



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

**Tesis:**

**Modificación de la mojabilidad en yacimientos carbonatados en México para la recuperación mejorada de petróleo por medio de surfactantes y/o mezcla de surfactantes.**

**Que para obtener título de:**

**Ingeniero Químico**

**Presenta**

**Zaira Ariadna Castro Hernández**



**Ciudad de México**

**2018**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

# **Dedicatoria**

Este trabajo es dedicado a mi amada familia por apoyarme en todas mis decisiones y a los doctores Simón López, Mauricio Ángeles y Cecilia de los Ángeles Durán que me han apoyado durante la realización del mismo.

# Agradecimientos

Quiero agradecer al Dr. Simón López y a la Dra. Cecilia Durán QEPD por haberme guiado en cada paso de mi tesis y por su completa disposición para que pudiera colaborar con ellos desde mi servicio social hasta la entrega de mi trabajo final. A mi mentor Mauricio Ángeles; por haberme motivado a realizar este trabajo, por su apoyo y dedicación a mi trabajo.

Quisiera agradecer a Dow Química Mexicana por haberme permitido utilizar sus productos dentro de mi experimentación y por haber proporcionado las muestras necesarias.

Por último, quisiera agradecer a todas las personas que han estado involucradas tanto en mi crecimiento profesional como personal, a mis profesores, mentores y amigos. En especial a mi familia por motivarme siempre a ser una mejor persona, perseguir mis sueños y apoyarme en todos estos años de estudio; y a Dios.

# Índice

Dedicatoria .....	1
Agradecimientos .....	3
Lista de Figuras .....	6
Lista de Tablas .....	8
Descripción General .....	10
Objetivo General .....	10
Objetivo Específico.....	10
Resumen .....	11
.....	13
Capítulo 1: .....	13
Introducción a la recuperada (EOR) en el mundo y en México .....	13
.....	13
Panorama de la Recuperación Mejorada de Petróleo (EOR) .....	14
Revisión global .....	14
Revisión nacional .....	19
.....	24
Capítulo 2: .....	24
Alteración de la mojabilidad como método EOR .....	24
.....	24
Antecedentes .....	25
¿Qué son los surfactantes? .....	25
Estado del arte de surfactantes utilizados en EOR .....	28
Modelos de selección de surfactantes para EOR .....	32
Alteración de mojabilidad Fenómenos involucrados en EOR .....	36
.....	42
Capítulo 3: .....	42
Diseño de experimento para la alteración de la mojabilidad en los yacimientos carbonatados México .....	42
.....	42
Experimentación .....	43

Selección de surfactantes para yacimientos carbonatados en México .....	43
Tren de pruebas y equipos .....	51
Compatibilidad .....	51
Tensión interfacial.....	53
Comportamiento de fases .....	57
Ángulo de contacto .....	58
Resultados .....	67
Compatibilidad.....	67
Tensión interfacial .....	70
Comportamiento de fases.....	71
Compatibilidad .....	74
Tensión interfacial .....	80
Comportamiento de fase.....	81
Ángulo de contacto.....	82
Conclusiones.....	89
Anexo 1 .....	90
Glosario.....	90
Nomenclatura .....	92
Bibliografía .....	93

# Lista de Figuras



Figura 1 Producción mundial de crudo.....	15
Figura 2 Clasificación tradicional de los métodos de recuperación.....	17
Figura 3 Contribución de la producción de crudo proveniente de EOR a la producción mundial.....	18
Figura 4 Producción nacional de petróleo.....	20
Figura 5 Volumen remanente de aceite en México.....	21
Figura 6 Mapa de provincias petroleras de México.....	22
Figura 7 Estructura general de un surfactante (izq.) y una micela (derecha). Donde  es la parte hidrofóbica y  es la parte hidrofílica.....	25
Figura 8 Clasificación de surfactantes y ejemplos.....	27
Figura 9 Ejemplos de estructuras de surfactante que se han utilizado para EOR.....	29
Figura 10 Ejemplos de ácidos nafténicos.....	34
Figura 11 Simulación del funcionamiento de los surfactantes catiónicos. a) Las moléculas representan los ácidos nafténicos del crudo que se adsorben a la roca. b) Interacción de surfactantes catiónicos con los ácidos. c) Formación de par iónico.....	35
Figura 12 Simulación del funcionamiento de los surfactantes aniónicos y no iónicos. a) Las moléculas representan los ácidos nafténicos del crudo que se adsorben a la roca. b) Interacción de surfactantes aniónicos y no iónicos con los ácidos. c) Interacción hidrofóbica.....	36
Figura 13 Petróleo residual en función del número capilar.....	37
Figura 14 Gráficas de saturación de agua vs presión capilar sobre superficie mojada al agua (izquierda) y sobre una superficie mojada al petróleo (derecha). .....	37
Figura 15 Diagramas de Winsor.....	40
Figura 16 Tren de pruebas para las soluciones de surfactantes.....	46
Figura 17 Forma típica de gota en la determinación de tensión interfacial.....	55
Figura 18 Tensiómetro OCA20.....	56
Figura 19 Accesorios principales del tensiómetro Krüss.....	57
Figura 20 Comportamiento de fases tipo Winsor.....	57
Figura 21 Soluciones de surfactantes compatibles variando salinidad y temperatura (22°C y 92°C respectivamente). Salinidad de izquierda a derecha: Agua Tipo I, 20,000ppm, 40,000ppm, 60,000ppm, 80,000ppm, 100,000ppm y agua de inyección M199.....	69
Figura 22 Soluciones de surfactantes no compatibles variando salinidad y temperatura (22°C y 92°C respectivamente). Salinidad de izquierda a derecha: Agua Tipo I, 20,000ppm, 40,000ppm, 60,000ppm, 80,000ppm, 100,000ppm y agua de inyección M199.....	70

Figura 23 Mezclas M2CC001a, M2CC001b, M2CC001c, M2CC002a, M2CC002b, M2CC002c, M2CC003a, M2CC003b, M2CC003c a 22°C. En cada imagen las relaciones de izquierda a derecha son: 10/90, 50/50, 90/10. ....	76
Figura 24 Mezclas M2CC001a, M2CC001b, M2CC001c, M2CC002a, M2CC002b, M2CC002c, M2CC003a, M2CC003b, M2CC003c a 92°C. En cada imagen las relaciones de izquierda a derecha son: 10/90, 50/50, 90/10. ....	77
Figura 25 Mezclas M2CD001a, M2CD001b, M2CD001c, M2CD002a, M2CD002b, M2CD002c, M2CD003a, M2CD003b, M2CD003c a 22°C. En cada imagen las relaciones de izquierda a derecha son: 10/90, 50/50, 90/10. ....	78
Figura 26 Mezclas M2CD001a, M2CD002a, M2CD002b, M2CD003a, M2CD003b, a 92°C. En cada imagen las relaciones de izquierda a derecha son: 10/90, 50/50, 90/10. ....	79
Figura 27 Mojabilidad original de las placas de calcita. ....	83
Figura 28 Mojabilidad de las placas después de haber sido añejadas en carboxilatos. ....	83
Figura 29 Placa mojabable al aceite después de haber sido añejado en solución de surfactantes. ....	83
Figura 30 Placa con mojabilidad intermedia después de haber sido añejado en solución de surfactantes. ....	84
Figura 31 Placa mojabable al agua después de haber sido añejado en solución de surfactantes. ....	84
Figura 32 Comportamiento de fases para las soluciones con mejor desempeño, de arriba abajo: M2CC001b, M2CD002a y M2CJ001a. ....	87
Figura 33 Modificación de la mojabilidad con M2CC001b, de izquierda a derecha: mojabilidad original, mojabilidad después del añejamiento con carboxilatos, mojabilidad después del añejamiento con la solución de surfactantes. ....	88
Figura 34 Modificación de la mojabilidad con M2CD002a, de izquierda a derecha: mojabilidad original, mojabilidad después del añejamiento con carboxilatos, mojabilidad después del añejamiento con la solución de surfactantes. ....	88
Figura 35 Modificación de la mojabilidad con M2CJ001a, de izquierda a derecha: mojabilidad original, mojabilidad después del añejamiento con carboxilatos, mojabilidad después del añejamiento con la solución de surfactantes. ....	88
Figura 36 Una gota de petróleo (verde) rodeada de agua (azul) sobre superficie mojabable por agua (izquierda), forma un ángulo de contacto $\theta$ que es aproximadamente igual a cero. En una superficie mojabable por petróleo (derecha) la gota se dispersa, generando un ángulo de contacto de aproximadamente 180°. Una superficie con mojabilidad intermedia (centro) también forma una gota, pero el ángulo de contacto está dado por el equilibrio de fuerzas resultante de la interacción de tres tensiones interfaciales: las que existen entre el petróleo y la superficie ( $\gamma_{so}$ ), entre el agua y la superficie ( $\gamma_{sw}$ ) y entre el petróleo y el agua ( $\gamma_{ow}$ ). ....	91



# Lista de Tablas

Tabla 1 Provincias petroleras de México, donde las Provincias* son las productoras de petróleo. ....	22
Tabla 2 Surfactantes seleccionados.....	44
Tabla 3 Propiedades del crudo M095.....	48
Tabla 4 Características del agua M199.....	49
Tabla 5 Características del agua M202.....	50
Tabla 6 Caracterización de la roca.....	51
Tabla 7 Resultados de compatibilidad a 22°C donde      significa estable y <b>X</b> no estable.....	68
Tabla 8 Resultados de compatibilidad a 92°C donde      significa estable y <b>X</b> no estable.....	68
Tabla 9 Valores de tensión interfacial para las soluciones de surfactante con agua Tipo I.....	71
Tabla 10 Tipo de emulsión formada de las soluciones de surfactantes con agua Tipo I.....	72
Tabla 11 Surfactantes seleccionados para realizar las mezclas .....	73
Tabla 12 Nomenclatura de mezcla de surfactantes .....	74
Tabla 13 Compatibilidad de las mezclas a 22°C con salmuera de 100 000 ppm donde      significa estable y <b>X</b> no estable .....	75
Tabla 14 Compatibilidad de las mezclas a 92°C con salmuera de 100 000 ppm donde      significa estable, <b>X</b> no estable y “-“que no se realizó esa prueba.....	75
Tabla 15 Valores de tensión interfacial de los surfactantes con los que se realizaron las mezclas a una salinidad de 100 000 ppm.....	80
Tabla 16 Valores de tensión interfacial de las mezclas con salmuera de 100 000 ppm y crudo M095. Los valores más bajos se encuentran sombreados. ....	81
Tabla 17 Tipo de emulsión de las mezclas con salmuera de 100 000 ppm, donde sin emulsión definida se representa como (S/E def) y los Tipos como I, II o III. ...	82
Tabla 18 Ángulos de contacto para las mezclas con salmuera de 100 000 ppm..	85
Tabla 19 Ángulos de contacto para las soluciones con un mejor desempeño con agua M202. ....	85
Tabla 20 Resumen de resultados para las soluciones con mejor desempeño.....	86

**Modificación de la mojabilidad en yacimientos carbonatados en México para la recuperación mejorada de petróleo por medio de surfactantes y/o mezcla de surfactantes.**

# Descripción General

## Objetivo General

- Comprender, en términos de fenómenos de superficies, el comportamiento entre las rocas de los yacimientos y el petróleo.
- Probar las propiedades de los surfactantes al ponerse en contacto con agua a distintas concentraciones de salinidad y posteriormente con petróleo.
- Encontrar los mejores surfactantes y/o mezcla de surfactantes para la recuperación mejorada de petróleo de yacimientos carbonatados en México por medio de la alteración de la mojabilidad de la roca.

## Objetivo Específico

- Realizar las pruebas de compatibilidad con cada surfactante y mezcla de surfactantes con la finalidad de conocer su estabilidad a condiciones ambiente y de yacimiento, las cuales incluyen: solubilidad en agua, barrido de salinidad, turbidez y comportamiento de fases.
- Desarrollar la metodología para la medición de ángulo de contacto a condiciones normales de los surfactantes y mezcla de surfactantes en el equipo OCA20.

# Resumen

La extracción de hidrocarburos se divide en tres etapas de explotación; primaria, secundaria y terciaria. La explotación terciaria o recuperación mejorada de petróleo (EOR, por sus siglas en inglés), ha sido de gran interés en la industria petrolera alrededor del mundo debido al bajo factor de recuperación del petróleo por métodos convencionales en la etapa primaria; ya que se extrae alrededor del 20 %. Un porcentaje extra aproximado del 15 %, se extrae en la etapa secundaria por inyección de agua. Por otro lado, los métodos de EOR ofrecen la posibilidad de que se incremente el factor de recuperación. Además, se tiene estimado por la Agencia Internacional de Energía (AIE) que para el año 2030, los hidrocarburos contribuirán aproximadamente con un 60 % de la demanda total de energía; por lo que invertir en métodos de recuperación mejorada es una opción viable para los países productores de petróleo. En este trabajo se analiza el proceso de recuperación mejorada por inyección de tensoactivos en yacimientos carbonatados. La principal función de los tensoactivos son la de reducir la tensión interfacial agua-aceite y la de alterar el ángulo de contacto en el sistema roca-fluido con el propósito de incrementar la extracción de los hidrocarburos que se encuentran atrapados en los poros de la misma. Este tipo de método de recuperación mejorada se conoce como inyección de químicos y su objetivo es incrementar el factor de recuperación de hidrocarburos y con esto prolongar la vida productiva del yacimiento petrolero. Los procesos que se presentan en el sistema roca-fluidos como consecuencia de la inyección de químicos en rocas carbonatadas han sido poco estudiados y este tipo de rocas son las que se encuentran en la mayoría de los yacimientos del país. De los tensoactivos evaluados ninguno logró reducir la tensión interfacial a ultra bajos valores ni modificar la mojabilidad del sistema roca-fluidos. Considerando las recomendaciones de la literatura, se prepararon mezclas de tensoactivos, Los mejores resultados se observaron en la evaluación como modificadores de mojabilidad. Se obtuvieron tres diferentes mezclas identificadas como: M2CC001b, cuya mezcla se compone de un surfactante aniónico (éster fosfatado) y un catiónico (C8-C10); M2CD002a que es la mezcla de un surfactante aniónico (octil

sulfosuccinato) y un catiónico (C-12-C16); y M2CJ001a que se refiere a una mezcla de un surfactante no iónico (alcohol etoxilado) y un catiónico (C8-C10).

Palabras clave: EOR, surfactantes aniónicos, surfactantes catiónicos, surfactantes no iónicos, carboxilato, ácido nafténico, mojabilidad, ángulo de contacto, tensiómetro, salinidad, emulsión, turbidez, energía interfacial.

---



**Capítulo 1:**  
**Introducción a la recuperada (EOR)**  
**en el mundo y en México**

---

# Panorama de la Recuperación Mejorada de Petróleo (EOR)

## Revisión global

El segmento petrolero, en los países que cuentan con este tipo de recursos no renovables, representa una parte importante para la economía y desarrollo de los mismos. Los combustibles fósiles son consumidos y son la materia prima de muchos de los productos que se utilizan mundialmente. Sin embargo, la producción de petróleo ha disminuido en algunos países, como es el caso de México, por lo que se han buscado opciones para aumentarlas como se muestra en la Figura 1. En la figura se observa la producción mundial de crudo para los países que pertenecen a la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP) y los que no son miembros de la misma sin tomar en cuenta el crudo extra-pesado y los líquidos combustibles de las plantas de gas natural (NGPL), y en la cual estos dos últimos sobrepasarán la producción de crudo para el 2070. Una alternativa es la búsqueda de nuevas reservas, sin embargo esto implica un mayor costo y una mayor complejidad. Mientras que otra alternativa es incrementar los factores de recuperación de petróleo en los yacimientos ya existentes, buscando implementar nuevos métodos.

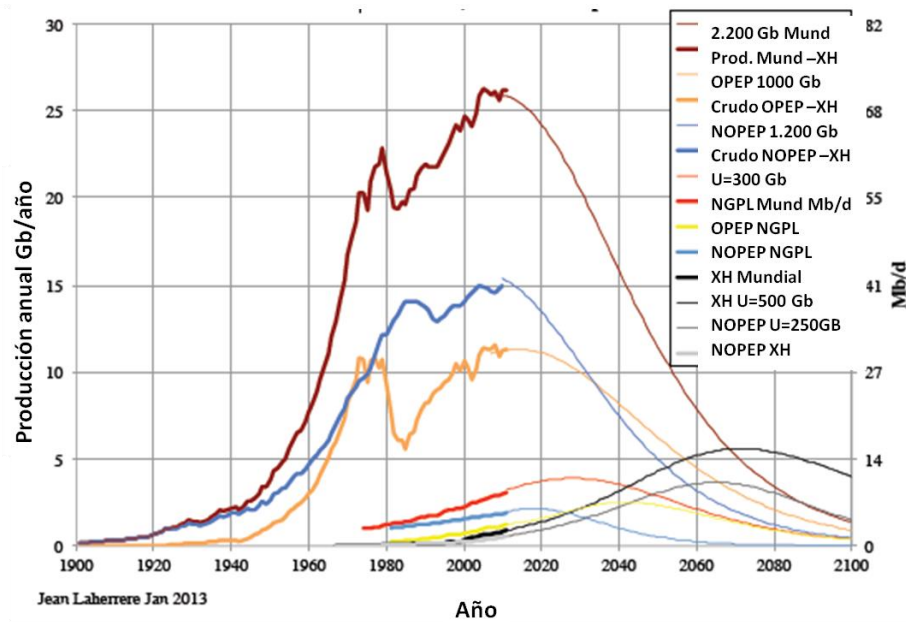


Figura 1 Producción mundial de crudo<sup>1</sup>.

La primera etapa de extracción del petróleo, después de haber perforado el pozo, se refiere a la recuperación primaria, en la cual hay un flujo natural por parte del petróleo hacia la superficie debido a la diferencia de presión. Este flujo natural puede permanecer así durante varios años hasta que la diferencia de presión no es tan significativa y es en este momento cuando los métodos de recuperación secundaria y terciaria se pueden implementar. Regularmente, el porcentaje que se puede recuperar de petróleo por los métodos tradicionales es de hasta 30%, lo cual indica que se quedan en el yacimiento volúmenes considerables de petróleo.

