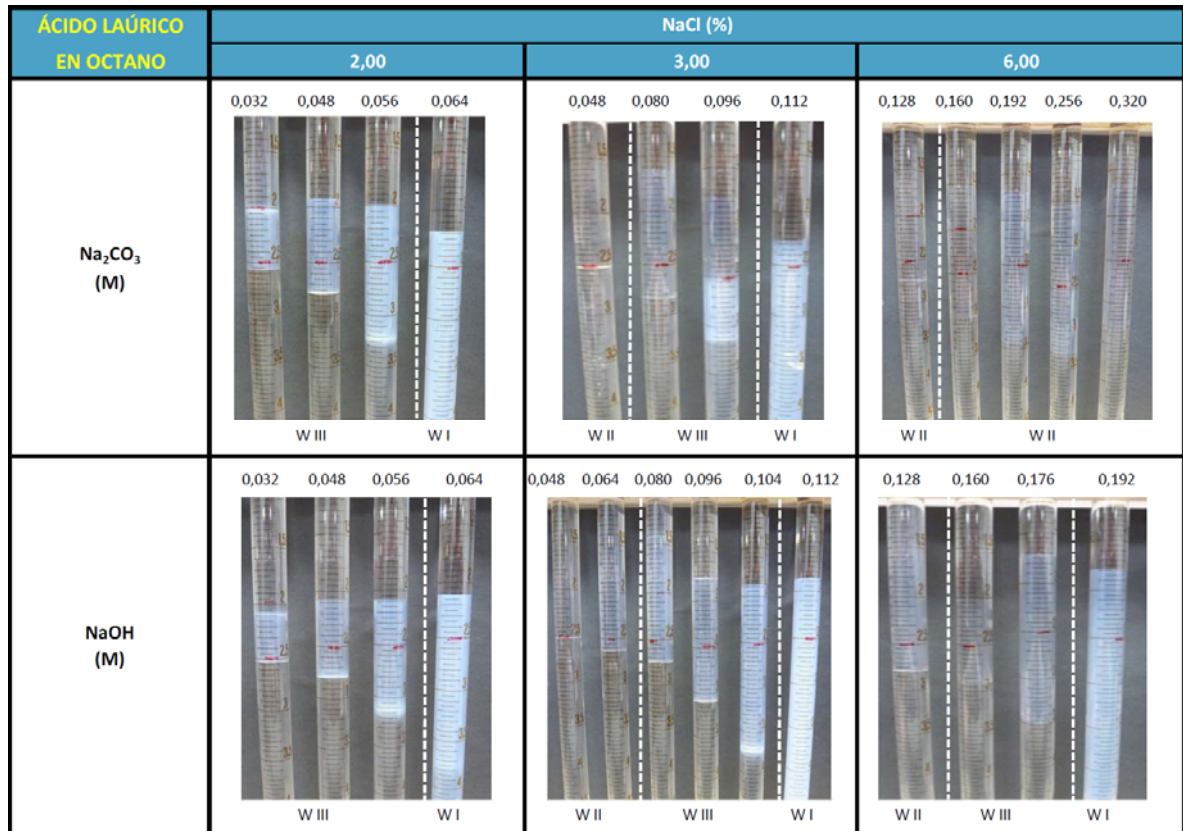
Figura G.2. Evaluación de la compatibilidad de los álcalis con salmuera sintética equivalente al agua de producción del campo Dina Cretáceo sólo con el ión divalente Ca^{+2} (sin Mg^{+2}).

	0,0250 M	0,0625 M	0,1250 M	0,1875 M	0,2500 M	0,3125 M	0,3750 M	0,4375 M	0,5000 M
NaOH									
	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗
Na₂CO₃									
	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗
NH₄OH									
	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
MEAHO									
	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
DEAHO									
	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Fuente: Autora

Anexo H. Sistema modelo de ácido laúrico en octano (1,0% m/m)

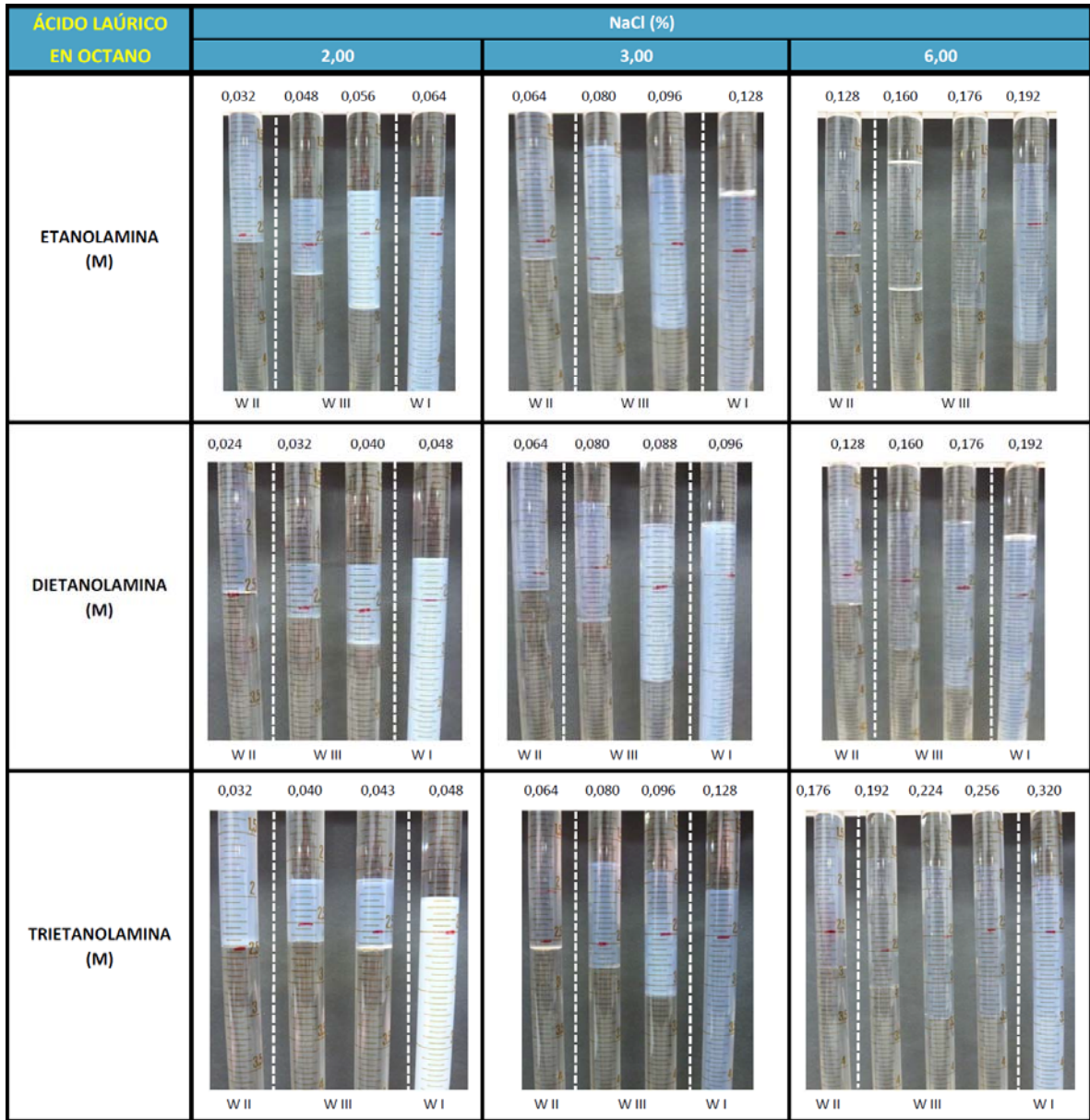
Figura H.1. Experimentos de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido laúrico en octano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones de álcalis inorgánicos con concentración variable a diferente salinidad como % de NaCl.



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = sec-butanol (50%) + n-pentanol (50%)

Fuente: Autora

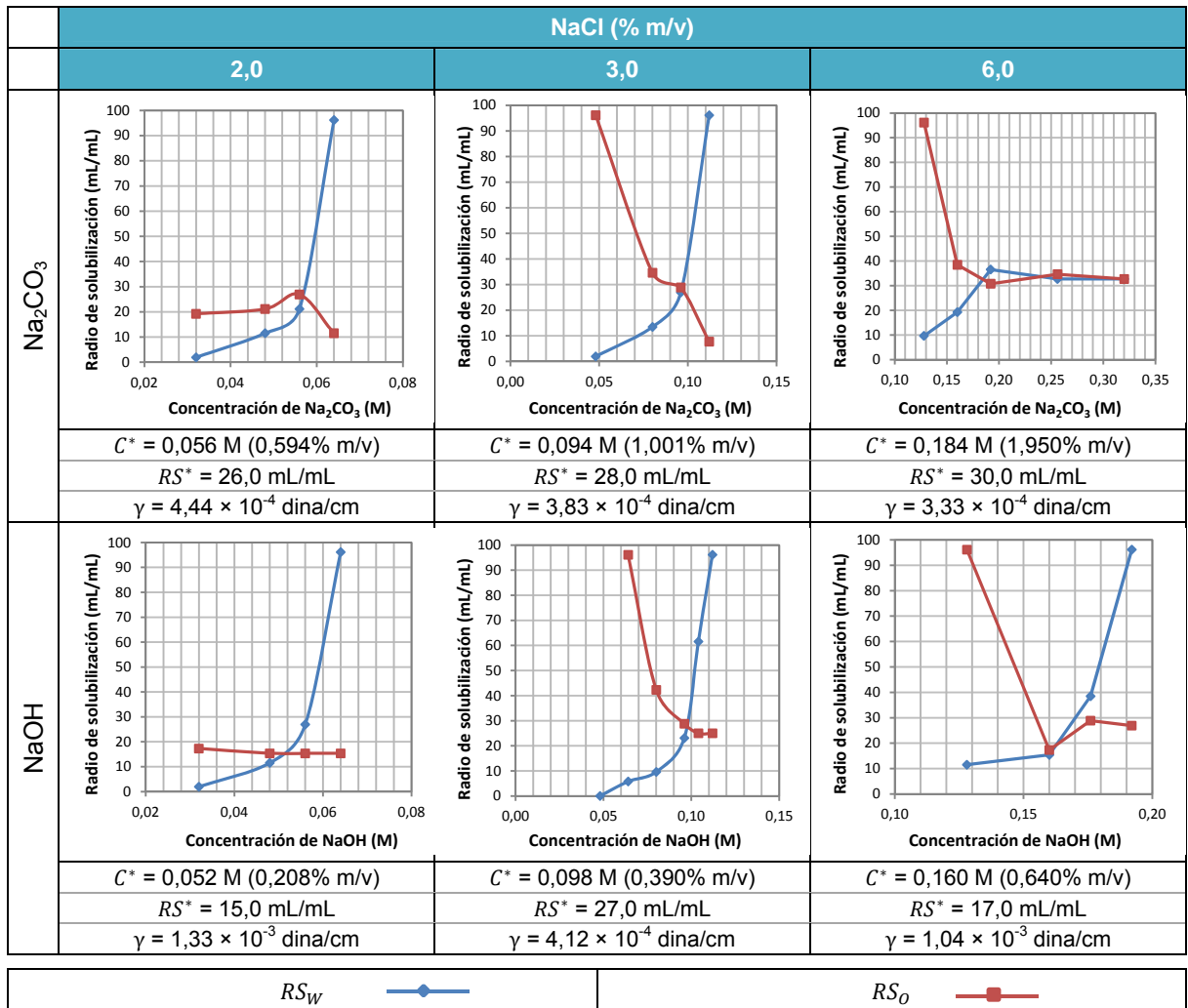
Figura H.2. Experimentos de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido láurico en octano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones de álcalis orgánicos con concentración variable a diferente salinidad como % de NaCl.



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%)

Fuente: Autora

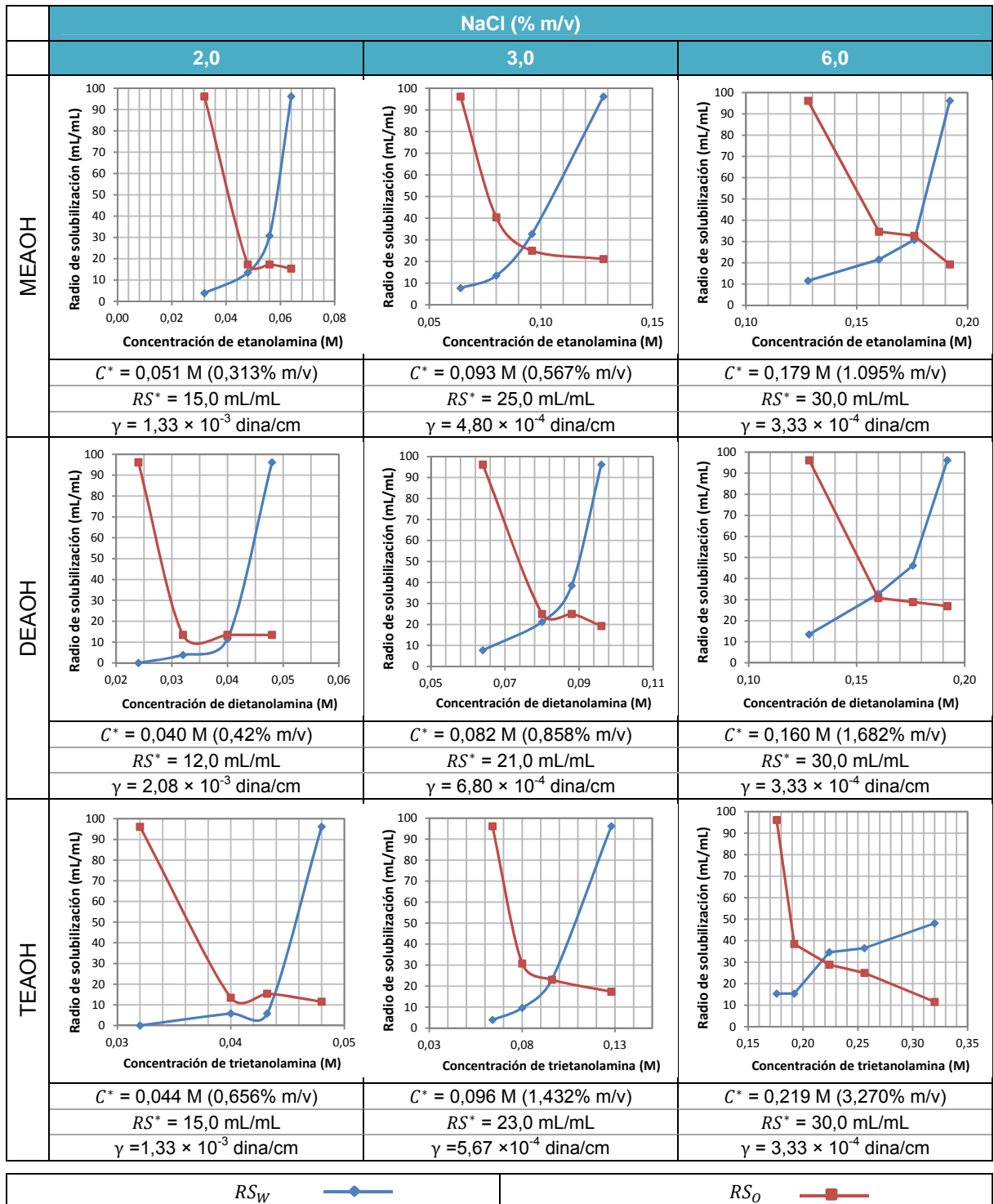
Figura H.3. Radios de solubilización en función de la concentración de álcali inorgánico a diferente salinidad como % de NaCl para el sistema modelo de ácido láurico en octano (1,0% m/m).



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = sec-butanol (50%) + n-pentanol (50%)

Fuente: Autora

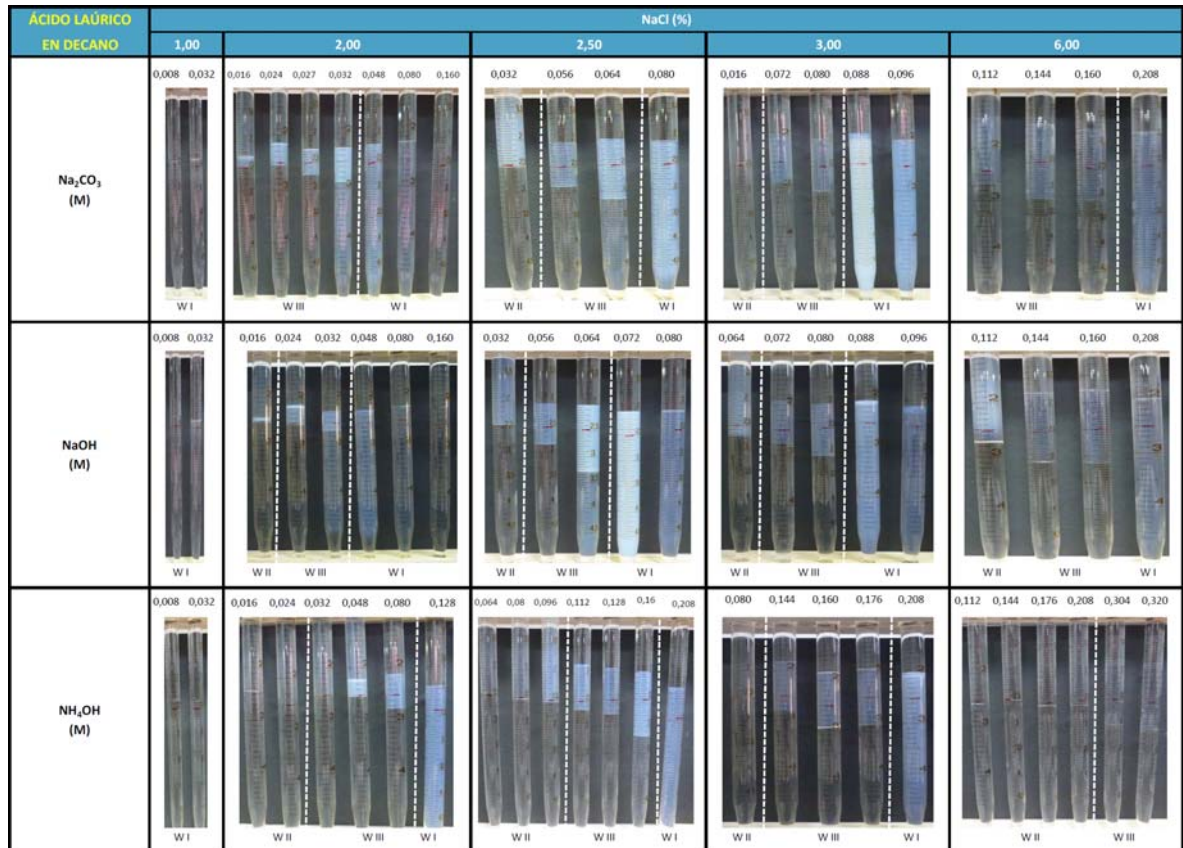
Figura H.4. Radios de solubilización en función de la concentración de álcali orgánico a diferente % de NaCl para el sistema modelo de ácido laúrico en octano (1,0% m/m).



