

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACUI TAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITI ÁN

ADSORCIÓN DINÁMICA DE SURFACTANTES APLICADOS A LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE HIDROCARBUROS

TESIS

Para obtener el título de:

Licenciada en Química Industrial

PRESENTA:

ADLAÍ MARÍN LEÓN

Asesores:

Dr. Erick E. Luna Rojero

Dr. David Aaron Nieto Alvarez

CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

Vniver4dad Nacional AvPn9ma de Mexico

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLAN PRESENTE

ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos la: Tesis

Adsorción dinámica de surfactantes aplicados a la Recuperación Mejorada de Hidrocarburos

Que presenta la pasante: Adlaí Marín León Con número de cuenta: 408073417 para obtener el Título de: Licenciada en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE "POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 26 de Julio de 2013.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

| | NOMBRE | FIRMA |
|-------------------------------|--|--------------------|
| PRESIDENTE | Q. Juan José Mendoza Flores | Hurdorf |
| VOCAL | M. en C. Verónica Altamirano Lugo | Jal V |
| SECRETARIO | Dr. Erick Emanuel Luna Rojero | EXISTE LARR |
| 1er. SUPLENTE | I.Q. José Monarca Rodríguez | (prince of). |
| 2do. SUPLENTE | Q.F.B. Manuel Paz | - MA |
| NOTA: los sinodales suplentes | están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profe | sional (art. 127). |

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradezco a Dios por poner en mi camino grandes bendiciones, logros, personas, dificultades y todo lo que me ha hecho ser la persona que hasta ahora soy. Gracias Dios, por el gran camino que hasta ahora he logrado y por el que me espera por seguir, el cual sé tendrá dificultades pero espero saberlas solucionar de la mejor manera y sobre todo guiada por ti.

Agradezco a mi mamá Rita León por todo su gran esfuerzo por sacarme a mí a mis hermanos adelante, por nunca cansarse ni rendirse aunque el camino sea complejo, por dar siempre su mejor rostro aunque la circunstancia no lo amerite, por darme siempre sus mejores consejos aunque yo no siempre los aplique. Porque las palabras no me alcanzarían para describir la gran admiración que te tengo ya que por ti soy lo que soy, mi esfuerzo es tu esfuerzo y mis logros también son tus logros.

Agradezco en general a todas las personas que forman una parte importante en mi vida, las cuales llevo en mi corazón, principalmente a mi padre Sergio Marín y a mis hermanos Jahzeel y Aarón.

Agradezco de igual forma al Instituto Mexicano del Petróleo el apoyo brindado para la realización de este trabajo, a través del programa de becas para la formación y el desarrollo del capital humano. Principalmente al Dr. Erick Luna Rojero y al Dr. David Nieto Alvarez.

ÍNDICE

| Contenido |
|--|
| AGRADECIMIENTOS |
| ÍNDICE DE GRÁFICAS |
| ÍNDICE DE FIGURAS7 |
| ÍNDICE DE TABLAS |
| ÍNDICE DE DIAGRAMAS |
| PRÓLOGO9 |
| 1. INTRODUCCIÓN 11 |
| 1.1. RECUPERACIÓN MEJORADA11 |
| 1.2. SURFACTANTE |
| 1.2.1. Definición |
| 1.2.2. Clasificación |
| 1.3. ADSORCIÓN |
| 1.3.1. Definición |
| 2. Tipos de adsorción |
| 1.4. ADSORCIÓN DINÁMICA |
| 1. Definición |
| 2. Experimentos de adsorción dinámica reportados en la literatura |
| 3.Descripción fisicoquímica de los surfactantes empleados |
| 1.5. QUÍMICA SUPERFICIAL DE LA PIEDRA CALIZA |
| 1.6. CROMATOGRAFÍA |
| 1.Cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) |
| 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA |
| 3. OBJETIVOS |
| 3.1. OBJETIVO GENERAL |
| 3.2. OBJETIVOS PARTICULARES |
| 4. METODOLOGÍA |
| 4.1. PROCEDIMIENTO GENERAL DEL MÉTODO DESARROLLADO PARA |
| CUANTIFICAR ADSORCION DINAMICA EN UN NUCLEO |
| 4.2. PROCEDIMIENTO PARA OBTENER LA CARACTERIZACION Y LA ADSORCIÓN DINÁMICA DE UN NUCLEÓ DE CALCITA EN EL EQUIPO I PARA |

| PRUEBAS TEMPERA | 5 DE DESPLAZAMIENTO DE LÍQUIDOS CON ALTA PRESIÓN Y ATURA |
|---|--|
| 4.2.1. Sus | stancias y reactivos: |
| 4.2.2. | Preparación de las disoluciones: |
| 4.2.3. | Materiales: |
| 4.2.4. | Descripción del equipo 1 |
| 4.2.5. en el equ | Determinación de las características petrofísicas de los núcleos de calcita Bedford uipo para pruebas de desplazamiento de líquidos a través de un medio poroso |
| 1.2.3. | Procedimiento experimental para llevar a cabo la prueba de adsorción dinámica 50 |
| 1.3. ME DINÁMIC DESPLAZ SALINIDA | ETODOLOGÍA PARA OBTENER LA CARACTERIZACIÓN Y LA ADSORCIÓN CA DE UN NÚCLEO DE CALCITA EN EL EQUIPO 2 PARA PRUEBAS DE CAMIENTO DE LÍQUIDOS CON ALTA TEMPERATURA, PRESIÓN Y AD |
| 1.3.1. | Sustancias y reactivos: |
| 1.3.2. | Preparación de disoluciones: |
| 4.2.6. | Materiales: |
| 4.2.7. | Descripción del equipo 2 |
| 4.2.8. en el equ | Determinación de las características petrofísicas de los núcleos de calcita Bedford uipo para pruebas de desplazamiento de líquidos a través de un medio poroso |
| 1.3.3. | Procedimiento experimental para llevar a cabo la prueba |
| 4.3. ME | ETODOLOGÍA PARA ANALIZAR LOS VOLÚMENES DE PORO POR HPLC 46 |
| 4.3.1. | Equipo: Cromatografo de Líquidos de Alta Resolución (HPLC) 46 |
| 4.3.2. | Materiales y reactivos: |
| 4.3.3. obtenido | Procedimiento para la cuantificación de la adsorción en los volúmenes de poro os, utilizando cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC) |
| 5. RESUL | TADOS Y DISCUSIÓN 49 |
| 5.1. CA (100%CA | RACTERIZACIÓN PETROFÍSICA DE LOS NÚCLEOS DE CALCITA BEDFORD CO3) |
| 5.2. ES' MAR 8m I | TUDIO DE ADSORCIÓN DINÁMICA DEL SURFACTANTE CASH EN AGUA DE FORMULADA |
| 5.2.1. | Preparación de Estándar de Calibración |
| 5.2.2. | Obtención de las isotermas de adsorción dinámica |
| 5.3. ES' POR EL II | TUDIO DE ADSORCIÓN DINÁMICA DEL SURFACTANTE DESARROLLADO MP EN AGUA DE YACIMIENTO FORMULADA DE ABK- BRAVO |
| 5.3.1. Pre | paración de Estándar de Calibración 69 |
| | |

| 5.3.2. en ag | Obtención de la isoterma de adsorción dinámica del surfactante desarrollado por el IMP la formulada de yacimiento del pozo A-B |
|------------------|---|
| 5.4. POR | ESTUDIO DE ADSORCIÓN DINÁMICA DEL SURFACTANTE DESARROLLADO EL IMP EN AGUA DE YACIMIENTO FORMULADA DEL POZO I |
| 5.4 | .1. Preparación de Estándar de Calibración |
| 5.4 IM | .2. Obtención de la isoterma de adsorción dinámica del surfactante desarrollado por el P en agua formulada de yacimiento del pozo I |
| 6. CC | NCLUSIONES |
| 7. GL | OSARIO 80 |
| 8. FU | ENTES DE INFORMACIÓN |
| ≻ He | merográficas |
| \triangleright | Bibliográficas |
| \triangleright | Patentes y proyectos |
| \triangleright | Electrónicas |
| 9. AN | EXOS |
| 9.1. | Análisis fisicoquímico del agua de mar 8m |
| 9.2. | Metodología para la formulación del agua de mar 8 metros sintética |
| 9.3. | Análisis fisicoquímico del agua de A-B |
| 9.4. | Metodología para la formulación del agua de mar sintética del pozo de A-B |
| 9.5. | Análisis fisicoquímico de agua de mar del pozo I |
| 9.6. | Metodología para la formulación del agua de mar sintética del pozo de I |
| 9.7. formu | Cromatogramas de la curva de calibración del surfactante CASH en agua de Mar 8m lada |
| 9.8. | Cromatogramas de la 1ª adsorción dinámica del surfactante CASH en agua de mar 8m101 |
| 9.9. | Cromatogramas de la 2ª adsorción dinámica del surfactante CASH en agua de mar 8m102 |
| 8.10. | Cromatogramas de la 3 ^a adsorción dinámica del surfactante CASH en agua de mar 8m 103 |
| 8.11. gasto | Cromatogramas de la adsorción dinámica del surfactante CASH en agua de mar con un de 150mL/h104 |
| 8.12. del po | Cromatogramas de la curva de calibración del surfactante IMP en agua de mar formulada 20 A-B |
| 8.13. del po | Cromatogramas de la adsorción dinámica del surfactante IMP en agua de mar formulada zo A-B107 |
| 9.14. de ma | Cromatogramas de la curva de calibración del surfactante desarrollado por el IMP en agua r formulada del pozo I |

| 9.15. | Cromatograma | s de la ads | orción d | inámica | del s | surfactante | desarrollado | por e | 1 IMP | en agua |
|--------|---------------|-------------|----------|---------|-------|-------------|--------------|-------|-------|---------|
| de mar | formulada del | ozo I | | | | | | | | 110 |

ÍNDICE DE GRÁFICAS

| Gráfica 1: Porcentaje de la aplicación de los métodos EOR 13 |
|---|
| Gráfica 2: Gráfico a los cero volúmenes de poro producidos |
| Gráfica 3: Gráfico de concentración normalizada de surfactante en función a los volúmenes de poro, |
| en la etapa de mezclado |
| Gráfica 4: Gráfico de concentración normalizada de surfactante en función a los volúmenes de poro, |
| en la etapa de adsorción dinámica |
| Gráfica 5: Gráfico de concentración normalizada de surfactante en función de los volúmenes de |
| poro, etapa de equilibrio |
| Gráfica 6: Descripción del comportamiento de la función matemática |
| Gráfica 7: Estándar de calibración el surfactante CASH en agua de mar 8m formulada 53 |
| Gráfica 8: 1er gráfico obtenido de la prueba de desplazamiento de núcleo con CASH en agua de |
| mar 8m utilizando el núcleo #66 56 |
| Gráfica 9:2ª gráfica obtenida de la prueba de desplazamiento de núcleo con CASH en agua de mar |
| 8m utilizando el núcleo #65 |
| Gráfica 10: 3ª gráfica obtenida de la prueba de desplazamiento de núcleo con CASH en agua de mar |
| 8m utilizando el núcleo #14 |
| Gráfica 11: Comparación de los 3 experimentos de adsorción dinámica del surfactante |
| Gráfica 12: Adsorción dinámica promedio para CASH con un flujo de 120 mL/h bajo las mismas |
| condiciones de operación de las 3 pruebas realizadas |
| Gráfica 13: Obtenida de la prueba de desplazamiento de núcleo con CASH en agua de mar 8mcon |
| un gasto de 150mL/h. utilizando el núcleo #14 |
| Gráfica 14: Comparación de los diferentes flujos utilizados en las pruebas de adsorción dinámica 68 |
| Gráfica 15: Estándar de calibración el surfactante desarrollado en el IMP en agua de yacimiento |
| formulada del pozo A-B |
| Gráfica 16: Gráfica obtenida de la prueba de adsorción dinámica de núcleo 50 |
| Gráfica 17: Estándar de calibración del surfactante desarrollado en el IMP en agua de yacimiento |
| formulada del pozo IXTAL |
| Gráfica 18: Gráfica obtenida de la prueba de adsorción dinámica de núcleo 47 en agua de |
| yacimiento del pozo I |

ÍNDICE DE FIGURAS

| Figura 1: Esquema del proceso de aplicación del surfactante en un pozo | 14 |
|---|----|
| Figura 2: Ejemplo de organización del surfactante | 15 |
| Figura 3: Representación gráfica de los tipos de surfactantes | 17 |
| Figura 4: Estructura de atrapamiento de los glóbulos de petróleo por efecto capilar | 18 |
| Figura 5: Ángulos de contacto mojable y no mojable a la roca | 19 |
| Figura 6: Figura representativa de un proceso de adsorción | 20 |
| Figura 7 Representación del fenómeno de difusión y dispersión | 22 |
| Figura 8: Estructura química de hidroxisultaina de cocoamidopropilo (CAHS) | 26 |
| Figura 9: Química superficial del CaCO ₃ | 28 |
| Figura 10: Comparación de la resolución en un cromatograma. | 31 |
| Figura 11 : Núcleo al inicio del experimento de adsorción dinámica | 34 |
| Figura 12: Núcleo en etapa de mezcla y dispersión del surfactante con la salmuera | 35 |
| Figura 13: Núcleo en la etapa de adsorción dinámica | 36 |
| Figura 14: Núcleo completamente saturado de surfactante | 36 |
| Figura 15: Imagen del secado de un núcleo en una estufa. | 42 |
| Figura 16: Imagen del lavado de un núcleo en un soxlet | 42 |
| Figura 17: Diagrama del equipo I, Esquema del sistema de desplazamiento de fluidos | 43 |
| Figura 18: Núcleo colocado en los difusores | 44 |
| Figura 19: Muestra colocada en la tapa del permeámetro | 45 |
| Figura 20: Diagrama de la presión de confinamiento | 45 |
| Figura 21: Imagen el equipo 1 | 46 |
| Figura 22: Diagrama del equipo I, Esquema del sistema de desplazamiento de fluidos | 47 |
| Figura 23: Diagrama del equipo II, Esquema del sistema de desplazamiento de fluidos | 42 |
| Figura 24: Imagen del HPLC | 46 |
| Figura 25: Metodología para obtener los volúmenes de poro (VP) de la adsorción dinámica | 54 |

ÍNDICE DE TABLAS

| Tabla 1: Mecanismo de separación en la cromatografía de gases | . 29 |
|--|------|
| Tabla 2: Mecanismo de separación en la cromatografía de líquidos | . 29 |
| Tabla 3: Características petrofísicas del núcleo #66 | . 49 |
| Tabla 4: Características petrofísicas del núcleo #65 | . 49 |
| Tabla 5: Características petrofísicas del núcleo #14 | . 50 |
| Tabla 6: Características petrofísicas del núcleo #67 | . 50 |
| Tabla 7: Características petrofísicas del núcleo #50 | . 51 |
| Tabla 8 Características petrofísicas del núcleo #47 | . 51 |
| Tabla 9: Datos de la Curva de Calibración Directa sin Dilución (CCDSD) de CASH en agua | de |
| Mar 8m Formulada a T.ambiente | . 52 |
| Tabla 10: 1ª cuantificación del surfactante CASH en cada VP y CNS | . 55 |
| Tabla 11: Ecuación obtenida a partir del ajuste matemático del gráfico 8 | . 56 |
| Tabla 12: 2° cuantificación del surfactante CASH en cada VP y CNS | . 57 |
| Tabla 13: Ecuación obtenida a partir del ajuste matemático del gráfico 9 | . 58 |
| Tabla 14:3ª cuantificación del surfactante CASH en cada VP y CNS | . 60 |
| Tabla 15: Ecuación obtenida a partir del ajuste matemático del gráfico 10 | . 61 |
| Tabla 16: Cotejo de los 3 experimentos obtenidos de adsorción | . 62 |
| Tabla 17: Cuantificación del surfactante CASH en cada VP y CNS a un gasto de 150mL/ h | . 65 |
| Tabla 18: Ecuación obtenida a partir del ajuste matemático del gráfico 13 | . 66 |
| Tabla 19: Cotejo de los experimentos obtenidos de adsorción dinámica con diferente flujo | . 67 |
| Tabla 20: Valores de adsorción en función del gasto para el CASH | . 68 |
| Tabla 21: Datos de la Curva de Calibración Directa sin Dilución (CCDSD) el surfacta | ante |
| desarrollado por el IMP en agua de yacimiento formulada del pozo A-B. | . 69 |
| Tabla 22: Cuantificación del surfactante en cada VP y CNS a un gasto de 120mL/ h en el núcleo | 50. |
| | . 71 |
| Tabla 23: Ecuación obtenida a partir del ajuste matemático del gráfico 16 | . 72 |
| Tabla 24: Datos de la Curva de Calibración Directa sin Dilución el surfactante desarrollado po | r el |
| IMP en agua de yacimiento formulada del pozo I. | . 74 |
| Tabla 25: Cuantificación del surfactante en cada VP y CNS a un gasto de 90mL/ h de I | . 75 |
| Tabla 26: Ecuación obtenida a partir del ajuste matemático del gráfico 18 | . 76 |
| Tabla 27: Resultados de adsorción máxima de saturación para el surfactante desarrollado en el II | MP |
| en diferentes medios salinos | . 77 |

ÍNDICE DE DIAGRAMAS

| Diagrama 1: Métodos de recuperación mejorada de hidrocarburos | . 1 | 3 |
|---|-----|---|
| Diagrama 2: Clasificación de surfactantes | . 1 | 6 |

PRÓLOGO

Las condiciones de los yacimientos petroleros en el mundo son disímiles; son determinadas por factores como la profundidad, la ubicación geográfica, temperatura, presión, características litológicas y salinidad. En México, en general, los yacimientos poseen un gran contenido de iones divalentes y altas Temperaturas y Presiones (aprox. 130°C y 2000 psi). Por ello, en la literatura internacional no existen antecedentes que establezcan el **proceso de Adsorción Dinámica de surfactantes** bajo estas condiciones específicas, debido a esto, el presente trabajo desarrolló una metodología para determinar adsorción dinámica bajo condiciones de yacimiento por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) para un surfactante del tipo zwitteriónico y un surfactante desarrollado por el Instituto Mexicano del Petróleo, llevando cabo la previa caracterización petrofísica de los núcleos de calcita Betford (100 % CaCO₃) midiendo: porosidad, permeabilidad, volumen de poro, longitud, diámetro, volumen y masa.

Para llevar a cabo el desarrollo de la metodología primero se obtuvieron curvas de calibración preparando diferentes concentraciones entre 100 y 5000 ppm para cada surfactante en diferentes medios acuosos, cuantificándolos por HPLC bajo las siguientes condiciones de operación; Flujo= 0.5 mL/min. Longitud de onda: λ =215nm, 210nm y 200nm, Columna: Fase reversa C-18 a 30°C, Fase móvil: metanol/agua (7:3 v/v), Inyección: 15 µL.

Para los diferentes surfactantes y medios salinos empleados se prepararon disoluciones de 2000 ppm, las cuales se desplazaron a través de cada núcleo en los equipos de desplazamiento forzado a condiciones de yacimiento bajo diferentes flujos, recolectando el fluido desplazado por volumen de poro, determinando sus concentraciones por HPLC, las cuales se normalizaron graficando la concentración normalizada de surfactante(CNS) en función de los volúmenes de poro (VP), de manera que se obtienen las curvas de adsorción dinámica y ajustando los datos experimentales a una función matemática adquirida un programa comercial de análisis de datos, se calcularon las concentraciones máximas de adsorción.

Consideré de gran importancia el desarrollo de este escrito al tratarse de un tema poco investigado en México, pero de enorme utilidad para ayudar a la sustentabilidad de otro tipo de procesos de recuperación de crudo en el país, este trabajo fue encaminado a desarrollar una metodología para determinar adsorción dinámica bajo condiciones reales de los yacimientos petroleros mexicanos.

El presente trabajo se realizó en el Instituto Mexicano del Petróleo en el área de recuperación mejorada de hidrocarburos bajo la dirección del Dr. Erick Luna Rojero y la asesoría del Dr. David Aaron Nieto Alvarez, con el apoyo económico de una beca otorgada por el PROGRAMA DE BECAS PARA LA FORMACION Y DESARROLLO DE CAPITAL HUMANO DEL INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO, a los cuales agradezco su apoyo por la realización del trabajo.