La recuperación secundaria se refiere a la inyección de agua y de otros gases para mantener la presión suficiente y así proporcionar el empuje para mover a los fluidos hacia los pozos productores. Una vez que los métodos de recuperación secundaria dejan de ofrecer una producción aceptable de crudo se pueden incorporar métodos de recuperación terciaria, dentro de los cuales se encuentran los químicos, térmicos, miscibles, entre otros. Es importante aclarar que no es obligatorio el uso

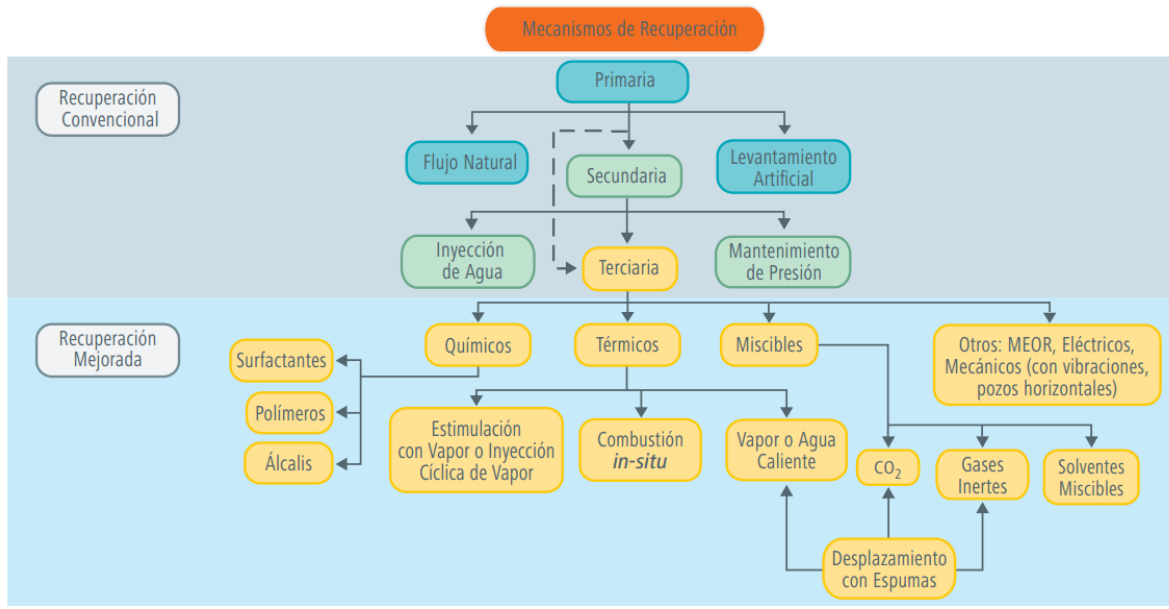
<sup>1</sup> Laherrere, J., 2013.



subsecuente de métodos de recuperación secundaria y terciaria. En algunos casos, se pueden utilizar los métodos terciarios sin haber utilizado algún secundario con anterioridad. Dicha recuperación se caracteriza por alterar las propiedades originales del petróleo y es importante mencionar que los químicos utilizados dependerán de la temperatura, la presión, la profundidad, la zona productiva neta, la permeabilidad, las saturaciones de petróleo residual y agua, la porosidad y las propiedades del fluido del yacimiento, tales como la gravedad API y la viscosidad, por lo que será particular de cada yacimiento.

En general, el objetivo de cualquier tipo de recuperación que se aplique en algún pozo es disminuir la saturación remanente de petróleo que aún se encuentra entrampado en el yacimiento y que se encuentra en los poros de la formación retenida por las fuerzas capilares las cuales impiden que fluya hacia los pozos.

Globalmente, la recuperación mejorada de crudo ha sido utilizada desde hace la década de 1990 y ha llegado a representar un poco más de la mitad de la producción en algunos países. En Norteamérica los países que más han aplicado métodos de EOR son Estados Unidos y Canadá debido a la baja en sus reservas, ya que sus reservas declinaban con mayor rapidez que con la que se descubrían nuevos yacimientos y se espera que para el 2030 la producción mundial por medio de la recuperación mejorada llegue a representar un 20%.

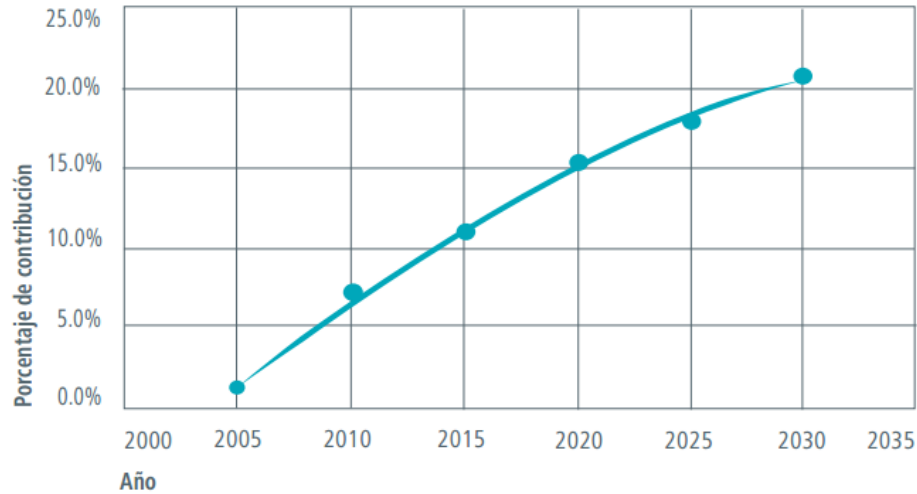


Adaptada de Lake, L.W., Schimdt, R.L. y Venuto, P.B., *A niche for Enhanced Oil Recovery in the 1990s*, 1992

6 Green Don W.y Willhite G. Paul; *Enhanced Oil Recovery, SPE Textbook Series Vol. 6*, 1998.

Figura 2 Clasificación tradicional de los métodos de recuperación.

Por otro lado, dentro de la clasificación de los métodos para la recuperación mejorada mostrada en la Figura 2, la inyección de gases representa el más utilizado, mientras que la inyección de químicos es el menos. Esto se debe a que se están aplicando de manera consecutiva este tipo de recuperaciones. Sin embargo, se espera que en los próximos años el porcentaje en el uso de métodos químicos incremente como se observa en Figura 3, debido a que los yacimientos en los que se incorpora algún método de recuperación secundaria ha ido bajando la producción.



Adaptada de: *International Energy Agency (IEA), Resources to Reserves / Oil & Gas Technology for the Energy Markets of the Future, 2005.*

Figura 3 Contribución de la producción de crudo proveniente de EOR a la producción mundial.

Es importante mencionar que el método seleccionado en cierto yacimiento para la recuperación mejorada de petróleo dependerá de muchas variables y características del mismo como pueden ser: formación productora (tipo, porosidad, permeabilidad y mojabilidad), tipo de petróleo, relación agua-petróleo y gas-petróleo en la superficie, presión del yacimiento en el momento de iniciar el proceso de recuperación mejorada y la profundidad de la formación productora, entre otras. Es por ello que los métodos que funcionan en algún yacimiento del mundo, no necesariamente funcionan en los yacimientos de México.

## Revisión nacional

En México, la industria petrolera representa un sector importante para la economía del país, ya que se espera que para 2016 las actividades de Petróleos Mexicanos (PEMEX) representen el 8.4% de los ingresos totales del país. Sin embargo, desde el 2005 la producción de petróleo ha disminuido considerablemente. Por ello ha sido necesario introducir métodos de recuperación secundaria en los yacimientos, como lo es la inyección de agua en el campo Poza Rica desde 1951. A partir de entonces y hasta ahora los métodos de recuperación secundaria más utilizados son la inyección de agua, inyección de nitrógeno y la inyección de dióxido de carbono.

En el país se está buscando el desarrollo tecnológico de Petróleos Mexicanos (PEMEX), la cual había sido la entidad que regulaba todo lo relacionado con la industria petrolera desde hace casi 80 años. Hasta que el 21 de diciembre de 2013 fue aprobada la reforma energética, cuyos objetivos son que el gobierno mexicano pueda suscribir contratos con la inversión privada para la exploración y extracción de petróleo y que las contraprestaciones para los particulares vayan desde dinero, utilidad compartida hasta la entrega de hidrocarburos.

A pesar de la introducción de métodos secundarios de recuperación mejorada, en la actualidad la producción de petróleo en el país ha disminuido como se muestra en la Figura 4, por lo que se está buscando implementar métodos de recuperación mejorada o terciaria, para obtener un incremento en la producción de los campos.

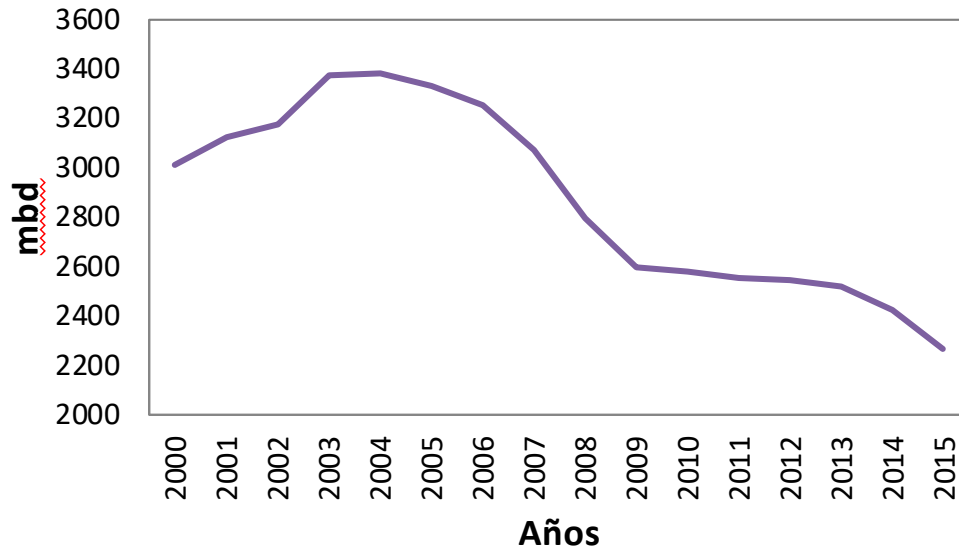
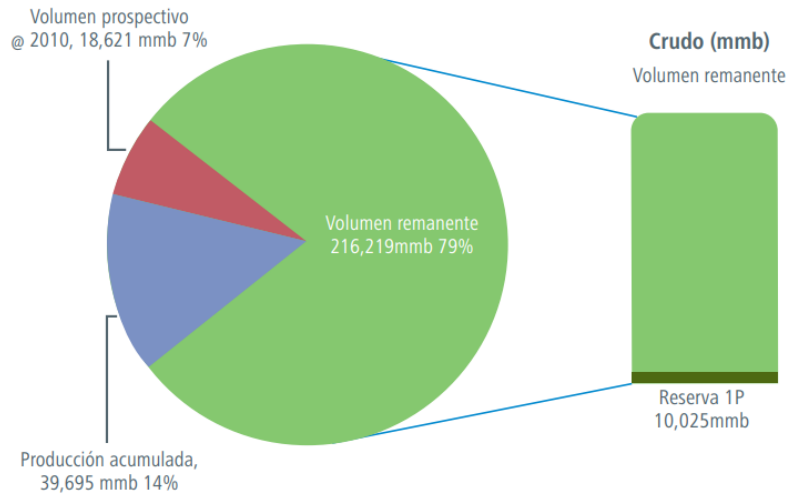


Figura 4 Producción nacional de petróleo.

Un reto adicional para los yacimientos de México es la geología que presentan un mayor porcentaje de ellos; es decir, el tipo de roca y el acomodo de los estratos. Muchos de esos son yacimientos, al igual que en el mundo, se encuentran en rocas carbonatadas y varios de ellos son además naturalmente fracturados. En estos casos, la saturación residual de crudo se encuentra preferencialmente en los bloques de matriz y la interacción matriz-fractura es algo que se sigue estudiando, ya que los volúmenes de petróleo remanentes en este tipo de yacimientos son considerables. Los yacimientos carbonatados representan un buen porcentaje del total de yacimientos no solamente en México sino en el mundo. Por lo anterior, tiene sentido buscar la mejor solución para recuperar el crudo remanente en los mismos como se muestra en la Figura 5, pues más del 60% de las reservas de petróleo del mundo se encuentra en yacimientos carbonatados.



Fuente: CNH

Figura 5 Volumen restante de aceite en México

Los carbonatos son en su mayoría de origen biológico, son rocas sedimentarias depositadas en ambientes marinos de aguas claras, someras. En comparación con las areniscas, los carbonatos son químicamente activos debido a que están compuestos por fragmentos de organismos marinos, esqueletos, corales, algas y elementos precipitados. La porosidad de este tipo de rocas se puede clasificar en tres tipos: porosidad conectada, existente entre los granos de carbonato; vesículas, que son poros desconectados que son resultado de la disolución de la calcita en agua; y porosidad por fracturamiento.

Las áreas de producción y/o con reservas de petróleo y gas en México se dividen en provincias, que por definición es un área donde existen cantidades de petróleo o en la que se ha identificado condiciones favorables para la acumulación de hidrocarburos (Provincias petroleras de México, 2013). En la Figura 6, se ubican en el mapa todas las provincias del país, mientras que en la Tabla 1 se citan los nombres de las mismas. Sin embargo, para este estudio las provincias de interés son las productoras de petróleo, y más específicamente las que en su geología se encuentren rocas formadas principalmente por carbonatos.

Tabla 1 Provincias petroleras de México, donde las Provincias\* son las productoras de petróleo.

Provincias productoras y/o con reservas	Provincias de potencial medio-bajo
1. Sabinas-Burro-Picachos	7. Plataforma de Yucatán
2. Burgos	8. Cinturón Plegado de Chiapas*
3. Tampico-Misantla*	9. Cinturón Plegado de la Sierra Madre Oriental
4. Veracruz*	10. Chihuahua
5. Sureste*	11. Golfo de California
6. Golfo de México Profundo	12. Vizcaíno-La Purísima-Iray



Figura 6 Mapa de provincias petroleras de México. <sup>2</sup>

<sup>2</sup> Tomada de Comisión Nacional de Hidrocarburos (CNH), (2013).

La provincia Tampico-Misantla es productora principalmente de crudo, las rocas generadoras son lutitas y mudstone calcáreo arcilloso. Las rocas almacenadoras de hidrocarburos son calizas y areniscas. Las trampas son de tipo estructural, estratigráficas y combinadas asociadas a altos de basamento. Los campos principales de esta provincia son Poza Rica, Arenque, Tamaulipas-Constituciones y Chicontepec.

La provincia Veracruz es productora tanto de gas como de petróleo teniendo como rocas generadoras principalmente calizas arcillosas y lutitas, mientras que las rocas almacenadoras son principalmente siliciclastos y calizas. Estos yacimientos se encuentran en trampas estructurales. Sus campos de mayor relevancia son Playuela, Lizamba, Vistoso, Apertura, Arquimia, Papán, Gasífero, El Treinta y Bedel, además de contar con otros como Cópite, Mata Pionche, Mecayucan y Angostura.

La provincia Sureste es productora de petróleo y es la más importante del país, las rocas generadoras son calizas arcillosas principalmente y los hidrocarburos se almacenan en carbonatos y areniscas. Los principales campos son Cantarell, Ku-Malob-Zaap, A.J. Bermúdez y Jujo-Tecominoacán.

Por otro lado, hay provincias en las cuales se están realizando trabajos exploratorios y se han estimado recursos prospectivos como la Provincia del Golfo de México Profundo, Provincia Petrolera Plataforma de Yucatán, Provincia Petrolera Cinturón Plegado de Chiapas, Provincia Petrolera Cinturón Plegado de la Sierra Madre Oriental, Provincia Petrolera Chihuahua y la Provincia Vizcaíno-La Purísima-Iray.





**Capítulo 2:**  
**Alteración de la mojabilidad como  
método EOR**

# Antecedentes

## ¿Qué son los surfactantes?

Los tensoactivos o surfactantes, son moléculas que tienen dos afinidades a la vez por poseer una parte hidrofílica y otra hidrofóbica. Es decir, tienen una parte afín a sustancias polares como el agua y otra a sustancias no polares como los hidrocarburos, con tendencia a localizarse convenientemente en la interfase. Su estructura general se presenta en la Figura 7. Esta propiedad hace únicas a estas especies químicas para utilizarse en procesos como el de EOR.

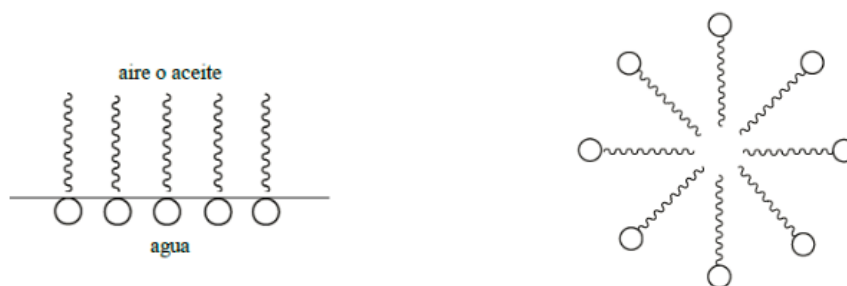




Figura 7 Estructura general de un surfactante (izq.) y una micela (derecha). Donde  es la parte hidrofóbica y  es la parte hidrofílica.

En el momento de ser agregados a algún medio acuoso, los surfactantes suelen irse acumulando en la interfase aceite-agua logrando la reducción de la tensión interfacial por absorción en la interfaz líquido-líquido. Conforme la concentración de surfactante aumenta, la interfase se va saturando y las moléculas de surfactante se van aglomerando formando así micelas. Dicha concentración se conoce como la concentración micelar crítica (CMC), y son las micelas las que permiten interactuar en la interfaz de ambos fluidos otorgándole sus principales funciones como el aumento de la solubilidad a partir de la CMC, la cual para el caso del petróleo permite que éste penetre el corazón de las micelas formando un sistema de micro emulsión.

Cuando la concentración de surfactante se encuentra por debajo de la CMC, en base a las isotermas de Langmuir, la parte hidrofóbica estará posicionada cerca o de forma paralela a la superficie y la cola estará orientada hacia la parte oleosa. Por otro lado, una vez que la adsorción de moléculas de surfactante aumenta porque la concentración tiene la misma tendencia, se van posicionando perpendicularmente hasta que se alcanza la CMC. Esta diferencia en la orientación de las moléculas tiene como consecuencia el cambio de la mojabilidad de la superficie.

Los surfactantes se clasifican de acuerdo a la carga que tengan dentro de su estructura y en el poder de disociación del mismo en presencia de un electrolito. Los surfactantes pueden ser: catiónicos, aniónicos, no iónicos y anfóteros. Esa clasificación depende de la carga que poseen:

- Los catiónicos poseen una carga positiva en la parte hidrofílica.
- Los aniónicos poseen una carga negativa en la parte hidrofílica.
- Los no iónicos como su nombre lo indica, no posee carga alguna en la parte hidrofílica.
- Los anfotéricos poseen ambas cargas en la parte hidrofílica.

En la Figura 8 se observan ejemplos de cada tipo de surfactante.

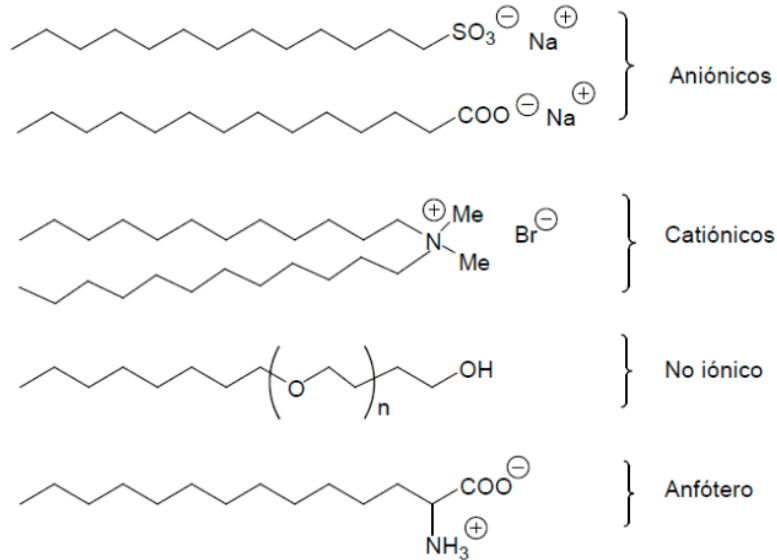


Figura 8 Clasificación de surfactantes y ejemplos.