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = sec-butanol (50%) + n-pentanol (50%)

Anexo I. Sistema modelo de ácido láurico en decano (1,0% m/m).

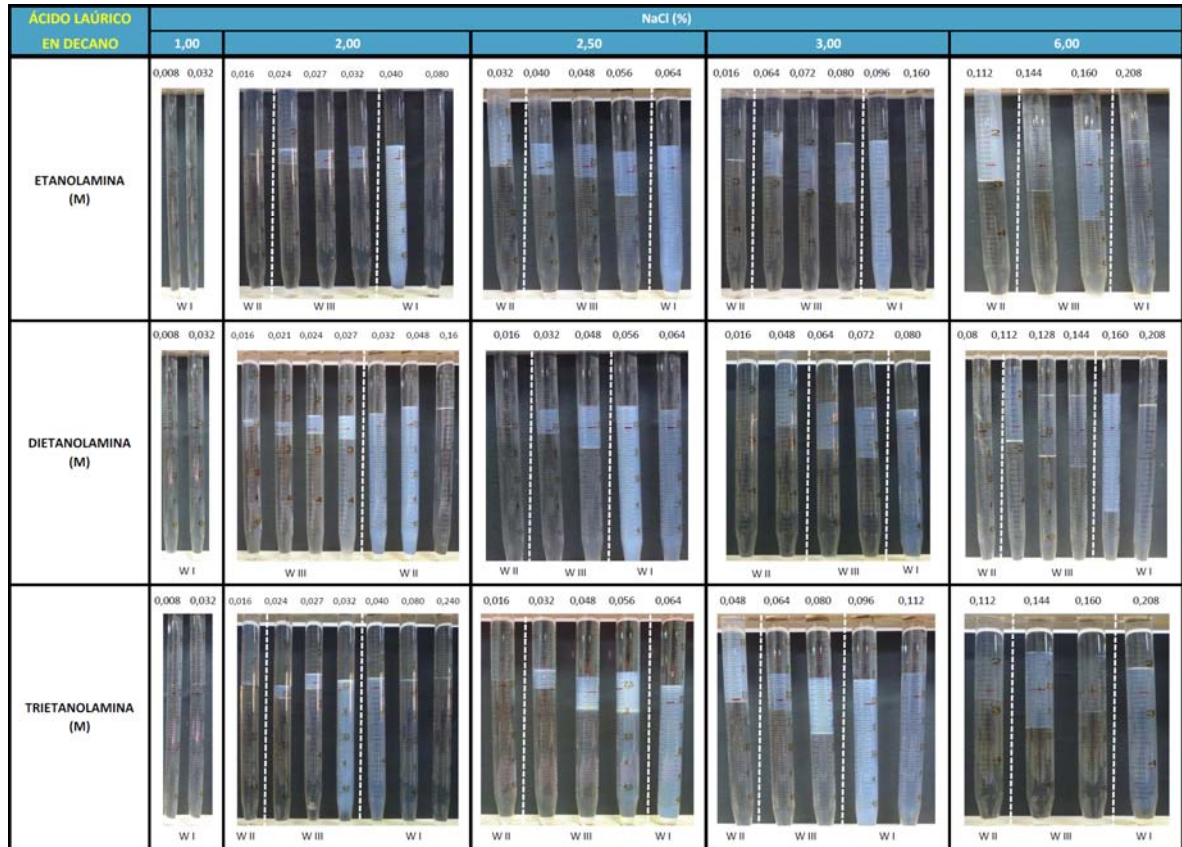
Figura I.1. Experimentos de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido láurico en decano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones de álcalis inorgánicos con concentración variable a diferente salinidad como % de NaCl.



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%)

Fuente: Autora

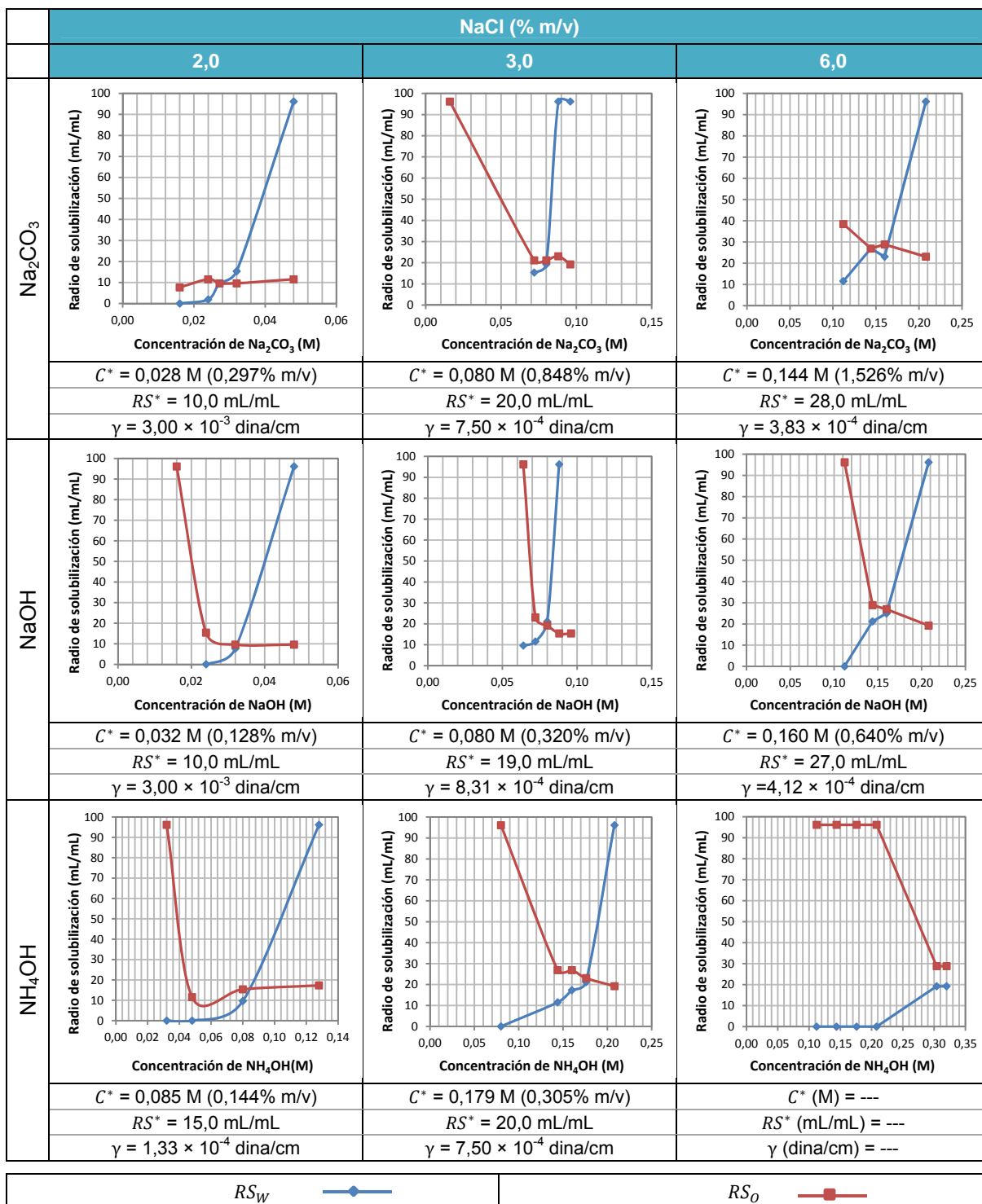
Figura I.2. Experimentos de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido láurico en decano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones de álcalis orgánicos con concentración variable a diferente salinidad como % de NaCl.



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%)

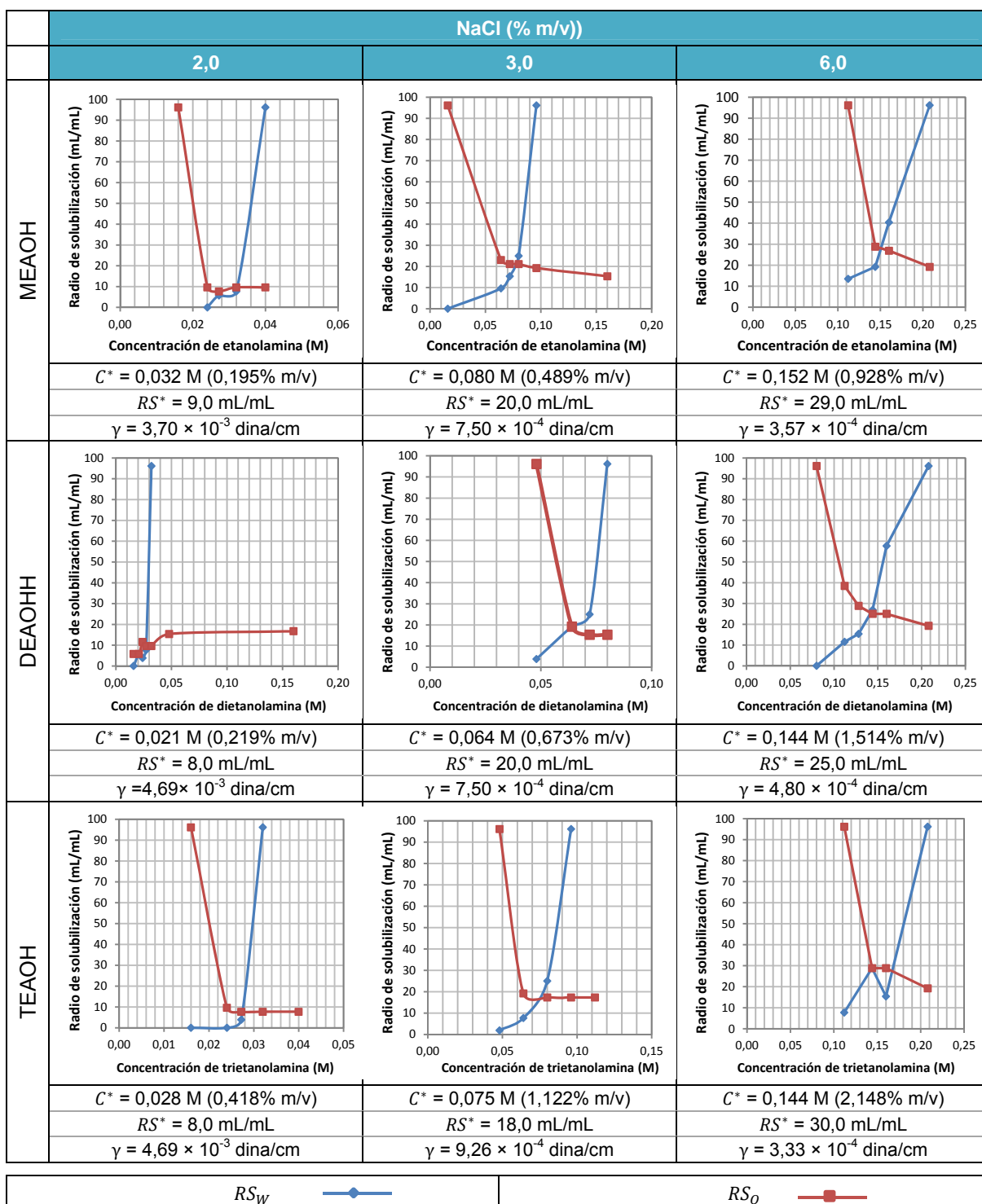
Fuente: Autora

Figura I.3. Radios de solubilización en función de la concentración de álcali inorgánico a diferente % de NaCl para el sistema modelo de ácido laúrico en decano (1,0% m/m).



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = sec-butanol (50%) + n-pentanol (50%)

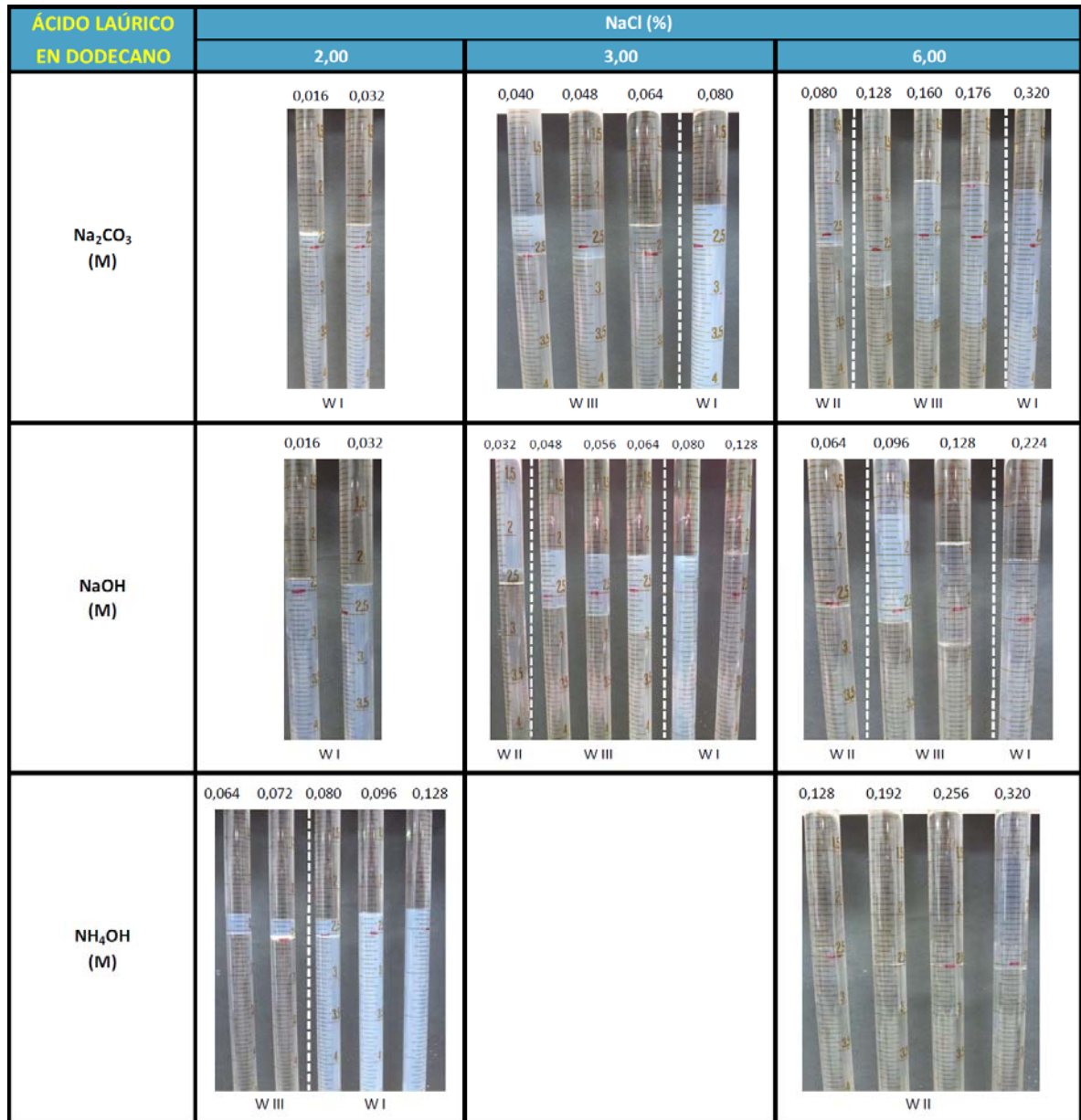
Figura I.4. Radios de solubilización en función de la concentración de álcali orgánico a diferente % de NaCl para el sistema modelo de ácido laúrico en decano (1,0% m/m).



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = sec-butanol (50%) + n-pentanol (50%)

Anexo J. Sistema modelo de ácido laúrico en dodecano (1,0% m/m).


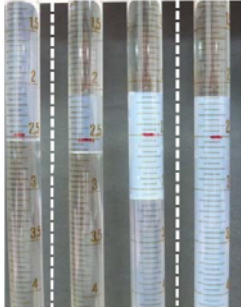
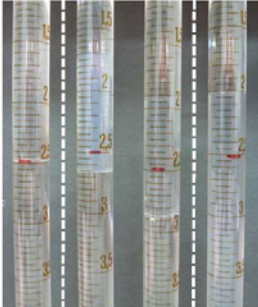



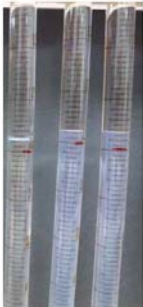
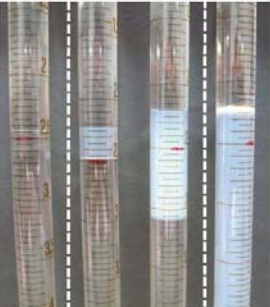
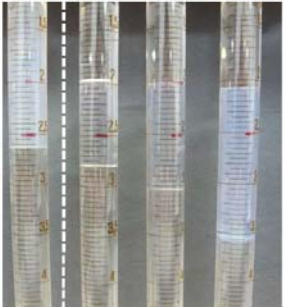
Figura J.1. Experimentos de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido laúrico en dodecano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones de álcalis inorgánicos con concentración variable a diferente salinidad como % de NaCl.