El contenido del escrito ha dado origen a derechos de autor, patentes, entre otros. Espero, que éste, sea útil a estudiantes de química, química industrial y principalmente a personas dedicadas a la Recuperación Mejorada de Hidrocarburos y a la simulación de yacimientos.

1. INTRODUCCIÓN

Los vacimientos que han pasado por dos procesos de extracción (primario y secundario) aun cuentan aproximadamente con un 70% de crudo atrapado en los poros de la roca, el cual ya es de difícil remoción, lo que obliga a utilizar procesos de recuperación mejorada para su extracción. Uno de ellos es la invección de productos químicos con actividad surfactante.

El presente trabajo se enfocó en la realización de una metodología para determinar la adsorción dinámica de surfactantes en una sola fase, bajo condiciones de no equilibrio, en ausencia de aceite y a condiciones de yacimiento (temperatura, presión, litología y salinidad), la cual, consiste en desplazar un fluido a través de una roca con la finalidad de cuantificar el producto químico retenido en ella.

Antes de entrar en materia, creemos necesario explicar algunos conceptos cuvo significado es relevante para el entendimiento del trabajo.

1.1. RECUPERACIÓN MEJORADA.

La recuperación mejorada es generalmente considerada como la tercer o última etapa de la secuencia de procesos de extracción de crudo en un yacimiento de petróleo. En ciertos casos también se le denomina producción terciaria.

En la primera etapa de extracción, el petróleo drena naturalmente hacia los pozos debido al gradiente de presión natural. Cuando la presión del medio es insuficiente, se inicia entonces la segunda fase, en la cual se utilizan procesos físicos con el objetivo de aumentar este gradiente de presión¹, va sea con inundaciones de fluidos: agua, nitrógeno, dióxido de carbono, gas licuado de petróleo, entre otros; o métodos térmicos: invección de vapor, vapor continuo, vapor cíclico; o algunas técnicas específicas en las que se utiliza una combinación de ambos métodos: gas-agua, vapor-disolvente. En todos los casos, es importante tener en cuenta la distribución de los fluidos: agua, aceite y gas, en el vacimiento². En la actualidad estos 2 procesos de explotación de los vacimientos son insuficientes, ya que su uso recupera aproximadamente el 30% del petróleo, pues existen

¹ (Salager, 2005) ² (A. Gurgel, 2008)

condiciones y fenómenos que limitan su drene como fuerzas viscosas y capilares, fracturas naturales o regiones de alta permeabilidad, entre otras. En consecuencia, más del 70% del petróleo original en sitio (POES)³ sigue atrapado en la roca del yacimiento como aceite residual. Así, al ser el petróleo la fuente de energía no renovable y la de mayor demanda en el mundo, el bajo porcentaje de recuperación obtenido ha llevado al estudio de nuevos procesos para exploración y producción de yacimientos de petróleo, llamados procesos de recuperación mejorada (EOR)⁴. Estos se basan en cambiar las propiedades fisicoquímicas del crudo, convirtiéndose en la principal alternativa a esta demanda mundial, ya que su objetivo es recuperar parte del 70% del petróleo original en un yacimiento maduro, que permanece remanente en los depósitos después de la producción convencional, para así explotarlo de manera eficiente.

En el siguiente diagrama se presentan los métodos más comunes de recuperación mejorada de hidrocarburos (*Diagrama 1*) de los cuales se desglosa el porcentaje de aplicación (*Gráfica 1, página 13*) de los métodos⁵ en: Térmicos: 47.7%, Gaseoso: 40.80%, Químicos: 10.89% y Microbiológicos: 0.61%



³ (D.S. Curbero Fabíola, 2007)

⁴ (Mohammad Ali Ahmadi, 2011)

⁵ (Ahmad Al Adasani, 2011)



Gráfica 1: Porcentaje de la aplicación de los métodos EOR (Ahmad Al Adasani, 2011)

Uno de los principales métodos de recuperación mejorada es el uso de agentes químicos utilizados para modificar el equilibrio establecido en los depósitos después de una recuperación convencional. Éste método representa una exitosa recuperación, gracias a que genera cambios en las propiedades de la superficie, en la viscosidad del aceite, reducción de la tensión interfacial, cambio de ángulo de contacto, entre otros.

Son distintos los procesos y usos de agentes químicos que se pueden emplear en la inyección de los pozos. Uno de ellos consiste en la inundación de polímeros, cuya función es hacer decrecer la movilidad del agua al aumentar su viscosidad, lo cual conduce a una mejoría en la relación de movilidad agua-petróleo. De esta manera, al mejorar la eficiencia de barrido, aumenta el porcentaje de recuperación. Este tipo de procesos se pueden combinar con otro tipo de agentes químicos como los surfactantes. La inundación por polímeros puede ser económicamente viable,⁶ únicamente cuando el radio de movilidad de las aguas subterráneas es grande, el reservorio es altamente heterogéneo o cuando existe una combinación de los mismos.

El presente trabajo se enfocó al estudio de surfactantes^{7,8}sintéticos, pues poseen amplias ventajas y características como la formación de micelas, emulsiones, interacción con polímeros y otras especies químicas, canalización de fluidos, su tolerancia a la alta

⁶ (Tayfun, 2007)

⁷ (Iglauer Stefan, 2010)

⁸ (Y.00123)

salinidad, temperatura, presión y principalmente la capacidad de adsorberse sobre las superficies y modificar sus propiedades^{9,10} Por todas estas características, los surfactantes son aplicables en yacimientos de tipo carbonatados, en presencia de salmueras con alto contenido de iones divalentes^{11,12}, bajo condiciones de alta temperatura y presión y en yacimientos naturalmente fracturados; es importante señalar que alrededor del 90% de la producción de hidrocarburos en México proviene de éste tipo de yacimientos. Sin embargo, el uso de estos productos químicos ha sido descartado debido a su baja rentabilidad.

El proceso de inundación de surfactantes en los campos de petróleo(*Figura 1*) consiste en inyectar éste en un sitio apropiado lejos de la producción, con la finalidad de crear bajas tensiones interfaciales que permitan la movilización del aceite atrapado, lo que genera un banco de aceite en el pozo productor.



Figura 1: Esquema del proceso de aplicación del surfactante en un pozo (A. Gurgel, 2008)

⁹ (Q. Liu, 2004)

¹⁰ (Leo. A. Noll, May 1993)

¹¹ (Standnes C. Dag, 2000)

¹² (Legens C, 1998)

1.2. SURFACTANTE

1.2.1. Definición

Etimológicamente la palabra surfactante proviene del término en inglés "surfactant" (surface-active-agent), agente de superficie activa.

Un surfactante es un agente químico generalmente orgánico, compuesto por moléculas anfifílicas¹³. Anfifílico proviene de las raíces griegas *anfi* que significa doble y *filos* que significa afinidad o atracción, es decir, una molécula que posee grupos polares hidrofílicos (cabeza) y grupos no polares hidrófobos (cola).Los grupos hidrófobos generalmente se encuentran formados por una cadena hidrocarbonada de tipo alquílico, alquílbencénico, derivados de etoxilados y cuaternarios de amonio¹⁴ los cuales tienen tendencia a asociarse para formar agregados moleculares organizados como micelas, micelas cilíndricas, o estructuras elipsoidales ¹⁵.En la micela las cadenas liofóbicas hidrocarbonadas se orientan al interior de ésta y los grupos hidrofílicos quedan en contacto con el medio acuoso (*Figura 2*). Esta característica de la molécula afecta a las propiedades de la interfase agua-aire o agua-aceite¹⁶, coexistiendo soluble en agua y en crudo.



Figura 2: Ejemplo de organización del surfactante

¹³ (Ahmad Al Adasani, 2011)

¹⁴ (Surfactantes y clasificación)

¹⁵ (Mendosa Flores J.J, 1985)

¹⁶ (Ortega, Octubre, 2009)

1.2.2. Clasificación

Un surfactante puede ser clasificado en función a su parte hidrofílica: (*véase Figura 3*, *página 17 y Diagrama 2*)



Diagrama 2: Clasificación de surfactantes

 No iónicos: Son moléculas en las cuales el grupo que presenta carácter hidrofílico no está cargado. Estos compuestos no se disocian en disolución acuosa. Su solubilidad en el medio se debe a la presencia de grupos funcionales como OH⁽⁻⁾, los cuales pueden formar puentes de hidrógeno. Entre estos se encuentran los alcoholes grasos etoxilados y los alquilpoliglucósidos. Ejemplo:



p- nonilfenol etoxilado

 Catiónicos: Son moléculas en las cuales los grupos que presentan carácter hidrofílico poseen carga positiva, basados en cationes de amonio cuaternario. Ejemplo:



Bromuro de tetradecil trimetil amonio

 Aniónicos: Son moléculas en las cuales los grupos que presentan carácter hidrofílico poseen carga negativa, basados en aniones sulfato, sulfonato o carboxilato. Ejemplo:



Dodecil sulfonato de sodio.

• Zwitteriónicos: Son moléculas en las cuales los grupos que presentan carácter hidrofílico poseen ambos tipos de cargas, basados en grupos amonio o amino cuaternario y una carga negativa basados en iones sulfonato o carboxilato. Ejemplo:



Cocoamidopropil betaina



Figura 3: Representación gráfica de los tipos de surfactantes

Algunas de sus funciones son, actuar como:

➢ Emulsificantes

- Encapsulantes
- Estabilizantes
- \geq Dispersantes y solubilisantes
- Espumantes y antiespumantes \geq
- Agentes gelificantes \triangleright
- Pelmasantes y antipelmasantes \geq

La principal función de los surfactantes en la recuperación mejorada es movilizar el petróleo residual atrapado en los poros de la roca, en el cual coexisten en equilibrio dos fluidos inmiscibles agua y aceite^{17,18}, distribuidos según las leyes de la capilaridad como se observa en la (Figura 4) en la cual se denota que la presión es superior del lado de la concavidad, es decir, en el interior de las gotas de crudo.



Figura 4: Estructura de atrapamiento de los glóbulos de petróleo por efecto capilar. (Salager, 2005)

El surfactante realiza su función aumentando el número capilar¹. El número capilar "Nc" es la relación entre las fuerzas viscosas de drene y las fuerzas capilares dada por la siguiente ecuación:

$$Nc = \frac{V \mu}{\gamma \ Cos\theta}$$

Donde: V es la velocidad de desplazamiento de fluido, μ representa la viscosidad, γ es la tensión interfacial entre los fluidos desplazantes y desplazados (agua- petróleo), el $\cos\theta$ es el ángulo de contacto.

El surfactante provoca cambios en la tensión interfacial de alguno de los componentes produciendo una alteración de la mojabilidad. La mojabilidad o humectación es la

¹⁷ (Reid B. Grigg, 2004) ¹⁸ (Gogoi, 2011)

formación de una película o capa¹⁹ sobre la superficie de la roca; describe las interacciones entre los fluidos, la superficie de la roca y el ángulo de contacto constituye una característica importante en el equilibrio roca-aceite-salmuera el cual se puede cuantificar; cuando el fluido posee el ángulo de contacto inferior a 90° es mojable a la roca (hay humectación) y cuando es mayor a 90° es no mojable a la roca (no hay humectación)





Figura 5: Ángulos de contacto mojable y no mojable a la roca (Salager, 2005)

En los procesos de inyección química los surfactantes son inevitablemente adsorbidos en la superficie de la roca del yacimiento debido a la interacción roca-aceite-agua^{20,21}y representa el mayor consumo de productos químicos en una inundación. Por consiguiente, la adsorción de un surfactante es uno de los factores más importantes que rigen la viabilidad económica y el rendimiento del proceso^{22,23}, por lo que, determinar la cantidad de surfactante adsorbido por gramo de roca, nos permite calcular las pérdidas económicas, las cuales están en función de la concentración del mismo.

La complejidad de los procesos de inundación aumenta con los efectos de otros parámetros tales como: la heterogeneidad de la roca, la interacción de los surfactantes con los fluidos del yacimiento, interacciones con el aceite y la pérdida de surfactante por la adsorción y retención en los medios porosos. Éste último es un factor determinante en el rendimiento de los procesos y la economía²⁴. Se ha demostrado que la naturaleza de la isoterma de adsorción depende en gran medida del tipo de surfactante utilizado, las características litológicas de la roca, el tipo de electrólitos presentes en solución, la temperatura, entre otros.

¹⁹ (Avendaño, Marzo, 2008)

²⁰ (Leo. A. Noll, May 1993)

²¹ (Legens C, 1998)

²² (F.J. Trogus, 1977)

²³ (Mohammad Ali Ahmadi, 2011)

²⁴ (Tayfun, 2007)

1.3. ADSORCIÓN

1.3.1. Definición

La adsorción es un proceso físico o químico en el cual átomos, moléculas o iones quedan retenidos en la interface de una superficie. Esta retención es causada por la atracción de las fuerzas no equilibradas existentes en la superficie de cualquier sólido. Estas fuerzas no equilibradas son el resultado de valencias no satisfechas en la superficie del sólido y dan lugar a lo que se conoce como tensión superficial sólida. (*Figura 6*)

La adsorción es un fenómeno dinámico que se contrarresta por la desorción y da como resultado la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie del sólido.



Figura 6: Figura representativa de un proceso de adsorción

2. Tipos de adsorción

Existen tres tipos de adsorción: adsorción por intercambio iónico, adsorción física y adsorción química.²⁵

- 1. *La adsorción por intercambio iónico*: Proceso que ocurre cuando los iones de carga opuesta se concentran en una superficie debido a la atracción electrostática.
- La adsorción física o fisisorción: Es el resultado de la interacción por las fuerzas de Van der Waals y un fenómeno de baja energía que se caracteriza por ser un proceso reversible y de baja energía de adsorción. Generalmente el aumento de la

²⁵ (Tayfun, 2007)

temperatura provoca la disminución de ésta. Una molécula físicamente adsorbida puede ser removida sin cambio de presión y a la misma temperatura a la que ocurrió la adsorción.

 La adsorción química o quimisorción: Es la interacción del adsorbato en los centros activos del adsorbente, cuando ésta da lugar a la formación de enlaces químicos. Este proceso se suele favorecer a altas temperaturas.

En los procesos de recuperación mejorada^{26,27,28}esta adsorción se produce por la formación de agregados de surfactante^{29,30,31,32} sobre la superficie de la roca debido a la interacción entre los mismos¹⁶. Es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase y satisfacer total o parcialmente su doble afinidad polar - no polar. Esta unión conduce a un cambio en la forma química del compuesto adsorbido y no es reversible. La adsorción de los surfactantes en la interfase sólido/ líquido es fuertemente influenciada por los siguientes factores³³:

- El tipo de agente tensioactivo y las propiedades específicas de la molécula.
- Las condiciones de disolvente, como el pH, la salinidad (Na⁺, Cl⁻) y dureza (Ca²⁺, Mg²⁺).
- Las características morfológicas y mineralógicas de la roca, tales como: área superficial, el tipo de superficie (sílice, carbonato de calcio, arcilla, etc) y la carga superficial.
- El entorno de la fase acuosa, la temperatura y velocidad de flujo.

Existen tres enfoques que pueden ser utilizados para minimizar la adsorción del surfactante³³:

- Coincidencia de tipo surfactante para la roca del yacimiento específico por superficie de carga.
- La aplicación de mezclas de surfactantes.

²⁶ (Zajac J, 1996)

²⁷ (Li Na, 2011)

²⁸ (Harwigsson ian, 380-387)

²⁹ (Muherei A.Mazen, 2009)

³⁰ (Cui Z.G, 2012)

³¹ (Drach M, 1998)

³² (Hu Xiaoying, 2010)

³³ (Reid B. Grigg, 2004)

• Absorbato sacrificio.

1.4. ADSORCIÓN DINÁMICA

1. Definición

El proceso de adsorción dinámica^{34,35,36,37,38} es un fenómeno que representa la acumulación de partículas en movimiento del absorbato en la interface del adsorbente. Existen dos efectos físicos involucrados en él: el primero es la dispersión³⁹, que es el fenómeno por el cual un conjunto de partículas que se mueven en una dirección rebotan con las partículas del medio hasta perder su trayectoria. Este fenómeno posee una naturaleza probabilística, es decir, la "elección" del fluido de ir hacia un sentido u otro cuando se encuentra con una partícula de suelo, lo cual conlleva automáticamente a una interrupción de su trayectoria original. Y el segundo es la difusión, que es el proceso en el cual el químico, gracias a un efecto de movimiento aleatorio de sus moléculas o al el disolvente que se transfiere a la molécula (o a una combinación de ambos), se mueve de un lugar en donde su concentración es alta hacia otro en donde es menor. Es importante señalar que la velocidad de adsorción es proporcional a la velocidad de difusión en los poros. (*Figura 7*)



Figura 7 Representación del fenómeno de difusión y dispersión³⁹

³⁷ (Ramirez W. Fred, 1980)

³⁴ (Fjelde I, 1995)

³⁵ (Zholob S. A, 1997)

³⁶ (Paria Santanu, 2004)

³⁸ (Baojun Bai, 2010)

³⁹ (Dispersión y difusión)

- 2. Experimentos de adsorción dinámica reportados en la literatura.
- (D.S. Curbero Fabíola, 2007) reporta para los surfactantes del tipo nonil fenol etoxilados (nombre comercial ENP), valores de adsorción dinámica de 8.74mg/g roca para ENP5, de 5mg/g roca para ENP9 y de 13.15mg/g roca para el ENP150, los cuales fueron cuantificados utilizando espectrofotometría UV-VIS.

Características del núcleo (Arenisca).

- a) Diámetro: 3.8 cm
- b) Longitud: 8.7 cm
- c) Volumen de poro: 18.9 mL
- d) Porosidad: 19 %
- e) Permeabilidad: 151 mD (milidarcies)

Condiciones de prueba:

- a) Gasto: 55 mL/h
- d) Temperatura: 26 °C
- e) Salinidad: 20,000 ppm de KCl
- f) Concentración surfactante: 1500 ppm.
- Q. Liu, 2004) reporta para el surfactante utilizado ORS-62HF, que es un ácido sulfónico de aril-alquilo proporcionado por Oil Chem (EE.UU.), un valor de adsorción dinámica de 1.7 x 10⁻⁶mol/g de roca utilizando un método de titulación.

Características del núcleo "Berea":

- a) Diámetro: 5cm
- b) Longitud: 5cm
- d) Porosidad: 20%
- e) Permeabilidad: 200mD

Condiciones de prueba:

- a) Gasto: 15mL/h
- b) Temperatura: Ambiente
- c) Concentración surfactante: 2%.

 (Gogoi, 2011) menciona otra referencia para el surfactante del tipo linosulfonato, en donde reporta valores de 1.2 mg surfactante/g roca.

Características del núcleo de Naharkotiya, India (empacamiento)

- a) Diámetro: 2.5 cm
- b) Longitud: 5 cm
- c) Volumen de poro: 4.8 mL
- d) Porosidad: 19 %
- e) Permeabilidad: 92 mD

Condiciones de prueba:

- a) Gasto: 0.0042 mL/s
- d) Temperatura: 28 °C
- e) Salinidad: 3000 ppm de NaCl
- f) Concentración surfactante: 2000 ppm
- (Reid B. Grigg, 2004) reporta en el surfactante sacrificio Lignosite 100, lignosulfonato de calcio (CLS), producto industrial obtenido de la Corporación de Georgia-Pacific, valores de adsorción dinámica distintos en cada salinidad, cuantificándolos con una curva de calibración en un espectrómetro UV-VIS a 283nm

Características de su 1er núcleo de arenisca "Berea":

- a) Diámetro: 3.75cm
- b) Longitud: 5.83cm
- c) Porosidad: 18 %
- d) Permeabilidad: 139 mD

Condiciones de prueba:

- a) Gasto: 1 mL/min
- b) Concentración surfactante: 2%
- c) Salinidad: varía en cada caso:
 - 1. 10% CaCl₂, Adsorción dinámica= 32.9 mg/cm^3
 - 2. 5% CaCl₂ y 5% de NaCl , Adsorción dinámica = 30.73 mg/cm^3
 - 3. 10% NaCl, Adsorción dinámica= 6mg/cm^3

 (Leo. A. Noll, May 1993) reporta un valor de adsorción dinámica del surfactante Stepan B-100 (álcali-aril sulfonato) de 2.5 mg/g y para el Igepal DM-530 (dinonilfenoxietoxitato) un valor de 435 mg/g.