Debido a la característica de poseer una parte hidrofóbica y una hidrofílica, los surfactantes son de las moléculas elegidas para la recuperación mejorada de petróleo, ya que tienen en mayor o menor proporción “afinidad” tanto al crudo como al agua. Los principales mecanismos para el uso de surfactantes en los yacimientos son el cambio de mojabilidad y reducción de la tensión interfacial, para lograr el desplazamiento del petróleo hacia los pozos productores. El tipo de surfactante utilizado dependerá del tipo de roca y petróleo del yacimiento.

En México, debido a que la mayoría de los yacimientos son fracturados, cualquier inyección de químicos tiene un reto adicional: lograr una buena penetración en la matriz para generar los cambios esperados. Para distribuir un surfactante a lo largo del sistema fracturado, ya sea en el casquete o en el acuífero, éste debe suspenderse (transportarse) en un sistema que supere los obstáculos que representa la diferencia de densidad y viscosidad y que le permita adherirse al bloque de matriz el tiempo suficiente para que interaccione.

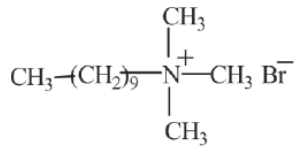
Para la selección de surfactantes, se deben tomar en cuenta diferentes factores tanto del surfactante como de la superficie con la que interactúa, como:

- Estructura del surfactante
- Concentración del surfactante
- Estabilidad del surfactante
- Co-surfactantes
- Cinética
- pH
- Temperatura
- Electrolitos
- Estructura del poro
- Composición de la superficie de los poros
- Rugosidad de la superficie
- Tipo de yacimiento
- Características del yacimiento

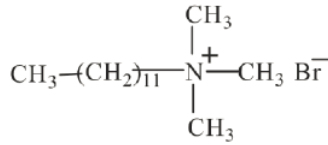
Todas esas variables pueden tener influencia en mayor o menor medida durante la recuperación de petróleo. A pesar de no tener muchas referencias en la literatura sobre surfactantes aplicados en campo, se han hecho varias pruebas en laboratorio y a partir de ahí se identifican las estructuras que funcionan mejor para la recuperación mejorada de petróleo. Para este estudio, la variable más importante a obtener será la de un cambio en la mojabilidad, variando la estructura de los surfactantes.

### **Estado del arte de surfactantes utilizados en EOR**

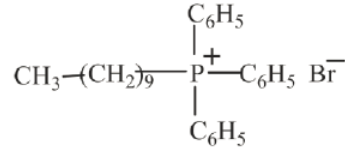
El tipo y estructura de los surfactantes probados por varios autores varía mucho de uno a otro. Es decir, no hay un consenso en la literatura del tipo de surfactantes que tengan el mejor desempeño en aumentar el factor de recuperación de petróleo, por lo que a continuación se citarán algunos productos que se han utilizado y en la Figura 9 se muestran algunas estructuras de dichos surfactantes.



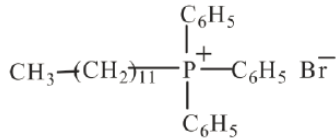
C<sub>10</sub>TAB



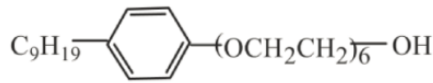
C<sub>12</sub>TPPB



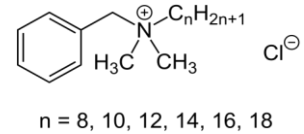
C<sub>10</sub>TPPB



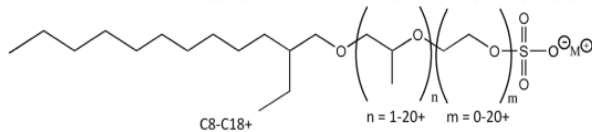
C<sub>12</sub>TPPB



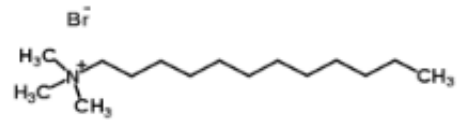
Nonilfenol etoxilado



Alquil dimetilencil cloruro de amonio



Sulfato propoxilado



DTAB

Figura 9 Ejemplos de estructuras de surfactante que se han utilizado para EOR.

Vijapurapu y col. (Vijapurapu, 2003) estudiaron el cambio de mojabilidad con ciertos alcoholes etoxilados como surfactantes no iónicos, los experimentos se realizaron sobre roca del yacimiento Yates (dolomita). Con la adición de los surfactantes a una concentración de 3500 ppm, se observó una disminución en la tensión interfacial entre el petróleo del yacimiento Yates y la salmuera de 29 a 0.19 dinas/cm y un cambio en la mojabilidad significativo, ya que la superficie pasó de ser mojabable al aceite con un ángulo de contacto de 156° a ser mojabable al agua con un ángulo de 39°.

Austad (Standnes D. C., Non-toxic and Low cost amines as Wettability alteration Chemicals in Carbonates, 2002) y Bryant y col. (Bryant, 2004) estudiaron el cambio de mojabilidad con aminas de bajo costo y no tóxicas como surfactantes catiónicos. Los experimentos de Bryant y col., se realizaron con sulfatos de amina sobre superficies de mica que fueron expuestas a soluciones de decano, encontrando que a condiciones de pH bajo la protonación de los grupos amino es mejor, resultando en un mejor cambio en la mojabilidad.

Además, Austad (Standnes D. C., 2002) y colaboradores compararon la recuperación de petróleo entre un alcohol etoxilado y un surfactante catiónico (C<sub>12</sub>TAB), las pruebas las realizaron a temperatura ambiente y con una saturación de agua de 17-33%. Como resultado obtuvieron que la recuperación con el surfactante catiónico fue mayor, con un 40-45% del petróleo original, mientras que para el no iónico fue de solamente 10%.

Seethepali y col. (Seethepalli, 2004) realizaron experimentos sobre calcita con muestra de crudo del oeste de Texas y encontraron que los surfactantes aniónicos modifican la mojabilidad en presencia de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de la misma manera o incluso mejor que los surfactantes catiónicos.

Xie y col. (Xie, 2004) probaron surfactantes catiónicos (Cloruro de coco alquil trimetil amonio) y no iónicos (alcoholes etoxilados) con más de 50 núcleos de roca provenientes de tres yacimientos de dolomita clase II, encontrando que es más rápida la recuperación con los surfactantes no iónicos que con los catiónicos debido a que la tensión interfacial es mayor con surfactantes no iónicos.

Yongfu y col. (Wu Y. I., 2010) hicieron pruebas con surfactantes para cambiar la mojabilidad de las superficies de carbonatos modificando las condiciones para cambiar de poco mojable al agua a más mojable. Para simular la atmósfera con crudo, se disolvieron diferentes ácidos nafténicos en decano para que las superficies de calcitas fueran menos mojables al agua y observaron que la habilidad de los surfactantes para cambiar la mojabilidad, no tiene relación directa con la adsorción en la superficie de calcita, depende sólo de su estructura molecular de

los ácidos nafténicos. En general, los surfactantes catiónicos fueron más eficientes. La remoción se debe a la habilidad del surfactante para remover los compuestos de ácido nafténicos de la superficie carbonatada.

Kumar y col. (Kumar, 2008) realizaron pruebas con surfactantes para cambiar la mojabilidad y reducir la tensión interfacial, para cuantificar los cambios del ángulo de contacto antes y después de la imbibición con surfactantes. La superficie utilizada en los estudios son placas minerales tratadas con petróleo y surfactantes. Los autores obtuvieron como resultado que la mojabilidad está controlada por la adsorción de asfaltenos y que los surfactantes aniónicos son los que tienen un mejor desempeño para remover los asfaltenos de la superficie e inducir una superficie preferentemente mojabla al agua.

Gupta y col. (Gupta, 2009) probaron la estabilidad de diferentes tipos de surfactantes al modificar la temperatura y salinidad durante los experimentos y los resultados muestran que sobre las placas de calcita de Texas Cordova y para todas las muestras de crudo de West Texas, tanto los surfactantes aniónicos como los no iónicos, disminuyen el ángulo de contacto para cualquier escenario:

- Baja temperatura-baja salinidad (<50°C, <3 % p/p), alta temperatura-baja salinidad (70-90°C, 3 % p/p)
- Baja temperatura-alta salinidad (<50°C, 4-8 % p/p)
- Alta temperatura-alta salinidad

El porcentaje promedio recuperado del petróleo fue de 35-70% y depende de la condición de mojabilidad del yacimiento, temperatura y densidad de fractura.

Sharma y col. (Sharma, 2013) estudiaron tres tipos de surfactantes para modificar la mojabilidad de placas de calcita a concentraciones diluidas (<0.2 % p/p), la mayoría fueron no iónicos y pocos aniónicos y catiónicos. La mayoría de ellos fueron inestables, por lo que se hicieron mezclas entre surfactantes no iónicos y catiónicos. Dichas mezclas tuvieron un buen resultado modificando la mojabilidad y se pudo recuperar entre un 70-80% del petróleo de los núcleos. Los experimentos fueron realizados a condiciones de yacimiento: 100°C y una salinidad de



aproximadamente 200,000 ppm. Los autores encontraron también que conforme el número de grupos de óxido de etileno (OE) aumentaba, la calcita era menos mojabla al agua. Además, encontraron que las mezclas de surfactantes son las más recomendadas para alterar la mojabla cuando hay condiciones de alta temperatura y alta salinidad.

Salehi y col. (Salehi) obtuvieron mejores resultados en cuanto al cambio de mojabla con surfactantes que pudieran formar el par iónico en lugar de los surfactantes que son adsorbidos y forman una monocapa en la superficie, en sus experimentos utilizaron el C<sub>12</sub>TAB como surfactante catiónico y el STEOL CS-330 como surfactante aniónicos. Encontraron también que los surfactantes aniónicos con un mejor desempeño en cuanto a la formación de mono capas son los diméricos, los cuales tienen en su estructura dos grupos con carga y dos colas hidrofóbicas.

### **Modelos de selección de surfactantes para EOR**

Las rocas almacenadoras de petróleo en México son calizas y dolomitas principalmente, ambas tienen como componente principal el CaCO<sub>3</sub> y CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, respectivamente. Los yacimientos con este tipo de rocas representan un reto en la recuperación mejorada ya que la mayoría de ellos son naturalmente fracturados, además de las características de las matrices tales como su mojabla y permeabilidad. La imbibición de agua en matrices mojables al agua es la base para la producción de petróleo en los yacimientos fracturados, esto ayuda a que el crudo se transporte de la matriz hacia las fracturas y es la transferencia de masa entre la matriz y las fracturas la que usualmente determina la producción de crudo, por lo que es necesario una buena interacción entre la matriz y las fracturas para tener así una buena recuperación de petróleo. Este proceso está definido por la mojabla de la matriz.

Los yacimientos carbonatados son originalmente mojables al agua (Legens, 1998), sin embargo, esa tendencia cambia después de la entrada o migración del petróleo, por la adsorción sobre la superficie mineral de algunos componentes del petróleo (ácidos carboxílicos, ácidos nafténicos y/o asfaltenos). Generalmente, al inundar el yacimiento con agua, las rocas mantienen su mojabilidad al petróleo, es decir, que el petróleo tiende a extenderse y permanecer en los poros de la roca debido a que las fuerzas intermoleculares (puentes de hidrógeno en el caso del agua y fuerzas de Van der Waals en el caso del petróleo) entre agua-crudo siguen siendo menores a las que existen entre crudo-roca cuando entran en contacto. Por ello, es necesario que dicha preferencia se modifique a su mojabilidad inicial (mojabilidad al agua) para que el petróleo logre salir de la matriz y como consecuencia represente una mayor producción de petróleo en el pozo.

La mojabilidad puede ser alterada al introducir surfactantes en los yacimientos, mejorando así la imbibición de agua en la roca de petróleo saturado. Sin embargo, los surfactantes necesitan ser transportados a través de las fracturas hasta las matrices de la roca, ya que es ahí donde está el petróleo. El petróleo ha quedado remanente en las rocas carbonatadas debido a la baja eficiencia del barrido que se ha hecho con agua en yacimientos fracturados y a la naturaleza de la roca a ser mojable al petróleo durante la imbibición. Lo anterior, tiene como consecuencia un menor porcentaje de recuperación con respecto a los yacimientos mojables al agua.

El petróleo se queda en la roca carbonatada, debido a que uno de los componentes del petróleo es el ácido nafténico, el cual representa un grupo de ácidos orgánicos en el crudo; son identificados también como ácidos carboxílicos con estructuras saturadas de anillos simples o múltiples y la estructura química general es  $\text{RCOOH}$ , donde R es cualquier estructura cicloalifática como en la Figura 10. Estos ácidos, debido al pH del yacimiento, se transforman en surfactantes naturales. La mayoría de estos componentes del petróleo poseen una composición compleja, por lo que no pueden ser caracterizados fácilmente, sin embargo, se ha identificado que los componentes surfactantes naturales son adsorbidos en la superficie de las rocas carbonatadas y forman mono capas, películas líquidas cristalinas y otras

estructuras coloidales (Ese M. L., 2004). La caracterización de surfactantes naturales no es solamente importante debido a que son los que se adsorben en la superficie de las rocas de los yacimientos, sino porque son marcadores biológicos de los yacimientos y están relacionados con la madurez y nivel de biodegradación de los hidrocarburos en los campos (Rikka, 2007).

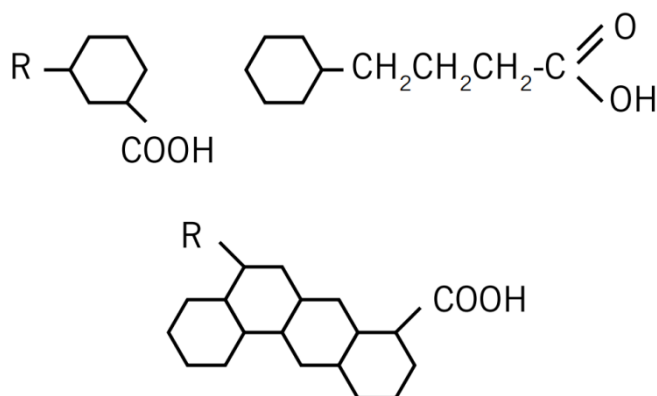


Figura 10 Ejemplos de ácidos nafténicos.

Hasta ahora existen dos tendencias principales en cuanto al tipo de surfactantes que pueden tener un mejor desempeño sobre las rocas carbonatadas para la recuperación mejora de crudo y los efectos de los mismos sobre la mojabilidad de la roca. Los surfactantes catiónicos desorben los surfactantes naturales de la superficie de la roca a través de interacción iónica, mientras que los surfactantes aniónicos o no iónicos son adsorbidos en la superficie debido a la interacción hidrofóbica entre la cola del surfactante y el surfactante natural adsorbido, modificando así la mojabilidad de la roca de mojabable al petróleo a una condición neutra con mojabilidad al agua. Por otro lado; se podrían utilizar también los surfactantes no iónicos, los cuales se adsorben en la superficie a causa de la polarización de los electrones  $\pi$  y del intercambio iónico. Según estudios, el cambio de mojabilidad en cierto tipo de roca dependerá de la naturaleza iónica del surfactante.

Algunos autores como Austad y col. (Standnes D. C., 2002) sugieren que el uso de surfactantes catiónicos en roca carbonatada es más efectivo para lograr un

cambio en la mojabilidad. El mecanismo propuesto para este tipo de surfactantes es la formación de un par iónico entre la parte catiónica del surfactante y la parte aniónica de los tensoactivos naturales del petróleo de los componentes del petróleo, los cuales están adsorbidos en la superficie de la roca, este fenómeno sucede debido a las interacciones electrostáticas entre los grupos con carga tanto del surfactante como de los ácidos, dejando a la roca en su condición original de mojable al agua. En la Figura 11, se encuentra a grandes rasgos las interacciones que se dan con el uso de surfactantes catiónicos.

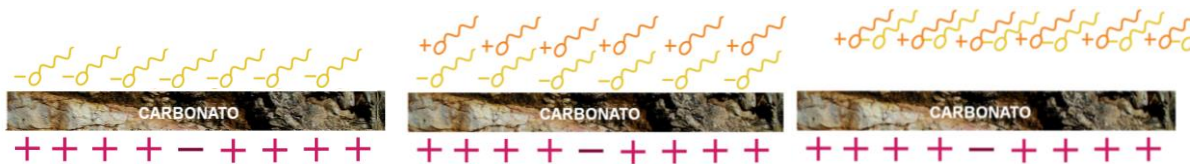


Figura 11 Simulación del funcionamiento de los surfactantes catiónicos. a) Las moléculas representan los ácidos nafténicos del crudo que se adsorben a la roca. b) Interacción de surfactantes catiónicos con los ácidos. c) Formación de par iónico.

Sin embargo, cuando no hay cargas que puedan interactuar electrostáticamente, el mecanismo para el cambio de mojabilidad dependerá de la interacción hidrofóbica entre la cola del surfactante y los componentes del crudo adsorbidos en la superficie, como se muestra en la Figura 12. En este caso, el cambio de mojabilidad sucede cuando el surfactante se adsorbe en la roca formando una monocapa en la superficie y el grupo hidrofóbico hace contacto con la parte hidrofóbica de los ácidos logrando una interacción más fuerte de la que había con la roca y modificando así la condición de mojable al petróleo.



Figura 12 Simulación del funcionamiento de los surfactantes aniónicos y no iónicos. a) Las moléculas representan los ác. nafténicos del crudo que se adsorben a la roca. b) Interacción de surfactantes aniónicos y no iónicos con los ácidos. c) Interacción hidrofóbica.

## Alteración de mojabilidad Fenómenos involucrados en EOR

El petróleo dentro de los yacimientos se encuentra en los pequeños espacios de los poros de la roca, donde coexiste con igual y algunas veces también con gas. Los fenómenos involucrados en la modificación de mojabilidad son la formación de microemulsiones aceite en agua y la capilaridad. El efecto de las fuerzas capilares hace que el petróleo permanezca en los poros de la roca y puede ser estimada mediante el número capilar, dicho número relaciona fuerzas viscosas con respecto a las fuerzas capilares y depende de la velocidad ( $v$ ) y viscosidad del fluido ( $\mu$ ), la tensión interfacial agua-petróleo ( $\sigma$ ) y el ángulo de contacto ( $\theta$ ), como se muestra en la Ecuación 1. Para que el cambio del número capilar tenga un efecto significativo para la EOR, es necesario que aumente de cuatro a cinco órdenes de magnitud (Klins, 1984).