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = sec-butanol (50%) + n-pentanol (50%)

Fuente: Autora

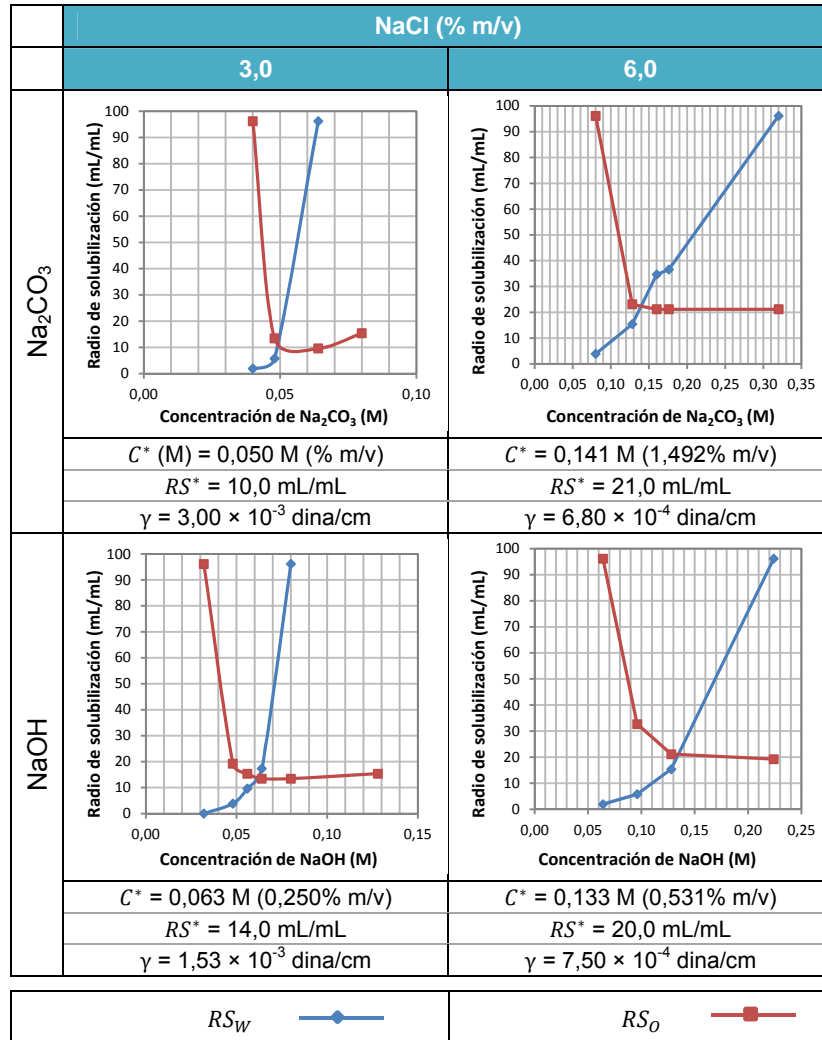
Figura J.2. Experimentos de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido laúrico en dodecano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones de álcalis orgánicos con concentración variable a diferente salinidad como % de NaCl.

ÁCIDO LAÚRICO EN DODECANO	NaCl (%)		
	2,00	3,00	6,00
ETANOLAMINA (M)	0,016 0,032  W I	0,032 0,048 0,064 0,080  W II W III W I	0,064 0,096 0,128 0,240  W II W III W I
DIETANOLAMINA (M)	0,016 0,032  W I	0,016 0,032 0,048 0,064 0,080  W II W III W I	0,016 0,048 0,064 0,128  W II W III W I
TRIETANOLAMINA (M)	0,008 0,016 0,032  W I	0,016 0,032 0,064 0,080  W II W III W I	0,096 0,128 0,160 0,192  W II W III

* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = sec-butanol (50%) + n-pentanol (50%)

Fuente: Autora

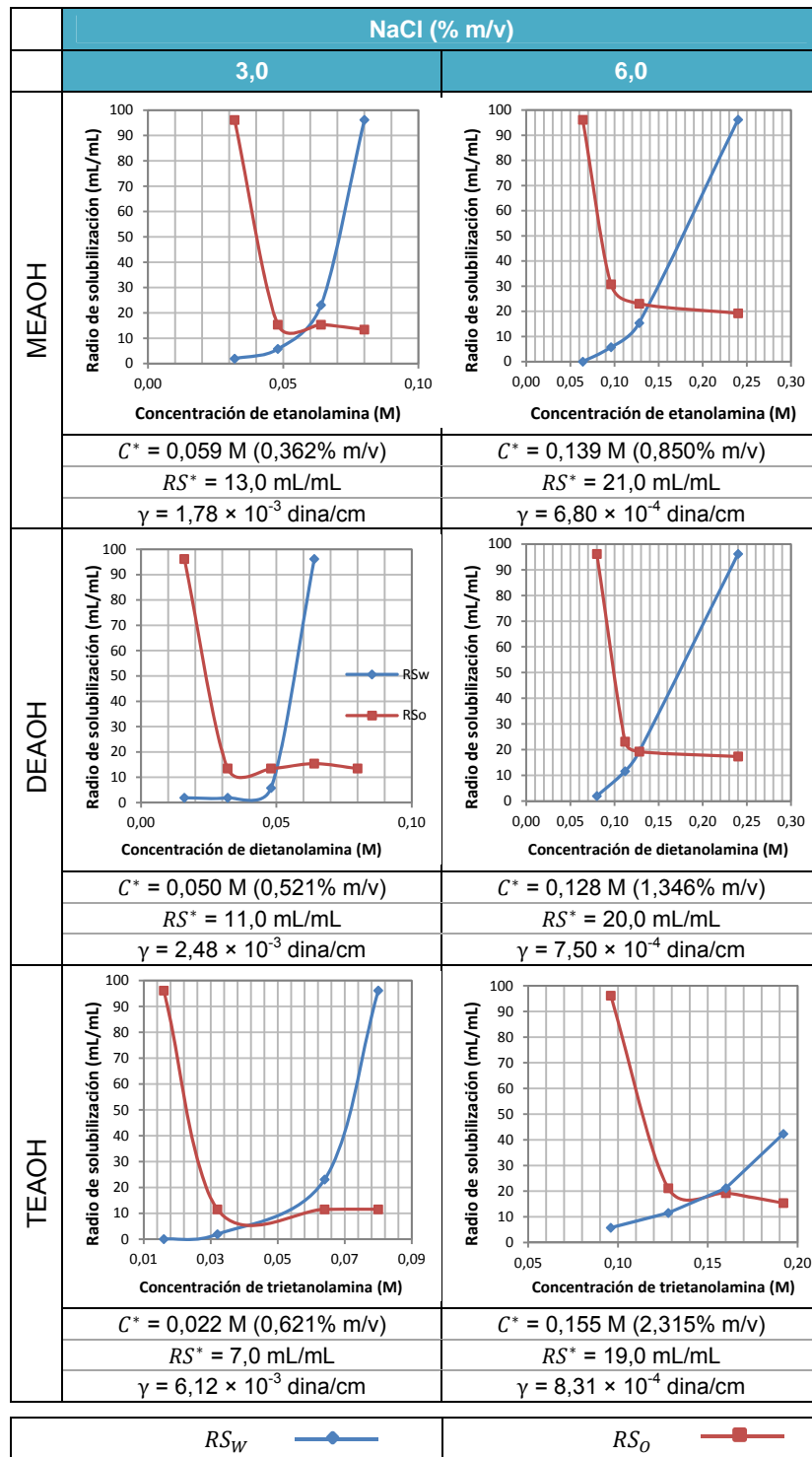
Figura J.3. Radios de solubilización en función de la concentración de álcali inorgánico a diferente salinidad como % de NaCl para el sistema modelo de ácido láurico en dodecano (1,0% m/m).



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = sec-butanol (50%) + n-pentanol (50%)

Fuente: Autora

Figura J.4. Radios de solubilización en función de la concentración de álcali orgánico a diferente salinidad para el sistema modelo de ácido laúrico en dodecano (1,0% m/m).



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = sec-butanol (50%) + n-pentanol (50%)

Anexo K. Sistema modelo de ácido mirístico en heptano (1,0% m/m).

Figura K.1. Experimentos de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido mirístico en heptano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones de álcalis inorgánicos con concentración variable a diferente salinidad como % de NaCl.

ÁCIDO MIRÍSTICO EN HEPTANO	NaCl (%)					
	1,00	1,85	2,00	2,50	3,00	6,00
Na ₂ CO ₃ (M)	0,008 0,016 W I	0,005 0,008 0,016 0,024 0,032 W III W I	0,006 0,011 0,016 0,024 W II W III W I	0,016 0,032 0,040 0,048 0,064 W II W III W I	0,016 0,048 0,080 0,160 0,240 0,280 W II W III W II	0,016 0,160 0,320 W II
NaOH (M)	0,008 0,016 W I	0,005 0,008 0,016 W III W I	0,006 0,011 0,016 0,024 W II W III W I	0,016 0,032 0,040 0,048 W II W III W I	0,016 0,048 0,064 0,08 0,096 0,128 0,24 0,28 W II W III	0,016 0,064 0,320 W II
NH ₄ OH (M)	0,008 0,016 W I	0,005 0,008 0,016 0,024 0,032 0,048 W III W I	0,011 0,016 0,024 0,032 0,048 0,064 0,112 W II W III W I	0,016 0,032 0,064 0,080 0,112 0,160 W II W III W I	0,016 0,056 0,096 0,240 0,280 W II W III	0,016 0,064 0,320 W II

* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%)

Fuente: Autora

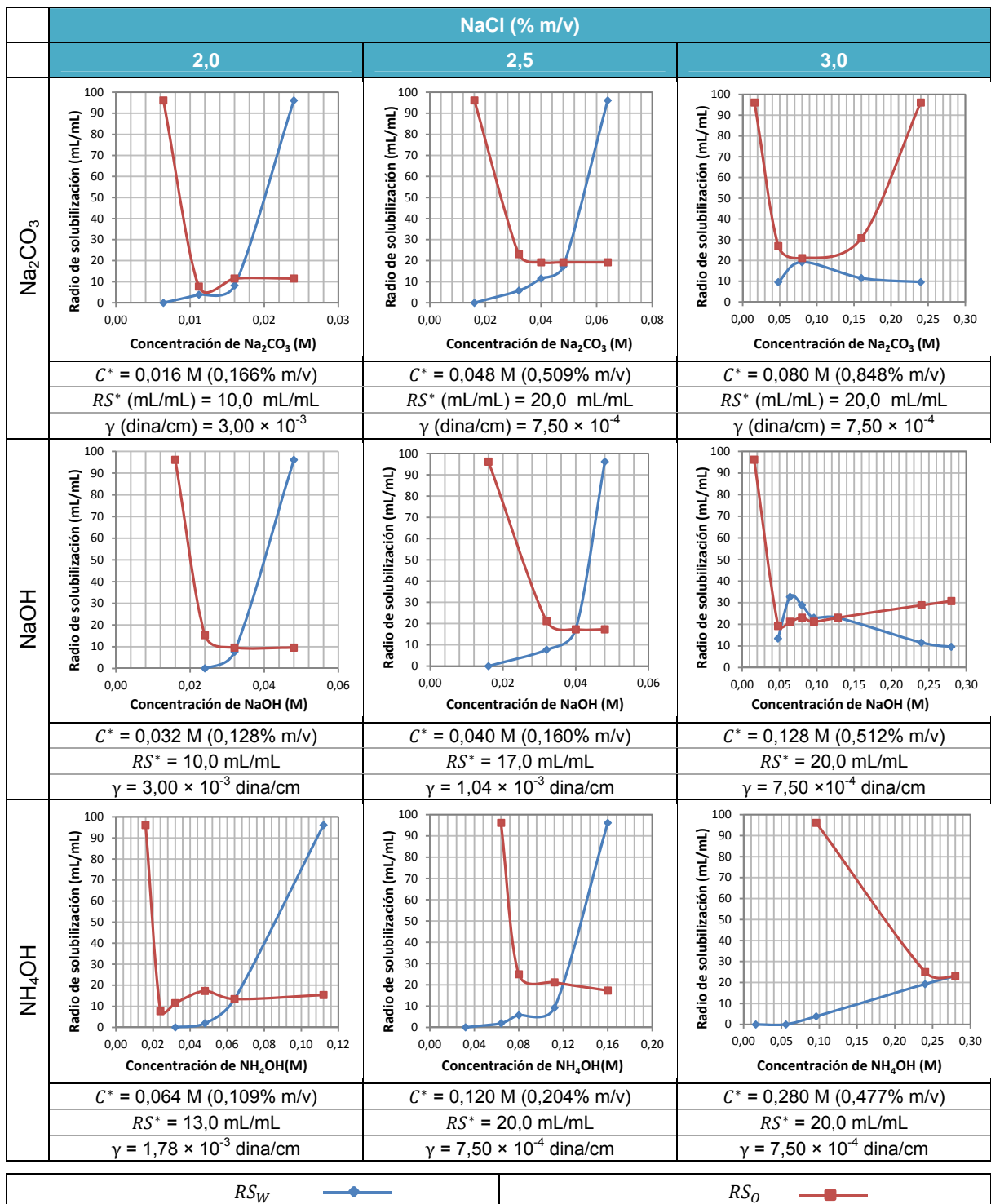
Figura K.2. Experimentos de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido mirístico en heptano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones de álcalis orgánicos con concentración variable a diferente salinidad como % de NaCl.

ÁCIDO MIRÍSTICO EN HEPTANO	NaCl (%)							
	1,00	1,85		2,00		2,50	3,00	
ETANOLAMINA (M)	0,05 0,10 	0,005 0,008 0,016 	0,006 0,011 0,016 0,024 	0,016 0,040 0,048 0,064 	0,016 0,048 0,064 0,280 	0,016 0,320 		
DIETANOLAMINA (M)	0,008 0,016 	0,005 0,008 0,016 	0,005 0,011 0,016 0,024 	0,016 0,032 0,040 0,048 	0,016 0,048 0,064 0,128 	0,016 0,320 		
TRITANOLAMINA (M)	0,008 	0,006 0,011 0,016 0,024 	0,006 0,011 0,016 0,024 0,032 0,048 	0,032 0,064 0,080 0,096 	0,016 0,048 0,080 0,160 0,240 	0,016 0,320 		

* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%)

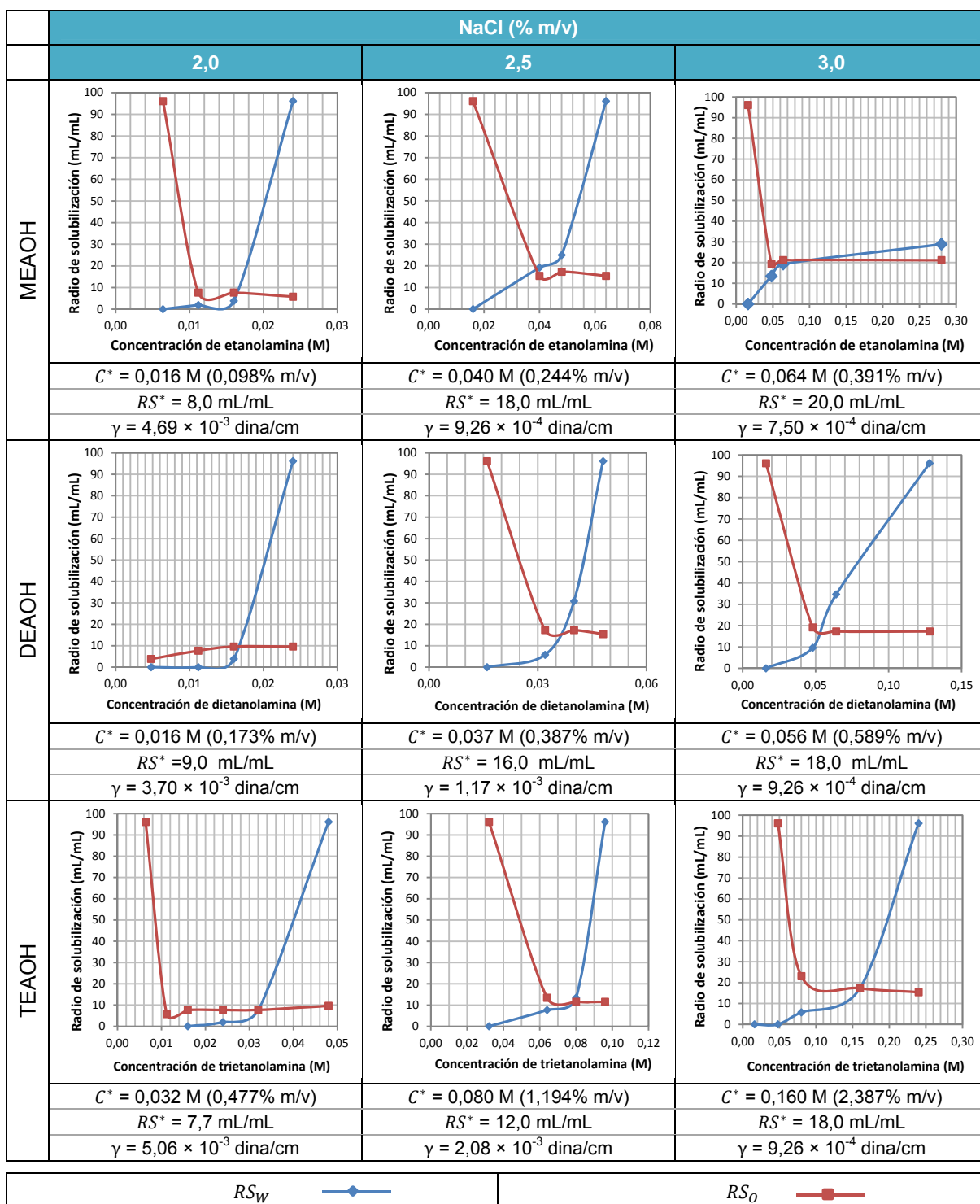
Fuente: Autora

Figura K.3. Radios de solubilización en función de la concentración de álcali inorgánico a diferente salinidad como % de NaCl para el sistema modelo de ácido mirístico en heptano (1,0% m/m).



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = sec-butanol (50%) + n-pentanol (50%)

Figura K.4. Radios de solubilización en función de la concentración de álcali orgánico a diferente salinidad como % de NaCl para el sistema modelo de ácido mirístico en heptano (1,0% m/m).



* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = sec-butanol (50%) + n-pentanol (50%)

Anexo L. Sistema modelo de ácido palmítico en heptano (1,0% m/m).

Figura L.1. Experimentos de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido palmítico en heptano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones de álcalis inorgánicos con concentración variable a diferente salinidad como % de NaCl.

ÁCIDO PALMÍTICO EN HEPTANO	NaCl (%)								
	1,00	1,85		2,00		2,50	3,00		6,00
Na ₂ CO ₃ (M)	0,080 	0,036 0,048 0,08 0,112 0,128 0,144 0,160 	0,032 0,064 0,080 0,096 0,128 0,320 	0,048 0,160 0,176 0,240 	0,080 0,096 0,360 	0,080 0,160 			
NaOH (M)	0,080 	0,016 0,032 0,040 0,048 0,056 0,080 	0,032 0,080 0,128 0,160 0,240 0,320 	0,048 0,160 0,176 0,208 	0,064 0,080 0,360 	0,080 0,160 			
NH ₄ OH (M)	0,080 	0,080 0,096 0,112 0,128 0,144 	0,080 0,128 0,160 0,192 0,240 0,320 0,336 	0,080 0,160 0,176 0,192 0,208 0,240 0,344 	0,080 0,160 0,360 	0,208 0,288 			

* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = sec-butanol (50%) + n-pentanol (50%)

Fuente: Autora

Figura L.2. Experimentos de comportamiento de fases utilizando como fase aceite una solución de ácido palmítico en heptano (1,0% m/m) y como fase acuosa soluciones de álcalis orgánicos con concentración variable a diferente salinidad como % de NaCl.