Características del material adsorbente:

En esta prueba se utilizó sílica gel marca Davison grado 62 como material adsorbente, la cual tiene una carga superficial negativa y un área superficial de $330m^2/g$.

Condiciones de prueba:

- a) Salinidad: 1 % de NaCl
- b) Concentración surfactante: 1%
- (F.J. Trogus, 1977) reporta valores de adsorción dinámica para el surfactante no iónico del tipo nonilfenolpolietoxietilado Igepal de:CO-630 Cf=330 μmoles/L, CO-630 Cf=336 μmoles/L y
 CO-880 Cf=333 μmoles/L, utilizando espectrofotometría UV.

Características del núcleo de "Berea":

- a) Diámetro: 1 in
- b) Longitud: 1in

Condiciones de prueba:

- a) Temperatura: 25 °C
- b) Salinidad: 1% de NaCl

En ninguna de las publicaciones anteriormente citadas se menciona la aplicación de una prueba por desplazamiento de núcleo forzado bajo condiciones extremas en yacimientos del tipo carbonatados como caliza o dolomita en presencia de salmueras con alto contenido de iones divalentes como calcio, magnesio, alta temperatura y presión utilizada en procesos de recuperación mejorada de petróleo.

3. Descripción fisicoquímica de los surfactantes empleados

Las pruebas de Adsorción dinámica se realizaron utilizando los siguientes surfactantes:

A) Surfactante hidroxisultaina de cocoamidopropilo (CAHS)



Figura 8: Estructura química de hidroxisultaina de cocoamidopropilo (CAHS)⁴⁰

Composición química del reactivo comercial empleado:

- o Agua: 50%
- o Hidroxisultaina de cocoamidopropilo:43.5%
- Cloruro de sodio: 6.5%

Propiedades físicas del surfactante hidroxisultaina de cocoamdidopropilo (CASH)

- o Descripción física: Líquido viscoso amarillo
- Punto de Ebullición= 100°C
- Viscosidad a $25^{\circ}C = 150 \text{ cps}$
- o Densidad= 1.112g/mL
- Solubilidad= Completamente soluble en agua
- o pH a $25^{\circ}C = 6-6.5$

⁴⁰ (Hojas de datos de seguridad)

B) Surfactante desarrollado⁴¹en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP)

El surfactante desarrollado por el IMP es un complejo supramolecular con propiedades espumantes y de cambio de mojabilidad que además cuenta con un agente anti-incrustante.

Composición química del surfactante desarrollado en el IMP:

- o Agua: 70%
- o Activo: 30%

Propiedades físicas del surfactante desarrollado en el IMP:

- o Descripción física: Líquido viscoso amarillo ambar
- Viscosidad a $25^{\circ}C = 6,000$ cps.
- \circ Densidad= 1.06 a 1.10 g/mL.
- Solubilidad= Completamente soluble en agua.
- o pH a $25^{\circ}C = 5 a 6$

⁴¹ (Y.00123)

En la prueba se utilizaron núcleos de calcita Bedford 100% (CaCO₃). En el siguiente subtema se explican las características químicas de estos núcleos.

1.5. QUÍMICA SUPERFICIAL DE LA PIEDRA CALIZA

La piedra caliza es una roca sedimentaria integrada en gran parte por carbonato de calcio (*Figura 9*) y con cantidades variables de arcilla. Comprende el 10% del volumen total de todas las rocas sedimentarias. Puede ser disuelta por aguas subterráneas o precipitar en las mismas dependiendo de la temperatura, pH y las concentraciones de los iones disueltos. La calcita exhibe una solubilidad retrógrada, característica inusual con la cual llega a ser menos soluble en agua mientras aumenta la temperatura. La piedra caliza tiene un punto isoeléctrico que se encuentra alrededor de pH=10, lo que indica que a pH bajo exhibirá una alta densidad de carga que irá disminuyendo a medida que aumenta el pH.



Figura 9: Química superficial del CaCO₃

Todos los experimentos de adsorción dinámica realizados en el presente trabajo, fueron cuantificados utilizando la técnica cromatográfica CLAR.

1.6. CROMATOGRAFÍA

En general, la cromatografía es un proceso de migración diferencial en el cual los componentes de una mezcla son transportados por una fase móvil (gas o líquido) y retenidos selectivamente por una fase estacionaria que puede ser un líquido o un sólido. De acuerdo a la naturaleza de las fases involucradas y a los mecanismos de separación, la cromatografía se divide en:

- Cromatografía de gases

| Mecanismo de separación | Tipo de muestra | | |
|--------------------------|-----------------|--|--|
| | Fase de vapor | | |
| Gas- líquido (partición) | Líquida | | |
| Gas- sólido (adsorción) | Fase de vapor | | |
| | Sólida | | |

Tabla 1: Mecanismo de separación en la cromatografía de gases

- Cromatografía de líquidos

| Cromatografía | Mecanismo de separación |
|---------------|-----------------------------|
| | En capa delgada (adsorción) |
| Plana | En papel (partición) |
| | Líquido- sólido (adsorción) |
| En columna | Líquido- sólido (partición) |
| | De intercambio iónico |
| | De exclusión |

Tabla 2: Mecanismo de separación en la cromatografía de líquidos

1. Cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR)⁴².

La migración diferencial en la *CLAR* es resultado del equilibrio de distribución de los componentes de una mezcla entre la fase estacionaria y la fase móvil. Dichos componentes se separan en la columna y al salir de ésta son conducidos por la fase móvil, en el orden en que emergieron, hacia un detector donde se registra una respuesta proporcional a su cantidad, sus concentraciones y sus tiempos de retención en la columna.

El cromátograma resultante muestra cada compuesto que sale de la columna en forma de picos simétricos con un tiempo de retención característico, por lo que este tiempo puede emplearse para identificar el compuesto. Dicho tiempo de retención se mide desde el momento de la inyección de la muestra hasta el momento en que aparece el máximo del pico en el cromatograma.

El éxito en la aplicación de la *CLAR* para un compuesto depende de la combinación correcta de las condiciones de operación. Es decir, la preparación de la muestra, el tipo de la columna, la fase móvil, la longitud y diámetro de la columna, la velocidad de flujo de la fase móvil, el tipo de detección, el algoritmo de integración, etc.

Los procesos de separación que dan como resultado la retención de las moléculas de una muestra por parte de la fase estacionaria, dan lugar a los diferentes métodos de cromatografía líquida.

La cromatografía de acomodo fase normal, se emplea para separar mezclas de baja polaridad. En general la fase estacionaria es sílice o alúmina y en la fase móvil se utilizan eluyentes como hexano, diclorometano o acetato de etilo.

La cromatografía de acomodo fase reversa involucra una fase estacionaria no polar formada por partículas de gel de sílice a las cuales se han fijado químicamente cadenas alquílicas C8 o C18 y una fase móvil polar, la cual tiene como finalidad separar mezclas de alta a media polaridad.

⁴² (Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos, 2009)

La separación entre dos picos o *resolución* depende tanto de la *selectividad* como de la *eficiencia* cromatográfica, debido a que ésta puede mejorarse ya sea aumentando la separación ente los picos o disminuyendo los anchos de los picos individuales. Esto involucra la selectividad de la columna cuando se alejan más los picos y la eficiencia cuando se intenta disminuir el ancho del pico. Mejorar la selectividad implica alterar la termodinámica del sistema cromatográfico. Mejorar la cinética del sistema aumenta la eficiencia de la separación; ésta varía con cambios en la longitud de la columna, en la velocidad de flujo del disolvente y tamaño de partícula y con cambios en la fuerza elutrópica del disolvente. (*Figura 10*).



Figura 10: Comparación de la resolución en un cromatograma.

El factor de separación se varía modificando la composición de la fase móvil (pH y proporción orgánica/acuosa) y/o la estacionaria (longitud de cadena alifática o grupos sustituyentes).

El uso de integradores evita los errores en la medición de las áreas. Éstos registran las señales e imprimen el área de los picos en forma numérica.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Debido a la importancia técnico-económica en los procesos de selección de surfactantes para la recuperación mejorada de hidrocarburos, la adsorción constituye una importante herramienta en la selección de estos, ya que, en su mayoría, los procesos de recuperación química son descartados por no ser costeables. Por ello, desarrollar una metodología para cuantificar las adsorciones dinámicas de un surfactante comercial y uno del Instituto Mexicano del Petróleo, bajo las mismas condiciones a las que estarían sometidos en los yacimientos mexicanos A-B e I (P externa=3000psi, P de confinamiento=2000psi y T=130°C), tiene como finalidad conocer la retención del producto químico en la roca en un contexto más real, tomando en cuenta que el proceso está en condiciones de no equilibrio, en una sola fase y en ausencia de aceite y aire. Así mismo, cuantificar la adsorción dinámica nos dará una gran herramienta para conocer cuánto surfactante realmente se utilizaría en un proceso de inundación química.

3. OBJETIVOS

3.1.OBJETIVO GENERAL

Cuantificar la adsorción dinámica de distintos surfactantes en roca y sin presencia de aceite haciendo uso de HPLC, con el fin de obtener información para el diseño de los procesos de recuperación mejorada de hidrocarburos en los yacimientos petroleros mexicanos.

3.2. OBJETIVOS PARTICULARES

- Realizar experimentos de adsorción dinámica a condiciones de temperatura y presión de yacimiento en una sola fase, bajo condiciones de no equilibrio y sin presencia de aceite.
- Cuantificar la adsorción dinámica del surfactante hidroxisultaina de cocoamidopropilo preparado a 2000 ppm en agua de mar a 8m de profundidad.
- Cuantificar la adsorción dinámica del surfactante desarrollado por el IMP preparado a 2000 ppm en agua de formación de los pozos A-B e I.
- Caracterizar las propiedades de los núcleos como: permeabilidad, porosidad y volumen de poro.
- Cuantificar los volúmenes de poro por HPLC.
- Obtener la relación de concentración normalizada de surfactante (CNS) con el volumen de poro (PV)
4. METODOLOGÍA

4.1.PROCEDIMIENTO GENERAL DEL MÉTODO DESARROLLADO PARA CUANTIFICAR ADSORCIÓN DINÁMICA EN UN NÚCLEO.

- Se prepararon salmueras sintéticas y disoluciones de 2000ppm de los surfactantes CASH y del desarrollado por el IMP en las salmueras sintéticas respectivas (agua de mar 8m formulada y agua formulada de los pozos A-B e I).
- 2) Se obtuvieron curvas de calibración preparando diferentes concentraciones entre 100 y 5000 ppm para cada surfactante en diferentes medios acuosos, cuantificándolos por HPLC bajo las siguientes condiciones de operación; Flujo= 0.5 mL/min. Longitud de onda: λ=215nm, 210nm y 200nm, Columna: Fase reversa C-18 a 30°C, Fase móvil: metanol/agua (7:3 v/v), Inyección: 15 µL.
- Se ajustaron las condiciones experimentales en el equipo de desplazamiento de núcleo forzado (Temperatura a 130°C, Presión de núcleo a 2000psi, Presión de confinamiento a 3000 psi, Gasto= 120mL/h).
- Se utilizaron núcleos cilíndricos de roca formada por (CaCO₃), llevando a cabo su caracterización petrofísica, midiendo: porosidad, permeabilidad, volumen de poro, longitud, diámetro, volumen y masa.
- 5) Se desplazaron las salmueras sintéticas hasta saturación del núcleo y posteriormente las disoluciones de 2000 ppm de los surfactantes a través de cada núcleo en los equipos de desplazamiento forzado a condiciones de yacimiento, recolectando el fluido desplazado por volumen de poro. A continuación se explican las etapas del proceso que se está llevando a cabo:
 - 5.1. Etapa inicial



Figura 11 : Núcleo al inicio del experimento de adsorción dinámica



Gráfica 2: Gráfico a los cero volúmenes de poro producidos

Esta es la etapa previa a la inyección del químico, la muestra se encuentra saturada al 100% con salmuera la cual está fluyendo a gasto constante.

5.2. Etapa de difusión y dispersión



Figura 12: Núcleo en etapa de mezcla y dispersión del surfactante con la salmuera



Gráfica 3: Gráfico de concentración normalizada de surfactante en función a los volúmenes de poro, en la etapa de mezclado

En el tiempo cero inicia la inyección de surfactante e inicia un proceso de mezclado y dispersión dentro de la muestra de roca. Una vez que el surfactante alcanza la cara de salida del núcleo su producción se incrementa hasta alcanzar un valor estacionario. Durante este periodo no es posible medir la adsorción, ya que está "encubierta" por los procesos de mezclado y dispersión.

5.3. Etapa de adsorción, en no equilibrio:



Figura 13: Núcleo en la etapa de adsorción dinámica



Gráfica 4: Gráfico de concentración normalizada de surfactante en función a los volúmenes de poro, en la etapa de adsorción dinámica

Durante esta etapa el proceso de mezcla terminó y el surfactante está saturando todo el medio poroso. Debido al proceso de adsorción existe un gradiente de concentración dentro del núcleo, es decir, la concentración normalizada a la entrada de éste es 1, y a la salida será menor que la unidad. Es durante esta etapa que se puede medir la cantidad de surfactante adsorbido, fenómeno que en general dependerá del gasto (hidrodinámica), temperatura, salinidad, presión y tipo de roca, en ésta el proceso de adsorción es mayor al de desorción (estado de no equilibrio).

5.4. Etapa de equilibrio:



Figura 14: Núcleo completamente saturado de surfactante



Gráfica 5: Gráfico de concentración normalizada de surfactante en función de los volúmenes de poro, etapa de equilibrio

Para tiempos muy largos la superficie de la roca ya está completamente saturada, es decir, la concentración de entrada es igual a la concentración de salida. El proceso de adsorción se encuentra en equilibrio, es decir, la cantidad de surfactante adsorbida es igual a la que se desorbe. Por lo tanto, la adsorción es igual a la desorción.

6) Se determinaron las concentraciones de los volúmenes de poro (VP) por HPLC, éstas se normalizaron a 1 para poder observar gráficamente la etapa de adsorción, de manera que se obtuvieron las curvas de adsorción dinámica.

Para calcular el valor de adsorción, la literatura toma un VP único (*véase referencias* (D.S. Curbero Fabíola, 2007), (Q. Liu, 2004), (Subrata, 2011)), por lo que se decidió emplear no sólo un valor de CNS, sino un conjunto de ellos cuando la pendiente tiende a cero (*véase gráfica Gráfica 4, página 36*). Con este fin se utilizó un modelo matemático que represente dicha región. Para ello se utiliza la función:

$$y = A_1 + \frac{(A_2 - A_1)}{(1 + 10^{((\log x0 - x) * p)})}$$

En donde el valor de A2 describe justamente ésta región (ver Gráfica 4 página 36)



Gráfica 6: Descripción del comportamiento de la función matemática.

Cabe señalar que existen otras funciones que podrían ayudar a encontrar dicha región.

Una vez conocido el valor de A_2 se puede obtener su concentración sustrayendo la normalización. Valor que servirá para calcular la adsorción máxima de saturación, la cual se calcula de la siguiente manera:

Para obtener la masa total (mg) original en un volumen dado se utiliza:

$$m_T = (V_{\cdot} iny)(C_o)$$

Donde:

V. *iny* = Es el volumen de inyección del equipo HPLC $(1.5 \times 10^{-5} \text{L})$

 $C_o =$ Es la concentración inicial (2000ppm)

Por otro lado, para calcular la masa del producto químico en un volumen similar después del proceso de adsorción (en no equilibrio) se usa:

$$m_s = (V_{\cdot} iny)(C_s)$$

Donde, C_s es la concentración normalizada del químico a la salida del experimento en el no equilibrio. La cual se obtiene mediante:

$$C_s = A_2 C_o$$

Finalmente, la masa adsorbida (mg) de químico en el volumen V. iny es:

$$m_a = (m_T - m_s)$$

Para un volumen de poro, VP (L), la masa adsorbida, $m_{a,VP}$ (mg), es:

$$m_{a,VP} = m_a \frac{VP}{V.iny}$$

En simulación numérica de yacimientos, es común utilizar la adsorción en miligramos por gramo de roca, A.M.S (mg/g), esto se calcula mediante:

$$A.M.S. = \frac{Xm_a}{(m_r)(\Phi)}$$

Donde,

 Φ = es la porosidad en fracción m_r =masa de la roca (g)

4.2. PROCEDIMIENTO PARA OBTENER LA CARACTERIZACIÓN Y LA ADSORCIÓN DINÁMICA DE UN NUCLEÓ DE CALCITA EN EL EQUIPO I PARA PRUEBAS DE DESPLAZAMIENTO DE LÍQUIDOS CON ALTA PRESIÓN Y TEMPERATURA.

4.2.1. Sustancias y reactivos:

- Cloruro de sodio grado analítico, con un ensayo del 99.2%
- Sulfato de sodio grado analítico, con un ensayo del 99.2%
- Cloruro de magnesio hexahidratado grado analítico, con un ensayo del 100%
- Carbonato acido de sodio grado analítico, con un ensayo del 99.8%
- Cloruro de calcio dihidratado grado analítico, con un ensayo del 99.2%
- Hidroxisultaina de cocoamidopropilo (CASH) grado técnico, con un ensayo del 43.5%

4.2.2. Preparación de las disoluciones:

Agua de mar formulada a partir de un análisis fisicoquímico realizado de una muestra tomada a 8m de la zona de Paraíso Tabasco a una distancia de 10 km de la costa, la cual contiene una salinidad de 30800 ppm y un pH de 8 (véase Anexo9.1,página 87), obteniendo:

Cationes:

- Sodio $(Na^+) = 10873 \text{ mg/L}$
- Calcio (Ca²⁺) = 455.60 mg/L
- Magnesio $(Mg^{2+})= 1302.48 \text{ mg/L}$
- Hierro $(Fe^{2+})=2.02mg/L$

- Aniones:
 - Cloruros (Cl⁻)=19,927mg/L
 - Sulfatos (SO₄²⁻)=2695.3 mg/L
 - Bicarbonatos (HCO₃⁻)=201.3mg/L

*La metodología para la formulación del agua de mar 8m se desarrolló mediante una serie de reacciones estequiométricas, las cuales se muestran en el *Anexo 9.2, página 88.*

Preparación de 1 litro del surfactante hidroxisultaina de cocoamidopropilo (CAHS) a 2000 ppm en el agua de mar formulada anteriormente. Agua de formación del pozo A-B, realizada a partir de un análisis fisicoquímico (véase Anexo 9.3, página 91), la cual contiene una salinidad de 24 800ppm y un pH de 7.99. Se utilizó el pozo A-B por tratarse de un yacimiento maduro en el que se estudia la viabilidad de inyectar este surfactante, obteniendo:

Cationes:

Aniones:

- Sodio (Na⁺) =11999 mg/L
- Calcio (Ca²⁺) = 2170.80 mg/L
- Magnesio $(Mg^{2+}) = 105.95 \text{ mg/L}$
- Hierro (Fe²⁺)=0.23 mg/L

- Cloruros (Cl⁻)=12801 mg/L
- Sulfatos (SO₄²⁻)=359.60 mg/L
- Bicarbonatos(HCO₃)=324.52mg/L

*La metodología para la formulación del agua de mar del pozo A-B se desarrolló mediante una serie de reacciones estequiométricas, las cuales se observan en el *Anexo 9.4*, *página 92*.

Preparación de 1 litro del surfactante a 2000 ppm. Dicho surfactante es desarrollado⁸ por el IMP en agua formulada de yacimiento del pozo A-B.

4.2.3. Materiales:

Núcleos de roca de Calcita Bedford. (CaCO₃, 100%) a los cuales se les realizó un lavado con hexano en soxlet (*Figura 16*) y posteriormente se secaron en una estufa, a vacío y a una temperatura de 130°C (*Figura 15*) con el fin de eliminar las trazas de cualquier hidrocarburo presente.