Para que el número aumente, hay dos variables en la ecuación que no dependen del fluido a recuperar y que se pueden manipular de acuerdo al surfactante que se inyecte, estas son la tensión interfacial y el ángulo de contacto, por lo que las pruebas de mayor importancia durante este estudio serán las mediciones de estas variables. En la Figura 13 se observa cómo va variando la saturación de petróleo residual conforme el número capilar aumenta, mientras que la Figura 14 muestra la presión capilar al cambiar la saturación de agua en el yacimiento tanto para una superficie mojable por agua como para una mojable por aceite.

$$N = \frac{v\mu}{\sigma \cos\theta} \quad \text{Ecuación 1}$$

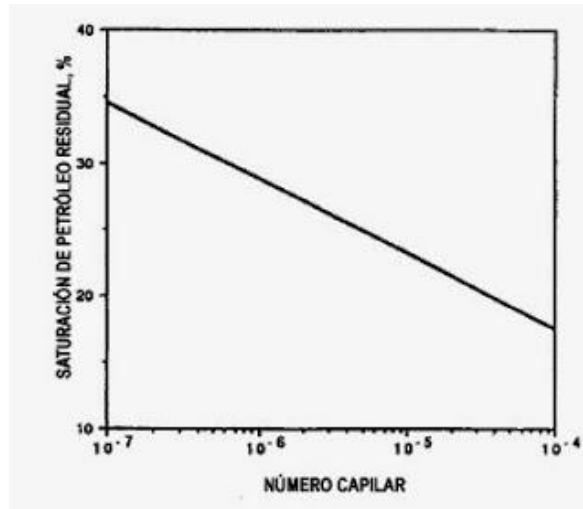
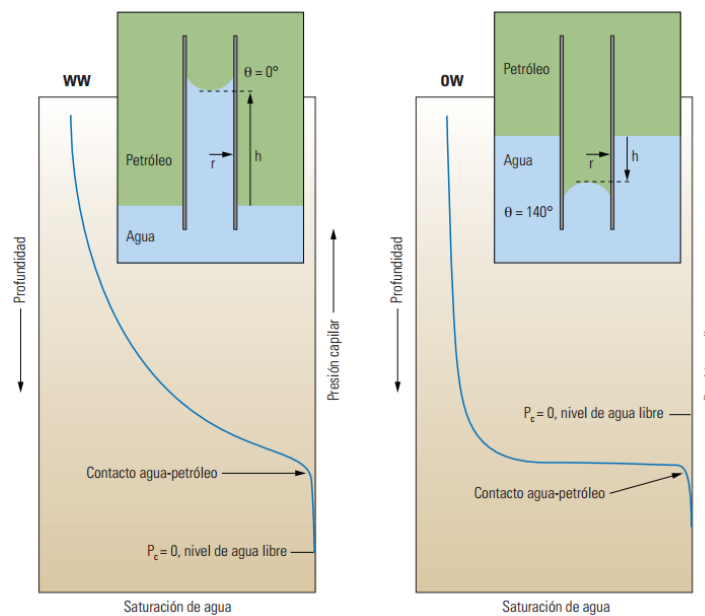


Figura 13 Petróleo residual en función del número capilar



$P_c = P_{nw} - P_w$	donde	$P_c =$ presión capilar	$h =$ altura de la elevación capilar
$P_c = \Delta\rho g h$		$P_{nw} =$ presión en la fase no mojante	$\gamma =$ tensión interfacial
$P_c = 2 \gamma \cos\theta/r$		$P_w =$ presión en la fase mojante	$\theta =$ ángulo de contacto
		$\Delta\rho =$ diferencia de densidad entre las fases	$r =$ radio de capilaridad interno
		$g =$ aceleración de la gravedad	

Figura 14 Gráficas de saturación de agua vs presión capilar sobre superficie mojable al agua (izquierda) y sobre una superficie mojable al petróleo (derecha).<sup>3</sup>

<sup>3</sup> Imagen tomada de Schlumberger

Para los yacimientos mojables al agua, el valor que se puede tomar para el ángulo de contacto es de  $0^\circ$  o si se conoce que la mojabilidad es intermedia se puede suponer un ángulo de  $90^\circ$ . Sin embargo, las rocas carbonatadas no tienen las mismas condiciones de mojabilidad al estar en contacto con una fase aceitosa, por lo que será otra variable a cambiar durante las pruebas. Como se menciona anteriormente, no solamente es necesario encontrar el surfactante indicado que modifique la mojabilidad sino que el transporte del mismo hasta la matriz de la roca.

La resistencia a fluir por parte de la presión capilar es proporcional a la tensión interfacial dividida entre el diámetro del poro; y el modificar las fuerzas viscosas para aumentar el número capilar sería el escenario ideal debido a que las fuerzas viscosas por el gradiente de presión en el yacimiento son menores a las capilares, sin embargo, no pueden ser aumentadas considerablemente por la resistencia a la presión limitada del yacimiento. Por ello, la opción para aumentar el número capilar se vuelve a situar en la reducción de la tensión interfacial y/o mojabilidad. El surfactante que se elija tiene que lograr disminuir la tensión interfacial en varios órdenes de magnitud para obtener una recuperación significativa de petróleo y/o modificar favorablemente la mojabilidad hacia al agua.

Los surfactantes al ser inyectados en el yacimiento, se dispersan en el crudo y en el agua haciendo que la tensión interfacial disminuya y logrando que el crudo comience a desplazarse. Cuando el surfactante entra en contacto con el petróleo y el agua se forman micro emulsiones aceite en agua, esto hace que las gotas de las emulsiones se vayan juntando y desplazando hacia la superficie. Los surfactantes continúan movilizándolo al petróleo hasta se diluye por completo o es adsorbido por la roca y ya no quedan moléculas disponibles para interactuar con el crudo y seguir bajando la tensión interfacial.

Para la formación de micro emulsiones, los surfactantes son esenciales debido a que el petróleo y el agua son inmiscibles a condiciones de yacimiento, pero una vez añadidos los surfactantes y gracias a sus propiedades anfífilas comienzan a auto

asociarse hasta formar micelas esféricas o estructuras más complejas como cristales líquidos que interactúan con el agua por la parte polar y con el petróleo por la parte no polar, y cuando la tendencia hidrofílica y la tendencia hidrofóbica del surfactante se equilibran las moléculas tienden a formar una estructura laminar multicapa. Las estructuras que surgen son llamadas cristales líquidos y permiten que moléculas de agua y aceite entren en ellas.

Depende del surfactante inyectado, la multicapa incorporará más o menos petróleo en su geometría y eso definirá el tipo de micro emulsión que se creará. Los tipos de emulsiones para los sistemas surfactante-agua-petróleo SOW (por sus siglas en inglés S=surfactant, O=oil, W=water) fueron definidos por Winsor en 1954. Propone un diagrama y una relación R en donde se explica la relación entre los tres componentes y el comportamiento de fases que se espera de acuerdo a la interacción entre ellos. La relación R muestra las interacciones por unidad de área interfacial de las moléculas del surfactante ubicadas en la interfase con respecto a las del aceite ( $A_{CO}$ ) y agua ( $A_{CW}$ ) aunque posteriormente se añadieron más variables a la Ecuación 2.

$$R = \frac{A_{CO}}{A_{CW}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Cuando  $R > 1$ , se infiere que el surfactante tiene una mayor afinidad por la fase oleosa; mientras que cuando  $R < 1$ , el surfactante tiene interacciones más fuertes con la fase acuosa y cuando  $R = 1$ , las interacciones y la afinidad del surfactante es igual con ambas fases.



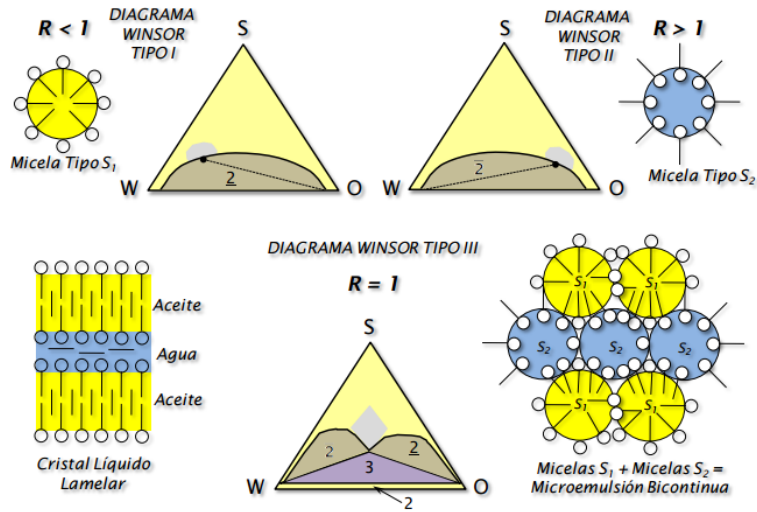


Figura 15 Diagramas de Winsor.

En la Figura 15 se muestran los diagramas ternarios de Winsor en los que se define el comportamiento de fase de los sistemas SOW. Los componentes se encuentran en cada uno de los vértices del diagrama. Para el comportamiento de fases Winsor Tipo I, las interacciones que predominan son las del surfactante con la fase acuosa; es decir, la fase con mayor cantidad de surfactante será la acuosa y por lo tanto la más densa. Este tipo de micro emulsiones no es favorable porque no se alcanzan tensiones interfaciales ultra bajas. La estructura de la micro emulsión es una micela tipo S1, en la que se solubiliza una gran cantidad de petróleo en su interior. Las micro emulsiones de Winsor Tipo II poseen una fase oleosa rica en surfactante y una fase acuosa en exceso, la fase oleosa será la menos densa. La estructura de las micelas es del tipo S2, en ellas se solubilizan una gran cantidad de agua en su interior.

Finalmente; para la micro emulsiones de Winsor Tipo III, la afinidad del surfactante es igual para la fase oleosa que para la acuosa. Es un sistema trifásico que está rodeado por fases binarias: una fase continua que contiene surfactante, agua e hidrocarburos disueltos y la cual no puede ser diluida ni por crudo ni por agua; una fase acuosa en exceso y una fase oleosa en exceso. La estructura micelar es del tipo S1 y S2, una micro emulsión bicontinua. Para los métodos de EOR, este tipo

de micro emulsiones son las más favorables, pues representa el comportamiento de fases ideal para alcanzar valores de tensión interfacial ultra bajos (Paruta, 2008).



## **Capítulo 3:**

# **Diseño de experimento para la alteración de la mojabilidad en los yacimientos carbonatados México**

# Experimentación

## Selección de surfactantes para yacimientos carbonatados en México

Lo que se pretende con este ensayo es encontrar el mejor surfactante o mezcla de surfactantes que puedan modificar la condición de mojabilidad actual que tienen los yacimientos carbonatados en México, lo cual traerá como consecuencia el desplazamiento del petróleo de los poros y por consiguiente aumentar el factor de producción.

Para las pruebas, es necesaria una preselección de los surfactantes tomando como criterios principales la solubilidad en agua, punto de nube, tensión superficial, estabilidad a alta temperatura y la estructura química de los productos. Además de tomar en cuenta el tipo de roca de los yacimientos.

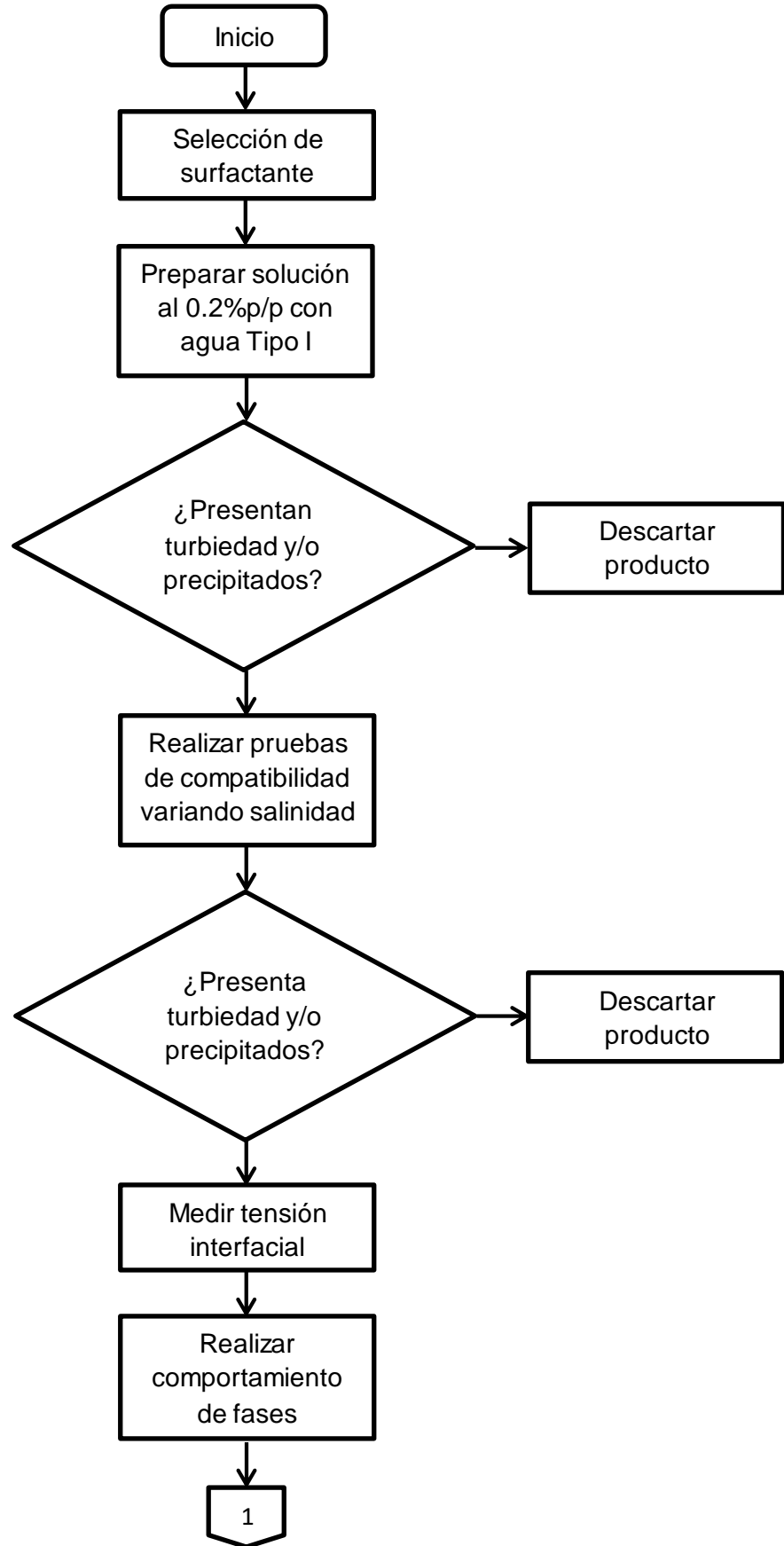
Como se menciona anteriormente, para yacimientos carbonatados, los surfactantes más utilizados son los catiónicos y los aniónicos; sin embargo, se sabe de la literatura que los no iónicos pueden tener un buen desempeño en cambio de mojabilidad. Otro factor para seleccionar a los surfactantes con los cuales se realizarían las pruebas, es la comparación de moléculas y desempeño que ya se han probado en los laboratorios de la USIP.

Después de comparar las estructuras que han funcionado en la literatura y las que se han probado en la USIP, las moléculas que podrían ser favorables para la recuperación son: disulfonatos, sulfosuccinato, sulfatos, alcoholes etoxilados, nonilfenoles, octilfenoles, entre otras (Klins, 1984). La mayoría de ellas las tiene el proveedor Dow Química Mexicana, por lo que se contactó para obtener muestras de algunos productos y realizar las pruebas. Los productos seleccionados y proporcionados por Dow son los que se muestran en la Tabla 2, todos los surfactantes serán nombrados en lo sucesivo por los códigos que tienen dentro de los laboratorios de la USIP.

Tabla 2 Surfactantes seleccionados.

Código	Tipo	Química
Q610-I	No iónico	Especialidad etoxilada
Q611-I	No iónico	Alquilpoliglucósido
Q612-I	Aniónico	Éster fosfatado
Q613-I	Aniónico	Octil sulfosuccinato
Q614-I	Aniónico	Sal de alquil difenil óxido disulfonato
Q615-I	Aniónico	Sal de alquil difenil óxido disulfonato
Q616-I	Aniónico	Sal de alquil difenil óxido disulfonato
Q617-I	Aniónico	Sal de alquil difenil óxido disulfonato
Q650-I	Aniónico	Sulfato
Q651-I	No iónico	Alcohol secundario etoxilado

Las pruebas a las que se someten los surfactantes tienen como objetivo determinar el grado de alteración de la mojabilidad de la roca carbonatada que tiene preferencia al aceite para que sea afín al agua y como consecuencia establecer el factor de recuperación de petróleo que está originalmente en la roca. Para que una solución de surfactante sea tomada como buena solución para el cambio de mojabilidad es necesario que obtenga buenos resultados en cada una de las pruebas que se muestran en la Figura 16, es decir, ser compatible y estable a ciertas temperaturas, tener un buen comportamiento de fase, una tensión interfacial baja y por último lograr que el ángulo de contacto se modifique.



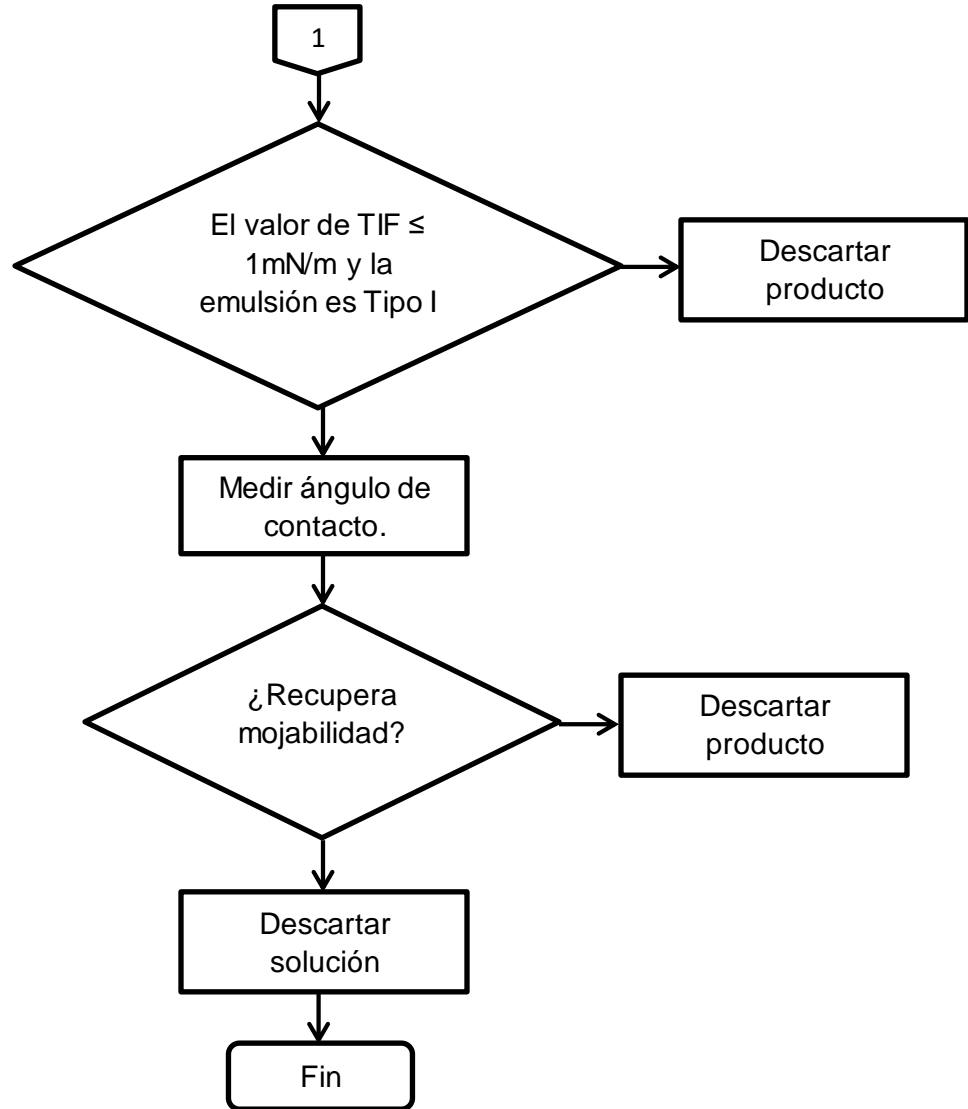


Figura 16 Tren de pruebas para las soluciones de surfactantes.