ÁCIDO PALMÍTICO EN HEPTANO	NaCl (%)							
	1,00	1,85				2,00	2,50	3,00
ETANOLAMINA (M)	0,080 	0,016 0,032 0,048 0,064 0,080 0,240 	0,016 0,032 0,048 0,080 0,112 0,144 0,176 0,208 	0,096 0,128 0,144 0,160 0,176 0,344 	0,080 0,096 0,360 	0,080 0,160 		
DIETANOLAMINA (M)	0,080 	0,016 0,048 0,080 	0,016 0,032 0,048 0,064 0,080 0,112 	0,080 0,128 0,144 0,160 0,176 0,224 0,300 0,344 		0,08 0,112 0,320 		
TRIETANOLAMINA (M)	0,08 	0,080 0,112 0,144 0,192 	0,016 0,032 0,048 0,080 0,096 0,112 0,128 0,160 	0,160 0,176 0,208 0,240 0,344 		0,080 0,160 		

* WOR = 1, T = 25 °C, Alcohol (5,0% v/v) = *sec*-butanol (50%) + *n*-pentanol (50%)

Fuente: Autora

Anexo M. Valores experimentales de solubilidad de diferentes ácidos carboxílicos saturados en diferentes solventes.

Tabla M.1. Valores experimentales de solubilidad de diferentes ácidos carboxílicos saturados en diferentes hidrocarburos.

Ácido carboxílico			Solvente		Solubilidad (M)
Nombre trivial	Nombre IUPAC	Fórmula	Nombre IUPAC	Fórmula	
Ácido láurico	Ácido dodecanoico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Hexano	C ₆ H ₁₄	1,666
Ácido palmítico	Ácido hexadecanoico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Hexano	C ₆ H ₁₄	0,195
			Heptano	C ₇ H ₁₆	0,204
Ácido esteárico	Ácido octadecanoico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Hexano	C ₆ H ₁₄	0,046
			Heptano	C ₇ H ₁₆	0,037
			Decano	C ₁₀ H ₂₂	0,018
			o-Xileno	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	0,051

Tabla M.2. Valores experimentales de solubilidad de diferentes ácidos carboxílicos saturados en agua.

Ácido carboxílico			Solubilidad (M)
Nombre trivial	Nombre IUPAC	Fórmula	
Ácido caprónico	Ácido hexanoico	C ₆ H ₁₂ O ₂	0,087
Ácido caprílico	Ácido ocatanoico	C ₈ H ₁₆ O ₂	0,005
Ácido pelargónico	Ácido nonanoico	C ₉ H ₁₈ O ₂	0,002
Ácido cáprico	Ácido decanoico	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0,0004
Ácido undecílico	Ácido undecanoico	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	0,0003
Ácido mirístico	Ácido tetradecanoico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0,000005
Ácido palmítico	Ácido hexadecanoico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0,0000002
Ácido esteárico	Ácido octadecanoico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0,0000002

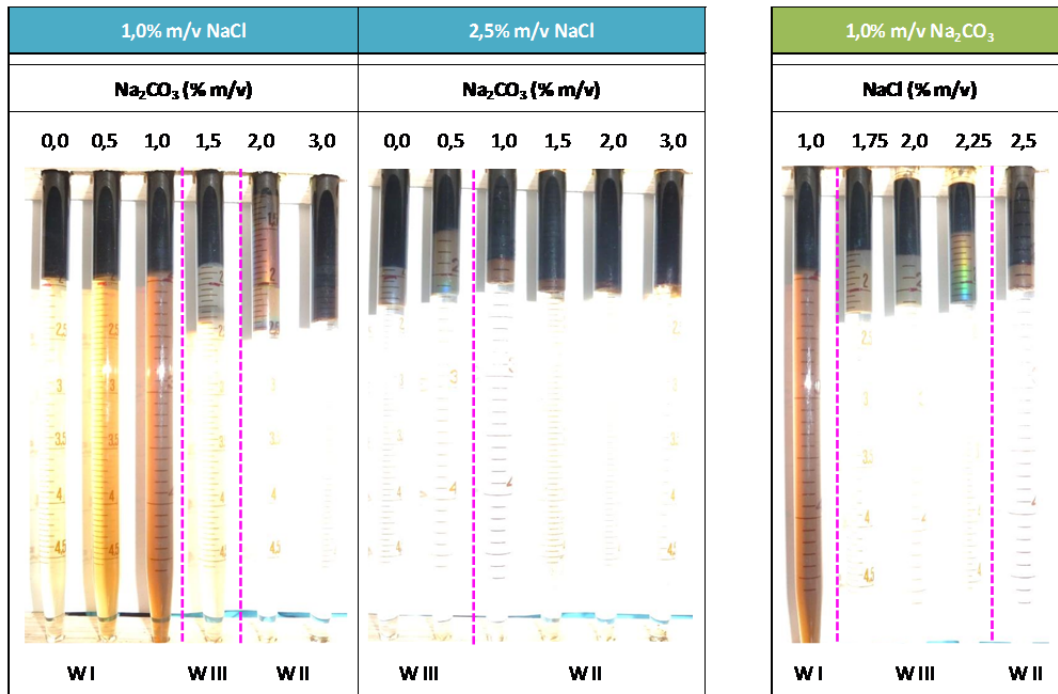
* Open Notebook Science Challenge: Solubilities of Organic Compounds in Organic Solvents by Jean-Claude Bradley (Feb 11, 2010):

http://www.academia.edu/893810/Open_Notebook_Science_Challenge_Solubilities_of_Organic_Compounds_in_Organic_Solvents

<http://lxsrv7.oru.edu/~alang/onsc/solubility/allsolvents.php?solute=Hexanoic+Acid>

Anexo N. Experimentos de comportamiento de fases en sistemas agua-crudo San Francisco (SF-167) en presencia de álcalis inorgánicos y orgánicos y surfactante sintético.

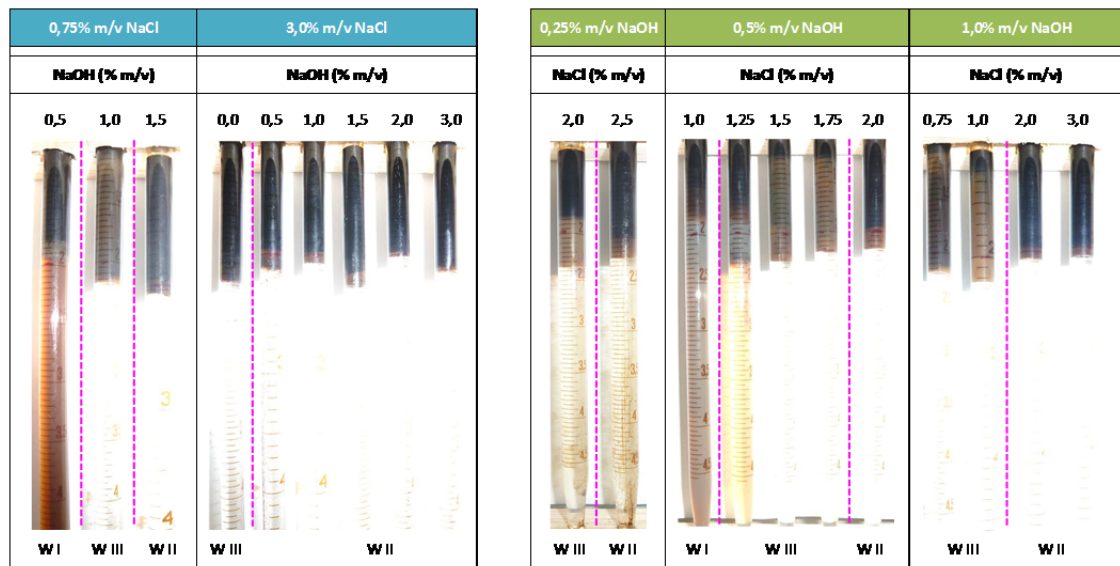
Figura N.1. Experimentos de comportamiento de fases en sistemas agua-crudo San Francisco (SF-167) en presencia de Na_2CO_3 y surfactante sintético.



* Surfactante (0,5% m/m) = Petrostep S13D + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%), WOR = 3, T = 52 °C, Alcohol (1,0% v/v) = *sec*-butanol (50%)

Fuente: Autora

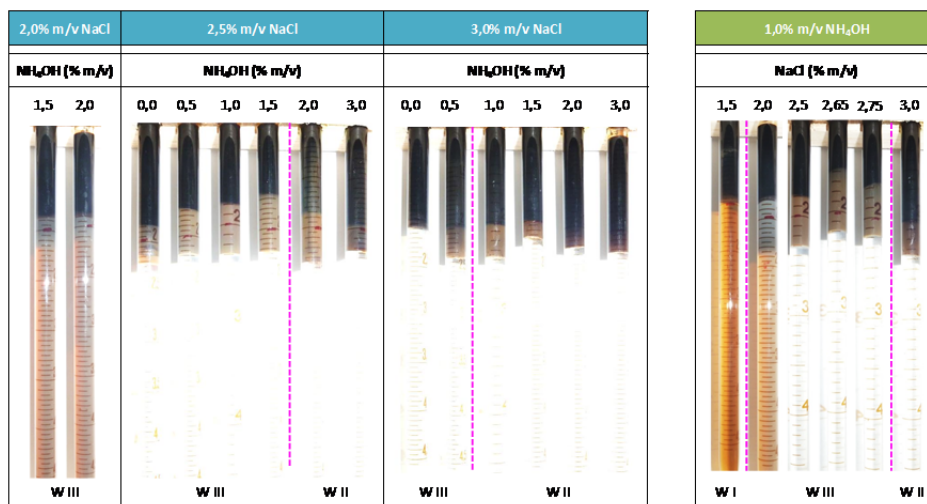
Figura N.2. Experimentos de comportamiento de fases en sistemas agua-crudo San Francisco (SF-167) en presencia de NaOH y surfactante sintético.



* Surfactante (0,5% m/m) = Petrostep S13D + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%), WOR = 3, T = 52 °C, Alcohol (1,0% v/v) = sec-butanol (50%)

Fuente: Autora

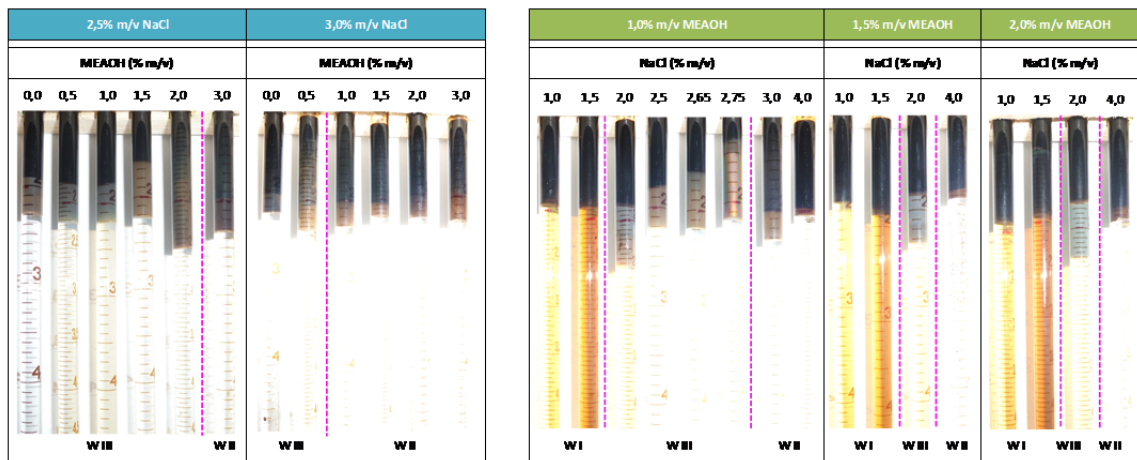
Figura N.3. Experimentos de comportamiento de fases en sistemas agua-crudo San Francisco (SF-167) en presencia de NH₄OH y surfactante sintético.



* Surfactante (0,5% m/m) = Petrostep S13D + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%), WOR = 3, T = 52 °C, Alcohol (1,0% v/v) = sec-butanol (50%)

Fuente: Autora

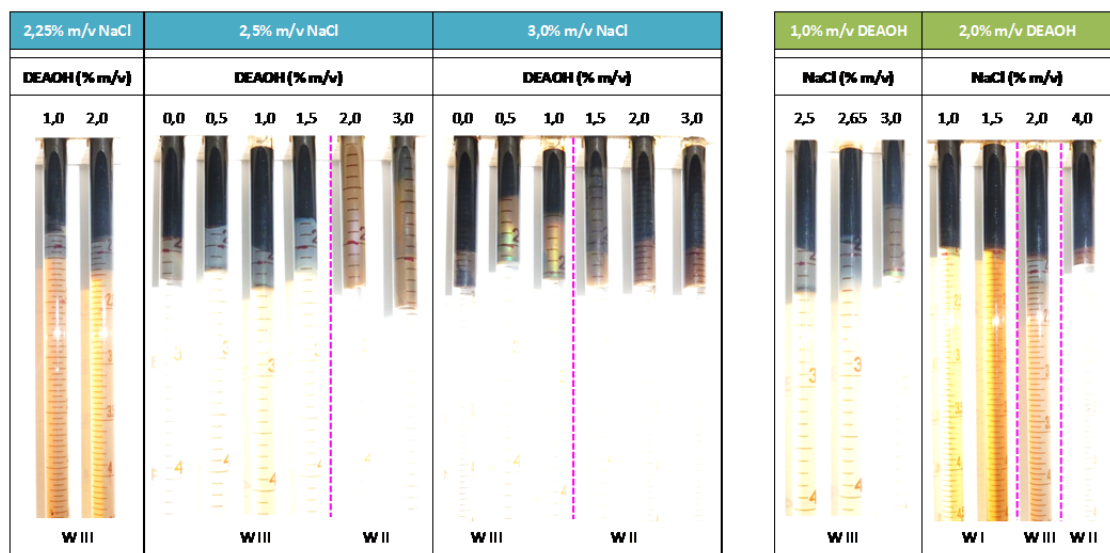
Figura N.4. Experimentos de comportamiento de fases en sistemas agua-crudo San Francisco (SF-167) en presencia de MEAOH y surfactante sintético.



* Surfactante (0,5% m/m) = Petrostep S13D + dodecibencen sulfonato de sodio (25%), WOR = 3, T = 52 °C, Alcohol (1,0% v/v) = sec-butanol (50%)

Fuente: Autora

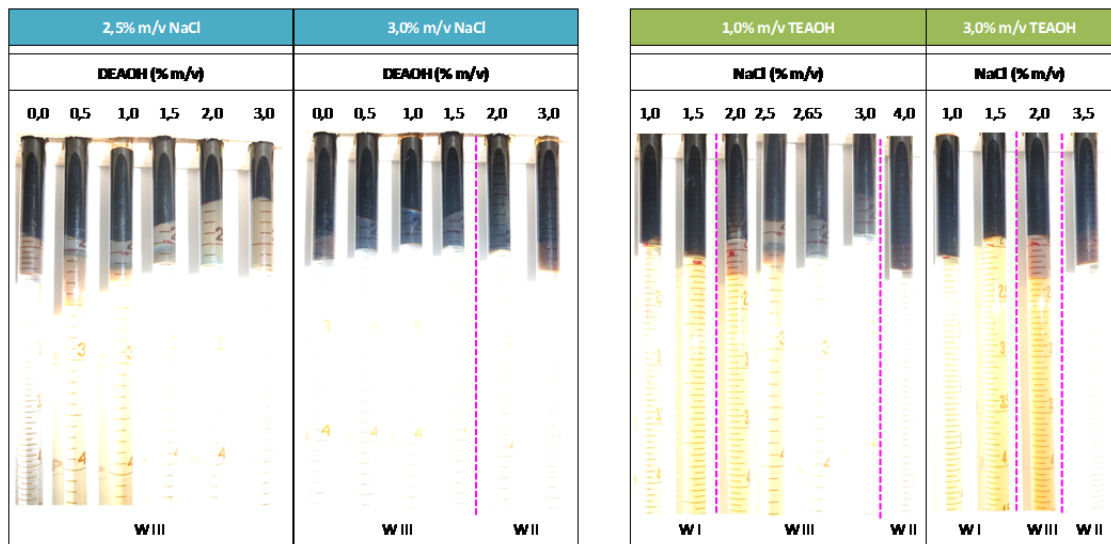
Figura N.5. Experimentos de comportamiento de fases en sistemas agua-crudo San Francisco (SF-167) en presencia de DEAOH y surfactante sintético.



* Surfactante (0,5% m/m) = Petrostep S13D + dodecibencen sulfonato de sodio (25%), WOR = 3, T = 52 °C, Alcohol (1,0% v/v) = sec-butanol (50%)

Fuente: Autora

Figura N.6. Experimentos de comportamiento de fases en sistemas agua-crudo San Francisco (SF-167) en presencia de TEAOH y surfactante sintético.



* Surfactante (0,5% m/m) = Petrostep S13D + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%), WOR = 3, T = 52 °C, Alcohol (1,0% v/v) = sec-butanol (50%)

Fuente: Autora

Anexo O. Diferencial de presión y pH en función del volumen poroso inyectado para cada una de las formulaciones, después de saturación inicial del empaque de arena con salmuera de NaCl al 1,0% m/v.

Figura O.1. Diferencial de presión en función del volumen poroso inyectado para cada una de las formulaciones. Saturación inicial del empaque de arena con salmuera de NaCl al 1,0% m/v.