Figura 16: Imagen del lavado de un núcleo en un soxlet



Figura 15: Imagen del secado de un núcleo en una estufa

Viales de vidrio con tapa Modelo: Clear 18-400, 21mm x 70mm.

4.2.4. Descripción del equipo 1

El equipo 1 se utilizó para realizar pruebas de desplazamiento de líquidos a través de un medio poroso en alta temperatura y alta presión. (*Figura 17*)



Figura 17: Diagrama del equipo I, Esquema del sistema de desplazamiento de fluidos.

- A. Bomba de inyección para desplazamiento positivo
 - o Marca: Vinci Technologies.
 - Acero 31655 ht # 6 MC2 con una capacidad de 30cc y un rango de presión de 0 a 10000 psi
- B. Cilindro de transferencia de alta presión con émbolo.
 - o Marca: Corelab
 - o Modelo: BPR-150-HC con un límite de presión de 15000 psi.
- C. Válvula de 1 llave
 - o Marca: High Pressure
- D. Válvula de 2 llaves
 - o Marca: High Pressure
 - o Modelo: 15-15 A F2
- E. Manómetro

- F. Diferencial de presión
 - Marca: Validyne
 - o Modelo: P365D
- G. Regulador de presión inversa (RPI)
- H. Coreholder
- I. Controlador de temperatura
 - o Marca: Cole- Parmer
 - o Número de catálogo 89000-00 estándar de 1150Watts
- J. Bomba de desplazamiento positivo tipo ruska
 - o Marca: High Pressure Equipment Company Erie, PA USA
 - Modelo # 62-6-10
- K. El equipo cuenta con un sistema de adquisición de datos de marca comercial National Instruments.

4.2.4.1. Procedimiento para el armado del equipo.

Montaje de la muestra:

 Se colocó el núcleo en la manga de vitón dureza 90. Dicho núcleo cuenta con dos difusores en sus caras para que el agua, y posteriormente el surfactante, entren uniformemente a él, al igual que con dos cintas de grafito y dos abrazaderas cuya función es asegurar que ambos dispersores estén unidos al núcleo. (*Figura 18*)



Figura 18: Núcleo colocado en los difusores

2) Se colocó la manga en la tapa del permeámetro como se muestra en la Figura 19.



Figura 19: Muestra colocada en la tapa del permeámetro

- 3) Se llenó el permeámetro con agua destilada
- 4) Se colocó la tapa en el permeámetro y se cierra dándole un torque de 25 ft/lbs.
- 5) Se realizó en el equipo una prueba hidrostática a 500 psi para corroborar que el sistema no tenga ningún tipo de fugas, realizando ésta con la presión de confinamiento también conocida como presión externa, la cual se obtiene llenando de agua destilada la bomba de desplazamiento positivo tipo ruska, cerrando la válvula 8a y girando la bomba hasta que el manómetro indique 1000psi. Posteriormente se abrió la válvula 8b y se ajusta la presión (*Figura 20*).



Figura 20: Diagrama de la presión de confinamiento

- Se incrementó la temperatura al equipo gradualmente, conservando en el sistema la presión de confinamiento de 1000 psi.
- 7) Se inició el montaje de las diferentes válvulas que comprenden el equipo.
- 8) Se instalaron los sensores de presión.

- Se colocó una resistencia para calentar y controlar la temperatura en la tubería de salida, con el fin de asegurar que el surfactante desplazado tenga una temperatura constate de 130°C.
- 10) Se presurizó el RPI a las condiciones de operación.
- 11) Se conectó el equipo de adquisición de datos.
- 12) Se colocó vacío al sistema por al menos 1 hora y media para evitar tener aire en él.
- 13) Se cerraron todas las válvulas del sistema para poder retirar la bomba de vacío.

4.2.4.2. A condicionamiento de equipos adicionales para realizar la prueba.

- Se llenaron las bombas de desplazamiento positivo con el fluido de presurización, el cual, además de ser un aceite mineral con alta resistencia a la temperatura, es incompresible.
- 2) Se lavaron los dos cilindros de transferencia, el primero para el alojamiento del agua de mar y el segundo para la solución de 2000ppm de surfactante.
- 3) Se colocó la salmuera y el surfactante en cada cilindro de alta precisión.
- 4) Se verifica el correcto funcionamiento de los sensores.
- 5) Una vez acondicionado el equipo se mantuvo a T y P constante. durante 1 día hasta realizar las respectivas pruebas.



Figura 21: Imagen el equipo 1



4.2.4.3. Procedimiento para presurizar el equipo y llevar a las condiciones de operación.

Figura 22: Diagrama del equipo I, Esquema del sistema de desplazamiento de fluidos.

Una vez que el equipo se mantuvo a una temperatura y presión de confinamiento constantes por 1 día, se procedió a conectar la bomba al cilindro donde se encuentra el agua de mar. Siguiendo un método establecido por el IMP, se llevó a presión de núcleo (presión interna) constante de 500 psi mediante el siguiente método:

- 1) Se abrió la válvula 1 y purgó,
- 2) Se conectó y se abrió la válvula 2.
- 3) Se esperó a la presurización del cilindro.
- 4) Se abrió la válvula 3a para saturar el medio poroso con la salmuera(agua de mar)
- 5) Se abrió la válvula 3b.
- 6) Se abrió la válvula 4a, para registrar la presión en el medio poroso.
- 7) Se abrió la válvula 4b.
- 8) Se abrió la válvula 5 para presurizar el arreglo de by pass del sensor diferencial.
- 9) Se abrió la válvula 6.

10) Se abrió la válvula 7a.

11) Se abrió la válvula 7b para llevar el agua de mar hasta la salida de la RPI.

NOTA: Cada vez que se abrió una válvula se esperó a estabilizar la presión que es de 500 psi.

- 12) Se incrementó la presión de 500 psi a 1000 psi en la bomba de desplazamiento positivo, simultáneamente a la presión de confinamiento manteniendo un diferencial de presión de 500 psi, teniendo como resultado una presión de confinamiento de 1500 psi.
- 13) Se realizó la misma operación hasta obtener las condiciones de operación definidas (2000 psi internas y 3000 psi de confinamiento).
- Una vez obtenidas las condiciones de operación constantes, se midió la porosidad y permeabilidad del núcleo.

4.2.5. Determinación de las características petrofísicas de los núcleos de calcita Bedford en el equipo para pruebas de desplazamiento de líquidos a través de un medio poroso.

Los parámetros que se caracterizaron en los núcleos cilíndricos de roca consolidada por carbonato de calcio fueron los siguientes:

- Diámetro y longitud: Se determinaron al medirlos.
- *Porosidad* (φ): Definida como la fracción de volumen vacío. Se calculó utilizando esta expresión:

$$\Phi = \frac{V.Poroso}{V.Bulto} * 100$$

Donde:

V. Poroso= Volumen total- volumen muerto

V. Bulto= Es el área del cilindro $A = \pi r^2 h$

r = radio

h = altura

• *Permeabilidad* (K): Consiste en la capacidad de un material para permitir que un fluido lo atraviese sin alterar su estructura interna. Se calculó usando la siguiente expresión:

$$\mathbf{K} = \frac{\boldsymbol{q} \ \boldsymbol{\mu} \ \boldsymbol{L}}{\boldsymbol{A} \ \Delta \boldsymbol{P}}$$

Donde:

$$\mu = viscosidad$$

L =longitud

A =Área transversal

 ΔP = diferencial de presión

El volumen de poro del medio poroso (VP): correspondiente al volumen máximo de fluido (gas o líquido) que pudiera almacenar en su interior. Se calculó utilizando la expresión:

$$VP = A L \Phi$$

Donde:

A= Área transversal del medio poroso (núcleo)

L= Longitud del núcleo

 $\Phi = Porosidad$

- **1.2.3.** Procedimiento experimental para llevar a cabo la prueba de adsorción dinámica.
- Se cambió a modo flujo constante en la bomba de desplazamiento positivo para saturar la muestra con agua de mar.
- 2) Se inyectó 400 mL de agua de mar en el núcleo.

Una vez inyectados los 400 mL de agua de mar, se procedió a inyectar el surfactante almacenado en el otro cilindro, para lo cual se realizó lo siguiente:

- a) Se cerró la válvula 7a.
- b) Se cerró la válvula 3a.
- c) Se cerró la válvula 2.
- d) Se cambió de recipiente.

Teniendo el cilindro con el surfactante, se inyectó el mismo a un gasto de 120mL/h, para así poder recolectar los volúmenes de poro correspondientes.

- a) Se abrió válvula 2.
- b) Se abrió válvula 3a.
- c) Se abrió válvula 7a.

Se recolectaron los volúmenes de poro simultáneamente del volumen de poro 1 hasta el volumen de poro 60.

- 1.3. METODOLOGÍA PARA OBTENER LA CARACTERIZACIÓN Y LA ADSORCIÓN DINÁMICA DE UN NÚCLEO DE CALCITA EN EL EQUIPO 2 PARA PRUEBAS DE DESPLAZAMIENTO DE LÍQUIDOS CON ALTA TEMPERATURA, PRESIÓN Y SALINIDAD.
 - **1.3.1.** Sustancias y reactivos:
- Cloruro de sodio grado analítico, con un ensayo del 99.2%
- Sulfato de sodio grado analítico, con un ensayo del 99.2%
- Cloruro de magnesio hexahidratado grado analítico, con un ensayo del 100%
- Carbonato acido de sodio grado analítico, con un ensayo del 99.8%
- Cloruro de calcio dihidratado grado analítico, con un ensayo del 99.2%
- Surfactante desarrollado por el IMP, con un ensayo del 30%

1.3.2. Preparación de disoluciones:

500mL de agua de Mar formulada, realizada a partir de un análisis fisicoquímico obtenido del pozo I, el cual determinó que tiene una salinidad de 253 859.14ppm, pH de 6.38 y los cationes y aniones siguientes (*Anexo 9.5 , página 95*):

Cationes:

- Sodio (Na⁺) =59 809. 46 mg/L
- Calcio (Ca⁺⁺) =31 880 mg/L
- Magnesio $(Mg^{++})= 1944.8 \text{ mg/L}$
- Hierro (Fe²⁺)=0.1mg/L

*La metodología para la formulación del agua del pozo I se observa en el *Anexo 9.6, página 96.*

• 1 litro del surfactante producto IMP a 2000ppm en agua sintética del pozo I.

Aniones:

- Cloruros (Cl⁻)=154 000mg/L
- Sulfatos $(SO_4^{2-})=300 \text{ mg/L}$
- Bicarbonatos(HCO₃)=148.84mg/L

4.2.6. Materiales:

- Núcleos de roca de Calcita Bedford (CaCO₃, 100%) que se lavaron con hexano en soxlet y posteriormente se secaron a vacío a una temperatura de 130°C en una estufa, con el fin de eliminar las trazas de cualquier hidrocarburo presente.
- Tubos de ensayo de plástico con tapa BD FALCON de 14mL graduados.

4.2.7. Descripción del equipo 2

El equipo 2 se utilizó para realizar pruebas de desplazamiento de líquidos a través de un medio poroso en alta temperatura y alta presión y salinidad. (*Figura 23*)



Figura 23: Diagrama del equipo II, Esquema del sistema de desplazamiento de fluidos.

- A. . Bomba de inyección para desplazamiento positivo
 - Marca: TELEDYNE ISCO
 - o Modelo: 260D syringeb pump
 - o Versión: 11 MAP

- B. Cilindro de transferencia con émbolo
- C. Diferencial de presión
 - o Marca: Validyne
 - o Modelo: P365D
- D. Coreholder
- E. El equipo cuenta con un sistema de adquisición de datos de marca comercial

4.2.7.1. Condiciones de operación

- Gasto = 120 mL/h
- Presión de núcleo= 2000 psi
- Presión de confinamiento= 3000 psi

4.2.7.2. Procedimiento para el armado del equipo

Montaje de la muestra:

- 1) Se colocó la manga de vitón dureza 90 en el coreholder
- 2) Se introdujeron en el núcleo dos difusores en sus caras con el propósito de lograr una entrada uniforme de agua y de surfactante, posteriormente dos separadores para centrar el núcleo y finalmente dos tapas con cuerda con el fin de obtener la misma altura en el núcleo.
- 3) Se unió el coreholder a las válvulas del equipo.
- Se colocó al sistema vacío para evitar tener aire en el sistema por al menos 1 hora y media.
- 5) Se cerraron todas las válvulas del sistema para retirar la bomba de vacío.
- 6) Se aumentó la presión de confinamiento, la cual se obtuvo al inyectar agua destilada con una de las bombas de inyección de desplazamiento positivo.
- Se incrementó la temperatura del equipo gradualmente, conservando en el sistema una presión de confinamiento de 1000 psi.

- Se colocó una resistencia en la tubería de salida para calentar y controlar la temperatura, con el fin de asegurar que el fluido salga de la muestra a la misma temperatura de operación.
- 9) Se presurizó el RPI a las condiciones de operación.
- 10) Se conectó el equipo de adquisición de datos.

4.2.7.3. Acondicionamiento de equipos adicionales para realizar la prueba.

- Se llenaron las bombas con el fluido de presurización, el cual es un aceite mineral incompresible y con alta resistencia a la temperatura.
- Se colocó el agua de mar sintética del pozo I y la solución de 2000ppm de surfactante desarrollado por el IMP en cada cilindro de transferencia.
- 3) Se verificó el correcto funcionamiento de los sensores.
- 4) Se mantuvo el equipo a temperatura y presión de confinamiento constantes durante
 1 día hasta realizar las pruebas respectivas

4.2.8. Determinación de las características petrofísicas de los núcleos de calcita Bedford en el equipo para pruebas de desplazamiento de líquidos a través de un medio poroso.

Una vez que el equipo se mantuvo a temperatura y presión de confinamiento (presión externa) constantes por 1 día, se procedió a inyectar el agua del pozo I en él y, mediante un método establecido por el IMP, a llevarlo a una presión de núcleo (presión interna) constate de 2000psi, incrementando simultáneamente la presión en la bomba de desplazamiento positivo y la presión de confinamiento manteniendo un diferencial de presión de 1000 psi.

Después de establecer las condiciones de operación constantes (P de núcleo=2000 psi y P de confinamiento=3000psi y Gasto= constante), se midió la porosidad y permeabilidad del núcleo.

Los parámetros que se caracterizaron en los núcleos cilíndricos de roca consolidada por carbonato de calcio fueron los siguientes:

- Diámetro y longitud
- Porosidad (Φ)
- Permeabilidad (K)
- El volumen de poro del medio poroso (VP)

1.3.3. Procedimiento experimental para llevar a cabo la prueba.

- 1) Se inyectaron 400mL de agua de mar del pozo I en el núcleo.
- 2) Se inyectó el surfactante almacenado en el otro cilindro.
- Se recolectaron los volúmenes de poro simultáneamente (del volumen de poro 1 hasta el volumen de poro 45).

4.3. METODOLOGÍA PARA ANALIZAR LOS VOLÚMENES DE PORO POR HPLC

4.3.1. Equipo: Cromatografo de Líquidos de Alta Resolución (HPLC)

4.3.1.1. Descripción del equipo

El equipo cuenta con detección UV/VIS marca Agilent, modelo 1100, el cual tiene un software Chem Stationfor LC 3D, Rev. A.10.01 [1635], © Agilen Technologies 1990-2003 que funciona con una PC marca HP modelo Compaq dc7800. (*Figura 24*)



Figura 24: Imagen del HPLC

Descripción de los módulos del equipo HPLC:

- *a) Gabinete de disolventes.* En el cual se encuentran los reservorios con los disolventes grado HPLC.
- b) Desgasificador de vacío.- Nos permite eliminar el gas que se queda atrapado en las tuberías.
- *c) Módulo de la bomba.* La cual acarrea los disolventes y los pasa por una válvula de gradiente multicanal para llevar a cabo la mezcla deseada.

- d) Inyector automático.- El cual extrae la muestra a un rizo tubular de medición y la deposita al conducto de la fase móvil que proviene de la bomba al compartimiento de la columna
- e) Compartimiento de la columna.- Es un módulo termostatizado que cuenta con dos intercambiadores de calor, en el cual se instaló una columna de fase reversa C-18 de 3.9 x 300 mm con un tamaño de partícula de 6 μm y un diámetro de poro medio de 60 Å.
- *f) Detector de arreglo de diodos.* El cual está constituido por un detector UV-VIS con acceso simultáneo a diversas longitudes de onda.

4.3.2. Materiales y reactivos:

- Viales con tapa enroscada para HPLC con capacidad de 1.5 mL marca Agilent Technologies.
- Filtros acrodisco de membrana de polipropileno hidrofílico (GHP) para jeringa, certificados para HPLC de 25 mm con un tamaño de poro de 0.45 μm.
- Jeringa de inyección esteriles con capacidad de 10mL.
- Disolventes: metanol y agua grado HPLC (J.T. Baker).

- **4.3.3.** Procedimiento para la cuantificación de la adsorción en los volúmenes de poro obtenidos, utilizando cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC)
- Se filtraron los disolventes grado HPLC (metanol y agua) y se colocaron en los reservorios de almacenamiento correspondientes.
- 2) Se enciendo el equipo de manera secuencial: desgasificador, bomba, inyector, columna, detector, PC.
- 3) Se degasificó el equipo para estabilizarlo.
- 4) Se mantuvo la línea base constante en el equipo.
- 5) Teniendo el equipo estable, se implementaron las condiciones óptimas de operación para el análisis del surfactante seleccionado: mezcla de eluyentes (fase móvil), flujo de trabajo (mL/min), cantidad de muestra inyectada (μL), tipo de columna y temperatura de operación de dicha columna.
- 6) Se prepararon concentraciones de 100, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500 ppm del surfactante comercial en agua sintética de mar 8m y del surfactante desarrollado por el IMP en agua sintética de los pozos A-B e I.
- Se obtuvo una curva de calibración del surfactante comercial en agua sintética de mar 8m y del surfactante desarrollado por el IMP en agua sintética de los pozos A-B e I.
- Se filtraron los volúmenes de poro en los acrodiscos de membrana de polipropileno hidrofílico.
- 9) Se colocaron los VP en los viales para HPLC
- 10) Se integró el área bajo la curva de cada volumen de poro a una longitud de onda de λ=215 nm y posteriormente se calcularon, en función de la curva de calibración ya obtenida, las concentraciones normalizadas de surfactante (CNS)
- 11) Se graficaron los volúmenes de poro (VP) contra la concentración normalizada del surfactante (SNC).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. CARACTERIZACIÓN PETROFÍSICA DE LOS NÚCLEOS DE CALCITA BEDFORD (100%CACO₃)

Núcleo # 66 utilizado en la 1^a adsorción dinámica, la cual fue realizada con el surfactante CASH en agua de mar 8m con un gasto de 120mL/h. (*Tabla 3*).

| CARACTERÍSTICAS PETROFÍSICAS | | | |
|------------------------------|----------------------|--|--|
| Diámetro | 3.81cm | | |
| Longitud | 6.74cm | | |
| Volumen | 76.90cm ³ | | |
| Peso | 164.96g | | |
| VP | 14.87mL | | |
| Porosidad (Φ) | 19.34% | | |
| Permeabilidad (K) | 33.57mD | | |

Tabla 3: Características petrofísicas del núcleo #66

Núcleo # 65 utilizado en la 2^a adsorción dinámica, la cual fue realizada con el surfactante CASH en agua de mar 8m con un gasto de 120mL/h. (*Tabla 4*).

| CARÁCTERÍSTICAS PETROFÍSICAS | | | |
|------------------------------|----------------------|--|--|
| Diámetro | 3.81cm | | |
| Longitud | 7.02cm | | |
| Volumen | 80.14cm ³ | | |
| Peso | 170.78g | | |
| VP | 14.87mL | | |
| Porosidad (Φ) | 18.56 % | | |
| Permeabilidad (K) | 34.13mD | | |

Tabla 4: Características petrofísicas del núcleo #65

| CARACTERÍSTICAS PETROFÍSICAS | | | |
|------------------------------|----------------------|--|--|
| Diámetro | 3.81cm | | |
| Longitud | 7cm | | |
| Volumen | 79.81cm ³ | | |
| Peso | 169.21g | | |
| VP | 14.87mL | | |
| Porosidad (Φ) | 18.64% | | |
| Permeabilidad (K) | 38.93mD | | |

Núcleo # 14 utilizado en la 3ª adsorción dinámica, la cual fue realizada con el surfactante CASH en agua de mar 8m con un gasto de 120mL/h. (*Tabla 5*)

Tabla 5: Características petrofísicas del núcleo #14

Núcleo # 67 utilizado en la 4^a adsorción dinámica, la cual fue realizada con el surfactante CASH en agua de mar 8m con un gasto de 150mL/h (*Tabla 6*).

| CARACTERÍSTICAS PETROFÍSICAS | | | |
|------------------------------|----------------------|--|--|
| Diámetro | 3.81cm | | |
| Longitud | 7.18cm | | |
| Volumen | 81.90cm ³ | | |
| Peso | 174.54g | | |
| VP | 14.87mL | | |
| Porosidad (Φ) | 18.16% | | |
| Permeabilidad (K) | 44.69mD | | |

Tabla 6: Características petrofísicas del núcleo #67

Núcleo # 50 utilizado en la adsorción dinámica realizada con el surfactante desarrollado por el IMP en agua del pozo A-B formulada (*Tabla 7*).

| CARACTERÍSTICAS PETROFÍSICAS | | | |
|------------------------------|----------------------|--|--|
| Diámetro | 3.81cm | | |
| Longitud | 6.89cm | | |
| Volumen | 78.63cm ³ | | |
| Peso | 168.93g | | |
| VP | 14.87mL | | |
| Porosidad (Φ) | 18.92 % | | |
| Permeabilidad (K) | 33.86 mD | | |

Tabla 7: Características petrofísicas del núcleo #50

Núcleo # 47 utilizado en la adsorción dinámica realizada con el surfactante desarrollado por el IMP en agua del pozo I formulada (*Tabla 8*).

| CARACTERÍTICAS PETROFÍSICAS | | | |
|-----------------------------|----------------------|--|--|
| Diámetro | 3.81cm | | |
| Longitud | 6.80cm | | |
| Volumen | 77.53cm ³ | | |
| Peso | 167.21g | | |
| VP | 14.87mL | | |
| Porosidad (Φ) | 19.19 % | | |
| Permeabilidad (K) | 33.73 mD | | |

Tabla 8 Características petrofísicas del núcleo #47.