El petróleo que se ocupa en las diferentes pruebas cambia de acuerdo al tipo de prueba que se esté realizando, para las pruebas de comportamiento de fases, tensión interfacial y ángulo de contacto será el petróleo identificado dentro de la USIP como M095. Mientras que las placas de calcita utilizadas para medir ángulo de contacto provienen del núcleo M346 Edwards White. Las características del aceite utilizado se muestra en la Tabla 3. Por otro lado, el agua congénita que se usará para las soluciones de surfactantes en las pruebas de barrido de salinidad es

la identificada como M199 mostrada en la Tabla 4, mientras que para la medición de ángulo de contacto es la identificada como M202 y cuyas características se muestran en la Tabla 5 y 6 respectivamente.



Tabla 3 Propiedades del crudo M095.

Datos de la muestra			
Descripción:	Aceite, POZA RICA 444		ID: M095
<b>Observaciones: Muestra acondicionada de acuerdo al método ME35_Acondicionamiento de muestras de aceite.</b>			
Sitio de análisis:		Laboratorios de la USIP	
Metodologías de análisis			
Parámetro	Normatividad		
%Agua y sedimentos	Norma D4007 de la ASTM		
% Agua	Norma D4006 de la ASTM		
Viscosidad dinámica	Norma D7042 de la ASTM		
Viscosidad cinemática	Norma D7042 de la ASTM		
Densidad	Norma D7042 de la ASTM		
°API	Norma D1298 de la ASTM		
Número ácido	Norma D664 de la ASTM		
Número básico	Norma D2896 de la ASTM		
Tensión superficial	ME39_Determinación de TS y TI de aceite por el método de la gota pendiente		
Tensión interfacial	ME39_Determinación de TS y TI de aceite por el método de la gota pendiente		
Análisis SARA	IATROSCAN		
Análisis elemental			
Resultados del análisis			
Parámetro	Temperatura (°C)		Resultado
%Agua y sedimentos ( <i>muestra sin acondicionamiento</i> )	AMB		10,00
% Agua ( <i>muestra sin acondicionamiento</i> )	AMB		7,7
Viscosidad dinámica (mPa*s)	37,8		11,735
Viscosidad cinemática (mm <sup>2</sup> /s)	37,8		13,540
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	37,8		0,8667
°API	15		29
Número ácido (mg KOH/g)	AMB		0,2063
Número básico (mg HClO <sub>4</sub> /g)	AMB		1,5496
Tensión interfacial	22		34,52
Tensión superficial	22		27,88
Análisis SARA (%)			
S	A	R	A
60,07	4,43	30,5	4,14
Análisis elemental			
C	H	N	S

Tabla 4 Características del agua M199.

ID		M199
Temperatura	°C	25,97
pH	[-]	8,18
Conductividad	mS/cm	44,33
OH <sup>-</sup>	mg/L	0
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	29
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	1.542
Alcalinidad Total	mg CaCO <sub>3</sub> /L	1.335
Dureza Total	mg CaCO <sub>3</sub> /L	4.399
Dureza de Calcio	mg CaCO <sub>3</sub> /L	3.232
Ca <sup>2+</sup>	mg/L	1.294
Dureza de Magnesio	mg CaCO <sub>3</sub> /L	1.166
Mg <sup>2+</sup>	mg/L	283
Cl <sup>-</sup>	mg/L	19.008
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	2,11
Densidad Relativa	[-]	1,0195
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	1,0178
Salinidad	[-]	28,33
ST	mg/L	27.914
SST	mg/L	7,39
SDT	mg/L	27.907
Na <sup>+</sup>	mg/L	5.748
K <sup>+</sup>	mg/L	--
S&DSI	[-]	1,68

Tabla 5 Características del agua M202.

ID		M202
Temperatura	°C	21,70
pH	[-]	8,21
Conductividad	mS/cm	47,55
OH <sup>-</sup>	mg/L	0
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	47
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	1.338
Alcalinidad Total	mg CaCO <sub>3</sub> /L	1.215
Dureza Total	mg CaCO <sub>3</sub> /L	4.899
Dureza de Calcio	mg CaCO <sub>3</sub> /L	3.499
Ca <sup>2+</sup>	mg/L	1.401
Dureza de Magnesio	mg CaCO <sub>3</sub> /L	1.400
Mg <sup>2+</sup>	mg/L	340
Cl <sup>-</sup>	mg/L	20.197
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	45,07
Densidad Relativa	[-]	1,0217
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	1,0199
Salinidad	[-]	27,08
ST	mg/L	28.449
SST	mg/L	6,5
SDT	mg/L	28.443
Na <sup>+</sup>	mg/L	4.529
K <sup>+</sup>	mg/L	545
S&DSI	[-]	1,71

Tabla 6 Caracterización de la roca.

Product ID	M291
Formación	Edwards Plateau
Permeabilidad	90 mD- Permeabilidad a la salmuera; 306 mD- Permeabilidad al gas
Porosidad	40%
Presión de fractura	4,000 psi
Dimensiones	L=7cm D=1.5"
Homogéneo	NO
% de carbonatos	27.5%

## Tren de pruebas y equipos

### Compatibilidad

#### *Lista de equipos*

Horno (memmert)

Turbidímetro (HANNA instruments)

Agitador (vortex)

#### *Lista de muestras*

Surfactante no iónico Q610-I

Surfactante aniónico Q615-I

Surfactante no iónico Q611-I

Surfactante aniónico Q616-I

Surfactante aniónico Q612-I

Surfactante aniónico Q617-I

Surfactante aniónico Q613-I

Surfactante aniónico Q650-I

Surfactante aniónico Q614-I

Surfactante no iónico Q651-I

Surfactante catiónico Q016-I	Salmuera de 20 000 ppm de NaCl
Surfactante catiónico Q017-I	Salmuera de 40 000 ppm de NaCl
Surfactante anfótero Q047-I	Salmuera de 60 000 ppm de NaCl
Agua M199	Salmuera de 80 000 ppm de NaCl
Agua Tipo I (Q473-I)	Salmuera de 100 000 ppm de NaCl

La prueba se basa en verificar la solubilidad del surfactante en agua Tipo I para saber si el surfactante y/o mezcla de surfactantes es estable, es decir, no forma precipitados. Después de la prueba de solubilidad en agua, se realizará otra para observar la misma propiedad pero en soluciones con una diferente salinidad, esto se logra variando la cantidad de NaCl en cada uno de las salmueras. Para esta etapa, las soluciones que se utilizan son a 20,000ppm de NaCl, 40,000ppm de NaCl, 60,000ppm de NaCl, 80,000ppm de NaCl, 100,000ppm de NaCl y en agua M199 (agua de la CAB), esto debido a que el agua de los yacimientos tiene cierta salinidad y lo que se pretende es que los experimentos sean representativos del yacimiento. Otro parámetro que se mide a temperatura ambiente es el pH para saber cuánto puede afectar este parámetro el surfactantes o mezcla de surfactantes y conocer si puede tener algún impacto en la modificación de la mojabilidad.

Después de la prueba de compatibilidad a temperatura ambiente, las soluciones que no presentan precipitados pasan a la siguiente prueba que es de compatibilidad a temperatura de yacimiento. En México se registra una temperatura entre un rango de 90 a 110 °C en los yacimientos, por lo que en las soluciones son expuestas a 92°C durante 45 min dentro de un horno. Una vez que salen del horno se mide la turbiedad con ayuda de un turbidímetro, así como el pH de las soluciones. Las que presentan precipitados o turbidez no se toman en cuenta para las siguientes pruebas debido a que presentan degradación a esas condiciones.

El procedimiento para realizar las pruebas de compatibilidad a temperatura ambiente y de yacimiento es el método ME11, el cual fue desarrollado por los laboratorios de la USIP.

## **Tensión interfacial**

### *Lista de equipos*

Tensiómetro OCA20 (dataphysics)

Tensiómetro Krüss

### *Lista de muestras*

Surfactante no iónico Q610-I

Surfactante no iónico Q651-I

Surfactante no iónico Q611-I

Surfactante catiónico Q016-I

Surfactante aniónico Q612-I

Surfactante catiónico Q017-I

Surfactante aniónico Q613-I

Surfactante anfótero Q047-I

Surfactante aniónico Q614-I

Agua Tipo I (Q473-I)

Surfactante aniónico Q615-I

Salmuera de 100 000 ppm de NaCl

Surfactante aniónico Q616-I

Aceite M095

Surfactante aniónico Q617-I

Surfactante aniónico Q650-I

La tensión interfacial se define como la energía de Gibbs por unidad de área de interfaz a temperatura y presión fijas (Oilfield Glossary). La tensión interfacial se produce porque una molécula cerca de una interfaz tiene interacciones moleculares diferentes de una molécula equivalente dentro del fluido estándar. Para este

estudio, las moléculas de surfactantes se sitúan preferentemente en la interfaz y por lo tanto disminuyen la tensión interfacial.

De otros estudios en los laboratorios de la USIP, se conoce que los surfactantes con un mejor desempeño al momento de la recuperación mejorada son los que poseen tensiones interfaciales del orden de 0.01 mN/m, por lo que será medida la tensión interfacial entre las soluciones con surfactantes y una muestra de petróleo mexicano en diferentes equipos. El equipo utilizado dependerá de qué tan baja sea o no el valor de tensión interfacial del surfactante o mezcla de surfactantes.

El petróleo que se utiliza en las pruebas de tensión interfacial se extrae del pozo 444 de Poza Rica, con ID M095. La primera medición se realiza en el equipo OCA20; ya que puede medir tensiones de hasta 1.0 mN/m si las soluciones poseen una tensión más baja a lo que el equipo puede medir se ocupa el tensiómetro Krüss. La metodología para la medición de tensión interfacial en el OCA20 es el método desarrollado por la USIP ME39.

Para las mediciones en el OCA20, se debe llenar la celda del equipo con la solución de surfactante o mezcla de surfactantes hasta el borde, por otro lado se llena la jeringa de 1 $\mu$ L con el petróleo M095 y en el extremo se coloca el capilar de gancho. Se ajustará de tal manera el capilar hasta que se sumerja por completo en la celda, pero sin tocarla, y el equipo se programa para que mida la tensión interfacial utilizando el método de Young-Laplace. Se inyecta petróleo lentamente hasta formar una gota lo más grande posible y se para la inyección justo antes de que se desprenda la gota; durante la formación de la gota se toma un video hasta antes de que se desprenda del capilar, con el perfil de la gota y la ecuación 1 se calcula la tensión interfacial entre el crudo y cada solución.

$$\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = -\frac{\Delta\rho gy}{\sigma} + f(R_0) \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde,  $\sigma$  es la tensión superficial o interfacial,  $R_1$  y  $R_2$  son los principales radios de curvatura,  $\Delta\rho$  es la diferencia de densidades entre los fluidos,  $g$  es la aceleración de la gravedad, y  $R_0$  es el radio de curvatura en  $y=0$  (Figura 17). El término  $(1/R_1 + 1/R_2)$  es la curvatura media de la gota, esta curvatura es una función de la posición y se puede expresar utilizando geometría diferencial.

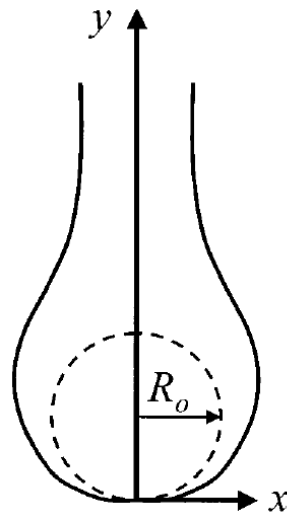


Figura 17 Forma típica de gota en la determinación de tensión interfacial.

El procedimiento se repite tres veces con cada solución para tener un valor promedio de la tensión interfacial. La Figura 18 muestra el tensiómetro OCA20 identificando los accesorios más importantes que se utilizan durante las mediciones.



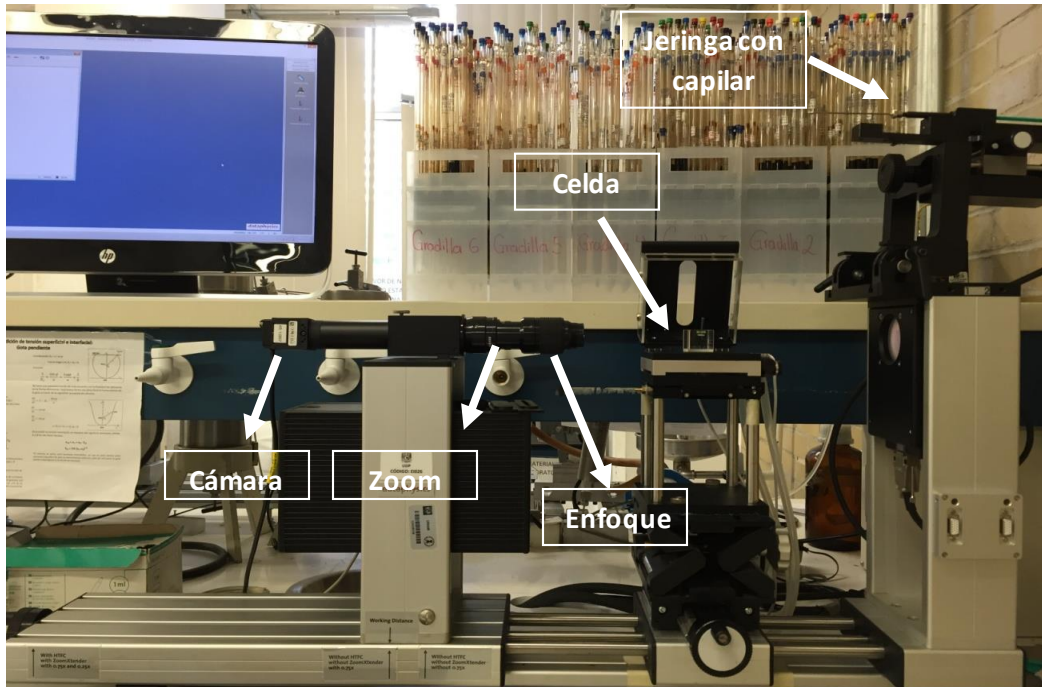


Figura 18 Tensiómetro OCA20.

Las soluciones con una tensión interfacial menor, no podrán formar una gota en el equipo OCA20, por lo que se miden en el equipo Krüss mostrado en la Figura 19. Este equipo mide la tensión a partir del diámetro de la gota y con la Ecuación 4. La metodología general para realizar estas pruebas es inyectar la solución de surfactante o mezcla de surfactantes en el capilar quitando los tapones externos, una vez que se limpia y llena el capilar con suficiente solución se colocan de nuevo los tapones externos para inyectar el petróleo M095. Se debe inyectar poco petróleo para formar una gota pequeña, lo que permite que la medición sea más sencilla y no desaparezca del capilar. El procedimiento se debe a realizar a 2,000 y 5,000 rpm y para la medición del diámetro el equipo cuenta con un lente con escala que se puede mover y ajustar de acuerdo al tamaño de la gota. Las mediciones paran hasta que el diámetro se mantenga constante al menos tres lecturas.

$$\sigma = e(vd)^3 n^2 \Delta\rho \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde  $e$  es el factor de unidad del equipo, que para nuestro caso es  $3.427 \times 10^{-7}$ ;  $v$  es el factor de alargamiento,  $d$  es el diámetro de la gota,  $n$  es el número de revoluciones  $\Delta\rho$  es la diferencia de densidades entre el crudo y la solución de surfactante.

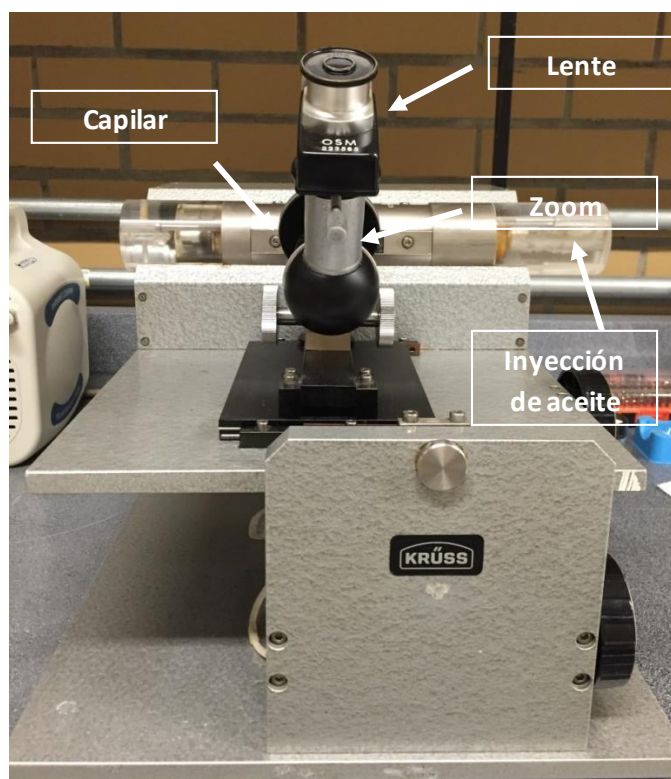


Figura 19 Accesorios principales del tensiómetro Krüss.

## Comportamiento de fases

### *Lista de equipos*

Agitador (vortex)

Horno (memmert)

### *Lista de muestras*



Surfactante no iónico Q610-I  
Surfactante no iónico Q611-I  
Surfactante aniónico Q612-I  
Surfactante aniónico Q613-I  
Surfactante aniónico Q614-I  
Surfactante aniónico Q615-I  
Surfactante aniónico Q616-I  
Surfactante aniónico Q617-I

Surfactante aniónico Q650-I  
Surfactante no iónico Q651-I  
Surfactante catiónico Q016-I  
Surfactante catiónico Q017-I  
Surfactante anfótero Q047-I  
Agua Tipo I (Q473-I)  
Salmuera de 100 000 ppm de NaCl  
Aceite M095

La prueba de comportamiento de fases, se basa en el tipo de emulsión que el sistema agua-crudo-surfactante forma. Winsor es el que define la formación fases separadas y termodinámicamente estables cuando las soluciones de surfactantes entran en contacto con el petróleo; las emulsiones que se pueden formar se muestran en la Figura 20.

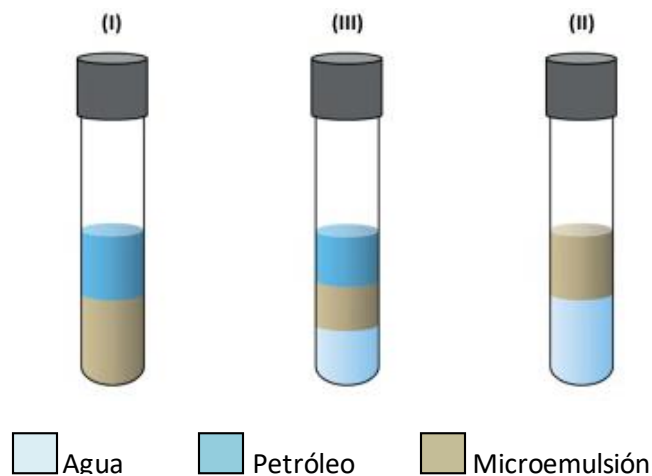


Figura 20 Comportamiento de fases tipo Winsor.