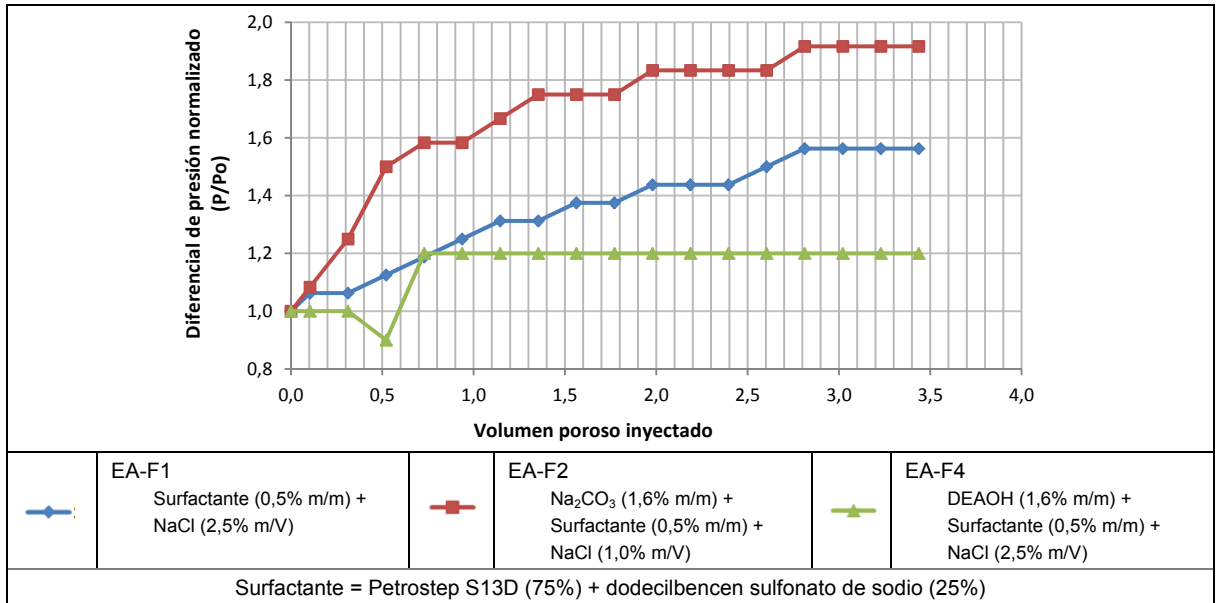
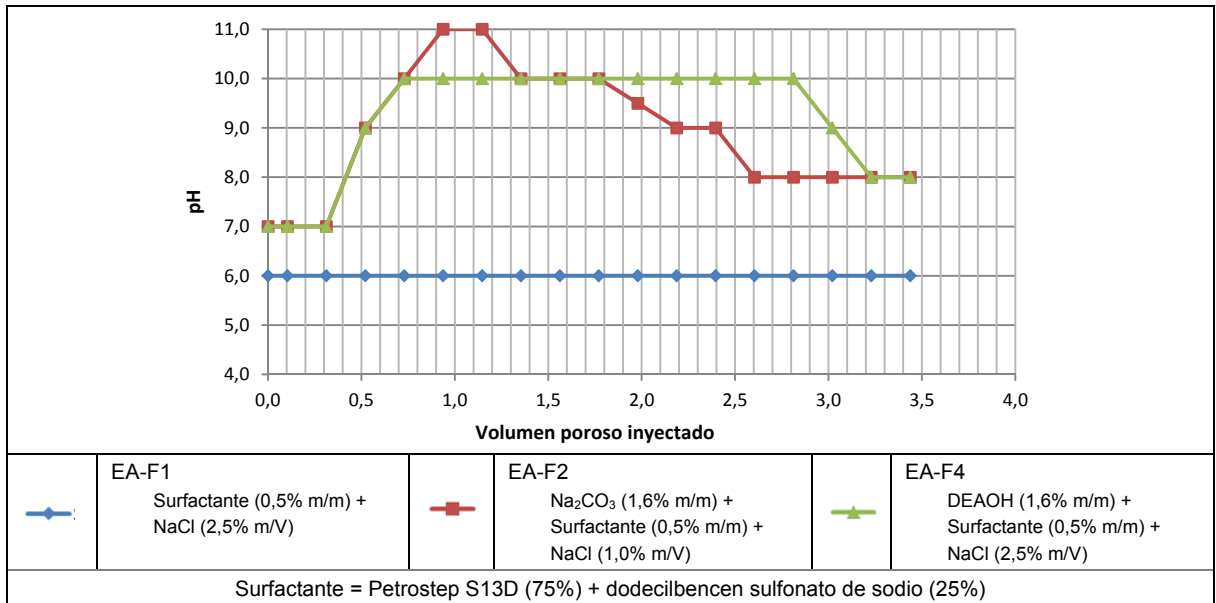


Figura O.2. pH en los efluentes en función del volumen poroso inyectado para cada una de las formulaciones. Saturación inicial del empaque de arena con salmuera de NaCl al 1,0% m/v



Anexo P. Diferencial de presión y pH en función del volumen poroso inyectado para cada una de las formulaciones, después de saturación inicial del empaque de arena con salmuera sintética San Francisco.

Figura P1. Diferencial de presión en función del volumen poroso inyectado para cada una de las formulaciones. Saturación inicial del empaque de arena con salmuera sintética San Francisco.

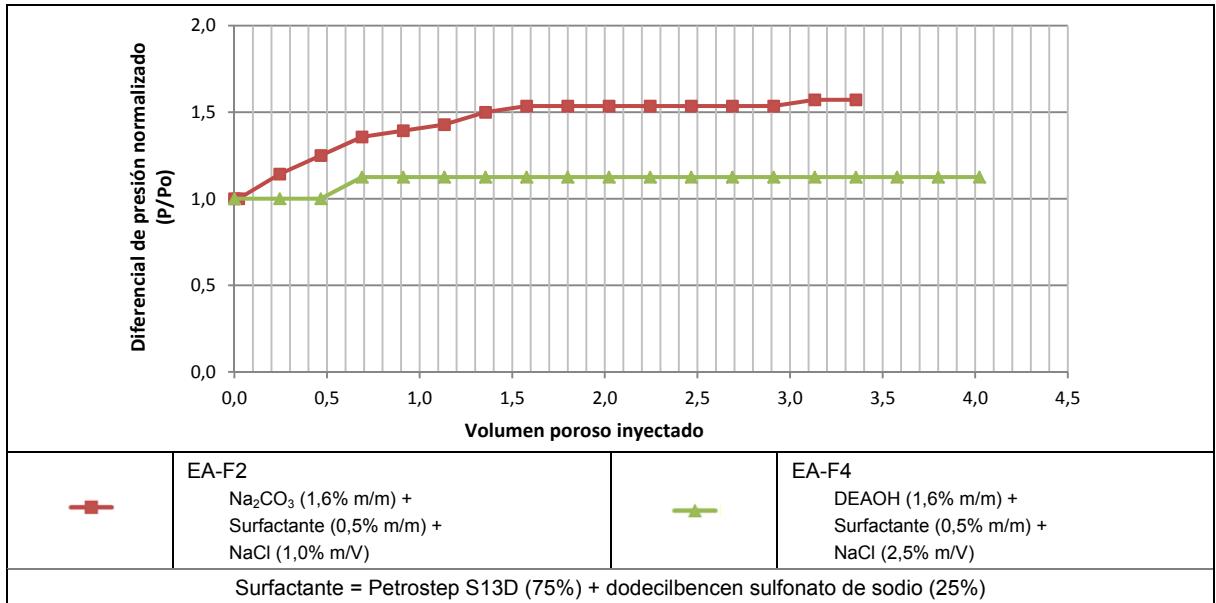
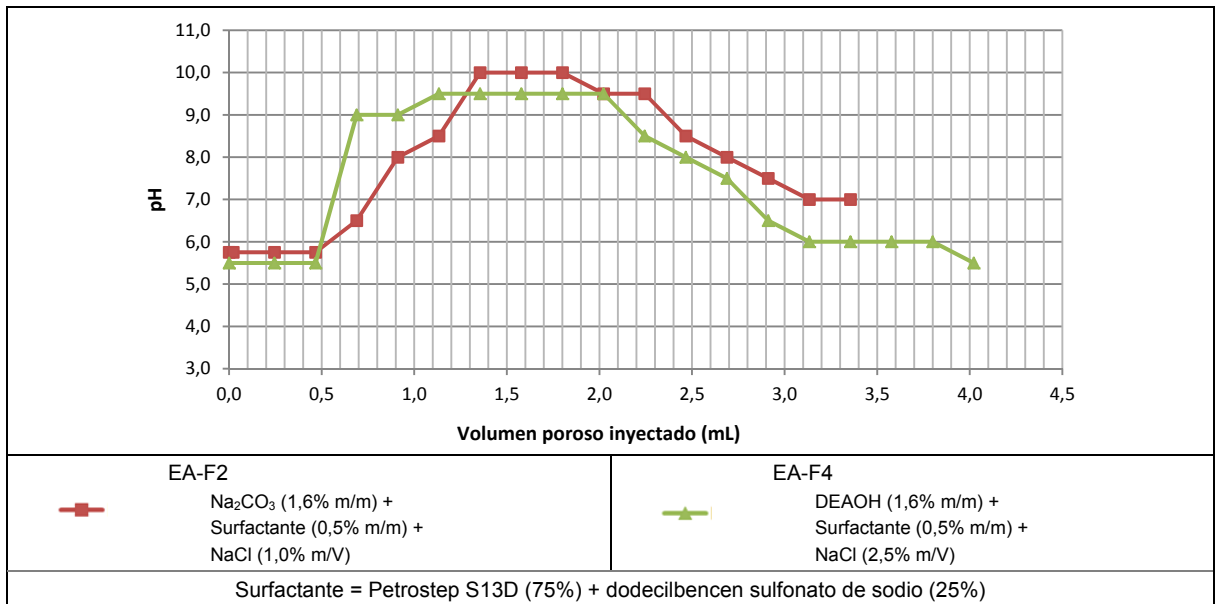


Figura P.2. pH en los efluentes en función del volumen poroso inyectado para cada una de las formulaciones. Saturación inicial del empaque de arena con salmuera sintética San Francisco.



Anexo Q. Detalle del desplazamiento unidimensional del crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) en empaque de arena (*core flooding* CF-1) empleando la formulación Surfactante (0,5% m/m, Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)) + NaCl (2,875% m/v) + Flopaam 3430S (1750 ppm).

Tabla Q.1. Características del empaque de arena empleado en el desplazamiento CF-1.

Diámetro, D (cm)	Área transversal, A (cm ²)	Longitud, L (cm)	Volumen total, V_T (cm ³)	Volumen poroso, V_P (cm ³)	Porosidad, Φ	Permeabilidad al agua (absoluta), k (mD)
2,6	5,31	30,0	159,3	44,4	0,279	270

Fuente: Autora

Tabla Q.2. Parámetros de inyección de crudo durante el desplazamiento CF-1.

Razón de flujo de inyección (mL/min)	Volumen de agua desplazada, V_{wd} (mL)	Saturación de agua irreducible, S_{wi}
2,0	27,8	0,373

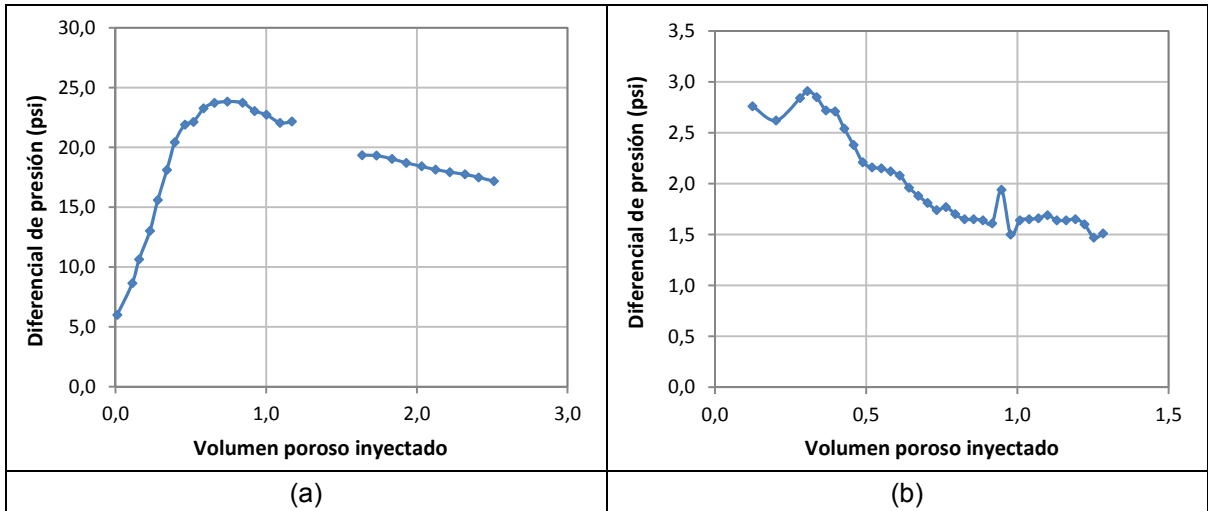
Fuente: Autora

Tabla Q.3. Parámetros de inyección de agua durante el desplazamiento CF-1.

Razón de flujo de inyección (mL/min)	Volumen de crudo desplazado, V_{od} (mL)	Volumen de crudo residual, V_{row} (mL)	Saturación de crudo residual después de inyectar salmuera sintética, S_{orw}	Recobro por inyección de agua (%)	Diferencial de presión a S_{orw} (psi)
0,3	22,1	5,7	0,128	79,5	1,51

Fuente: Autora

Figura Q.1. Diferencial de presión durante (a) inyección de crudo y (b) inyección de agua, correspondientes al desplazamiento en empaque de arena, para evaluar la eficiencia de la formulación con 0,5% m/m de surfactante sin álcali (CF-1).



Fuente: Autora

Figura Q.2. Diferencial de presión en función del número de volúmenes porosos inyectados desde el inicio de la inyección de la formulación SP.

Formulación: Surfactante (0,5% m/m) + NaCl (2,875% m/v) + Flopaam 3430S (1750 ppm).

Surfactante = Petrostep S13D (75%) + dodecílbenzen sulfonato de sodio (25%).

Solución polimérica: Flopaam 3430S (1750 ppm) + NaCl (1,75% m/v).

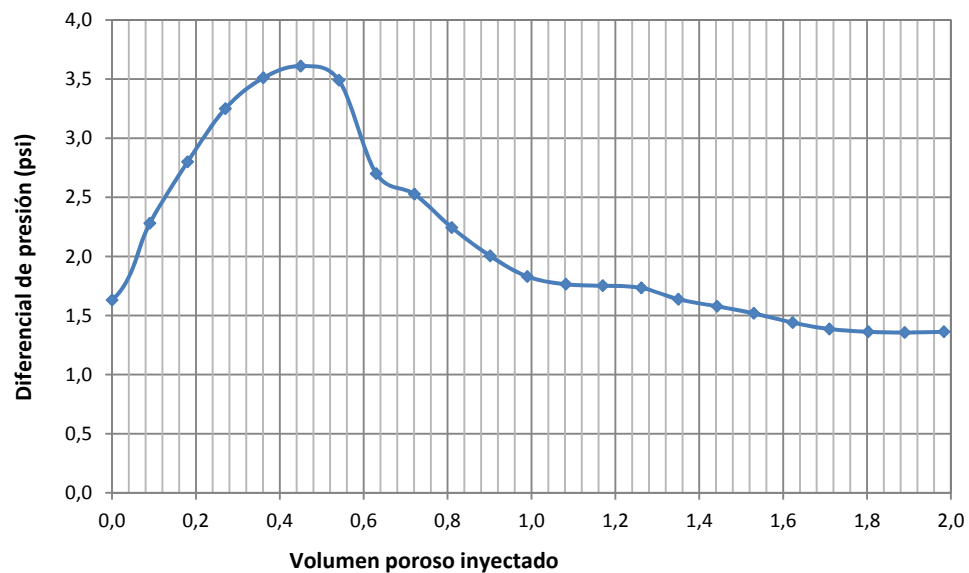
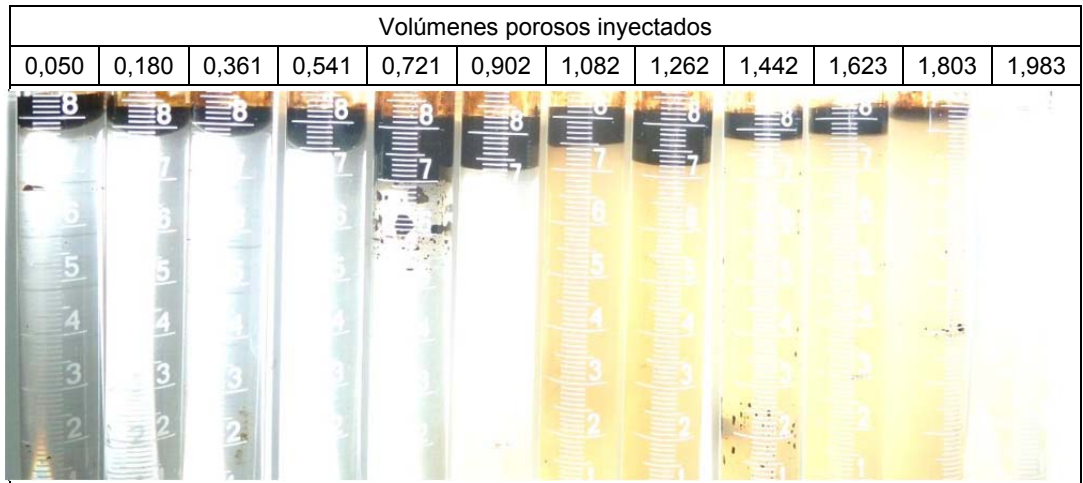
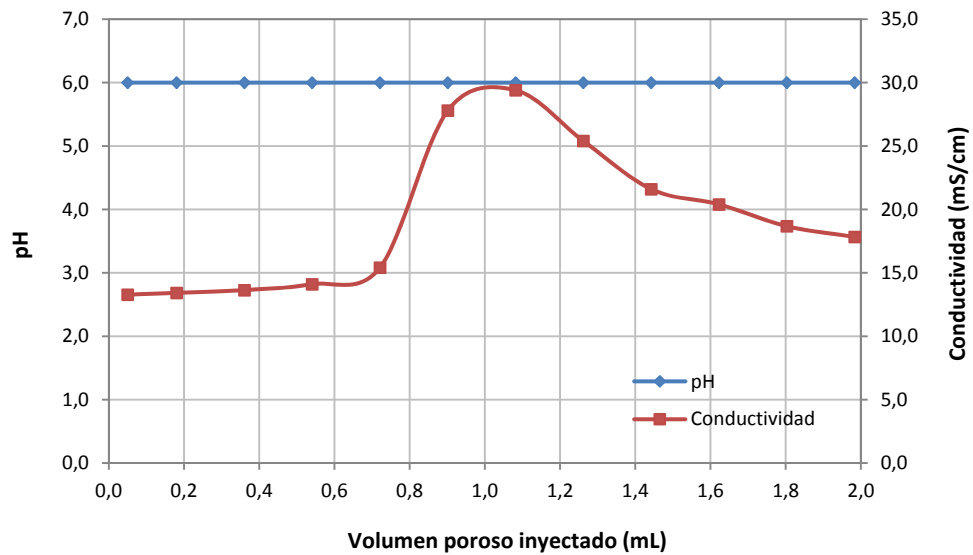


Figura Q.3. Efluentes recolectados durante la inyección de la formulación SP (CF-1).



Fuente: Autora

Figura Q.4. pH y conductividad 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 (CF-1).



Fuente: Autora

Figura Q.5. Concentración de surfactante y de polímero en las fracciones de cada uno de los efluentes cada uno de los efluentes en función del número de volúmenes porosos inyectados desde el inicio de la inyección de la formulación SP (CF-1).