5.2. ESTUDIO DE ADSORCIÓN DINÁMICA DEL SURFACTANTE CASH EN AGUA DE MAR 8m FORMULADA

5.2.1. Preparación de Estándar de Calibración

Se preparó una disolución madre a 5000 ppm del surfactante CASH en agua de mar 8m formulada, tomando de ésta el volumen correspondiente para obtener diluciones a las concentraciones deseadas. Dichas muestras se analizaron por HPLC bajo las siguientes condiciones de operación:

- *Longitud de onda:* λ =215nm, 210nm y 200nm
- *Columna:* Fase reversa C-18 a 30°C
- *Fase móvil:* metanol/agua (7:3 v/v)
- Inyección: 15 μL
- Flujo: 0.5mL/min.

Se seleccionó el factor respuesta en un tiempo de retención promedio de 22 min, a una longitud de onda de 215nm, ya que ésta presenta un comportamiento más lineal, lo que nos permite integrar el área bajo la curva con mayor precisión. De esta forma, se obtuvieron los cromatogramas correspondientes a cada concentración (*Anexo 9.7, página 99*), con los que procesamos los resultados del estándar de calibración (*Tabla 9*), para posteriormente graficar la concentración en función del área y, finalmente, obtener un valor de $R^2 = 0.9983$ y una ecuación y = 0.7206x. (*Gráfica 7 página 53*).

| Со | Área |
|-------|---------|
| (ppm) | λ=215nm |
| 5000 | 3683.74 |
| 4500 | 3224.38 |
| 4000 | 2954.86 |
| 3500 | 2459.33 |
| 3000 | 2157.69 |
| 2500 | 1772.1 |
| 2000 | 1354.83 |
| 1500 | 1007.97 |
| 1000 | 700.889 |
| 500 | 357.875 |
| 100 | 72.2718 |
| 0 | 0 |

Tabla 9: Datos de la Curva de Calibración Directa sin Dilución (CCDSD) de CASH en agua de Mar 8m Formulada a T.ambiente



Gráfica 7: Estándar de calibración el surfactante CASH en agua de mar 8m formulada

5.2.2. Obtención de las isotermas de adsorción dinámica.

Se llevaron a cabo tres experimentos de desplazamiento del surfactante a través del núcleo de calcita Bedford (100% CaCO₃) bajo las condiciones de yacimiento: T=130°C, P de núcleo= 2000psi, P de confinamiento= 3000 psi y flujo= 120mL/h, con el fin de obtener reproducibilidad y validación del método. Para ello, se llevó a cabo el siguiente procedimiento:



Figura 25: Metodología para obtener los volúmenes de poro (VP) de la adsorción dinámica

Una vez aplicada esta metodología, se integraron los cromatogramas correspondientes (*Anexo 9.8, página 101*) a cada volumen de poro (VP) en función a la curva de calibración obtenida (*Gráfica 7, página 53*), siguiendo las mismas condiciones de operación anteriormente utilizadas en el HPLC (*longitud de onda:* λ =215nm, 210nm y 200nm, *columna:* Fase reversa C-18 a 30°C,*fase móvil:* metanol/agua (7:3 v/v),*inyección:* 15 µL). Posteriormente, se obuviron las concentraciones normalizadas del surfactante (CNS), dividiendo a cada volumen muestreado a la salida entre la concentración inicial C_o (*Tabla 10, página 55*).

$$CNS = C_{vp}/C_o$$

Donde:

 C_{vp} = Concentración del surfactante del fluido producido (1 VP).

C_o = Concentración del surfactante inyectado.

| VP | Área λ=214 nm | Y=mx+b | Cvp (ppm) | CNS=Cvp/Co |
|----|------------------|------------|--------------|------------|
| 0 | 0 | | 0 | 0.0000 |
| 1 | 36.45 | | 50.58 | 0.0253 |
| 2 | 621.28 | | 862.17 | 0.4311 |
| 3 | 987.26 | | 1370.05 | 0.6850 |
| 7 | 1266.14 | | 1757.06 | 0.8785 |
| 9 | 1276.53 | | 1771.48 | 0.8857 |
| 13 | 1262.79 | | 1752.41 | 0.8762 |
| 17 | 1279.18 | | 1775.16 | 0.8876 |
| 19 | 1271.93 | | 1765.10 | 0.8825 |
| 23 | 1279.44 | | 1775.52 | 0.8878 |
| 27 | 1287.71 | X=Y/0.7206 | 1787.00 | 0.8935 |
| 29 | 1285.02 | | 1783.26 | 0.8916 |
| 33 | 1280.93 | | 1777.59 | 0.8888 |
| 37 | 1278.59 | | 1774.34 | 0.8872 |
| 39 | 1275.57 | | 1770.15 | 0.8851 |
| 43 | 1283.50 | | 1781.15 | 0.8906 |
| 47 | 1284.47 | | 1782.50 | 0.8913 |
| 49 | 1279.96 | | 1776.24 | 0.8881 |
| 51 | 1245.00 | | 1727.73 | 0.8639 |
| 53 | 1280.95 | | 1777.62 | 0.8888 |
| 55 | 1252.35 | | 1737.93 | 0.8690 |
| 57 | 1278.39 | | 1774.06 | 0.8870 |
| 59 | 1282.39 | | 1779.61 | 0.8898 |

Resultados obtenidos en la 1^a prueba de desplazamiento del surfactante CASH en agua de Mar 8m con un gasto de 120mL/h utilizando el núcleo #66.

Tabla 10: 1ª cuantificación del surfactante CASH en cada VP y CNS

Finalmente, para obtener la isoterma de adsorción dinámica, se graficó CNS vs VP inyectados (*Gráfica 8, página 56*). En esta gráfica se muestra la concentración normalizada del surfactante en función del volumen de poro del fluido producido, ajustando los puntos obtenidos a un modelo matemático con un programa de análisis de datos.



Gráfica 8: 1er gráfico obtenido de la prueba de desplazamiento de núcleo con CASH en agua de mar 8m utilizando el núcleo #66

| Ecuación $y = A1 + (A2-A1)/(1 + 10^{((Log x0-x)*p))}$ | | | |
|---|----------|---------|--|
| $\mathbf{R}^2 = 0.99397$ | | | |
| Variables Valor Error Estándar | | | |
| A1 | -0.06054 | 0.02778 | |
| A2 | 0.88414 | 0.00468 | |
| Log x0 | 2.06086 | 0.0654 | |
| Р | 0.71727 | 0.06703 | |

Tabla 11: Ecuación obtenida a partir del ajuste matemático del gráfico 8

Para obtener la adsorción dinámica del surfactante en el núcleo bajo las condiciones de la prueba, se utiliza el valor de A_2 (=0.88414) en el ajuste debido a que este valor representa la región en donde se da adsorción dinámica del surfactante en no equilibrio, como ya se había mencionado en la metodología general página 35. Una vez obtenido el valor de A2, se determinó la concentración del surfactante y así, siguiendo las ecuaciones descritas en la misma metodología inciso 6 (página 36), se conoce la adsorción máxima de saturación, que es de 0.1087mg/g, la cual se observa numéricamente a continuación:

$$m_{T} = (1.5x10^{-5}L) \left(2000 \frac{mg}{L}\right) \quad \therefore \quad m_{T} = 0.03mg$$

$$C_{s} = (0.88414) \left(2000 \frac{mg}{L}\right) \quad \therefore \quad C_{s} = 1768.28 \frac{mg}{L}$$

$$m_{s} = (1.5x10^{-5}L) \left(1768.28 \frac{mg}{L}\right) \quad \therefore \quad m_{s} = 0.0265mg$$

$$m_{a} = (0.03mg - 0.0265mg) \quad \therefore \quad m_{a} = 3.5x10^{-3}mg$$

$$m_{a,VP} = 3.5x10^{-3}mg \frac{0.01487L}{1.5x10^{-5}L} \quad \therefore \quad m_{a,VP} = 3.4696mg$$

$$A.M.S = \frac{3.4696mg}{(164.96g)(0.1934)} \quad \therefore \qquad A.M.S = 0.1087 \frac{mg}{g}$$

Resultados obtenidos en la 2^a prueba de desplazamiento del surfactante CASH en agua de Mar 8m con un gasto de 120mL/h utilizando el núcleo #65(Tabla 12).

| VP | Área λ=214 nm | Y=mx+b | Cvp | CNS=Cvp/Co |
|----|---------------|------------|---------|------------|
| 0 | 0 | | 0 | 0 |
| 1 | 367.41 | | 509.87 | 0.2549 |
| 2 | 1064.57 | | 1477.33 | 0.7387 |
| 3 | 1185.25 | | 1644.81 | 0.8224 |
| 4 | 1293.51 | | 1795.04 | 0.8975 |
| 5 | 1330.50 | | 1846.37 | 0.9232 |
| 6 | 1323.77 | | 1837.03 | 0.9185 |
| 7 | 1307.02 | | 1813.79 | 0.9069 |
| 9 | 1282.41 | | 1779.64 | 0.8898 |
| 11 | 1336.15 | | 1854.21 | 0.9271 |
| 13 | 1292.27 | X=Y/0.7206 | 1793.32 | 0.8967 |
| 16 | 1291.55 | | 1792.32 | 0.8962 |
| 21 | 1336.10 | | 1854.14 | 0.9271 |
| 25 | 1340.24 | | 1859.89 | 0.9299 |
| 31 | 1316.21 | | 1826.54 | 0.9133 |
| 35 | 1335.66 | | 1853.53 | 0.9268 |
| 41 | 1336.71 | | 1854.99 | 0.9275 |
| 45 | 1337.11 | | 1855.55 | 0.9278 |
| 51 | 1346.99 | | 1869.26 | 0.9346 |
| 55 | 1348.04 | | 1870.71 | 0.9354 |
| 61 | 1299.10 | | 1802.80 | 0.9014 |

Tabla 12: 2° cuantificación del surfactante CASH en cada VP y CNS

Nuevamente se cuantifica en base a los cromatogramas (*Anexo 9.9, página 102*) obteniendo la isoterma de adsorción dinámica al graficar CNS vs VP inyectados (*Gráfica 9*), ajustando los puntos obtenidos en el modelo matemático utilizando el programa comercial de análisis de datos.



2^a Adsorción Dinámica del surfactante CASH en agua de Mar 8m

Gráfica 9:2^a gráfica obtenida de la prueba de desplazamiento de núcleo con CASH en agua de mar 8m utilizando el núcleo #65.

| Ecuación y = A1 + (A2-A1)/(1 + 10^((LOGx0-x)*p)) | | | |
|---|----------|----------------|--|
| R ² = 0.99188 | | | |
| | Valor | Error Estándar | |
| A1 | -0.06735 | 0.03814 | |
| A2 | 0.91438 | 0.00523 | |
| LOGx0 | 1.32925 | 0.06691 | |
| Р | 0.87614 | 0.08479 | |

Tabla 13: Ecuación obtenida a partir del ajuste matemático del gráfico 9

La 2^a adsorción dinámica del surfactante en un núcleo, obtuvo un valor de A₂ (=0.91438) en el ajuste, y con él se determinó una concentración de 1828.67ppm, calculando la

adsorción máxima de saturación en base a las ecuaciones ya definidas anteriormente inciso 6 (página 36), el cual se observa numéricamente a continuación:

$$m_{T} = (1.5x10^{-5}L) \left(2000 \frac{mg}{L}\right) \quad \therefore \quad m_{T} = 0.03mg$$

$$C_{s} = (0.91438) \left(2000 \frac{mg}{L}\right) \quad \therefore \quad C_{s} = 1828.67 \frac{mg}{L}$$

$$m_{s} = (1.5 x 10^{-5}L) \left(1828.67 \frac{mg}{L}\right) \quad \therefore \quad m_{s} = 0.0274mg$$

$$m_{a} = (0.03mg - 0.0274mg) \quad \therefore \quad m_{a} = 2.6x10^{-3}mg$$

$$m_{a,VP} = 2.6x10^{-3}mg\frac{0.07107L}{1.5x10^{-5}L}$$
 \therefore $m_{a,VP} = 2.5774mg$

$$A.M.S = \frac{2.5774mg}{(170.78g)(0.1856)}$$
 \therefore $A.M.S = 0.0813\frac{mg}{g}$
| VP | Área λ=214 nm | Y=mx+b | Cvp | CNS=Cvp/Co |
|----|------------------|--------------|---------|------------|
| 0 | 0 | | 0 | 0 |
| 1 | 17.11 | | 23.75 | 0.0119 |
| 2 | 739.88 | | 1026.76 | 0.5134 |
| 3 | 1096.17 | | 1521.19 | 0.7606 |
| 4 | 1189.38 | | 1650.54 | 0.8253 |
| 5 | 1212.70 | | 1682.90 | 0.8415 |
| 6 | 1219.09 | | 1691.77 | 0.8459 |
| 8 | 1239.83 | | 1720.55 | 0.8603 |
| 10 | 1278.86 | | 1774.71 | 0.8874 |
| 15 | 1270.32 | N N/O 7006 | 1762.86 | 0.8814 |
| 18 | 1279.80 | A = 1/0.7200 | 1776.02 | 0.8880 |
| 20 | 1272.24 | | 1765.52 | 0.8828 |
| 24 | 1276.88 | | 1771.96 | 0.8860 |
| 30 | 1281.65 | | 1778.58 | 0.8893 |
| 34 | 1275.49 | | 1770.03 | 0.8850 |
| 40 | 1277.27 | | 1772.50 | 0.8863 |
| 44 | 1265.86 | | 1756.67 | 0.8783 |
| 50 | 1298.32 | | 1801.72 | 0.9009 |
| 54 | 1294.04 | | 1795.78 | 0.8979 |
| 60 | 1289.24 | | 1789.12 | 0.8946 |

Resultados obtenidos en la 3^a prueba de desplazamiento del surfactante CASH en agua de Mar 8m con un gasto de 120mL/h utilizando el núcleo #14(Tabla 14)

Tabla 14:3ª cuantificación del surfactante CASH en cada VP y CNS.

Para observar la reproducibilidad del método, se realizó el mismo experimento por 3^a (*Anexo 8.10, página 103*) ocasión, obteniendo la isoterma de adsorción dinámica al graficar CNS vs VP inyectados (*Gráfica 10, página 61*), para posteriormente ajustar los puntos obtenidos en el modelo matemático utilizando un programa comercial de análisis de datos.



Gráfica 10: 3ª gráfica obtenida de la prueba de desplazamiento de núcleo con CASH en agua de mar 8m utilizando el núcleo #14.

| Ecuación y = A1 + (A2-A1)/(1 + 10^((LOGx0-x)*p)) | | | | |
|---|----------|---------|--|--|
| R² = 0.98846 | | | | |
| Variable Valor Error Estándar | | | | |
| A1 | -0.04336 | 0.03328 | | |
| A2 | 0.8751 | 0.00736 | | |
| LOGx0 | 1.87914 | 0.06887 | | |
| Р | 1.02318 | 0.1576 | | |

Tabla 15: Ecuación obtenida a partir del ajuste matemático del gráfico 10

La 3^a adsorción dinámica del surfactante en un núcleo, obtuvo un valor de A₂ (=0.8751) en el ajuste y con él se determinó una concentración de 1750.20ppm, calculando la adsorción máxima de saturación en base a las ecuaciones ya definidas anteriormente inciso 6 (página 36), el cual se observa numéricamente a continuación:

| $m_T = (1.5x10^{-5}L)(2000 \frac{mg}{L})$ \therefore $m_T = 0.03mg$ |
|---|
| $C_s = (0.8751) \left(2000 \frac{mg}{L}\right) \qquad \therefore \qquad C_s = 1750.20 \frac{mg}{L}$ |
| $m_s = (1.5 \ x \ 10^{-5} \text{L}) \left(1750.20 \frac{mg}{L} \right) \therefore m_s = 0.0262 mg$ |
| $m_a = (0.03mg - 0.0262mg)$ \therefore $m_a = 3.8x10^{-3}mg$ |
| $m_{a,VP} = 3.8x10^{-3}mg \frac{0.01487L}{1.5x10^{-5}L}$ \therefore $m_{a,VP} = 3.7670mg$ |
| $A.M.S = \frac{3.7670mg}{(169.21g)(0.1864)}$ \therefore $A.M.S = 0.1194\frac{mg}{g}$ |

Al terminar esta prueba, se realizó un comparativo de los resultados obtenidos (*Tabla 16*) y (*Gráfica 11, página 63*).

| Experimentos | Peso roca (g) | V.P (L) | Porosidad 100 φ | C _o (ppm) | C _{final} (ppm) | Adsorción (mg/g) |
|--------------|------------------|---------|-----------------------|-------------------------|-----------------------------|---------------------|
| 1 | 164.96 | 0.01487 | 0.1934 | 2000 | 1768.28 | 0.1087 |
| 2 | 170.78 | 0.01487 | 0.1856 | 2000 | 1828.67 | 0.0813 |
| 3 | 169.21 | 0.01487 | 0.1864 | 2000 | 1750.20 | 0.1194 |

Tabla 16: Cotejo de los 3 experimentos obtenidos de adsorción



Gráfica 11: Comparación de los 3 experimentos de adsorción dinámica del surfactante.

De los resultados conseguidos (*Tabla 16 y Gráfica 11*) en las pruebas de desplazamiento de núcleo forzado para el surfactante hidroxisultaina de cocoamidopropilo (CASH) bajo las mismas condiciones de operación: T=130°C, P núcleo=2000psi, P confinamiento =3000psi, Gasto=120 mL/h, se obtuvo un promedio (*Gráfica 12, página 64*) de una adsorción máxima de saturación de 0.1031mg/g con una desviación estándar de 0.019. [Adsorción máxima de saturación= 0.1031mg/g ±0.019], con el cual se obtuvo la reproducibilidad del método.