Para estas pruebas, se realizan los sistemas agua-crudo-surfactante al añadir en una pipeta y en la misma proporción 50:50 la solución de surfactante o mezcla de surfactantes al 0.2% p/p con agua Tipo I y petróleo M095 en una pipeta. Se agitan los sistemas para que las fases entren en contacto y se dejan en reposo durante una semana para observar el tipo de emulsión que se forma y se realiza el mismo procedimiento en un vial de reacción para conocer el tipo de emulsión que forma a la temperatura de yacimiento, se deja en reposo durante una semana en el hornos y posteriormente se reporta el tipo de emulsión.

Para el caso de las mezclas de surfactantes, las pruebas de comportamiento de fases se realizan solamente con salmuera de 100,000 ppm.

### **Ángulo de contacto**

#### *Lista de equipos*

Tensiómetro OCA20 (dataphysics)

#### *Lista de muestras*

Surfactante no iónico Q610-I	Surfactante aniónico Q650-I
Surfactante no iónico Q611-I	Surfactante no iónico Q651-I
Surfactante aniónico Q612-I	Surfactante catiónico Q016-I
Surfactante aniónico Q613-I	Surfactante catiónico Q017-I
Surfactante aniónico Q614-I	Surfactante anfótero Q047-I
Surfactante aniónico Q615-I	Agua M202
Surfactante aniónico Q616-I	Salmuera de 100 000 ppm de NaCl
Surfactante aniónico Q617-I	Aceite M095

Las mediciones de ángulo de contacto definen si las soluciones con surfactantes pueden modificar la mojabilidad de la roca y por lo tanto tener un efecto en aumentar el factor de recuperación de crudo. Para todas las pruebas es necesario corroborar la mojabilidad original de la roca carbonatada que se espera sea mojabla al agua. Posteriormente, medir el ángulo cuando es añejada en carboxilatos y finalmente cuando es añejada en la solución con surfactante o mezcla de surfactantes.

Por pruebas anteriores, se sabe que la mojabilidad original de rocas cuyo componente principal son carbonatos es hacia al agua. Sin embargo, al entrar en contacto con crudo se modifica a medianamente o totalmente mojabla a dicha fase. Lo que se pretende al añadir la solución de surfactante o mezcla de surfactantes es recuperar la mojabilidad original de la roca para que el petróleo pueda desplazarse y salir de los poros.

La metodología para verificar el cambio de mojabilidad a temperatura ambiente fue desarrollada a partir de este trabajo y el procedimiento para medir el ángulo de contacto es el que se presenta a continuación.

### *Metodología para la medición de ángulo de contacto*

#### **1. OBJETIVO**

Verificar el cambio de mojabilidad utilizando tensoactivos mediante la medición del ángulo de contacto utilizando el tensiómetro OCA20.

#### **2 ALCANCE**

Este Método va dirigido al personal (9 personal capacitado para el equipo OCA20) encargado de operar el Tensiómetro OCA20 ubicado en el laboratorio 105 de la Unidad de Servicios para la Industria Petrolera (USIP), en la Facultad de Química.

### **3. RESPONSABILIDADES**

3.1 Es responsabilidad del Coordinador General de la USIP el supervisar, autorizar e implementar los procedimientos normalizados de operación y verificar el cumplimiento de los mismos en los espacios de la USIP.

3.2 Es responsabilidad del titular de cada área documentar cada actividad que se realice con el equipo en la bitácora correspondiente.

3.3 Es responsabilidad de todo el personal vigilar el cumplimiento de cada uno de los procedimientos e informar cualquier incidente al titular del área de cualquier percance que sufra el personal o los equipos e instrumentos durante las labores.

### **4. EQUIPO Y MEDIDAS DE SEGURIDAD**

Como medida de seguridad antes de comenzar con la determinación es recomendable leer la hoja de seguridad del producto químico a utilizar que se encuentra en el Inventario de productos químicos de la USIP.

Lista de productos químicos:

- Agua desionizada, tipo I (Q473-I).
- Tolueno grado técnico o recuperado, para lavado de material.
- Acetona grado técnico para lavado de material.

Lista de material y equipo:

- Tensiómetro de gota pendiente, OCA20 (EI026).
- Un capilar en forma de gancho de 0.52 mm.
- Celda cúbica de vidrio.
- Jeringas de plástico de 0.001 L.

Lista de equipo de seguridad:

- Bata de algodón
- Guantes de nitrilo
- Lentes de seguridad
- Calzado de seguridad
- Cabello recogido.

NOTA: El material debe de ser lavado y secado conforme al instructivo técnico de lavado de material (**IT01**).

## **5. PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE LA MUESTRA.**

Conservar las muestras de aceite a una temperatura de 0°C a 4°C hasta su análisis. Observar si las soluciones con surfactantes no cuentan con cristales, si hay formación calentar a 60°C.

## **6. PROCEDIMIENTO**

Consideraciones:

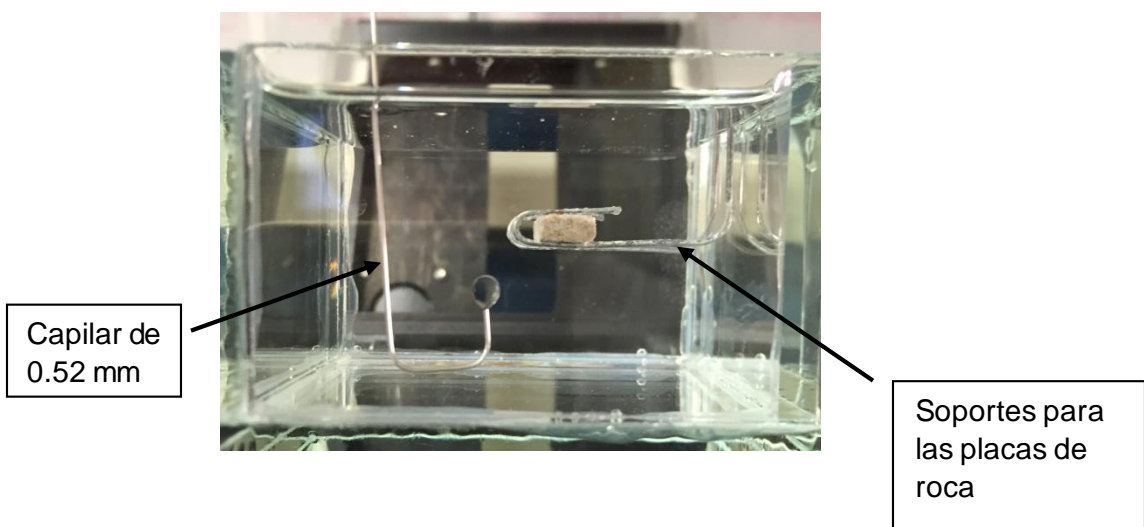
- Para saber si una solución con surfactante produce un cambio de mojabilidad se deberá medir la mojabilidad original de la roca, posteriormente la mojabilidad de la roca después de ser añejada en carboxilatos y finalmente la mojabilidad después de ser añejada también en la solución de surfactante.
- Asegurarse que las conexiones de electricidad y datos esten correctamente conectadas.
- Prender el recirculador y programarlo a 22°C.
- Nivelar el equipo antes de comenzar a medir.
- Rechazar cualquier muestra que no esté debidamente etiquetada:
  - Nombre de la Muestra



- Concentración

Procedimiento:

1. Establecer la temperatura de trabajo, ID de la roca, ID de la solución y concentración.
2. Verter la solución acuosa que se quiere tener como medio en la celda con dimensiones 6cm X 6cm X 4cm hasta cubrirla totalmente.
3. Colocar la placa de roca sobre los soportes de alambre.
4. Introducir los soportes a un extremo de la celda hasta que quede totalmente sumergida y centrada.
  - a. Acomodar la placa de manera horizontal sobre los soportes.
  - b. Colocar los soportes a los extremos de la placa.



5. Colocar la celda en el soporte del equipo para la misma de tal manera que los soportes que sostienen la placa queden en el extremo opuesto a la cámara.

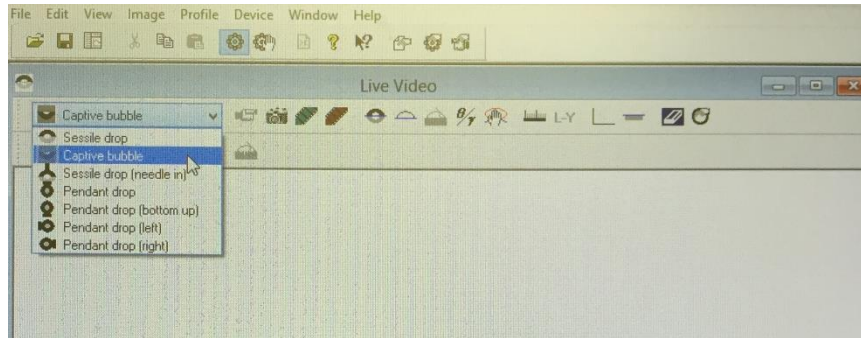
6. Dejar en reposo el sistema durante 1h para que el aire salga de los poros de la roca.
7. Quitar las burbujas restantes sobre la superficie de la roca con una espátula.
8. Llenar una jeringa de 0.001 L con la muestra de aceite evitando dejar burbujas grandes de aire y colocar en el extremo el capilar de 0.52 mm.
9. Poner el equipo en modo manual, mediante la configuración del software.
10. Colocar y ajustar la jeringa en el equipo.
11. Quitar la configuración de modo manual del software.
12. Introducir el capilar de a la celda sin tocar la placa.
13. Colocar el capilar a un extremo de la celda para purgar dejando caer al menos 5 gotas para asegurar que no se inyecte aire.
14. Formar una gota de aproximadamente 10-15  $\mu\text{L}$ .
15. Ajustar el capilar hasta que quede a la mitad de la placa.
16. Acercar lentamente el capilar a la placa hasta que la gota toque la superficie.
17. Alejar el capilar de la placa y sacar de la celda.
18. Ajustar el zoom y el enfoque de la cámara, así como la iluminación de tal manera que la gota se observe lo más cerca, nítida y con el contorno bien definido.
19. Ajustar la línea que delimita la superficie de la roca de la gota.
20. Introducir el termopar del equipo a la celda.
21. Abrir un archivo nuevo en el software y colocarlo en captive bubble para medir el ángulo de la gota.
22. Abrir una hoja de resultados y programar la opción de rastreo para que se hagan mediciones cada 15 min hasta contar con 6 mediciones de ángulo de la gota.

NOTA: Si se observa que la gota se sigue expandiendo o las mediciones cambian considerablemente, tomar otras tres mediciones o hasta que se mantengan similares.

23. Tomar fotos de las gotas al inicio y final de cada prueba.
24. Retirar la placa junto con los soportes de la celda e introducirla en un recipiente con carboxilatos.
25. Dejar añejar la placa de roca 24h.
26. Desechar la solución del medio de la celda en el recipiente de residuos correspondiente.
27. Añadir nuevamente la solución acuosa a la celda de vidrio.
28. Colocar en la celda la placa añejada en carboxilatos.
29. Repetir los pasos del 8 al 23.
30. Retirar la placa del sistema.
31. Introducir la misma placa de roca en un recipiente con solución de surfactante.
32. Dejar añejar la roca 24h.
33. Desechar la solución acuosa de la celda en el recipiente de residuos correspondiente.
34. Añadir de nuevo la solución acuosa a la celda de vidrio.
35. Colocar la placa añejada en solución de surfactante en la celda.
36. Repetir los pasos del 8 al 23.
37. Retirar la placa del sistema y la celda del equipo.
38. Analizar las mediciones de las gotas formadas sobre la roca con ausencia de carboxilatos, una vez que se añeja en carboxilatos y después de añejar en solución de surfactante para observar si hubo cambio de mojabilidad.

## **7. GUÍA BÁSICA PARA MEDICIÓN DE ÁNGULOS DE CONTACTO**

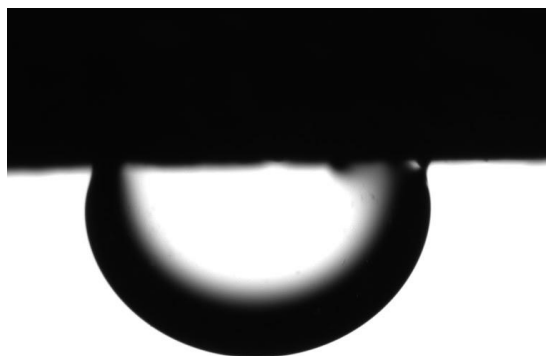
Para medir ángulo de contacto en el OCA20 es necesario el software a la opción "Captive bubble" para poder medir el ángulo de contacto y delimitar la frontera entre la roca y la gota que se forme en la superficie como se muestra en las imágenes.



Una vez que se haya instalado la placa de roca a la celda, para obtener la mejor foto del sistema la roca debe de tener el mayor zoom posible que por el tamaño de la placa es de 2.0 a 2.5, enfocar la gota para que se vea lo más nítida posible y la roca ocupando la mitad de la pantalla.

Como las mediciones se realizan cada 15min se abre una hoja de resultados para que se hagan los cálculos y en el botón de "Tracking" se modifica para que se realicen en el tiempo deseado en Edit>Preferences>General Preferences>Dynamic Tracking Setting>Timing.

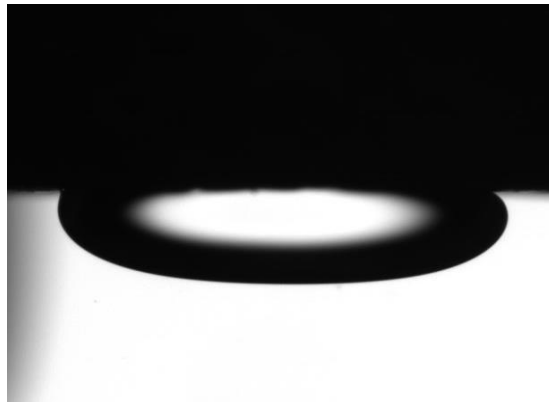
Las mediciones que se harán para saber si hay cambio de mojabilidad son del ángulo de contacto de la roca cuando está en contacto sólo con n-decano (producto utilizado para simular la fase aceitosa) y la solución acuosa; por lo que se espera que sea mojable al agua y la gota inyectada no se extienda en la superficie.



Después de que la roca se ha añejado durante 24h como mínimo en carboxilatos se espera que la roca sea mojable al aceite y se extienda la gota inyectada.



Por último, luego del añejamiento de la misma roca en solución de surfactante se pretende recuperar la mojabilidad original de la roca.



## **8. ANEXOS**

### **MANEJO DE RESIDUOS**

Los residuos generados durante esta determinación deben ser almacenados en bidones de polietileno de alta densidad, hasta su disposición final.

# Resultados

En las pruebas de compatibilidad para las soluciones con un solo surfactante y variando salinidad, muy pocas presentaron turbidez o precipitados a alta salinidad. Debido a que todas las soluciones fueron estables con Agua Tipo I, se realizaron las pruebas de tensión interfacial y comportamiento de fases con dichas soluciones para saber si se podían obtener valores bajos de tensión interfacial, así como emulsiones Tipo I. Sin embargo, todas las soluciones obtuvieron un valor de tensión interfacial muy por arriba del mínimo requerido para la siguiente prueba. Los resultados de compatibilidad y tensión interfacial para las soluciones con un solo surfactante se presentan en las Tablas 7, 8, y 9.

## Compatibilidad

La mayoría de las soluciones fueron solubles y estables variando la salinidad a temperatura ambiente (22°C) y a temperatura de trabajo (92°C) como se puede observar en las Tablas 7 y 8. Los surfactantes que presentaron una mayor inestabilidad al cambiar la salinidad fueron el Q611-I y Q613-I presentando degradación desde las 20 000 ppm de NaCl; mientras que el Q612-I, Q650-I y Q651-I solamente presentaron con el agua de inyección M199. Debido a que todas las soluciones fueron estables con agua tipo I, se realizaron las pruebas de tensión interfacial y comportamiento de fase con dichas soluciones. En la Figura 21 se muestra el Q610-I para ejemplificar las soluciones que fueron estables a ambas temperaturas; mientras que en la Figura 22 se observa el Q611-I para ejemplificar las soluciones que no fueron compatibles con todas las distintas salinidades.

Tabla 7 Resultados de compatibilidad a 22°C donde ✓ significa estable y ✗ no estable.

	Compatibilidad @22°C						
	Q473-I	20kpm	40kpm	60kpm	80kpm	100kpm	M199
Q610-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Q611-I	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗
Q612-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗
Q613-I	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗
Q614-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Q615-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Q616-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Q617-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Q649-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Q650-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Q651-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Tabla 8 Resultados de compatibilidad a 92°C donde ✓ significa estable y ✗ no estable.

	Compatibilidad @92°C						
	Q473-I	20kpm	40kpm	60kpm	80kpm	100kpm	M199
Q610-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Q611-I	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗
Q612-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗
Q613-I	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗
Q614-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Q615-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Q616-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Q617-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Q649-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Q650-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Q651-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-

En cuanto a la turbiedad y pH de las soluciones, el valor máximo para el primer parámetro es de 10 unidades nefelométricas de turbidez (NTU) para que se realicen las otras pruebas y para el segundo sólo es necesario que sea un medio básico y que los valores antes y después de salir del horno no poseen un cambio significativo. Para las soluciones, las que se ven turbias a simple vista obtuvieron valores por arriba de 10 NTU y fueron descartadas para las siguientes mediciones; en cuanto al pH, todas obtuvieron valores básicos entre 7 a 10.

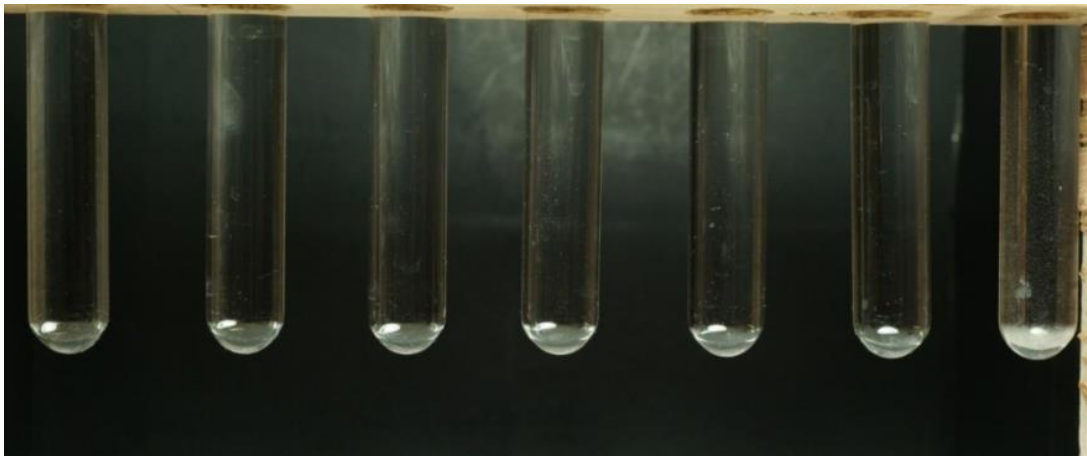


Figura 21 Soluciones de surfactantes compatibles variando salinidad y temperatura (22°C y 92°C respectivamente). Salinidad de izquierda a derecha: Agua Tipo I, 20,000ppm, 40,000ppm, 60,000ppm, 80,000ppm, 100,000ppm y agua de inyección M199.





Figura 22 Soluciones de surfactantes no compatibles variando salinidad y temperatura (22°C y 92°C respectivamente). Salinidad de izquierda a derecha: Agua Tipo I, 20,000ppm, 40,000ppm, 60,000ppm, 80,000ppm, 100,000ppm y agua de inyección M199.