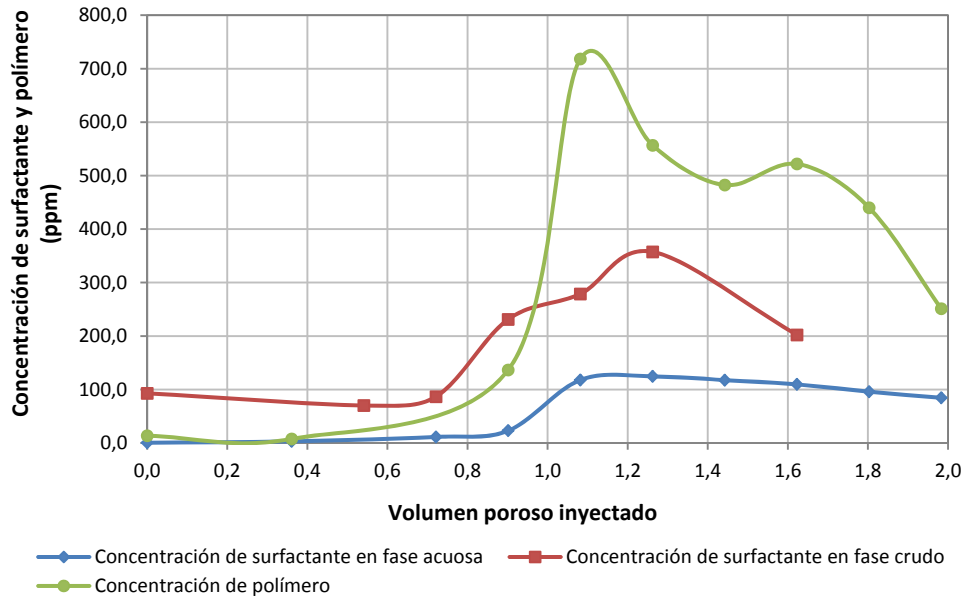
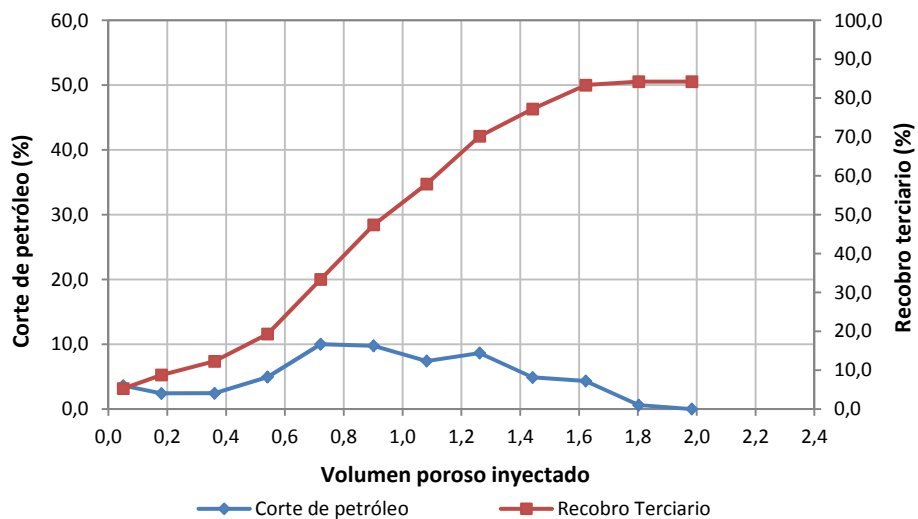


Figura Q.6. Corte de petróleo y recobro terciario en función del número de volúmenes porosos inyectados durante el desplazamiento en empaque de arena (CF-1).

Formulación: Surfactante (0,5% m/m) + NaCl (2,875% m/v) + Flopaam 3430S (1750 ppm).

Surfactante = Petrostep S13D (75%) + dodecílbenzen sulfonato de sodio (25%).

Solución polimérica: Flopaam 3430S (1750 ppm) + NaCl (1,75% m/v).



Anexo R. Detalle del experimento de desplazamiento unidimensional del crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) en empaque de arena (Core flooding CF-2) empleando la formulación Na₂CO₃ (1,0% m/v) + Surfactante (0,5% m/m, Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)) + NaCl (1,75% m/v) + Flopaam 3430S (1750 ppm).

Tabla R.1. Características del empaque de arena empleado en el desplazamiento CF-2.

Diámetro, D (cm)	Área transversal, A (cm ²)	Longitud, L (cm)	Volumen total, V_T (cm ³)	Volumen poroso, V_P (cm ³)	Porosidad, Φ	Permeabilidad al agua (absoluta), k (mD)
2,6	5,31	30,0	159,3	45,2	0,284	201

Fuente: Autora

Tabla R.2. Parámetros de inyección de crudo durante el desplazamiento CF-2.

Razón de flujo de inyección (mL/min)	Volumen de agua desplazada, V_{wd} (mL)	Saturación de agua irreducible, S_{wi}
2,0	29,0	0,358

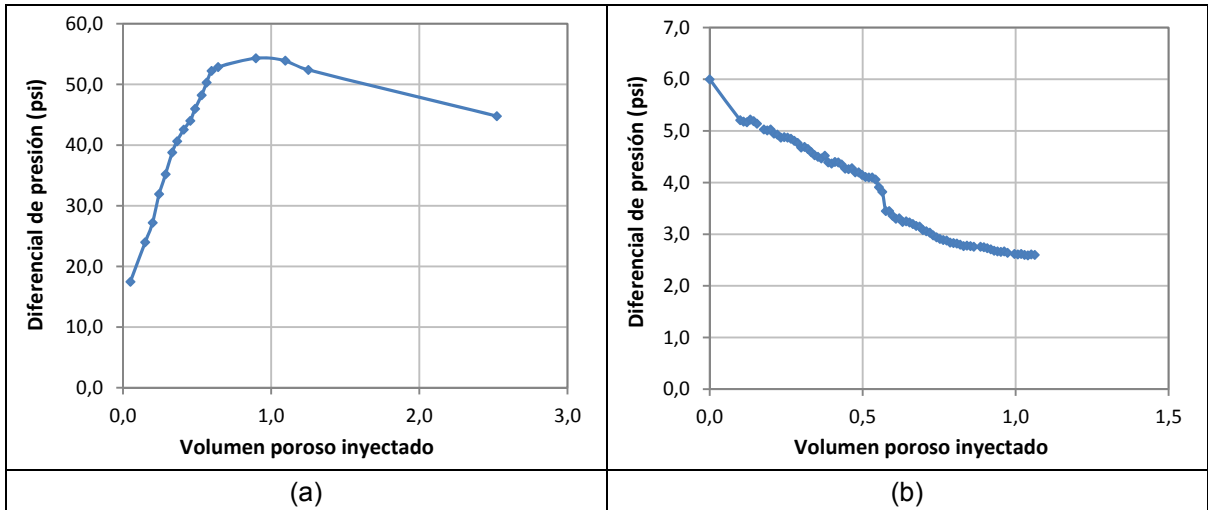
Fuente: Autora

Tabla R.3. Parámetros de inyección de agua durante el desplazamiento CF-2.

Razón de flujo de inyección (mL/min)	Volumen de crudo desplazado, V_{od} (mL)	Volumen de crudo residual, V_{row} (mL)	Saturación de crudo residual después de inyectar salmuera sintética, S_{orw}	Recobro por inyección de agua (%)	Diferencial de presión a S_{orw} (psi)
0,3	19,8	9,2	0,204	68,3	2,60

Fuente: Autora

Figura R.1. Diferencial de presión durante (a) inyección de crudo y (b) inyección de agua, correspondientes al desplazamiento en empaque de arena, para evaluar la eficiencia de la formulación con 0,5% m/m de surfactante y 1,0% m/v de Na_2CO_3 (CF-2).



Fuente: Autora

Figura R.2. Diferencial de presión en función del número de volúmenes porosos inyectados desde el inicio de la inyección de la formulación ASP (CF-2).

Formulación: Na_2CO_3 (1,0% m/v) + Surfactante (0,5% m/m) + NaCl (1,75% m/v) + Flopaam 3430S (1750 ppm).

Surfactante = Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%).

Solución polimérica: Flopaam 3430S (1750 ppm) + NaCl (1,75% m/v).

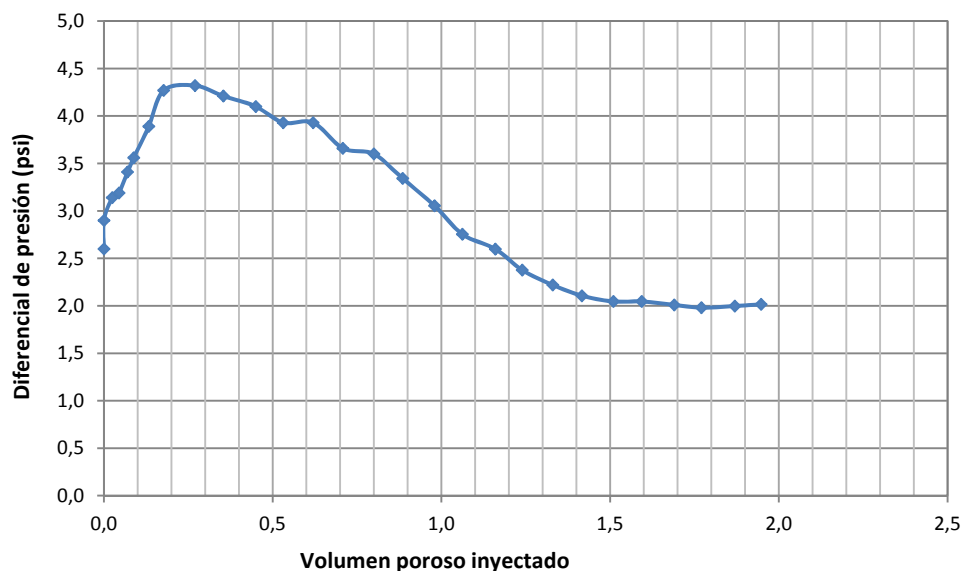
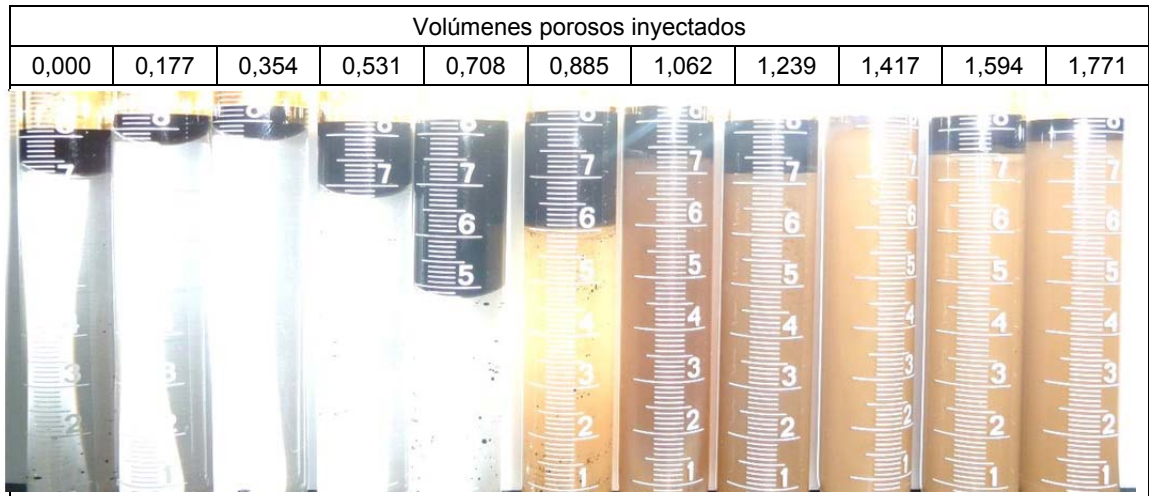
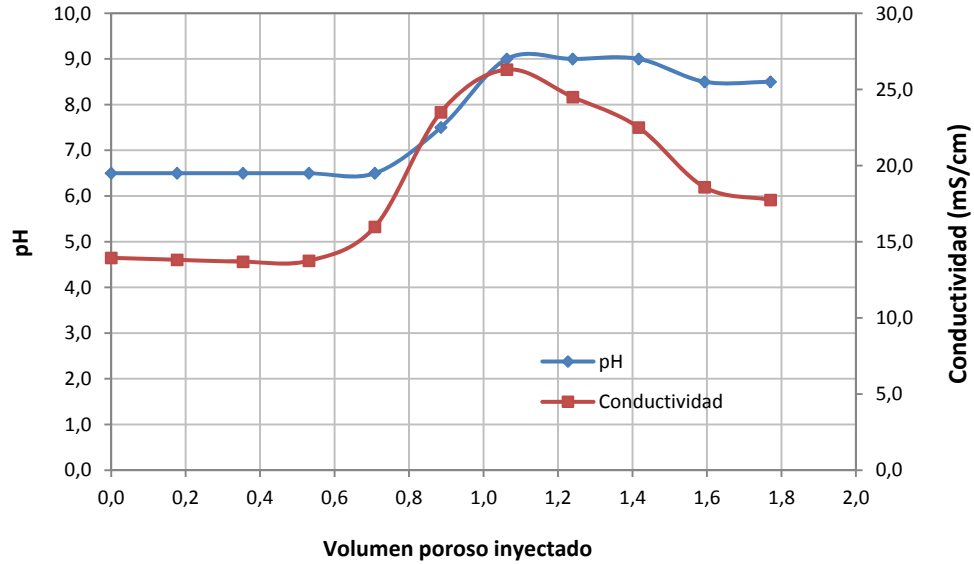


Figura R.3. Efluentes recolectados durante la inyección la formulación ASP (CF-2).



Fuente: Autora

Figura R.4. pH y conductividad 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 ASP (CF-2).



Fuente: Autora

Figura R.5. Concentración de surfactante y de polímero en las fracciones de cada uno de los efluentes cada uno de los efluentes en función del número de volúmenes porosos inyectados desde el inicio de la inyección de la formulación ASP (CF-2).

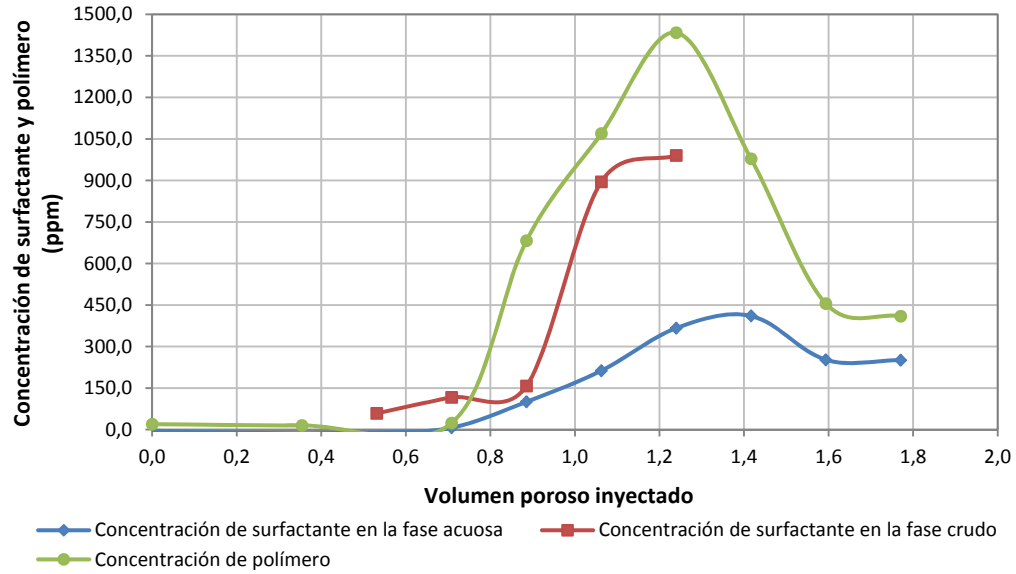
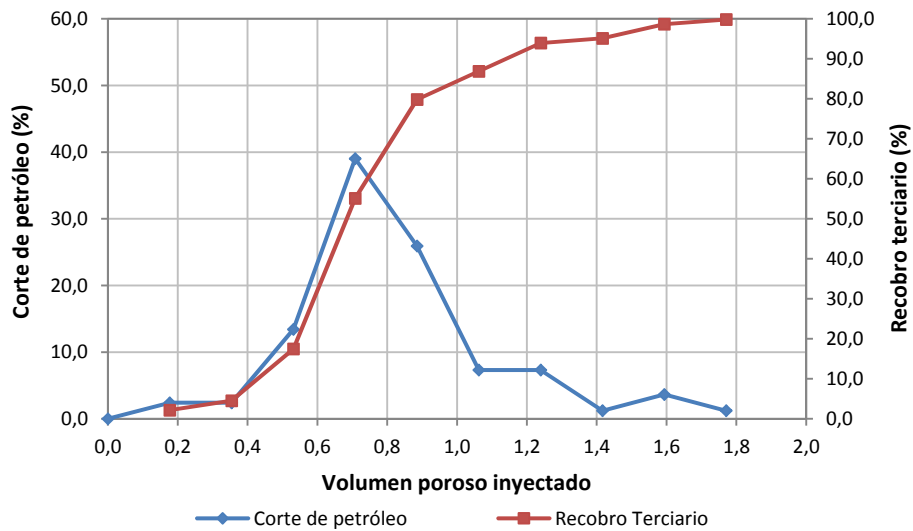


Figura R.6. Corte de petróleo y recobro terciario en función del número de volúmenes porosos inyectados durante el desplazamiento en empaque de arena (CF-2).

Formulación: Na_2CO_3 (1,0% m/v) + Surfactante (0,5% m/m) + NaCl (1,75% m/v) + Flopaam 3430S (1750 ppm).

Surfactante = Pestrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%).

Solución polimérica: Flopaam 3430S (1750 ppm) + NaCl (1,75% m/v).



Anexo S. Detalle del experimento de desplazamiento unidimensional del crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) en empaque de arena (*Core flooding* CF-3): DEAOH (1,0% m/v) + Surfactante (0,5% m/m, Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)) + NaCl (2,5% m/v) + Flopaam 3430S (1750 ppm).

Tabla S.1. Características del empaque de arena empleado en el desplazamiento CF-3.

Diámetro, D (cm)	Área transversal, A (cm ²)	Longitud, L (cm)	Volumen total, V_T (cm ³)	Volumen poroso, V_P (cm ³)	Porosidad, Φ	Permeabilidad al agua (absoluta), k (mD)
2,6	5,31	30,0	159,3	45,7	0,287	196

Fuente: Autora

Tabla S.2. Parámetros de inyección de crudo durante el desplazamiento CF-3.