Gráfica 12: Adsorción dinámica promedio para CASH con un flujo de 120 mL/h bajo las mismas condiciones de operación de las 3 pruebas realizadas

Para observar el efecto del flujo se realizó una prueba a un gasto de 150mL/h, obteniendo los cromatogramas siguientes (*Anexo8.11, página104*) y con el área proporcionada por los mismos se cuantificaron en base a la curva de calibración obtenida(*Gráfica 7, página 53*) para finalmente obtener la concentración normalizada de surfactante (CNS) (*Tabla 17*) y (*Gráfica 13, página 66*)

| VP | Área λ=214 | V−mx+h | С | $CNS = \frac{c_{vp}}{vp}$ |
|-----|------------|---------------|---------|---------------------------|
| V I | nm | 1 – 111 x + 0 | Cvp | c_0 |
| 0 | 0 | | 0 | 0 |
| 1 | 39.92 | | 55.40 | 0.0277 |
| 2 | 980.71 | | 1360.96 | 0.6805 |
| 3 | 1350.82 | | 1874.57 | 0.9373 |
| 4 | 1365.45 | | 1894.87 | 0.9474 |
| 6 | 1373.46 | | 1905.99 | 0.9530 |
| 8 | 1394.05 | | 1934.56 | 0.9673 |
| 12 | 1430.85 | | 1985.63 | 0.9928 |
| 16 | 1418.80 | | 1968.91 | 0.9845 |
| 20 | 1419.28 | X=Y/0.7206 | 1969.58 | 0.9848 |
| 24 | 1434.17 | | 1990.24 | 0.9951 |
| 28 | 1434.14 | | 1990.20 | 0.9951 |
| 32 | 1426.64 | | 1979.79 | 0.9899 |
| 36 | 1458.50 | | 2024.00 | 1.0120 |
| 40 | 1431.14 | | 1986.03 | 0.9930 |
| 44 | 1434.57 | | 1990.79 | 0.9954 |
| 48 | 1412.36 | | 1959.97 | 0.9800 |
| 52 | 1421.91 | | 1973.23 | 0.9866 |
| 56 | 1425.51 | | 1978.22 | 0.9891 |

Tabla 17: Cuantificación del surfactante CASH en cada VP y CNS a un gasto de 150mL/ h.



Gráfica 13: Obtenida de la prueba de desplazamiento de núcleo con CASH en agua de mar 8mcon un gasto de 150mL/h. utilizando el núcleo #14.

| Ecuación | | | | |
|---|----------|----------------|--|--|
| y = A1 + (A2-A1)/(1 + 10^((LOGx0-x)*p)) | | | | |
| R ² = 0.99616 | | | | |
| Variable | Valor | Error Estándar | | |
| A1 | -0.00822 | 0.01958 | | |
| A2 | 0.98217 | 0.0048 | | |
| LOGx0 | 1.79086 | 0.04272 | | |
| Р | 1.68268 | 0.26659 | | |

Tabla 18: Ecuación obtenida a partir del ajuste matemático del gráfico 13

La adsorción dinámica del surfactante CASH en un núcleo a un gasto de 150mL/h, obtuvo un valor de A_2 (=0.98217) en el ajuste, con él, se calculó una concentración final de 1964.34ppm. Posteriormente, en base al procedimiento ya mencionado, se obtuvo una adsorción máxima de saturación de 0.0187mg/g.

| $m_T = (1.5x10^{-5}L)(2000 \frac{mg}{L})$ \therefore $m_T = 0.03mg$ |
|---|
| $C_s = (0.98217) \left(2000 \frac{mg}{L} \right) \therefore C_s = 1964.34 \frac{mg}{L}$ |
| $m_s = (1.5 \ x \ 10^{-5} \text{L}) \left(1964.34 \frac{mg}{L} \right) \therefore m_s = 0.0294 mg$ |
| $m_a = (0.03mg - 0.0294mg)$ \therefore $m_a = 6x10^{-4}mg$ |
| $m_{a,VP} = 6x10^{-4}mg \frac{0.01487L}{1.5x10^{-5}L}$: $m_{a,VP} = 0.5948mg$ |
| $A.M.S = \frac{0.5948mg}{(174.54g)(0.1816)}$ \therefore $A.M.S = 0.0187 \frac{mg}{g}$ |

Cotejando los datos obtenidos de adsorción dinámica con la prueba realizada a un gasto de 120mL/h (*Tabla 19*), se observa que el aumento de flujo reduce la adsorción debido al aumento de la cinética, la cual limita la retención del surfactante en la roca.

| Experimentos | Peso roca (g) | V.P (L) | Porosidad 100 φ | C _o (ppm) | C _{final} (ppm) | Adsorción (mg/g) |
|--------------|------------------|---------|-----------------------|-------------------------|-----------------------------|---------------------|
| 1 | 164.96 | 0.01487 | 0.1934 | 2000 | 1768.28 | 0.1087 |
| 2 | 170.78 | 0.01487 | 0.1856 | 2000 | 1828.67 | 0.0813 |
| 3 | 169.21 | 0.01487 | 0.1864 | 2000 | 1750.20 | 0.1194 |
| 1′ | 174.54 | 0.01487 | 0.1816 | 2000 | 1964.34 | 0.0187 |

Tabla 19: Cotejo de los experimentos obtenidos de adsorción dinámica con diferente flujo

Al realizar la prueba de desplazamiento de núcleo en medio poroso para el surfactante CASH con gasto de 120mL/h y 150mL/h bajo las mismas condiciones de operación, se observa (*Gráfica 14, página 68*) que, al aumentar el gasto, disminuyen los valores de adsorción (*Tabla 20, página 68*). Por lo tanto, los valores de adsorción son inversamente proporcionales al flujo aplicado, controlando las variables que también dependen de la adsorción como la temperatura, presión, tipo de roca, salinidad.

| Gasto | Adsorción máxima |
|--------------|----------------------|
| (mL/h) | de saturación (mg/g) |
| 120 promedio | 0.1031 |
| 150 | 0.0187 |

Tabla 20: Valores de adsorción en función del gasto para el CASH



Gráfica 14: Comparación de los diferentes flujos utilizados en las pruebas de adsorción dinámica.

Una vez establecido el método, procedimos a realizar la prueba de adsorción dinámica a condiciones de yacimiento en 2 diferentes campos (A-B e I) haciendo uso del surfactante desarrollado por el Instituto Mexicano de Petróleo, el cual es un agente espumante con propiedades de cambio de mojabilidad y actividad anti-incrustante.

Las pruebas de desplazamiento de núcleo se realizaron bajo la misma metodología y con las condiciones de prueba siguientes:

- Presión de núcleo: 2000psi
- Presión de confinamiento: 3000psi
- *Temperatura:* 130°C
- *Fluido:* Solución homogénea que contiene 2000ppm del surfactante desarrollado por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) disuelto en agua de yacimiento

formulada, la cual fue realizada con los análisis fisicoquímicos donde se presenta la composición iónica de cada pozo en estudio A-B, I.

• *Gasto:* 90mL/h para el pozo I, y 120mL/h para el pozo A-B.

5.3. ESTUDIO DE ADSORCIÓN DINÁMICA DEL SURFACTANTE DESARROLLADO POR EL IMP EN AGUA DE YACIMIENTO FORMULADA DE ABK- BRAVO.

5.3.1. Preparación de Estándar de Calibración

Se preparó una disolución madre a 5000 ppm del surfactante desarrollado por el IMP en agua yacimiento formulada del pozo A-B, tomando de ésta el volumen correspondiente para obtener diluciones a las concentraciones deseadas. Dichas concentraciones se analizaron por HPLC bajo las mismas condiciones de operación:

- *Longitud de onda:* λ =215nm, 210nm y 200nm
- *Columna:* Fase reversa C-18 a 30°C
- *Fase móvil:* metanol/agua (7:3 v/v)
- Inyección: 15 μL

De esta forma, se obtuvieron los cromatogramas correspondientes a cada concentración (*Anexo 8.12, página 105*), graficando concentración en función del área, con un valor de $R^2 = 0.9995$ y una ecuación y = 0.3893x. (*Tabla 21*) y (*Gráfica 15, página 70*) utilizando éste como del estándar de calibración.

| C _o (ppm) | Área λ=215nm |
|----------------------|-----------------|
| 4500 | 1754.32 |
| 4000 | 1567.43 |
| 3500 | 1375.19 |
| 3000 | 1145.09 |
| 2500 | 955.617 |
| 2000 | 782.441 |
| 1500 | 598.099 |
| 1000 | 387.404 |
| 500 | 179.913 |
| 0 | 0 |

Tabla 21: Datos de la Curva de Calibración Directa sin Dilución (CCDSD) el surfactante desarrollado por el IMP en agua de vacimiento formulada del pozo A-B.



Gráfica 15: Estándar de calibración el surfactante desarrollado en el IMP en agua de yacimiento formulada del pozo A-B.

5.3.2. Obtención de la isoterma de adsorción dinámica del surfactante desarrollado por el IMP en agua formulada de yacimiento del pozo A-B.

Se llevó a cabo el experimento de desplazamiento del surfactante a través del núcleo 50 de calcita Bedford (100% CaCO₃) bajo las condiciones de yacimiento (T=130°C, P de núcleo= 2000psi, P de confinamiento= 3000psi y gasto= 120mL/h), siguiendo la metodología ya establecida en la *Figura 25, página 54* y utilizando el surfactante desarrollado por el Instituto Mexicano del Petróleo en agua formulada del pozo A-B.

Procedida esta metodología, se obtuvieron los cromatogramas correspondientes (*Anexo 8.13, página 107*). Subsiguientemente, se cuantificó con ellos cada volumen de poro (*Tabla 22, página 71*) y (*Gráfica 16, página 72*) en función a la curva de calibración obtenida (*Tabla 21, página 69*) y con ellas se calculó se obtuvieron las concentraciones normalizadas del surfactante (CNS).

| VP | Área 2−215 | V–mv⊥h | C | CNS |
|-----|---------------|------------|---------|--------|
| V I | h^{-213} nm | 1-1112+0 | Cvp | CINS |
| 1 | 0 | | 0 | 0 |
| 2 | 131.76 | | 338.46 | 0.1671 |
| 3 | 492.57 | | 1265.27 | 0.6248 |
| 4 | 606.02 | | 1556.70 | 0.7687 |
| 5 | 676.65 | | 1738.13 | 0.8583 |
| 8 | 755.47 | | 1940.58 | 0.9583 |
| 10 | 766.45 | | 1968.80 | 0.9722 |
| 12 | 757.88 | | 1946.78 | 0.9614 |
| 15 | 773.06 | | 1985.78 | 0.9806 |
| 18 | 780.70 | X=Y/0.3893 | 2005.40 | 0.9903 |
| 20 | 782.38 | | 2009.71 | 0.9925 |
| 24 | 780.34 | | 2004.49 | 0.9899 |
| 30 | 785.05 | | 2016.56 | 0.9958 |
| 34 | 785.21 | | 2016.99 | 0.996 |
| 40 | 781.68 | | 2007.91 | 0.9916 |
| 44 | 786.68 | | 2020.62 | 0.9978 |
| 50 | 791.08 | | 2032.07 | 1.0035 |
| 54 | 781.12 | | 2006.48 | 0.9909 |
| 60 | 792.66 | | 2036.13 | 1.0055 |

Tabla 22: Cuantificación del surfactante en cada VP y CNS a un gasto de 120mL/ h en el núcleo 50.



Gráfica 16: Gráfica obtenida de la prueba de adsorción dinámica de núcleo 50 en agua de yacimiento del pozo AB.

| Ecuación y = A1 + (A2-A1)/(1 + 10^((LOGx0-x)*p)) | | | | |
|---|---------|----------------|--|--|
| R ² =0.98734 | | | | |
| Variable | Valor | Error Estándar | | |
| A1 | -0.2485 | 0.1283 | | |
| A2 | 0.98552 | 0.00873 | | |
| LOGx0 | 2.4278 | 0.25803 | | |
| Р | 0.45563 | 0.06503 | | |

Tabla 23: Ecuación obtenida a partir del ajuste matemático del gráfico 16

La adsorción dinámica del surfactante desarrollado por el IMP en un núcleo bajo las siguientes condiciones de prueba: T=130°C, P de núcleo= 2000psi, P de confinamiento= 3000psi y gasto= 120mL/h, obtuvo un valor de A₂ (=0.98552) en el ajuste, con él se determinó una concentración final de 1971.04ppm. Posteriormente, en base al procedimiento ya mencionado, se obtuvo una adsorción máxima de saturación de 0.0155mg/g.

$$m_{T} = (1.5x10^{-5}L) \left(2000 \frac{mg}{L}\right) \quad \therefore \quad m_{T} = 0.03mg$$

$$C_{s} = (0.98552) \left(2000 \frac{mg}{L}\right) \quad \therefore \quad C_{s} = 1971.04 \frac{mg}{L}$$

$$m_{s} = (1.5 x 10^{-5}L) \left(1971.04 \frac{mg}{L}\right) \quad \therefore \quad m_{s} = 0.0295mg$$

$$m_{a} = (0.03mg - 0.0295mg) \quad \therefore \quad m_{a} = 5x10^{-4}mg$$

$$m_{a,VP} = 5x10^{-4}mg \frac{0.01487L}{1.5x10^{-5}L} \quad \therefore \quad m_{a,VP} = 0.4956mg$$

$$A.M.S = \frac{0.4956mg}{(168.93g)(0.1892)} \quad \therefore \qquad A.M.S = 0.0155 \frac{mg}{g}$$

En este experimento se observa que, las interacciones entre el surfactante del IMP y la roca son débiles o que el gasto es muy alto para observar el fenómeno, como se discutió la comparación de éstos, página 63. Por lo que se disminuye el gasto para el siguiente experimento.

5.4. ESTUDIO DE ADSORCIÓN DINÁMICA DEL SURFACTANTE DESARROLLADO POR EL IMP EN AGUA DE YACIMIENTO FORMULADA DEL POZO I.

5.4.1. Preparación de Estándar de Calibración

Se preparó una disolución madre a 5000 ppm del surfactante desarrollado por el IMP en agua de yacimiento formulada del pozo I, tomando de ésta el volumen correspondiente para obtener diluciones a las concentraciones deseadas. Dichas concentraciones se analizaron por HPLC bajo las mismas condiciones de operación:

- *Longitud de onda:* λ =215nm, 210nm y 200nm
- *Columna:* Fase reversa C-18 a 30°C
- *Fase móvil:* metanol/agua (7:3 v/v)
- Inyección: 15 µL

Gracias a lo anterior, obtuve los cromatogramas correspondientes a cada concentración (*Anexo 9.14*, *página 108*), con los que se procesaron los resultados del estándar de calibración. Posteriormente, se graficó la concentración en función del área y se obtuvo un valor de $R^2 = 0.9996$ y una ecuación y = 0.4179x. (*Tabla 24, y Gráfica 17, página 74*)

| \mathbf{C} (nnm) | Área |
|----------------------|---------|
| C ₀ (ppm) | λ=215nm |
| 4500 | 1879.54 |
| 4000 | 1666.87 |
| 3500 | 1459.99 |
| 3000 | 1251.86 |
| 2500 | 1062.68 |
| 2000 | 838.759 |
| 1500 | 637.289 |
| 1000 | 407.372 |
| 500 | 179.035 |
| 0 | 0 |

 Tabla 24: Datos de la Curva de Calibración Directa sin Dilución el surfactante desarrollado por el IMP en agua de yacimiento formulada del pozo I.



Gráfica 17: Estándar de calibración del surfactante desarrollado en el IMP en agua de yacimiento formulada del pozo IXTAL

5.4.2. Obtención de la isoterma de adsorción dinámica del surfactante desarrollado por el IMP en agua formulada de yacimiento del pozo I.

Se llevó a cabo el experimento de desplazamiento del surfactante a través del núcleo 47 de calcita Bedford (100% CaCO₃) bajo las condiciones de yacimiento (T=130°C, P de núcleo= 2000psi, P de confinamiento= 3000psi y Gasto= 90mL/h), siguiendo el mismo procedimiento (*Figura 25*) y utilizando el Equipo 2 (*página 42*), ya que el contenido iónico del agua de yacimiento del pozo I es muy alto. Una vez aplicada esta metodología, se obtuvieron los cromatogramas correspondientes (*Anexo 9.15, página 110*) y en base a el área se cuantificó su concentración haciendo uso de la curva de calibración obtenida la curva de calibración obtenida(*Gráfica 17,página 74*) Posteriormente se obtuvieron las concentraciones normalizadas del surfactante (CNS) (*Tabla 25 y Gráfica 18 página 76*).

Resultados obtenidos en la prueba de desplazamiento del surfactante desarrollado por el IMP en agua de yacimiento del pozo I con un gasto de 90 mL/h utilizando el núcleo #47.

| VP | Área λ=215 nm | Y=mx+b | C _{vp} | CNS |
|----|------------------|------------|-----------------|--------|
| 1 | 0 | | 0 | 0.0000 |
| 2 | 18.27 | | 43.7200 | 0.0219 |
| 3 | 203.23 | | 486.32 | 0.2432 |
| 4 | 406.04 | | 971.62 | 0.4858 |
| 5 | 526.12 | | 1258.96 | 0.6295 |
| 6 | 635.28 | | 1520.18 | 0.7601 |
| 8 | 704.89 | | 1686.75 | 0.8434 |
| 10 | 793.79 | | 1899.47 | 0.9497 |
| 12 | 808.73 | X=Y/0.4179 | 1935.23 | 0.9676 |
| 14 | 819.07 | | 1959.96 | 0.9800 |
| 20 | 828.27 | | 1981.99 | 0.9910 |
| 24 | 824.51 | | 1973.00 | 0.9865 |
| 28 | 824.10 | | 1972.01 | 0.9860 |
| 32 | 832.65 | | 1992.47 | 0.9962 |
| 36 | 829.07 | | 1983.91 | 0.9920 |
| 40 | 828.27 | | 1982.00 | 0.9910 |
| 44 | 834.43 | | 1996.74 | 0.9984 |

Tabla 25: Cuantificación del surfactante en cada VP y CNS a un gasto de 90mL/ h de I.



Gráfica 18: Gráfica obtenida de la prueba de adsorción dinámica de núcleo 47 en agua de yacimiento del pozo I.

| Ecuación y = A1 + (A2-A1)/(1 + 10^((LOGx0-x)*p)) | | | | | | |
|---|-----------------------------|--------------------|--|--|--|--|
| R ² =0.99209 | | | | | | |
| Variable | Variable Valor Error Estáno | | | | | |
| A1 | -0.26466 | 0.1117 | | | | |
| A2 | 0.98397 | 0.01032 | | | | |
| LOGx0 | 3.54952 | 0.36675 | | | | |
| Р | 0.26184 | 0.03258 | | | | |
| LOGx0 P | 3.54952 0.26184 | 0.36675 0.03258 | | | | |

Tabla 26: Ecuación obtenida a partir del ajuste matemático del gráfico 18

La adsorción dinámica del surfactante desarrollado por el IMP en un núcleo bajo las siguientes condiciones de prueba: T=130°C, P de núcleo= 2000psi, P de confinamiento= 3000psi y Gasto= 90mL/h, obtuvo un valor de A₂ (=0.98397) en el ajuste, con él se obtuvo una concentración final de 1967.94ppm. Posteriormente, en base al procedimiento ya mencionado, se obtuvo una adsorción máxima de saturación de 0.0154mg/g.

| $m_T = (1.5x10^{-5}L)(2000 \frac{mg}{L})$ \therefore $m_T = 0.03mg$ |
|---|
| $C_s = (0.98397) \left(2000 \frac{mg}{L}\right) \therefore C_s = 1967.94 \frac{mg}{L}$ |
| $m_s = (1.5 \ x \ 10^{-5} \text{L}) \left(1967.94 \frac{mg}{L} \right) \therefore m_s = 0.0295 mg$ |
| $m_a = (0.03mg - 0.0295mg)$ \therefore $m_a = 5x10^{-4}mg$ |
| $m_{a,VP} = 5x10^{-4}mg \frac{0.01487L}{1.5x10^{-5}L}$ \therefore $m_{a,VP} = 0.4956mg$ |
| $A.M.S = \frac{0.4956mg}{(167.21g)(0.1919)}$ \therefore $A.M.S = 0.0154\frac{mg}{g}$ |

Los resultados obtenidos de adsorción máxima de saturación para el surfactante desarrollado en el IMP en diferente medio salino se observan en la Tabla 21.

| A-B | I |
|---------------------|----------------------|
| Salinidad 24800 ppm | Salinidad 253859 ppm |
| Gasto 120 mL/h | Gasto 90 mL/h |
| Adsorción máxima de | Adsorción máxima de |
| saturación | saturación |
| 0.0155mg/ g | 0.0154 mg/g |

Tabla 27: Resultados de adsorción máxima de saturación para el surfactante desarrollado en el IMP en diferentes medios salinos

6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se desarrolló una nueva metodología para determinar la adsorción dinámica bajo condiciones de yacimiento (P núcleo=2000 psi, T= 130°C, Pconf.= 3000 psi y salinidad correspondiente a cada pozo) por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), lo cual proporcionó resultados de alta confiabilidad.