### Tensión interfacial

Las pruebas de tensión interfacial se realizaron solamente con las soluciones de surfactantes con agua Tipo I y a temperatura ambiente; para todos los valores requeridos fueron mayores al mínimo requerido de 1.00 mN/m como se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9 Valores de tensión interfacial para las soluciones de surfactante con agua Tipo I.

Producto	Tensión Interfacial @22°C-Q473-I (mN/m)
Q610-I	4.8734
Q611-I	2.1825
Q612-I	5.9364
Q613-I	2.2823
Q614-I	5.5101
Q615-I	3.3617
Q616-I	2.2460
Q617-I	7.5964
Q649-I	5.2029
Q650-I	3.6636
Q651-I	4.8734

### Comportamiento de fases

Con respecto al comportamiento de fases, las pruebas también se realizaron con las soluciones de surfactantes con agua Tipo I y los resultados se muestran en la Tabla 10, en la cual se observa que la mayoría de las soluciones presentaron emulsiones favorables (Tipo I o Tipo III) a excepción de los surfactantes Q613-I, Q614-I y Q615-I.

Tabla 10 Tipo de emulsión formada de las soluciones de surfactantes con agua Tipo I.

Producto	Tipo de fase Winsor @92°C-Q473-I
Q610-I	I
Q611-I	I
Q612-I	III
Q613-I	S/E definida
Q614-I	S/E definida
Q615-I	S/E definida
Q616-I	I
Q617-I	III
Q649-I	III
Q650-I	II
Q651-I	I

Una vez que se analizaron los resultados que se obtuvieron con las soluciones de surfactantes a diferentes salinidades y tanto los valores de tensión interfacial como los de comportamiento de fase, se compararon con resultados de otras moléculas probadas en los laboratorios de la USIP y aunque los surfactantes aniónicos y no iónicos tienen un mejor desempeño en las primeras pruebas que las otras estructuras; en comparación con surfactantes catiónicos y anfóteros, los resultados de los surfactantes seleccionados no son los mejores, principalmente en la prueba de tensión interfacial. Por lo anterior, se decidió realizar mezclas con los surfactantes seleccionados como surfactantes base y dos surfactantes catiónicos (Q016-I y Q017-I) y uno anfótero (Q047-I) a diferentes relaciones (10/90, 50/50 y 90/10) presentados en la Tabla 11. La nomenclatura para las mezclas de surfactantes se muestra en la Tabla 12, donde el surfactante base será el de Dow Química Mexicana.

Tabla 11 Surfactantes seleccionados para realizar las mezclas

Código	Tipo	Química
Q610-I	No iónico	Especialidad etoxilada
Q611-I	No iónico	Alquilpoliglucósido
Q612-I	Aniónico	Éster fosfatado
Q613-I	Aniónico	Dioctil sulfosuccinato
Q614-I	Aniónico	Sal de alquil difenil óxido disulfonato
Q615-I	Aniónico	Sal de alquil difenil óxido disulfonato
Q616-I	Aniónico	Sal de alquil difenil óxido disulfonato
Q617-I	Aniónico	Sal de alquil difenil óxido disulfonato
Q650-I	Aniónico	Sulfato
Q651-I	No iónico	Alcohol secundario etoxilado
Q016-I	Catiónico	Bromuro de trimetilamonio C8-C10
Q017-I	Catiónico	Bromuro de trimetilamonio C12-C16
Q047-I	Anfótero	Probetaína CAPB

Tabla 12 Nomenclatura de mezcla de surfactantes

	Q016-I			Q017-I			Q047-I		
	10/90	50/50	90/10	10/90	50/50	90/10	10/90	50/50	90/10
<b>Q610-I</b>	M2CA001a	M2CA001b	M2CA001c	M2CA002a	M2CA002b	M2CA002c	M2CA002a	M2CA002b	M2CA002c
<b>Q611-I</b>	M2CB001a	M2CB001b	M2CB001c	M2CB002a	M2CB002b	M2CB002c	M2CB003a	M2CB003b	M2CB003c
<b>Q612-I</b>	M2CC001a	M2CC001b	M2CC001c	M2CC002a	M2CC002b	M2CC002c	M2CC003a	M2CC003b	M2CC003c
<b>Q613-I</b>	M2CD001a	M2CD001b	M2CD001c	M2CD002a	M2CD002b	M2CD002c	M2CD003a	M2CD003b	M2CD003c
<b>Q614-I</b>	M2CE001a	M2CE001b	M2CE001c	M2CE002a	M2CE002b	M2CE002c	M2CE003a	M2CE003b	M2CE003c
<b>Q615-I</b>	M2CF001a	M2CF001b	M2CF001c	M2CF002a	M2CF002b	M2CF002c	M2CF003a	M2CF003b	M2CF003c
<b>Q616-I</b>	M2CG001a	M2CG001b	M2CG001c	M2CG002a	M2CG002b	M2CG002c	M2CG003a	M2CG003b	M2CG003c
<b>Q617-I</b>	M2CH001a	M2CH001b	M2CH001c	M2CH002a	M2CH002b	M2CH002c	M2CH003a	M2CH003b	M2CH003c
<b>Q650-I</b>	M2CI001a	M2CI001b	M2CI001c	M2CI002a	M2CI002b	M2CI002c	M2CI003a	M2CI003b	M2CI003c
<b>Q651-I</b>	M2CJ001a	M2CJ001b	M2CJ001c	M2CJ002a	M2CJ002b	M2CJ002c	M2CJ003a	M2CJ003b	M2CJ003c

Donde M2C se refiere a mezcla de dos componentes, la siguiente letra es para identificar al surfactante base, los tres números para referirse al surfactante con el que se mezcla y la última letra la relación en pesos de cada uno de ellos.

## Compatibilidad

En cuanto a la estabilidad de las mezclas, la mayoría de ellas fueron compatibles tanto a 22°C como a 92°C como se observa en las Tablas 13 y 14. Las mezclas con mayor inestabilidad fueron las que tienen como base el surfactante Q613-I (M2CD); por otro lado unas de las más estables fueron con el surfactante Q612-I (M2CC); dichas pruebas se muestran en las Figuras 23, 24, 25 y 26.

Tabla 13 Compatibilidad de las mezclas a 22°C con salmuera de 100 000 ppm donde ✓ significa estable y ✗ no estable

	Q016-I			Q017-I			Q047-I		
	10/90	50/50	90/10	10/90	50/50	90/10	10/90	50/50	90/10
Q610-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Q611-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗
Q612-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Q613-I	✓	✗	✗	✓	✗	✗	✓	✗	✗
Q614-I	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✓	✓
Q615-I	✓	✗	✓	✓	✗	✗	✓	✓	✓
Q616-I	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✓	✓
Q617-I	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✓	✓
Q650-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Q651-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Tabla 14 Compatibilidad de las mezclas a 92°C con salmuera de 100 000 ppm donde ✓ significa estable, ✗ no estable y "-" que no se realizó esa prueba.

	Q016-I			Q017-I			Q047-I		
	10/90	50/50	90/10	10/90	50/50	90/10	10/90	50/50	90/10
Q610-I	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✗
Q611-I	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✗
Q612-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Q613-I	✓	✗	-	✓	-	-	✓	✗	-
Q614-I	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✓	✓
Q615-I	✓	✗	✗	✓	✗	✗	✓	✓	✓
Q616-I	✓	✗	✓	✗	✗	✓	✓	✓	✓
Q617-I	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✓	✓
Q650-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Q651-I	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✗



Figura 23 Mezclas M2CC001a, M2CC001b, M2CC001c, M2CC002a, M2CC002b, M2CC002c, M2CC003a, M2CC003b, M2CC003c a 22°C. En cada imagen las relaciones de izquierda a derecha son: 10/90, 50/50, 90/10.

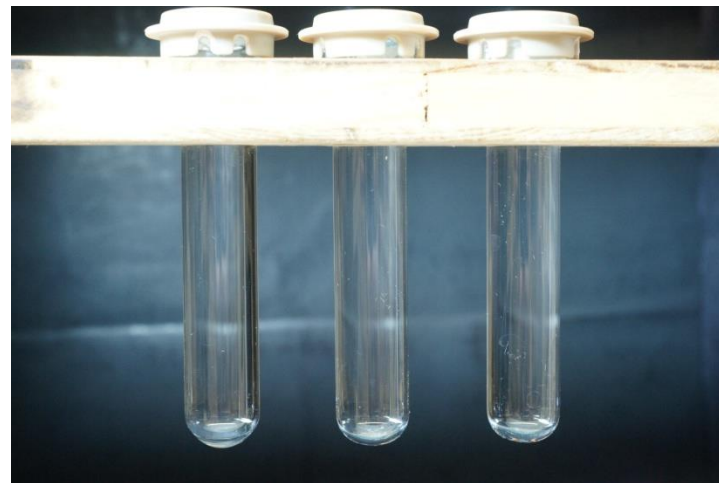
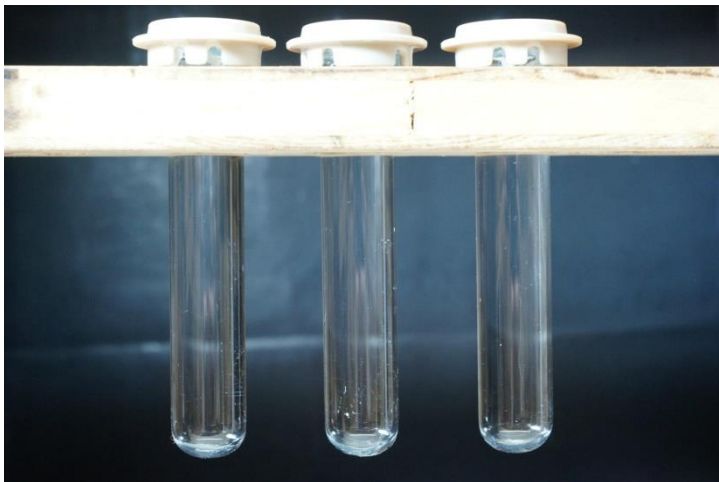
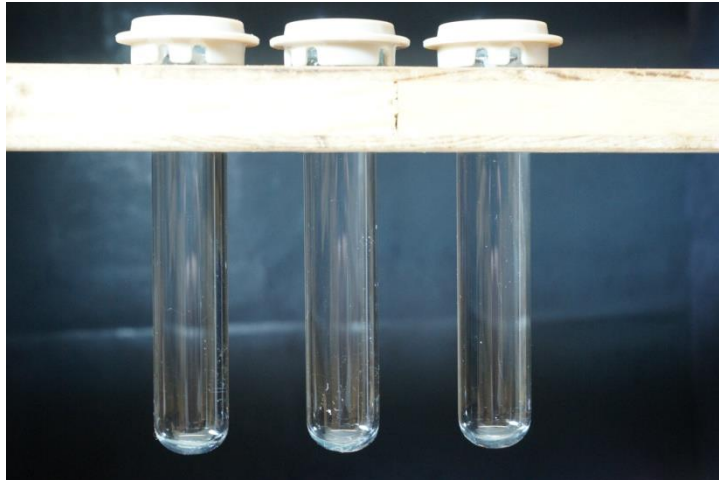


Figura 24 Mezclas M2CC001a, M2CC001b, M2CC001c, M2CC002a, M2CC002b, M2CC002c, M2CC003a, M2CC003b, M2CC003c a 92°C. En cada imagen las relaciones de izquierda a derecha son: 10/90, 50/50, 90/10.





Figura 25 Mezclas M2CD001a, M2CD001b, M2CD001c, M2CD002a, M2CD002b, M2CD002c, M2CD003a, M2CD003b, M2CD003c a 22°C. En cada imagen las relaciones de izquierda a derecha son: 10/90, 50/50, 90/10.

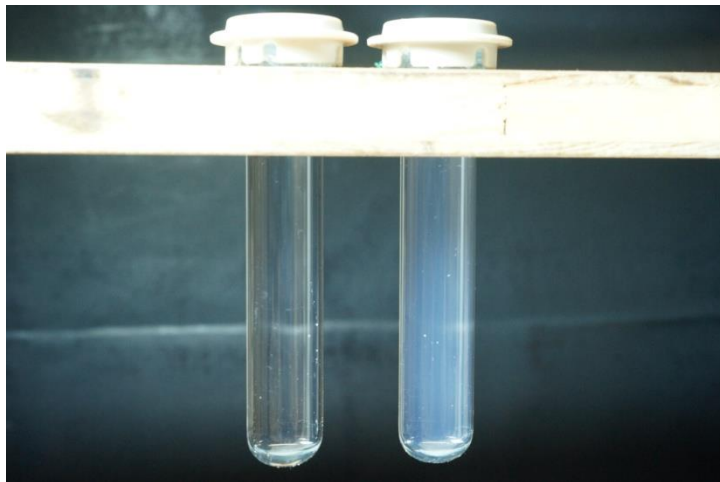
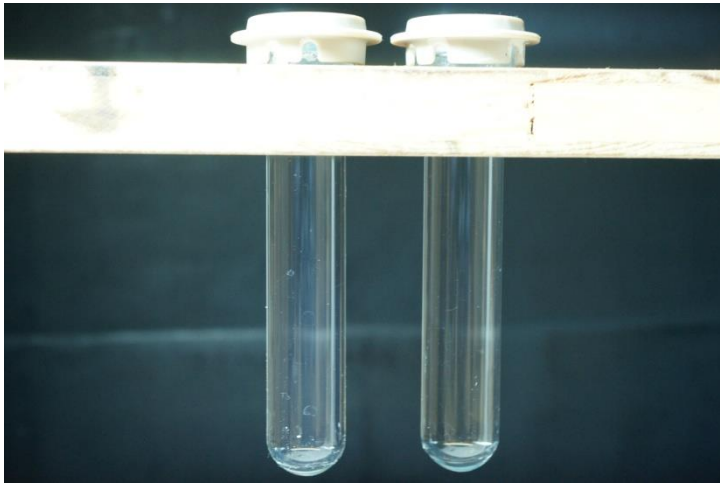
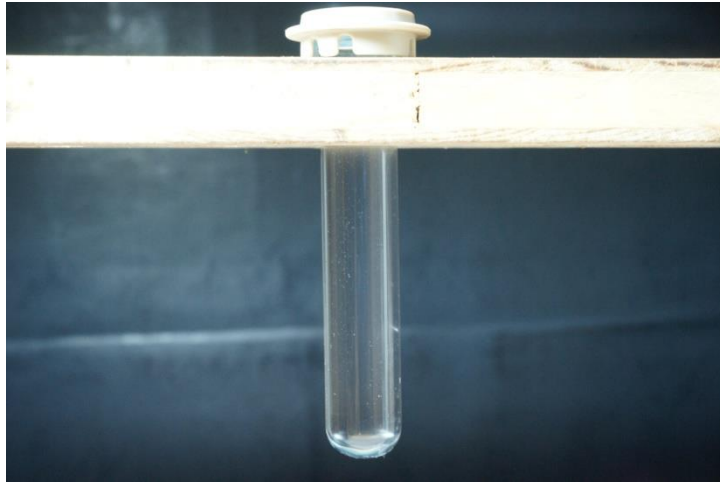


Figura 26 Mezclas M2CD001a, M2CD002a, M2CD002b, M2CD003a, M2CD003b, a 92°C. En cada imagen las relaciones de izquierda a derecha son: 10/90, 50/50, 90/10.

## Tensión interfacial

Las mediciones de tensión interfacial se realizaron con salmuera de 100 000 ppm de NaCl para todas las soluciones que no presentaron turbidez en las pruebas de compatibilidad; además se volvieron a medir las soluciones sin mezcla de surfactantes pero ahora con la salmuera antes mencionada para conocer el cambio que presentaban al modificar la salinidad. Aproximadamente la mitad de las soluciones con mezcla de surfactantes obtuvieron valores menores a 1.0 mN/m como se observan en las Tablas 15 y 16.

Tabla 15 Valores de tensión interfacial de los surfactantes con los que se realizaron las mezclas a una salinidad de 100 000 ppm.

Producto	Tensión Interfacial @22°C-100 000 ppm (mN/m)
Q610-I	2.85
Q611-I	1.91
Q612-I	8.21
Q613-I	-
Q614-I	7.65
Q615-I	6.53
Q616-I	7.02
Q617-I	5.63
Q650-I	4.95
Q651-I	3.37
Q016-I	0.1126
Q017-I	0.7521
Q047-I	2.96

Tabla 16 Valores de tensión interfacial de las mezclas con salmuera de 100 000 ppm y crudo M095. Los valores más bajos se encuentran sombreados.

	Q016-I			Q017-I			Q047-I		
	10/90	50/50	90/10	10/90	50/50	90/10	10/90	50/50	90/10
Q610-I	0.1283	0.1395	-	0.6972	0.7055	-	2.49	2.64	-
Q611-I	0.0881	0.1151	-	0.8047	0.6995	-	2.38	1.66	-
Q612-I	0.1556	0.1465	1.3259	0.8608	0.9746	2.0001	0.9532	2.1814	4.17
Q613-I	0.0402	-	-	0.4628	-	-	0.4036	-	-
Q614-I	0.1050	-	6.08	0.6866	-	5.37	0.8536	4.87	7.13
Q615-I	0.1053	-	-	0.7725	-	-	2.89	3.79	4.49
Q616-I	0.0579	-	5.16	-	-	0.5908	2.28	1.2421	1.1513
Q617-I	0.1047	-	5.52	0.7013	-	4.49	3.80	5.40	6.31
Q650-I	0.1781	0.2379	0.5472	0.9170	0.9923	2.08	2.55	2.89	4.02
Q651-I	0.0917	0.2072	-	0.9301	1.21	-	2.52	2.96	-

### Comportamiento de fase

Una vez que se midió la tensión interfacial de las soluciones con mezcla de surfactantes se observó el comportamiento de fase de cada una de ellas a temperatura de trabajo (92°C), se dejaron dentro del horno durante una semana y después de ello se registró el tipo de emulsión que formaron, las cuales se presentan en la Tabla 17.

Tabla 17 Tipo de emulsión de las mezclas con salmuera de 100 000 ppm, donde sin emulsión definida se representa como (S/E def) y los Tipos como I, II o III.

	Q016-I			Q017-I			Q047-I		
	10/90	50/50	90/10	10/90	50/50	90/10	10/90	50/50	90/10
Q610-I	III	I	-	I	I	-	I	I	-
Q611-I	I	I	-	I	I	-	I	I	-
Q612-I	I	I	I	I	I	I	S/E def	I	I
Q613-I	III	-	-	I	-	-	I	-	-
Q614-I	I	-	I	I	-	S/E def	I	I	I
Q615-I	I	-	-	I	-	-	I	S/E def	S/E def
Q616-I	I	-	I	-	-	I	S/E def	S/E def	S/E def
Q617-I	I	-	I	I	-	I	I	I	I
Q650-I	I	I	S/E def	I	I	S/E def	I	I	S/E def
Q651-I	I	I	-	I	I	-	I	I	-

## Ángulo de contacto

Para las mediciones de ángulo de contacto se eligieron las dos soluciones con mayor y menor tensión interfacial de cada surfactante base para saber qué tan bajos deben ser valores de tensión interfacial para obtener un mejor cambio en la mojabilidad. Para cada mezcla probada se realizaron las pruebas de mojabilidad original de las placas de calcita en salmuera de 100 000 ppm, después añejándolas en solución de carboxilatos (laurato de sodio) identificados como Q435-I y finalmente en las soluciones de surfactantes. En las Figuras 27, 28, 29, 30 y 31 se muestran imágenes de gotas de petróleo sobre placas de calcita que después de ser añejadas en las soluciones de las mezclas de surfactantes logran que la calcita presente una mojabilidad al agua, intermedia o mantiene su mojabilidad al petróleo, esto con el fin de ejemplificar los casos que se presentaron al realizar las mediciones de ángulo de contacto.