Razón de flujo de inyección (mL/min)	Volumen de agua desplazada, V_{wd} (mL)	Saturación de agua irreducible, S_{wi}
2,0	31,0	0,321

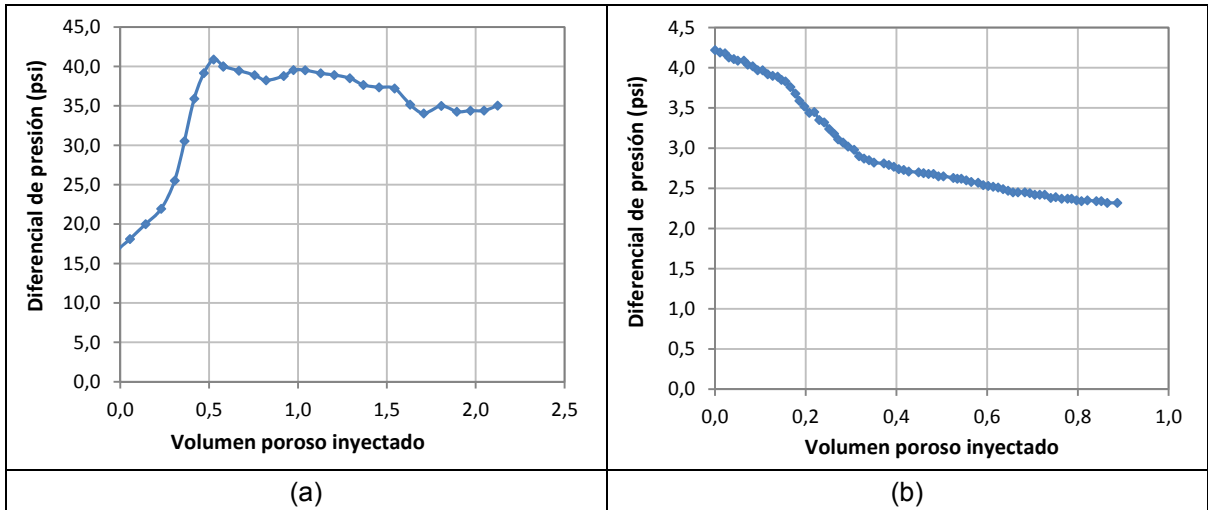
Fuente: Autora

Tabla S.3. Parámetros de inyección de agua durante el desplazamiento CF-3.

Razón de flujo de inyección (mL/min)	Volumen de crudo desplazado, V_{od} (mL)	Volumen de crudo residual, V_{row} (mL)	Saturación de crudo residual después de inyectar salmuera sintética, S_{orw}	Recobro por inyección de agua (%)	Diferencial de presión a S_{orw} (psi)
0,275	21,0	10,0	0,219	67,7	2,32

Fuente: Autora

Figura S.1. Diferencial de presión durante (a) inyección de crudo y (b) inyección de agua, correspondientes al desplazamiento en empaque de arena, para evaluar la eficiencia de la formulación con 0,5% m/m de surfactante y 1,0% m/v de DEAOH (CF-3).



Fuente: Autora

Figura S.2. Diferencial de presión en función del número de volúmenes porosos inyectados desde el inicio de la inyección de la formulación ASP.

Formulación: DEAOH (1,0% m/v) + Surfactante (0,5% m/m) + NaCl (2,5% m/v) + Flopaam 3430S (1750 ppm).

Surfactante = Pestrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%).

Solución polimérica: Flopaam 3430S (1750 ppm) + NaCl (1,75% m/v).

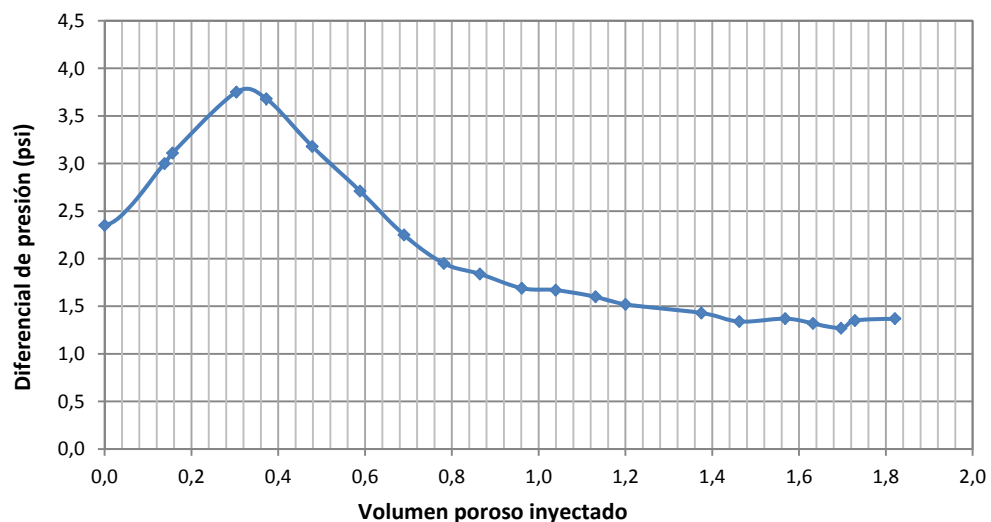
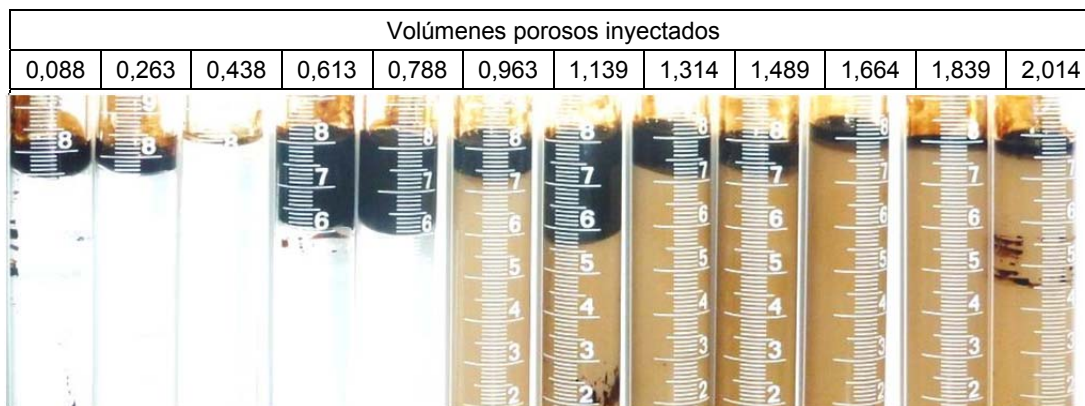
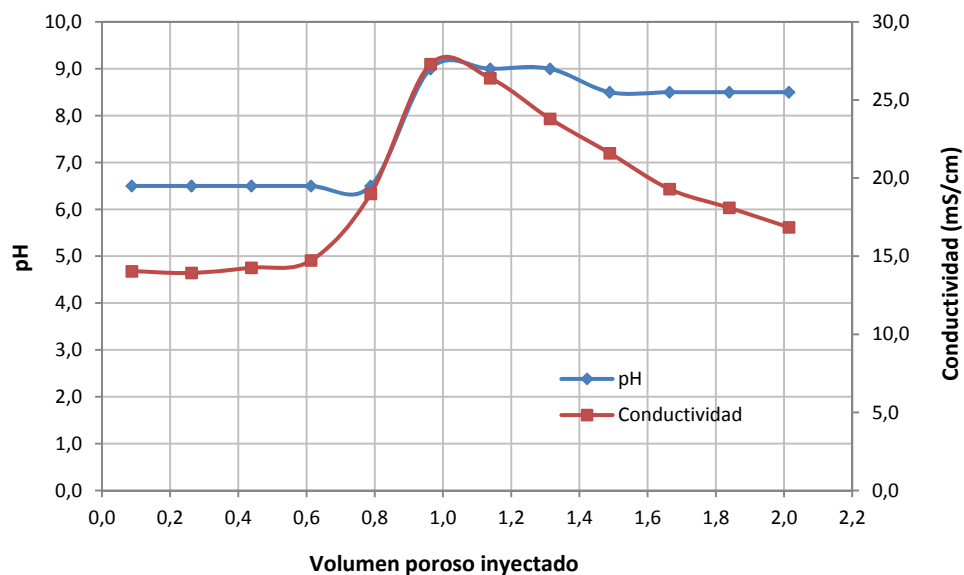


Figura S.3. Efluentes recolectados durante la inyección de la formulación ASP (CF-3).



Fuente: Autora

Figura S.4. pH y conductividad 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 ASP (CF-3).



Fuente: Autora

Figura S.5. Concentración de surfactante y de polímero en 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 ASP (CF-3).

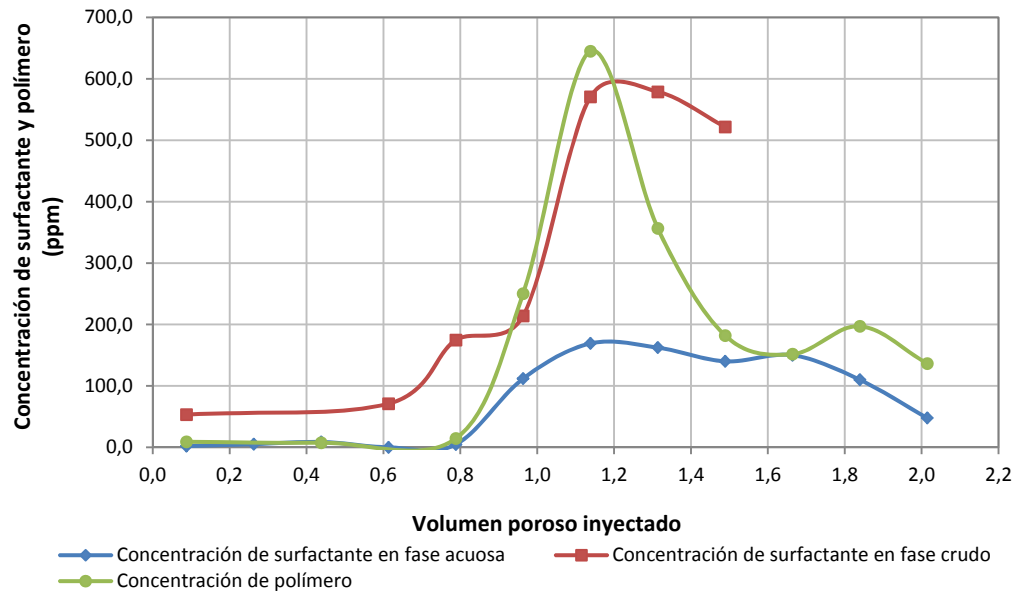
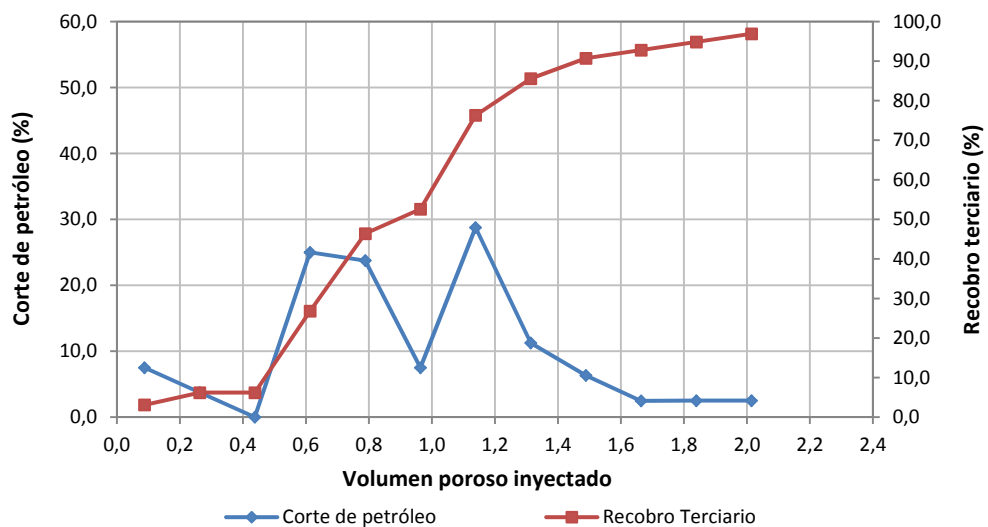


Figura S.6. Corte de petróleo y recobro terciario en función del número de volúmenes porosos inyectados desde el inicio de la inyección de la formulación ASP.

Formulación: DEAOH (1,0% m/v) + Surfactante (0,5% m/m) + NaCl (2,5% m/v) + Flopaam 3430S (1750 ppm).

Surfactante = Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%).

Solución polimérica: Flopaam 3430S (1750 ppm) + NaCl (1,75% m/v).



Anexo T. Detalle del experimento de desplazamiento unidimensional del crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) en empaque de arena (*Core flooding* CF-4): Surfactante (0,2% m/m, Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%)) + NaCl (2,5% m/v) + Flopaam 3430S (1750 ppm).

Tabla T1. Características del empaque de arena empleado en el desplazamiento CF-4.

Diámetro, D (cm)	Área transversal, A (cm ²)	Longitud, L (cm)	Volumen total, V_T (cm ³)	Volumen poroso, V_P (cm ³)	Porosidad, Φ	Permeabilidad al agua (absoluta), k (mD)
2,6	5,31	30,0	159,3	45,0	0,283	278

Fuente: Autora

Tabla T.2. Parámetros de inyección de crudo durante el desplazamiento CF-4.

Razón de inyección de flujo (mL/min)	Volumen de agua desplazada, V_{wd} (mL)	Saturación de agua irreducible, S_{wi}
2,0	32,0	0,289

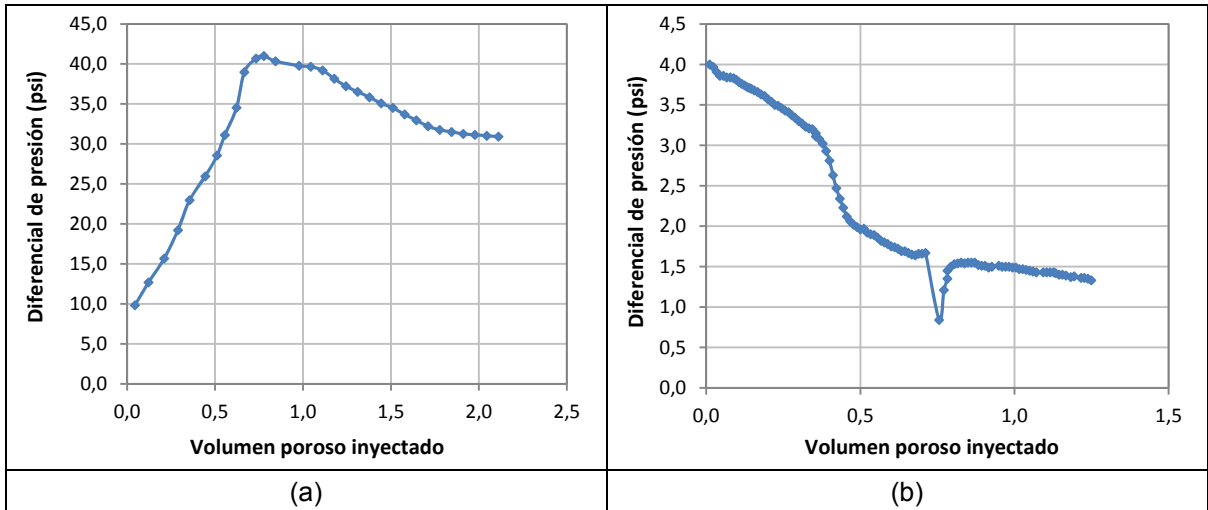
Fuente: Autora

Tabla T.3. Parámetros de inyección de agua durante el desplazamiento CF-4.

Razón de flujo de inyección (mL/min)	Volumen de crudo desplazado, V_{od} (mL)	Volumen de crudo residual, V_{row} (mL)	Saturación de crudo residual después de inyectar salmuera sintética, S_{orw}	Recobro por inyección de agua (%)	Diferencial de presión a S_{orw} (psi)
0,3	22,0	10,0	0,222	68,8	1,33

Fuente: Autora

Figura T.1. Diferencial de presión durante (a) inyección de crudo y (b) inyección de agua, correspondientes al desplazamiento en empaque de arena, para evaluar la eficiencia de la formulación con 0,2% m/m de surfactante sin álcali.



Fuente: Autora

Figura T.2. Diferencial de presión en función del número de volúmenes porosos inyectados desde el inicio de la inyección de la formulación SP (CF-4).

Formulación: Surfactante (0,2% m/m) + NaCl (2,5% m/v) + Flopaam 3430S (1750 ppm).

Surfactante = Petrostep S13D (75%) + dodecílbenzen sulfonato de sodio (25%).

Solución polimérica: Flopaam 3430S (1750 ppm) + NaCl (1,75% m/v).