Se obtuvo reproducibilidad del método llevando a cabo 3 experimentos de desplazamiento de un surfactante comercial a través del núcleo de calcita Bedford (100% CaCO₃) bajo las mismas condiciones de operación yacimiento (T=130°C, P de núcleo= 2000 psi, P de confinamiento= 3000 psi y gasto= 120 mL/h).

Al realizar la prueba de desplazamiento de núcleo en medio poroso para el CASH en flujos de 120mL/h y 150mL/h bajo las mismas condiciones de operación, se observa que, al aumentar el gasto, disminuyen los valores de adsorción. Por lo tanto, los valores de adsorción dependen del flujo aplicado, temperatura, salinidad, presión y tipo de roca.

Se obtuvieron las isotermas de adsorción y la determinación de la concentración máxima de saturación para el surfactante desarrollado para el IMP en los diferentes campos de aplicación A-B e I.

Así mismo se obtuvieron los siguientes valores máximos de adsorción por desplazamiento de núcleo, bajo las mismas condiciones de operación: Promedio=0.1031 mg/g para el surfactante comercial CASH y 0.0153 mg/g para el producto IMP, lo que indica que existe una mayor adsorción del producto comercial, considerando la salinidad de 24800 ppm para el campo A-B y 30,800 ppm para agua de mar.

Debido a que se espera que este trabajo sea de utilidad para futuros experimentos afines, creemos menester mencionar los inconvenientes que surgieron a lo largo de su realización y la forma en la que fueron resueltos:

 Al inicio no se obtenía una buena reproducibilidad debido a que la temperatura del sistema no era homogénea, se mandó calibrar el regulador de temperatura a la temperatura de operación de trabajo.

- En los primeros experimentos realizados en el Equipo 1, utilizando agua de mar con un alto contenido de iones divalentes, las tuberías se tapaban, pues éstas tenían una temperatura menor a la del coreholder, lo que hacía que el agua se evaporara y las sales se incrustaran en ella. Esto se resolvió haciendo uso de resistencias que controlaran la temperatura de todo el sistema hasta la salida del producto.
- Se calibró el equipo un día antes a las condiciones de operación (Temperatura y presión) para estabilizarlo.
- Al tener en el HPLC una columna alquilada a 18 carbonos, procedimos a realizar una metodología para formular agua sintética de mar, ya que el agua real cuenta con trazas de hidrocarburos que hubieran tapado nuestra columna.
- Al obtener los volúmenes de poro de los Equipos 1 y 2, éstos presentaban pequeñas precipitaciones debido a las trazas de mineral o atribuidos a distintos factores, así que éstos no se podían inyectar en el HPLC porque lo hubieran tapado. Por ello, procedimos a filtrar cada volumen de poro con filtros 0.45micrometros exclusivos para HPLC.
- Los volúmenes de poro (VP) se cuantificaban en el HPLC contiguo a su obtención.
- Se sugiere el uso de un carrusel para facilitar la recolección de los volúmenes de poro.

7. GLOSARIO

Adsorción: Es un proceso físico o químico en el cual átomos, moléculas o iones quedan retenidos en la interface de una superficie.

Adsorción dinámica: Es un fenómeno que representa la acumulación de partículas en movimiento del absorbato en la interface del adsorbente.

Adsorción por intercambio iónico: Proceso que ocurre cuando los iones de carga opuesta se concentran en una superficie debido a la atracción electrostática.

Anfifílico: Doble afinidad o atracción.

Cromatografía: Es un proceso de migración diferencial en el cual los componentes de una mezcla son transportados por una fase móvil y retenidos selectivamente por una fase estacionaria.

Cromatografía fase normal: Se emplea para separar mezclas de baja polaridad. En general la fase estacionaria es sílice o alúmina y en la fase móvil se utilizan eluyentes como hexano, diclorometano o acetato de etilo.

Cromatografía fase reversa: Involucra una fase estacionaria no polar formada por partículas de gel de sílice a las cuales se han fijado químicamente cadenas alquílicas C8 o C18 y una fase móvil polar, la cual tiene como finalidad separar mezclas de alta a media polaridad.

Difusión: Es el proceso en el cual el químico, gracias a un efecto de movimiento aleatorio de sus moléculas se mueve de un lugar en donde su concentración es alta hacia otro en donde es menor.

Dispersión: Es el fenómeno por el cual un conjunto de partículas que se mueven en una dirección rebotan con las partículas del medio hasta perder su trayectoria

Fisisorción: Es el resultado de la interacción por las fuerzas de Van der Waals y un fenómeno de baja energía que se caracteriza por ser un proceso reversible y de baja energía de adsorción.

Gasto: Flujo por unidad de tiempo.

Micela: Agregado molecular organizado.

Mojabilidad: Es la formación de una película o capa sobre la superficie de la roca; describe las interacciones entre los fluidos, la superficie de la roca y el ángulo de contacto constituye una característica importante en el equilibrio roca-aceite-salmuera.

Número capilar "Nc": Es la relación entre las fuerzas viscosas de drene y las fuerzas capilares.

Permeabilidad (K): Consiste en la capacidad de un material para permitir que un fluido lo atraviese sin alterar su estructura interna. Dada en milidarcies (mD)

Piedra caliza: Es una roca sedimentaria integrada en gran parte por carbonato de calcio,con cantidades variables de arcilla.

Porosidad (\phi): Fracción de volumen vacío.

Presión de confinamiento: Fuerza externa por unidad de área que se aplica sobre el núcleo. También llamada presión externa.

Quimisorción: Es la interacción del adsorbato en los centros activos del adsorbente, cuando ésta da lugar a la formación de enlaces químicos.

Recuperación mejorada: Es la tercer o última etapa de la secuencia de procesos de extracción de crudo en un yacimiento de petróleo.

Resolución: Separación entre dos picos cromatográficos.

Salmuera: Agua con un alto contenido de sales disueltas (agua de mar)

Surfactante: Es un agente químico orgánico compuesto por moléculas anfifílicas.

Surfactante aniónico: Molécula la cual el grupo que presenta carácter hidrofílico posee carga negativa.

Surfactante catiónico: Molécula la cual el grupo que presentan carácter hidrofílico posee carga positiva.

Surfactante no iónico: Molécula la cual el grupo que presenta carácter hidrofílico no se encuentra cargado.

Surfactante zwitteriónicos: Molécula la cual los grupos que presentan carácter hidrofílico poseen ambos tipos de cargas.

Volumen de poro (VP): Correspondiente al volumen máximo de fluido (gas o líquido) que pudiera almacenar en su interior.

8. FUENTES DE INFORMACIÓN

- > Hemerográficas
- A. Gurgel, M. M. (2008). A review on chemical flooding methods applied in enhanced oil recovery. *Brazilian journal of Petroleum and Gas*, 83-95.
- A. Niecikowska, J. Z. (2010). Dynamic adsorption layer formation and time of bubble attachment to a mica surface in solutions of cationic surfactants. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects*, 14-20.
- Ahmad Al Adasani, B. B. (2011). Analysis of EOR projects and updated screening criteria. *Journal* of Petroleum Science and Engineer, 10-24.
- Baojun Bai, R. B. (2010). Adsorption of a foam agent on porous sandstone and its effect on foam stability. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects*, 189-196.
- Cui Z.G, L. W. (2012). Individual and mixed adsorption of alkylcarboxylbetaines and fatty amide athoxylates at daqing sandstone/water interface. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 180-189.
- D.S. Curbero Fabíola, C. S. (2007). Adsorption of nonionic surfactants en sandstones . *Colloids and surfaces A. Physicochem*, 293.
- Drach M, L. L.-M. (1998). Adsorption of cationic surfactants on hydrophilic silica: effects of surface energetic heterogeneity. *Colloids and Surfaces A: Phisicochenical and engineering aspects*, 243-264.
- F.J. Trogus, T. R. (1977). Static and Dinamic Adsorption of Anionic and Nonionic Surfactants . Society of pretroleum engineers journal.
- Fan Hai-Ming, Z. Y.-N. (2013). Dynamic surface adsorption properties of sodium dodecyl solfate aqueous solution. *Editorial office af Anta Physic-Chemical Sin*, 351-357.
- Fjelde I, A. T. (1995). Adsorption VII. Dynamic adsorption of dual surfactant system onto reservoir cores at seawater salinites. *Journal of petroleum science and engineering*, 193-201.
- Gogoi, B. (2011). Adsorption-desorption of surfactant for Enhanced Oil Recovery. Subrata, Springer Scence+ Business.
- Harwigsson ian, T. F. (380-387). Nature of the adsorption of zwitterionic surfactants at hydrphilic surfaces. *Jourlan of colloid and interface science*, 1996.
- Hu Xiaoying, L. Y. (2010). Effect of divalent cationic ions on the adsorption behavior of zwitterionic surfactant at silica/ solution interface. J. Phys. Chem. B, 8910-8916.
- I.M.P. (2013). Patente nº 03-2013-030512432800-01. Preparación de salmuera sintetica. México.

- Iglauer Stefan, W. Y. (2010). New surfactant classes for enhanced oil recovery and their tertiaary oil. *Journal of Petroleum Science and Engineer*, 23-29.
- Labanda Jordi, S. J. (2009). Modeling of the dyamic adsorption of an anionic dye through ionexchange menbrane adsorber. *Journal of membrane science*, 234-240.
- Legens C, P. T. (1998). Carbonate rock wettability changes induced by organic compound adsorption. *Journal of Petroleum Science and Engineer*, 277-282.
- Leo. A. Noll, C. J. (May 1993). Adsorption of a mixed surfactant system en silica. *Project BE4A*, *Milestone 4 FY93*.
- Li Na, Z. G. (2011). Adsorption behavior or betaine-type surfactant on quartz sand. *Energy and fuels*, 4430-4437.
- Louis., S. J. (2005). Recuperación Mejorada del Peroleo.Cuaderno FIRP S357-C. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales en español. Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela.
- Mohammad Ali Ahmadi, S. R. (2011). Experimental investigaion of adsorption of a new nonionic surfactant on carbonate minerals. *Journal of Petroleum Science and Engineer*, 10-24.
- Mohammad Amin Sfarzadeh, S. A. (2011). Experimental investigation of the effect of calcium lignosulfonate on adsorption phenomenon in surfactant alternative gas injection. *Journal on chemical and petroleum Engineering*, 141-151.
- Muherei A.Mazen, J. R. (2009). Adsortion of sodium dodecyl sulfonate, Triton X100 and their mixtures to chale and sandstone: A comparative study. *Journal of petroleum science and engineering*, 149-154.
- Paria Santanu, K. C. (2004). A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solidd-water interface. *Colloid and interface science*, 75-95.
- Q. Liua, M. W. (2004). Improved oil recovery by adsorption-desorption in chemical flooding. *Journal of Petroleum Science and engineering*, 75-78.
- Ramirez W. Fred, S. J. (1980). Convertion, dispertion and adsortion of surfactants in poruos media. *Society of petroleum engineers jounal.*
- Reid B. Grigg, B. B. (2004). Calcium lingonosulfonate adsorption and desortion on Berea Sandstone. *Journal of Collid and Interface Science*, 36-45.
- Rostami Ravari R, S. S. (2011). Combined Surfactant- Enhanced Gravity Drainage (SEGD) of Oil and the Wettability Alteration in Carbonates: Effect of Rock Permeability and Interfacial Tension (IFT). *Enegy and Fuels*, 2083-2088.
- Standnes C. Dag, A. T. (2000). Wettability alteration in chalk 2. Mechanism for wettability alteration form oil- wet using surfactans. *Journal of Petroleum Science and Engineer*, 123-143.

- Tayfun, B. (2007). Development of nature oil fields. *Journal of Petroleum Science and Engineer*, 221-246.
- W. Kwok, R. H. (1994). Modelling dynamic adsortion of annn anionic surfactant on Berea sandstone with radial flow . *Pergamon*.
- Zajac J, C. C. (1996). Thermodynamics of micellization adsortion of zwitterionic surfactants in aqueous media. *Langmuir*, 1486-1495.
- Zendehboudi Sohrad, R. N. (2011). Effect of wettability in freefall and controlled gravity drainage in fractionally-wet porous media with fractures. *Energy and fules*.
- Zholob S. A, F. V. (1997). Dynamic adsorption behavior of polyethylene glycol octyphenyl ethers at the water/oil interface studied by dynamic drop volume technique. *Journal of colloid and interface science*, 149-159.
 - > Bibliográficas

Avendaño, J. A. (Marzo,2008). Influencia del pH en la adsorción de surfactantes catiónicos sobre diversas superficies rocosas. Universidad de los Andes: Tesis para optar al grado de Magíster Scientiae en Ingenieria Química.

Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos. (2009). México, 9° Edición.

Louis., S. J. (2005). Recuperación Mejorada del Peroleo.Cuaderno FIRP S357-C. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales en español. Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela.

Mendosa Flores J.J (s.f.). Implementación de un manual de prácticas de laboratorio de Fisicoquimica VI. México: Tesis para obtener el grado de Químico.

Ortega, M. R. (Octubre, 2009). Comportamiento reológico de disoluciones acuosas de surfactantes comerciales no iónicos. Universidad de Granada: Tesis doctoral.

> Patentes y proyectos

I.M.P(2013). Derechos de autor(Obra literaria) nº 03-2013-030512432800-01. Preparación de salmuera sintetica.Hernandez AltamiranoRaul, Lna Rojero Erick, Marín León Adlaí,Martinez Garcia Xochil,Mena Cervantes Violeta Yasmin, Nieto Alvarez David Aaron (et. al) México.

I.M.P(2013). Derechos de autor (Obra literaria)nº 03-2013-071711194500-01. Metodología para la determinación de adsorción dinámica por desplazamiento de núcleo forzado. Luna Rojero Erick, Marín León Adlaí, Nieto Alvarez David Aaron, Zamudio Rivera Luis Silvestre, México.

Nieto Alvarez David Aaron (2012). n° *MX/a/2012/011116.Composición con propiedades* modificadoras de mojabilidad y viscosificantes para procesos de recuperación mejorada de hidrocarburos en yacimientos con alta temperatura y salinidad.México.

- Y.00123, P. S. (s.f.). Proceso de RM en yacimientos carbonatados fracturados de alta salinidad y temperatura con base en el diseño, desarrollo y escalamiento de troductos químicos AD-HOC. México.
- Zamudio L.S, L. S. (2010). Patente nº WO 2010/068082 A1. Composición espumante para alta temperatura y salinidad. México.

> Electrónicas

- *Dispersión y difusión*. (s.f.). Recuperado el 6 de Mayo de 2012, de http://www.aulados.net/Temas_ambientales/Contaminantes_aguas_subterraneas/Transporte __contaminantes.pdf
- *Hojas de datos de seguridad.* (s.f.). Recuperado el 6 de Mayo de 2012, de <u>http://www.stepan.com/default.asp</u>
- *Surfactantes y clasificación*. (s.f.). Recuperado el 7 de Mayo de 2012, de <u>http://oilproduction.net/files/Nota%20Tecnica%20Agosto%202007%20(2).pdf</u>

9. ANEXOS

9.1. Análisis fisicoquímico del agua de mar 8m.

MUESTRA: Agua de Mar de 8 mts

| DUREZA DE CALCIO (CaCO3) mg/l | 1139.00 |
|------------------------------------|----------|
| DUREZA DE MAGNESIO (CaCO3) mg / I | 5360.00 |
| DUREZA TOTAL (CaCO3) mg /1 | 6499.00 |
| ALCALINIDAD TOTAL (CaC03) mg / I | 165.00 |
| ALCALINIDAD F (CaC03) mg /1 | 0.00 |
| CLORUROS (CI) mg /1 | 19927.00 |
| SULFATOS (SO4") mg /1 | 2695.30 |
| FIERRO (Fe) mg/l | 2.02 |
| pН | 8.00 |
| SALINIDAD (NaCI) mg / I | 30800.00 |



9.2. Metodología para la formulación del agua de mar 8 metros sintética.

1.-Con la cantidad de iones obtenidos del análisis fisicoquímico calculamos la electroneutralidad del agua de la siguiente forma:

Cationes:

• Sodio (Na⁺) =
$$\left[10873 \frac{mg}{L}\right] \left[\frac{1 \ mmol}{22.99 \ mg}\right] \left[\frac{1 \ meq}{1 \ mmol}\right] = 472.94 \frac{meq}{L}$$

• Calcio (Ca²⁺) =
$$\left(455.60 \frac{mg}{L}\right) \left(\frac{1 \ mmol}{40.08 \ mg}\right) \left(\frac{2meq}{1mmol}\right) = 22.73 \ \frac{meq}{L}$$

• Magnesio (Mg²⁺)=
$$\left(1302.48\frac{mg}{L}\right)\left(\frac{1\ mmol}{24.305\ mg}\right)\left(\frac{2meq}{1mmol}\right) = 107.17\ \frac{meq}{L}$$

• Hierro (Fe²⁺)=
$$\left(2.02 \frac{mg}{L}\right) \left(\frac{1 \ mmol}{55.84 \ mg}\right) \left(\frac{2meq}{1mmol}\right) = 0.072 \frac{meq}{L}$$

Total de cationes =
$$602.84 \frac{\text{meq}}{\text{L}}$$

Aniones:

• Cloruros (CI) =
$$\left[19927 \frac{mg}{L}\right] \left[\frac{1 \ mmol}{35.45 \ mg}\right] \left[\frac{1 \ meq}{1 \ mmol}\right] = 562.11 \ \frac{meq}{L}$$

• Sulfatos (SO₄²⁻) =
$$2695.3 \frac{mg}{L} \left(\frac{1 \, mmol}{96.02 \, mg}\right) \left(\frac{2meq}{1mmol}\right) = 56.14 \frac{meq}{L}$$

• Bicarbonatos (HCO₃⁻)=
$$\left[201.3\frac{mg}{L}\right]$$
 $\left[\frac{1\ mmol}{60.98mg}\right]$ $\left[\frac{1\ meq}{1\ mmol}\right] = 3.30\ \frac{meq}{L}$

Total de aniones = 621.55 $\frac{\text{meq}}{L}$

Balance de aniones y cationes=-1.528

2.-Eleguir las sales a emplear de acuerdo a su solubilidad y disposición.

3.-Con las sales seleccionadas se realiza una serie de reacciones estequiometrias para determinar la cantidad necesaria a emplear de cada reactivo.

| | Ca ²⁺ | $+ 2 \operatorname{Cl}^{-} = \mathrm{C}$ | aCl ₂ | CaCl ₂ *2H ₂ O |
|------------|--------------------|--|---------------------------------|---------------------------------------|
| | 1 mol | 2 mol | 1 mol | 1 mol |
| M.M(g/mol) | 40.0800 | 35.4500 | 110.9800 | 146.9600 |
| (g/L) | 0.4556 | 0.8059 | 1.2615 | 1.6705 |
| (mol/L) | 0.0114 | 0.0227 | 0.0114 | 0.0114 |
| | ${Mg}^{2+}$ + | $2Cl^{-} = MgC$ | $l_2 \longrightarrow N$ | IgCl ₂ *6H ₂ O |
| | 1 mol | 2 mol | 1 mol | 1 mol |
| M.M(g/mol) | 24.3050 | 35.4500 | 95.2050 | 203.1450 |
| (g/L) | 1.3025 | 3.7995 | 5.1019 | 10.8863 |
| (mol/L) | 0.0536 | 0.1072 | 0.0536 | 0.0536 |
| | Fe ²⁺ + | $SO_4^{2-} = B$ | FeSO ₄ | FeSO ₄ *7 H ₂ O |
| | 1 mol | 1 mol | 1 mol | 1 mol |
| M.M(g/mol) | 55.84 | 96.02 | 151.86 | 277.79 |
| (g/L) | 0.00202 | 0.0034735 | 0.0054935 | 0.010049 |
| (mol/L) | 0.0000362 | 0.0000362 | 0.0000362 | 0.0000362 |
| | 2Na ⁺ + | SO_4^{2-} = | Na ₂ SO ₄ | |
| | 2 mol | 1 mol | 1 mol | |
| M.M(g/mol) | 22.9900 | 96.0200 | 142.000 | 00 |
| (g/L) | 1.2906 | 2.6951 | 3.9857 | 7 |
| (mol/L) | 0.0561 | 0.0281 | 0.0281 | |
| | Na ⁺ + | HCO ³⁻ = | NaHCO ₃ | |
| | 1 mol | 1 mol | 1 mol | |
| M.M(g/mol) | 22.9900 | 60.9800 | 83.9700 | |
| (g/L) | 0.0759 | 0.2013 | 0.2772 | |
| (mol/L) | 0.0033 | 0.0033 | 0.0033 | |

4.- Por último se realiza el análisis estequiometrico del cloruro de sodio restando los gramos ya utilizados en las sales anteriores.

| | Na ⁺ | + Cl^{-} | = NaCl |
|------------|-----------------|------------|---------|
| | 1 mol | 1 mol | 1 mol |
| M.M(g/mol) | 22.9900 | 35.4500 | 58.4400 |
| (g/L) | 9.5263 | 14.6893 | 24.2156 |
| (mol/L) | 0.4144 | 0.4144 | 0.4144 |

Por lo tanto para un litro de agua pesamos lo siguiente:

| Reactivo | Peso (g) |
|--------------------------------------|----------|
| CaCl ₂ *2H ₂ O | 1.6705 |
| MgCl ₂ *6H ₂ O | 10.8863 |
| FeCl ₂ *7H ₂ O | 0.01 |
| Na ₂ SO ₄ | 3.9857 |
| NaHCO ₃ | 0.2772 |
| NaCl | 24.2156 |

Obteniendo así una solución con características muy similares a el agua de mar 8 metros natural.

9.3. Análisis fisicoquímico del agua de A-B.

MUESTRA: ABI

| DUREZA DE CALCIO (CaCO3) mg /1 | 5427.00 |
|----------------------------------|----------|
| DUREZA DE MAGNESIO (CaCO3) mg /1 | 436.00 |
| DUREZA TOTAL (CaCO3) mg/l | 5863.00 |
| ALCALINIDAD TOTAL (CaC03) mg /1 | 266.00 |
| ALCALINIDAD F (CaC03) mg / I | 0.00 |
| CLORUROS (CI) mg/I | 12801.00 |
| SULFATOS (SO, *) mg/l | 359.60 |
| FIERRO (Fe) mg/l | 0.23 |
| pH | 7.99 |
| SALINIDAD (NaCl) mg /1 | 24800.00 |



9.4. Metodología para la formulación del agua de mar sintética del pozo de A-B.

1.-Con la cantidad de iones obtenidos del análisis fisicoquímico calculamos la electroneutralidad del agua de la siguiente forma:

Cationes:

• Sodio (Na⁺) =
$$\left(1999 \frac{mg}{L}\right) \left(\frac{1 \ mmol}{22.99 \ mg}\right) \left(\frac{1meq}{1mmol}\right) = 521.92 \frac{meq}{L}$$

• Calcio (Ca²⁺) =
$$\left(2170.8 \frac{mg}{L}\right) \left(\frac{1 \ mmol}{40.08 \ mg}\right) \left(\frac{2meq}{1mmol}\right) = 108.32 \frac{meq}{L}$$

• Magnesio (Mg²⁺) = $\left[05.95 \frac{mg}{L}\right] \left[\frac{1 \ mmol}{24.305 \ mg}\right] \left[\frac{2meq}{1mmol}\right] = 8.71 \ \frac{meq}{L}$

• Hierro (Fe²⁺)=
$$\left(0.23 \frac{mg}{L}\right) \left(\frac{1 \ mmol}{55.84 \ mg}\right) \left(\frac{2meq}{1mmol}\right) = 0.0082 \frac{meq}{L}$$

Total de cationes =
$$638.95 \frac{\text{meq}}{\text{L}}$$

Aniones:

• Cloruros (Cl) =
$$\left(12801 \frac{mg}{L}\right) \left(\frac{1 \ mmol}{35.45 \ mg}\right) \left(\frac{1 \ meq}{1 \ mmol}\right) = 361.10 \ \frac{meq}{L}$$

• Sulfatos (SO₄²⁻)=
$$\left(359.60\frac{mg}{L}\right)\left(\frac{1\ mmol}{96.02\ mg}\right)\left(\frac{2meq}{1mmol}\right) = 7.49\ \frac{meq}{L}$$

• Bicarbonatos (HCO₃) =
$$\begin{bmatrix} 324.52 \frac{mg}{L} \end{bmatrix} \left(\frac{1 \ mmol}{60.98 \ mg} \right) \left(\frac{1 \ mmol}{1 \ mmol} \right) = 5.32 \ \frac{meq}{L}$$

Total de aniones = 373.91 $\frac{\text{meq}}{L}$

Balance de aniones y cationes=26.16

2.-Eleguir las sales a emplear de acuerdo a su solubilidad y disposición.

3.-Con las sales seleccionadas se realiza una serie de reacciones estequiometrias para determinar la cantidad necesaria a emplear de cada reactivo.

| | Ca ²⁺ + | $2 \text{ Cl}^- =$ | CaCl ₂ | CaCl ₂ *2H ₂ O |
|---------------------|--------------------|----------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| | 1 mol | 2 mol | 1 mol | 1 mol |
| M.M. (g/mol) | 40.0800 | 35.4500 | 110.9800 | 146.9600 |
| (g/L) | 2.1708 | 3.8401 | 6.0109 | 7.9596 |
| (mol/L) | 0.0542 | 0.1083 | 0.0542 | 0.0542 |
| | Mg^{2+} | + 2Cl ⁻ = | MgCl ₂ | MgCl ₂ *6H ₂ O |
| | 1 mol | 2 mol | 1 mol | 1 mol |
| M.M. (g/mol) | 24.3050 | 35.4500 | 95.2050 | 203.1450 |
| (g/L) | 0.1060 | 0.3091 | 0.4150 | 0.8855 |
| (mol/L) | 0.0044 | 0.0087 | 0.0044 | 0.0044 |
| | Fe^{2+} | + $SO_4^{2-} =$ | FeSO ₄ | FeSO ₄ *7 H_2O |
| | 1 mol | 1 mol | 1 mol | 1 mol |
| M.M. (g/mol) | 55.84 | 96.02 | 151.86 | 277.79 |
| (g/L) | 0.00023 | 0.0003955 | 0.0006255 | 0.0011442 |
| (mol/L) | 0.0000041 | 0.0000041 | 0.0000041 | 0.0000041 |
| | 2Na ⁺ + | $- SO_4^{2-} =$ | Na ₂ SO ₄ | |
| | 2 mol | 1 mol | 1 mol | |
| M.M. (g/mol) | 22.9900 | 96.0200 | 142.0000 | |
| (g/L) | 0.1720 | 0.3592 | 0.5312 | |
| (mol/L) | 0.0075 | 0.0037 | 0.0037 | |
| | Na ⁺ + | HCO ³⁻ | = NaHCO ₃ | |
| | 1 mol | 1 mol | 1 mol | |
| M.M. (g/mol) | 22.9900 | 60.9800 | 83.9700 | |
| (g/L) | 0.1223 | 0.3245 | 0.4469 | |
| (mol/L) | 0.0053 | 0.0053 | 0.0053 | |

4.- Por último se realiza el análisis estequiometrico del cloruro de sodio restando los gramos ya utilizados en las sales anteriores.

| | Na ⁺ + | Cl ⁻ = | NaCl |
|--------------|-------------------|-------------------|---------|
| | 1 mol | 1 mol | 1 mol |
| M.M. (g/mol) | 22.9900 | 35.4500 | 58.4400 |
| (g/L) | 11.7709 | 18.1504 | 29.9213 |
| (mol/l) | 0.5120 | 0.5120 | 0.5120 |

Por lo tanto para un litro de agua pesamos lo siguiente:

| Reactivo | Peso (g) |
|--------------------------------------|----------|
| CaCl ₂ *2H ₂ O | 7.9596 |
| MgCl ₂ *6H ₂ O | 0.8855 |
| FeCl ₂ *7H ₂ O | 0.0011 |
| Na ₂ SO ₄ | 0.5312 |
| NaHCO ₃ | 0.4469 |
| NaCl | 29.9213 |

Obteniendo así una solución con características muy similares a las del agua del pozo de

A-B.

9.5. Análisis fisicoquímico de agua de mar del pozo I.

ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO DEL AGUA DE I

| POZO: _ PUNTO DE MUESTREO: _ | INSTALACI FECHA DE MUESTR | | ÓN: FECHA | ACTIVO: FECHA DE ANÁLISIS: | |
|---|------------------------------|---------------|--|-------------------------------|----------------------------------|
| | | PROPIEDAL | DES FÍSICAS. | | |
| TEMPERATURA | 20,0 °C | | GASES EN SOLUCIÓN. ÁCIDO SULFHÍDRICO (H2S) BIÓXIDO DE CARBONO (CO2) OXÍGENO DISUELTO (O2) | | (mg/L) |
| pH | 6,38 | @ 20 °C | | | |
| DENSIDAD | 1,1724 | g/cm3 @ 20°C | | | |
| CONDUCTIVIDAD | | µS/cm @ 20 °C | | | |
| TURBIDEZ | 7 FTU | | | | |
| COLOR. | 36 Pt-Co. | | | | |
| OLOR | | - | | | |
| | | PROPIEDAD | ES QUÍMICAS. | | |
| CATIONES: | (mg/L) | (meg/L) | ANIONES: | (mg/L) | (meg/L) |
| SODIO (Na*) | 59.809,48 | 2 601,656 | CLORUROS (CI) | 154 000,00 | 4 343,779 |
| POTASIO (K*) | ***** | | SULFATOS (SO4) | 300,00 | 6,246 |
| CALCIO (Ca ⁺⁺) | 31 880,00 | 1.590,818 | -CARBONATOS (CO3") | 0,00 | 0,000 |
| MAGNESIO (Mg**) | 1 944,80 | 159,987 | BICARBONATOS (HCO3) | 148,84 | 2,439 |
| HIERRO (Fe**) | 0,10 | 0,004 | HIDRÓXIDOS (OH). | | |
| MANGANESO (Mn**) | | ***** | NITRITOS (NO2) | | ***** |
| BARIO (Ba**) | ***** | | NITRATOS (NO3) | ***** | |
| ESTRONCIO (Sr**) | | | FOSFATOS (PO43). | ***** | |
| TOTAL; | 93 634,36 | 4 352,465 | | 154 448,84 | 4 352,465 |
| | SÓL | IDOS DISUELTO | S Y EN SUSPENSIÓN. | | Course on Disconstruction of the |
| | | (mg/L) | | | (mg/L) |
| SÓLIDOS TOTALES | | | DUREZA TOTAL como CaCO3 | | 87 700,00 |
| SÓLIDOS DISUELTOS TOTALES (SDT) | | 248 083,20 | DUREZA DE CALCIO como CaCO ₃ | | 79 700,00 |
| SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES (SST) | | | DUREZA DE MAGNESIO como CaCO3 | | 8 000,00 |
| GRASAS Y ACEITES | | | ALCALINIDAD A LA "F" como CaCO3 | | 0,00 |
| SILICE SOLUBLE (SiO2) | | | ALCALINIDAD A LA "M" como CaCO3 | | 122,00 |
| OXIDO FÉRRICO (Fe ₂ O ₃) | | | SALINIDAD como NaCI | | 253 859,14 |
| ACIDEZ como CaCO3 | | | INDICE DE ESTABILIDAD | | 2,15895 |
| | | | TENDENCIA | | INCRUSTANTE |
| | PI | ROPIEDADES BA | ACTERIOLÓGICAS. | | |
| (Colonia/mL) | | | | | (Colonia/mL) |
| BACTERIAS MESOFÍLICAS AEROBIAS. | | | BACTERIAS REDUCTORAS DEL SULFATO. | | |
9.6. Metodología para la formulación del agua de mar sintética del pozo de I.

1.-Con la cantidad de iones obtenidos del análisis fisicoquímico calculamos la electroneutralidad del agua de la siguiente forma:

Cationes:

• Sodio (Na⁺) =
$$\left(59\ 809.\ 46\ \frac{mg}{L}\right)$$
 $\left(\frac{1\ mmol}{22.99\ mg}\right)\left(\frac{1\ meq}{1\ mmol}\right)$ = $2601.54\ \frac{meq}{L}$

• Calcio (Ca²⁺) =
$$\begin{bmatrix} 31\ 880\ \frac{mg}{L} \end{bmatrix} \left[\frac{1\ mmol}{40.08\ mg} \right] \left[\frac{2meq}{1mmol} \right] = 1590.81\ \frac{meq}{L}$$

• Magnesio (Mg²⁺)=
$$\left(1944.8 \frac{mg}{L}\right) \left(\frac{1 \, mmol}{24.305 \, mg}\right) \left(\frac{2meq}{1mmol}\right) = 160.03 \, \frac{meq}{L}$$

• Hierro (Fe²⁺)=
$$\left(0.1 \ \frac{mg}{L}\right) \left(\frac{1 \ mmol}{55.84 \ mg}\right) \left(\frac{2meq}{1mmol}\right) = 0.0035 \ \frac{meq}{L}$$

Total de cationes =
$$4352.38 \frac{meq}{L}$$

Aniones:

• Cloruros (Cl) =
$$\left(54\ 000\ \frac{mg}{L}\right)$$
 $\left(\frac{1\ mmol}{35.45\ mg}\right)$ $\left(\frac{1\ meq}{1\ mmol}\right)$ = 4344.14 $\frac{meq}{L}$

• Sulfatos (SO₄²⁻) =
$$300 \frac{mg}{L}$$
 $\left(\frac{1 \ mmol}{96.02 \ mg}\right) \left(\frac{2meq}{1mmol}\right) = 6.24 \frac{meq}{L}$

• Bicarbonatos (HCO₃) =
$$\left[148.84\frac{mg}{L}\right] \left(\frac{1 \ mmol}{60.98 \ mg}\right) \left(\frac{1 \ mmol}{1 \ mmol}\right) = 2.44\frac{meq}{L}$$

Total de aniones = $4352.82 \frac{meq}{L}$

Balance de cationes y aniones =-0.005

2.-Eleguir las sales a emplear de acuerdo a su solubilidad y disposición.

3.-Con las sales seleccionadas se realiza una serie de reacciones estequiometrias para determinar la cantidad necesaria a emplear de cada reactivo.

| | Ca ²⁺ | + | 2 Cl ⁻ | = | CaCl ₂ | | $\diamond CaCl_2*2H_2O$ |
|---------------------|------------------|----|-------------------|-----|---------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| | 1 mol | | 2 mol | | 1 mol | | 1 mol |
| M.M. (g/mol) | 40.0800 | | 35.4500 | | 110.9800 | | 146.9600 |
| (g/L) | 31.8800 | 4 | 56.3945 | | 88.2745 | | 116.8933 |
| (mol/L) | 0.7954 | | 1.5908 | | 0.7954 | | 0.7954 |
| | Mg^{2+} | + | 2Cl ⁻ | = | MgCl ₂ | | MgCl ₂ *6H ₂ O |
| | 1 mol | | 2 mol | | 1 mol | | 1 mol |
| M.M. (g/mol) | 24.3050 | | 35.4500 | | 95.2050 | | 203.1450 |
| (g/L) | 1.9448 | | 5.6732 | | 7.6180 | | 16.2549 |
| (mol/L) | 0.0800 | | 0.1600 | | 0.0800 | | 0.0800 |
| | Fe ²⁺ | + | SO_4^2 | - = | FeSO ₄ | | FeSO ₄ *7 H ₂ O |
| | 1 mol | | 1 mol | | 1 mol | | 1 mol |
| M.M. (g/mol) | 55.84 | | 96.02 | | 151.86 | | 277.79 |
| (g/L) | 0.0001 | C | .000172 | | 0.0002720 | | 0.0004975 |
| (mol/L) | 0.0000018 | 0. | .0000018 | | 0.0000018 | | 0.0000018 |
| | $2Na^+$ | + | SO_4^{2-} | = | Na ₂ SO ₄ | | |
| | 2 mol | | 1 mol | | 1 mol | | |
| M.M. (g/mol) | 22.9900 | | 96.0200 | | 142.000 | 0 | |
| (g/L) | 0.1436 | | 0.2998 | | 0.4434 | | |
| (mol/L) | 0.0062 | | 0.0031 | | 0.0031 | | |
| | Na^+ | + | HCO ³ | - | = NaHCO | D ₃ | |
| | 1 mol | | 1 mol | | 1 mol | | |
| M.M. (g/mol) | 22.9900 | | 60.9800 | | 83.9700 | | |
| (g/L) | 0.0561 | | 0.1488 | | 0.2050 | | |
| (mol/L) | 0.0024 | | 0.0024 | | 0.0024 | | |

4.- Por último se realiza el análisis estequiometrico del cloruro de sodio restando los gramos ya utilizados en las sales anteriores.

| | Na^+ | + Cl ⁻ | = | NaCl |
|--------------|---------|-------------------|---|----------|
| | 1 mol | 1 mol | | 1 mol |
| M.M. (g/mol) | 22.99 | 35.45 | | 58.44 |
| (g/L) | 59.6098 | 91.9168 | | 151.5265 |
| (mol/l) | 2.5929 | 2.5929 | | 2.5929 |

Por lo tanto para un litro de agua pesamos lo siguiente:

| Reactivo | Peso (g) |
|--------------------------------------|----------|
| CaCl ₂ *2H ₂ O | 116.8933 |
| MgCl ₂ *6H ₂ O | 16.2549 |
| FeCl ₂ *7H ₂ O | 0.00049 |
| Na ₂ SO ₄ | 0.4434 |
| NaHCO ₃ | 0.2050 |
| NaCl | 151.5265 |

Obteniendo así una solución con características muy similares a las del agua del pozo I.

9.7. Cromatogramas de la curva de calibración del surfactante CASH en agua de Mar 8m formulada.

5000ppm



4500ppm



4000ppm



3500ppm





2500ppm



2000ppm



1500ppm



1000ppm





9.8. Cromatogramas de la 1ª adsorción dinámica del surfactante CASH en agua de mar 8m

VP 1

















9.9. Cromatogramas de la 2ª adsorción dinámica del surfactante CASH en agua de mar 8m

VP 1



VP 2











1348.04

20.539

20



- i - i -

40 .

50

min

30





mAU

DAD1 C, Sig=215,12 Ref=360,100 (TEM12\019-1901.D)

10

1

8.10. Cromatogramas de la 3^a adsorción dinámica del surfactante CASH en agua de mar 8m



















8.11. Cromatogramas de la adsorción dinámica del surfactante CASH en agua de mar con un gasto de 150mL/h.

VP 1



VP 2



VP 3









8.12. Cromatogramas de la curva de calibración del surfactante IMP en agua de mar formulada del pozo A-B.

Blanco



4500ppm



4000ppm



3500ppm





2500ppm



2000ppm



1500ppm



1000ppm





Cromatogramas de la adsorción dinámica del surfactante IMP en agua 8.13. de mar formulada del pozo A-B.

VP 2



VP 3











30

40

50

min

181,725

582

20







DAD1 C, Sig=215,12 Ref=360,100 (TEM13\013-1301.D)

10





mAU

9.14. Cromatogramas de la curva de calibración del surfactante desarrollado por el IMP en agua de mar formulada del pozo I.

Blanco



4500ppm



4000ppm



3500ppm





2500ppm



2000ppm



1500ppm



1000ppm





9.15. Cromatogramas de la adsorción dinámica del surfactante desarrollado por el IMP en agua de mar formulada del pozo I.

VP 1