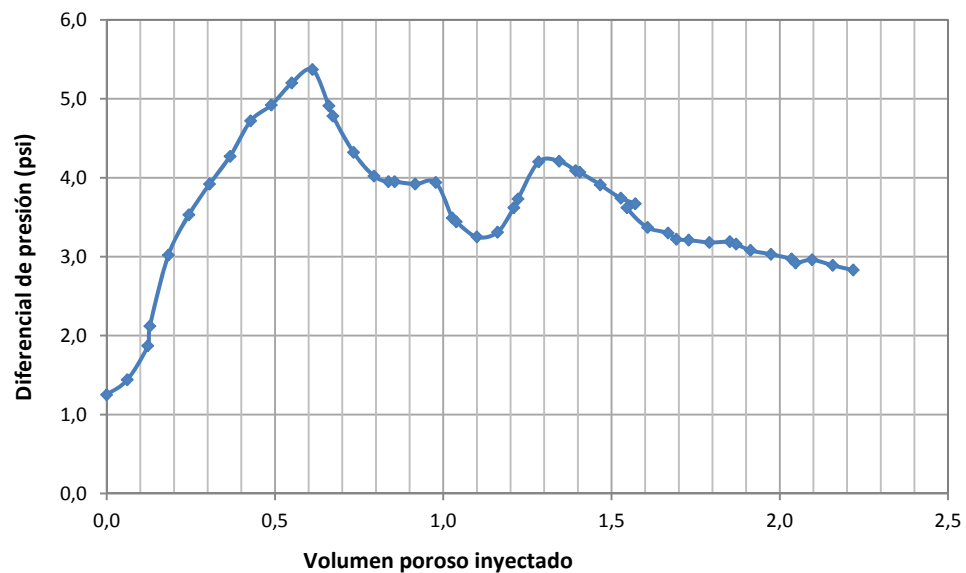
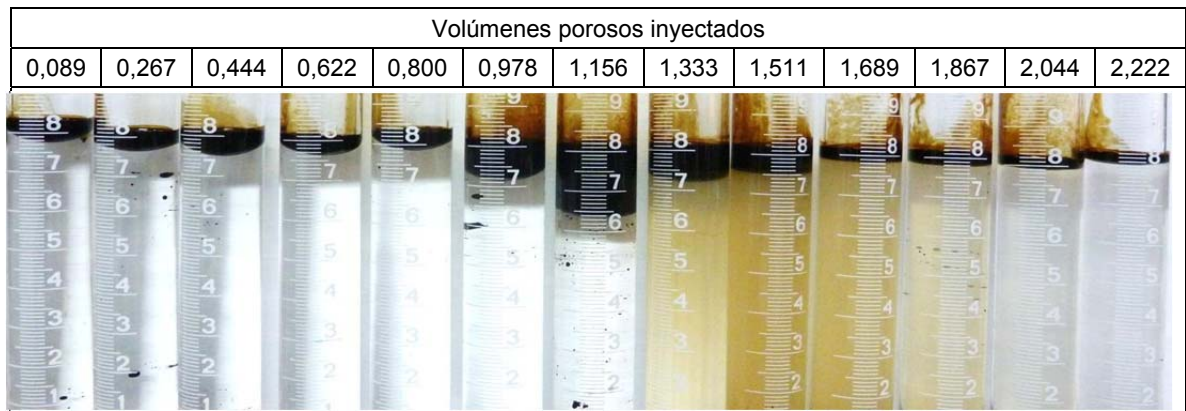
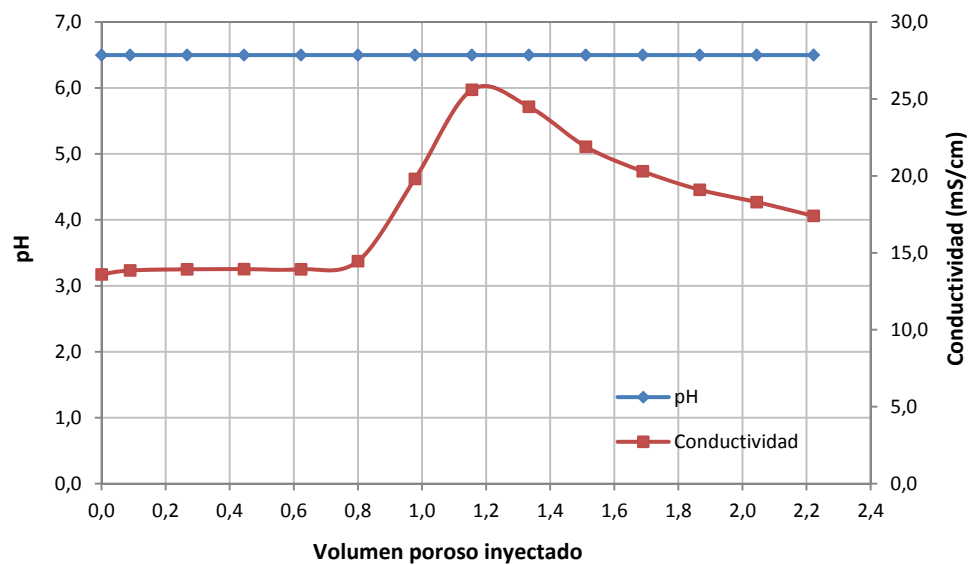


Figura T.3. Efluentes recolectados durante la inyección de la formulación SP (CF-4).



Fuente: Autora

Figura T.4. pH y conductividad 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 (CF-4).



Fuente: Autora

Figura T.5. Concentración de surfactante y de polímero en 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 (CF-4).

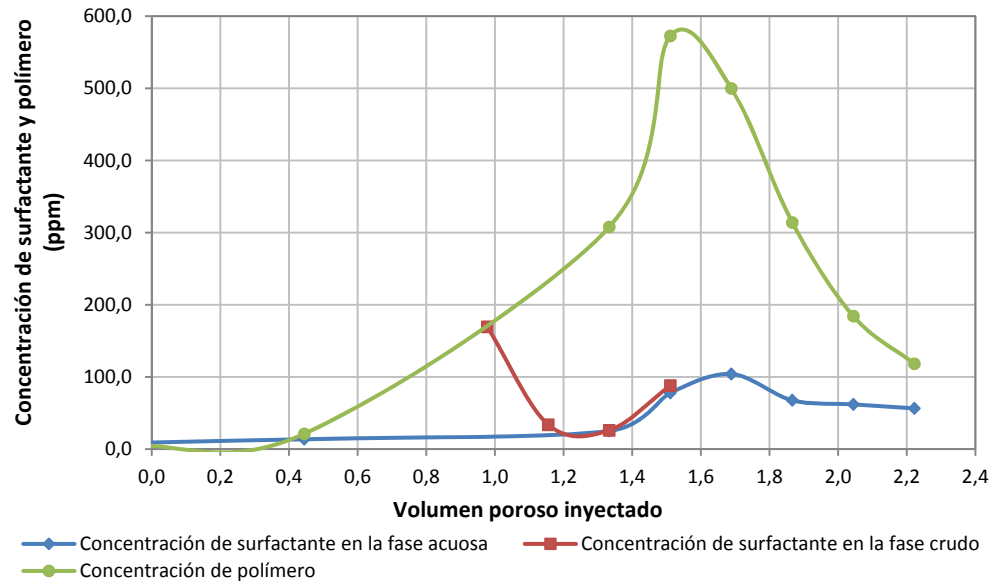
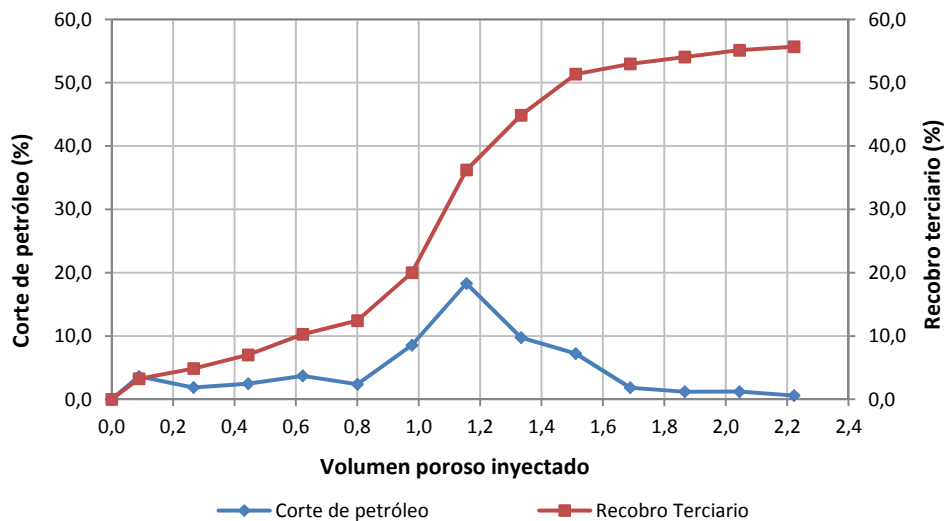


Figura T.6. Corte de petróleo y recobro terciario en función en función del número de volúmenes porosos inyectados desde el inicio de la inyección de la formulación SP (CF-4).

Formulación: Surfactante (0,2% m/m) + NaCl (2,5% m/v) + Flopaam 3430S (1750 ppm).

Surfactante = Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%).

Solución polimérica: Flopaam 3430S (1750 ppm) + NaCl (1,75% m/v).



Anexo U. Detalle del experimento de desplazamiento del crudo del campo San Francisco (pozo SF-167) en empaque de arena (Core flooding CF-5): DEAOH (1,0% m/v) + Surfactante (0,2% m/m, Petrostep S13D (75%) + dodecibencen sulfonato de sodio (25%)) + NaCl (2,375% m/v) + Flopaam 3430S (1750 ppm).

Tabla U.1. Características del empaque de arena empleado en el desplazamiento CF-5.

Diámetro, D (cm)	Área transversal, A (cm ²)	Longitud, L (cm)	Volumen total, V_T (cm ³)	Volumen poroso, V_P (cm ³)	Porosidad, Φ	Permeabilidad al agua (absoluta), k (mD)
2,6	5,31	30,0	159,3	42,1	0,264	255

Fuente: Autora

Tabla U.2. Parámetros de inyección de crudo durante el desplazamiento CF-5.

Razón de flujo de inyección (mL/min)	Volumen de agua desplazada, V_{wd} (mL)	Saturación de agua irreducible, S_{wi}
2,0	29,2	0,306

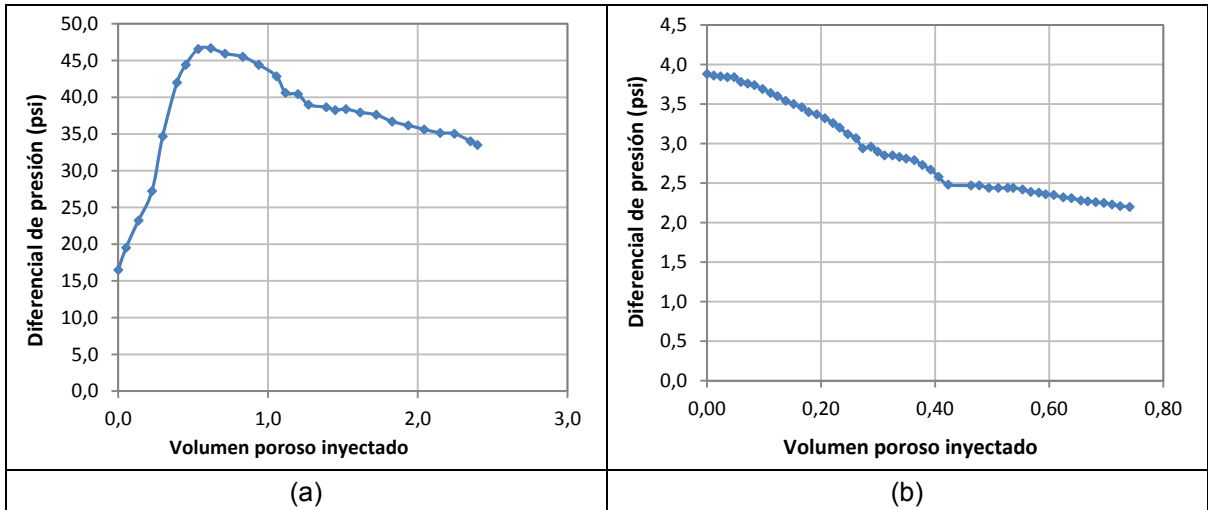
Fuente: Autora

Tabla U.3. Parámetros de inyección de agua durante el desplazamiento CF-5.

Razón de flujo de inyección (mL/min)	Volumen de crudo desplazado, V_{od} (mL)	Volumen de crudo residual, V_{row} (mL)	Saturación de crudo residual después de inyectar salmuera sintética, S_{orw}	Recobro por inyección de agua (%)	Diferencial de presión a S_{orw} (psi)
0,3	20,0	9,2	0,219	68,5	2,20

Fuente: Autora

Figura U.1. Diferencial de presión durante (a) inyección de crudo y (b) inyección de agua, correspondientes al desplazamiento en empaque de arena, para evaluar la eficiencia de la formulación con 0,2% m/m de surfactante + 1,0% m/v de DEAOH (CF-5).



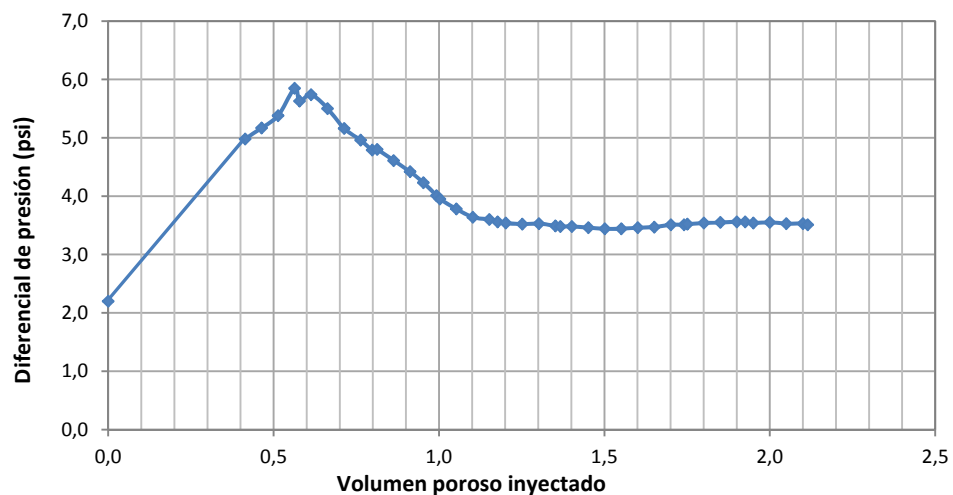
Fuente: Autora

Figura U.2. Diferencial de presión en función del número de volúmenes porosos inyectados desde el inicio de la inyección de la formulación ASP.

Formulación: DEAOH (1,0% m/m) + Surfactante (0,2% m/m) + NaCl (2,375% m/v) + Flopaam 3430S (1750 ppm).

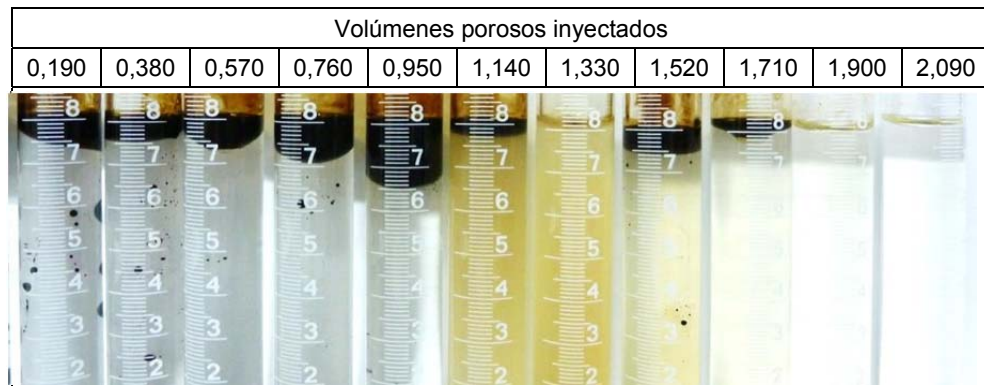
Surfactante = Pestrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%).

Solución polimérica: Flopaam 3430S (1750 ppm) + NaCl (1,75% m/v).



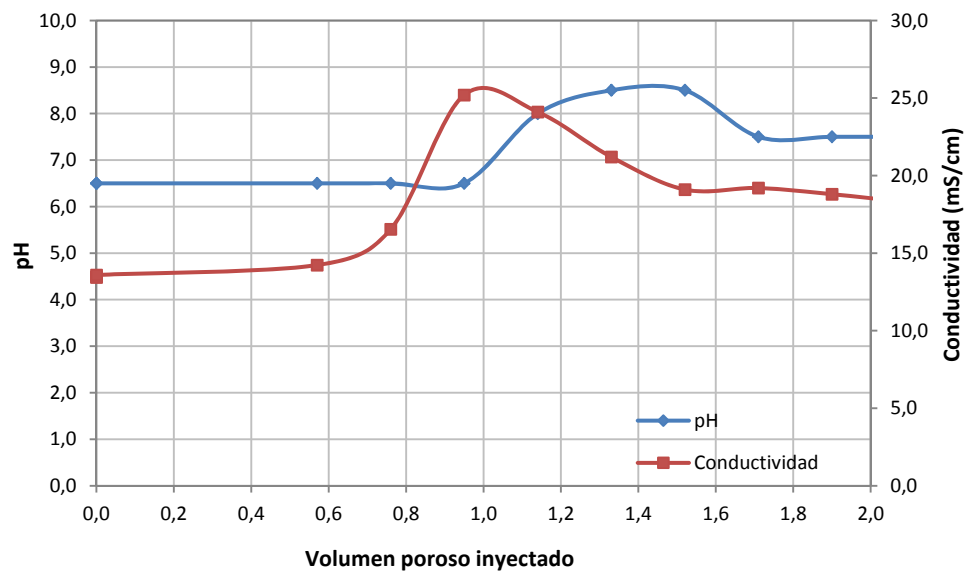
Fuente: Autora

Figura U.3. Efluentes recolectados durante la inyección de la formulación ASP (CF-5).



Fuente: Autora

Figura U4. pH y conductividad 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 ASP (CF-5).



Fuente: Autora

Figura U.5. Concentración de surfactante y de polímero en 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 ASP (CF-5).

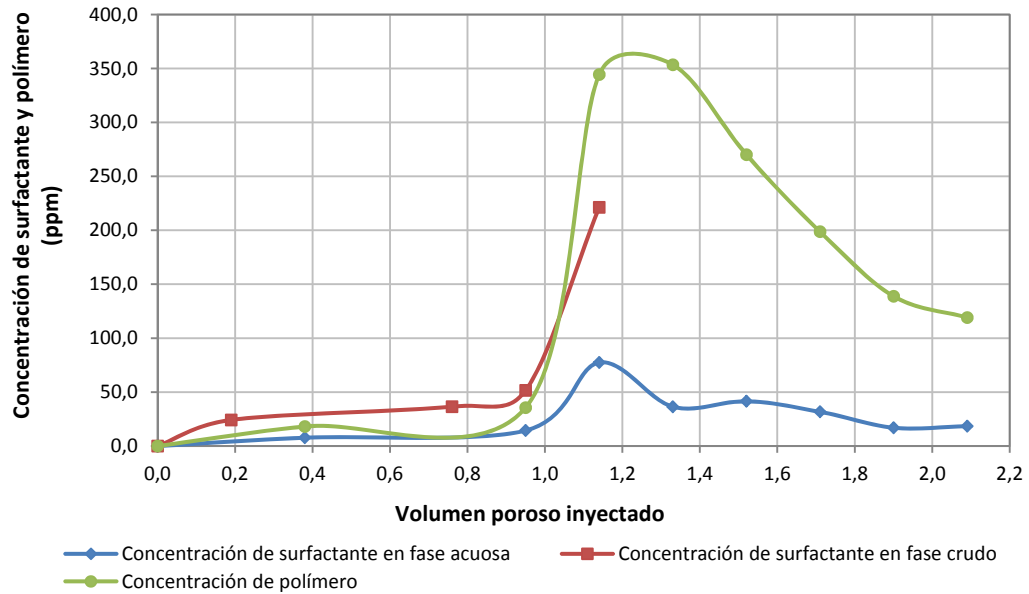


Figura U.6. Corte de petróleo y recobro terciario en función del número de volúmenes porosos inyectados desde el inicio de la inyección de la formulación ASP (CF-5).

Formulación: DEAOH (1,0% m/m) + Surfactante (0,2% m/m) + NaCl (2,375% m/v) + Flopaam 3430 S (1750 ppm).

Surfactante = Petrostep S13D (75%) + dodecilbencen sulfonato de sodio (25%).

Solución polimérica: Flopaam 3430S (1750 ppm) + NaCl (1,75% m/v).