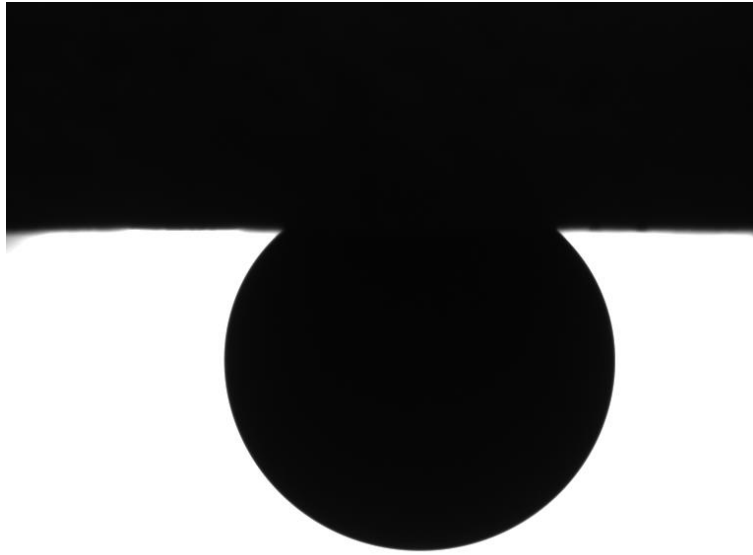


Figura 27 Mojabilidad original de las placas de calcita.



Figura 28 Mojabilidad de las placas después de haber sido añejadas en carboxilatos.



Figura 29 Placa mojable al aceite después de haber sido añejado en solución de surfactantes.

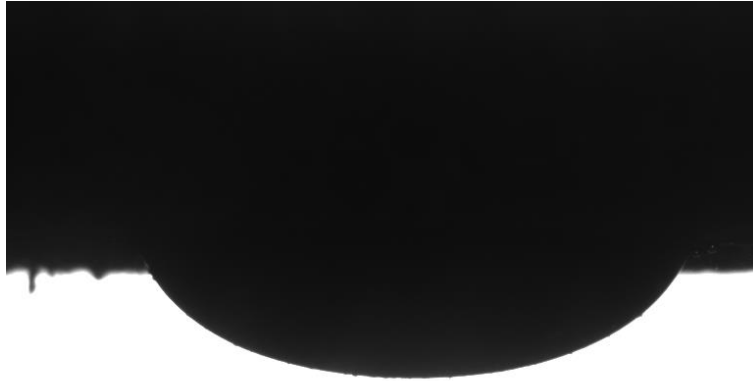


Figura 30 Placa con mojabilidad intermedia después de haber sido añejado en solución de surfactantes.



Figura 31 Placa mojable al agua después de haber sido añejado en solución de surfactantes.

Como se observa en la Tabla 18, los mejores resultados se obtuvieron con las mezclas M2CC001b, M2CD002a y M2CJ001a; por lo que se realizaron nuevas pruebas con esas tres mezclas pero ahora con el agua congénita M202 para simular otra condición de yacimiento, los resultados están registrados en la Tabla 19.

Tabla 18 Ángulos de contacto para las mezclas con salmuera de 100 000 ppm.

ID	° original	° con carboxilatos	° con surfactante
M2CA001a	52.32	158.48	164.9
M2CA003b	35.10	124.22	-
M2CB001a	44.51	163.92	-
M2CB003a	53.23	166.33	-
M2CC001b	44.25	118.44	89.38
M2CC003c	76.32	150.07	113.64
M2CD001a	68.76	112.09	139.70
M2CD002a	69.28	136.36	75.39
M2CE001a	44.54	143.28	-
M2CE003c	70.36	161.67	170.78
M2CF001a	42.94	143.36	146.13
M2CF003c	47.35	159.95	-
M2CG001a	56.35	154.06	139.93
M2CG001c	45.11	137.61	174.61
M2CH001a	39.22	126.19	105.37
M2CH003c	38.81	111.98	138.27
M2CI001a	45.07	150.24	153.95
M2CI003c	46.35	143.94	151.40
M2CJ001a	29.60	135.14	109.22
M2CJ003b	42.51	158.49	153.75

Tabla 19 Ángulos de contacto para las soluciones con un mejor desempeño con agua M202.

ID	° original	° con carboxilatos	° con surfactante
M2CC001b	37.21	124.68	76.99
M2CD002a	41.18	133.46	71.58
M2CJ001a	59.19	116.95	105.87

A continuación se presenta un resumen en la Tabla 20 de los resultados de todas las pruebas para las mezclas con las que se recuperó la mojabilidad en las placas de calcita, así como fotos de algunas de las pruebas que se realizaron



(comportamiento de fase y ángulo de contacto) en las Figuras 32, 33, 34 y 35; dos de ella (M2CC001b y M2CD002a) fuera mojable de nuevo al agua, aunque no restauraron la mojabilidad original; mientras que una (M2CJ001a) logró que la roca tuviera una mojabilidad intermedia.

Tabla 20 Resumen de resultados para las soluciones con mejor desempeño.

ID	TIF	Tipo de fase Winsor @ 92°C	° original	° con carboxilatos	° con surfactante
M2CC001b	0.1465	I	37.21	124.68	76.99
M2CD002a	0.4628	I	41.18	133.46	71.58
M2CJ001a	0.0917	I	59.19	116.95	105.87



Figura 32 Comportamiento de fases para las soluciones con mejor desempeño, de arriba abajo:  
M2CC001b, M2CD002a y M2CJ001a.

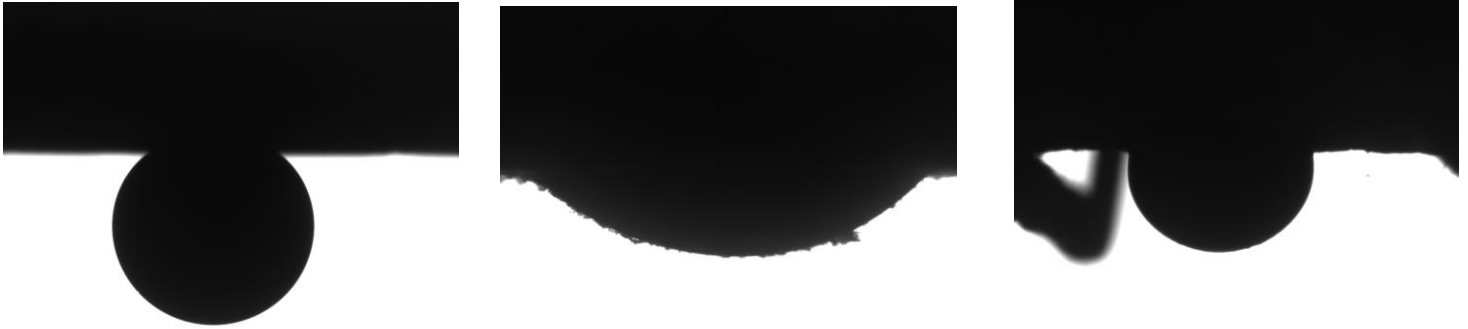


Figura 33 Modificación de la mojabilidad con M2CC001b, de izquierda a derecha: mojabilidad original, mojabilidad después del añejamiento con carboxilatos, mojabilidad después del añejamiento con la solución de surfactantes.

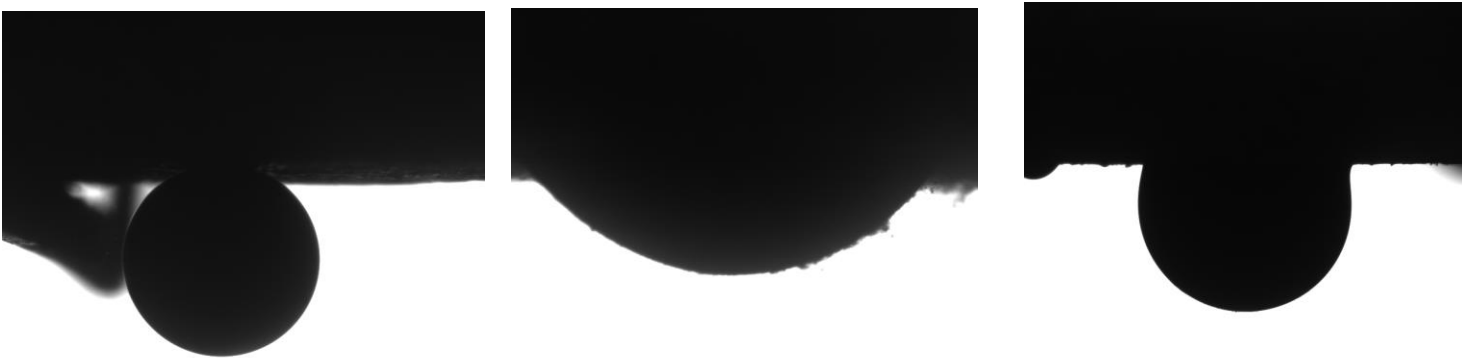


Figura 34 Modificación de la mojabilidad con M2CD002a, de izquierda a derecha: mojabilidad original, mojabilidad después del añejamiento con carboxilatos, mojabilidad después del añejamiento con la solución de surfactantes.



Figura 35 Modificación de la mojabilidad con M2CJ001a, de izquierda a derecha: mojabilidad original, mojabilidad después del añejamiento con carboxilatos, mojabilidad después del añejamiento con la solución de surfactantes.

# Conclusiones

Al igual que en la literatura, después de todas las pruebas realizadas, no hay una tendencia hacia cierto tipo de surfactantes con los cuales se obtengan los mejores resultados, ya que las tres mezclas que recuperaron mejor la mojabilidad fueron dos entre aniónicos-catiónicos con el Q612-I mezclado con el Q016-I, otra con el Q613-I y el Q017-I, y una última entre un no iónico-catiónico con el Q651-I y el Q016-I. Aunque en cuanto a mezclas, la única tendencia visible es que se desempeñaron mejor cuando los surfactantes aniónicos o no iónicos se mezclan con surfactantes catiónicos en lugar de surfactantes anfóteros.

Al final, se lograron obtener tres soluciones de surfactantes que funcionarían bien en los yacimientos carbonatados mexicanos debido a que recuperarían la mojabilidad original de la roca, dos de las mezclas modificaron el ángulo de contacto que tenían las placas de calcita de entre 120-130° (lo que se considera mojable al aceite) a un ángulo entre 71-77° (que representa mojabilidad al agua); la tercer mezcla logró un cambio de 117° a 106° aproximadamente, con lo cual la roca tiene una mojabilidad intermedia.

Por otro lado, gracias a este trabajo fue posible saber que para obtener un cambio de mojabilidad significativo es necesario que las soluciones de surfactantes tengan una tensión interfacial baja, en este caso las que tuvieron un mejor desempeño obtuvieron valores entre 0.09 y 0.5 mN/m aproximadamente y formaron una emulsión de Winsor Tipo I; debido a ello las soluciones recomendadas para una buena modificación de la mojabilidad en rocas carbonatadas son: M2CC001b, cuya mezcla se compone de un surfactante aniónico (éster fosfatado) y un catiónico (C8-C10); y M2CD002a que es la mezcla de un surfactante aniónico (octil sulfosuccinato) y un catiónico (C-12-C16).

# Anexo 1

## Glosario

Ángulo de contacto: Ángulo de intersección de la interfaz entre dos fluidos en una superficie sólida. El ángulo se mide a partir de la superficie sólida a través de la fase acuosa o, en una prueba de petróleo y gas, a través de la fase petróleo. El ángulo de contacto muestra histéresis basado en la dirección de movimiento de la interfaz. La rugosidad superficial afecta el ángulo de contacto de equilibrio y, por eso, las mediciones se hacen generalmente en superficies planas lisas.

Agua congénita: Agua colectada de un solo yacimiento.

Agua de formación: Es la mezcla del agua colectada de diferentes pozos.

Agua Tipo I (Q473-I): agua desionizada es aquella a la cual se le han quitado los cationes, como los de sodio, calcio, hierro, cobre y otros, y aniones como el carbonato, fluoruro, cloruro, etc. mediante un proceso de intercambio iónico.

Agua Tipo II: agua destilada es aquella sustancia cuya composición se basa en la unidad de moléculas de H<sub>2</sub>O y ha sido purificada o limpiada mediante destilación.

Imbibición: El proceso de absorción de una fase mojante en una roca porosa. La imbibición es importante en un yacimiento que produce por mecanismos de empuje de agua porque puede favorecer u obstruir el movimiento del agua, afectando el barrido areal. La imbibición espontánea se refiere al proceso de absorción sin existencia de presión que haga penetrar la fase en la roca por empuje. Es posible que la misma roca absorba tanto agua como petróleo, siendo absorbida el agua con una baja saturación de agua en sitio, y desplazando el exceso de petróleo de la superficie de los granos de roca, y siendo absorbido el petróleo con una baja saturación de petróleo en sitio, y desplazando el exceso de agua. Una prueba de imbibición es una comparación del potencial de imbibición del petróleo y del agua en una roca. La mojabilidad de la roca es determinada por la fase que más absorbe.

Mojabilidad: es la tendencia de un fluido a extenderse o adherirse a un sólido en presencia de otros fluidos inmiscibles. Cuando una superficie es mojable a cierto fluido el ángulo de contacto será cercano a  $180^\circ$ , ya que la gota se encontrará totalmente extendida sobre la superficie. Sin embargo, cuando no es mojable; el ángulo entre la gota y la superficie será cercano a  $90^\circ$ .

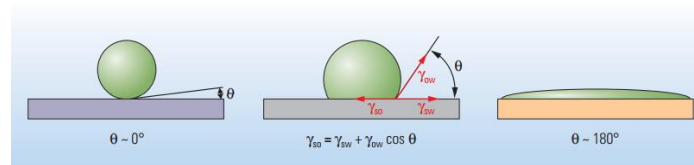


Figura 36 Una gota de petróleo (verde) rodeada de agua (azul) sobre sobre superficie mojable por agua (izquierda), forma un ángulo de contacto  $\theta$  que es aproximadamente igual a cero. En una superficie mojable por petróleo (derecha) la gota se dispersa, generando un ángulo de contacto de aproximadamente  $180^\circ$ . Una superficie con mojabilidad intermedia (centro) también forma una gota, pero el ángulo de contacto está dado por el equilibrio de fuerzas resultante de la interacción de tres tensiones interfaciales: las que existen entre el petróleo y la superficie ( $\gamma_{so}$ ), entre el agua y la superficie ( $\gamma_{sw}$ ) y entre el petróleo y el agua ( $\gamma_{ow}$ ).

Número capilar: Grupo adimensional utilizado en el análisis del flujo de fluidos que caracteriza la relación de las fuerzas viscosas con las fuerzas de tensión superficiales o interfaciales (Ecuación 1). Se denota usualmente con  $N$  en el campo del petróleo y con  $C_a$  en la ingeniería química. Para un líquido que fluye, si  $N \gg 1$ , entonces las fuerzas viscosas predominan sobre las fuerzas interfaciales; sin embargo, si  $N \ll 1$ , entonces las fuerzas viscosas son despreciables comparadas con las fuerzas interfaciales.

Salmuera: Agua que contiene sales en solución, como sodio, calcio o bromuros.

Tensión interfacial: es la energía de Gibbs por unidad de área de interfaz a temperatura y presión fijas.

## Nomenclatura

$N$  = número capilar

$\sigma$  = tensión interfacial

$\theta$  = ángulo de contacto

$\rho$  = densidad

$\Delta\rho$  = diferencia de densidades

$\mathcal{E}$  = error

$v$  = velocidad

$\mu$  = viscosidad

$R_1, R_2$  = radios de curvatura

$R_0$  = radio de curvatura cuando  $y=0$

$g$  = aceleración de la gravedad

$n$  = número de revol (Spinler, 2000) (Hirasaki, 2004) (Stukan, 2012)uciones

$d$  = diámetro de gota

$e$  = factor de unidad del equipo

$v$  = factor de alargamiento

$n$  = número de revoluciones

OE = óxido de etileno

# Bibliografía

- Ayirala, S. C. (2002). *Surfactant-induced relative permeability modifications for oil recovery enhancement*. Louisiana: Graduate Faculty of the Louisiana State University.
- Bryant, E. M. (2004). Wetting Alteration of Mica Surfaces with Polyethoxylated Amine Surfactants. *8th International Symposium on Reservoir Wettability*, 16-18.
- Cámara de diputados. (n.d.). Retrieved Julio 4, 2016, from Ley de Ingresos de la Federación: [http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/LIF\\_2016.pdf](http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/LIF_2016.pdf)
- DOW Surfactants. (n.d.). Retrieved Julio 4, 2016, from The Dow Chemical Company: <http://www.dow.com/surfactants/>
- Edgar Rangel German, F. J. (2012). *El Futuro de la Produccion de Aceite en Mexico: Recuperacion Avanzada y Mejorada*. Mexico: CNH.
- El futuro de la producción de aceite en México: recuperación avanzada y mejorada*. (n.d.). Retrieved Abril 12, 2016, from Comisión Nacional de Hidrocarburos: [http://www.cnh.gob.mx/\\_docs/ior\\_eor.pdf](http://www.cnh.gob.mx/_docs/ior_eor.pdf)
- Elmofty, O. (2012). Surfactant enhanced oil recovery by wettability alteration in sandstones reservoir. *Missouri University*.
- Ese, M. L. (2004). Stabilization of water-in-Oil Emulsions by Naphtenic Acids and Their Salts: Model Compounds, Role of pH and Soap. *Journal of Dispersion Science and Technology*.
- Ese, M.-H. K. (2008). Stabilization of Water-in-Oil Emulsions by Naphtenic Acids and Their Salts. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 253-261.
- Gupta, R. M. (2009). Surfactants Screening for Wettability Alteration in Oil-Wet Fractured Carbonates. *SPE Journal*.
- Hirasaki, G. Z. (2004). Surface Chemistry of Oil Recovery From Fractured, Oil-Wet, Carbonate Formations. *SPE Journal*, 151-162.
- Jarrahian, K. S. (2012). Wettability alteration of carbonate rocks by surfactants: A mechanistic study. *Colloids & Surfaces*.
- Klins, M. A. (1984). Carbon Dioxide Flooding-Basic Mechanisms and Project Design. *International Human Resources Development Corporation*.
- Kumar, K. D. (2008). Atomic Force Microscopy Study of Wettability Alteration by Surfactants. *SPE Journal*.



- La Tecnología de Exploración y Producción de México y en el Mundo: Situación Actual y Retos.* (n.d.). Retrieved Abril 19, 2016, from Comisión Nacional de Hidrocarburos: [http://www.cnh.gob.mx/\\_docs/DT2\\_Tecnologia.pdf](http://www.cnh.gob.mx/_docs/DT2_Tecnologia.pdf)
- Legens, C. P. (1998). Carbonate rock wettability changes induced by organic compound adsorption. . *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 277-282.
- Los tensoactivos y su clasificación.* (n.d.). Retrieved Junio 7, 2016, from QuimiNet: <http://www.quiminet.com/articulos/los-tensoactivos-y-su-clasificacion-22143.htm>
- Ma, Q. Z. (2004). *Improved Process to Remove Naphtenic Acids*. Pasadena: California Institute of Technology .
- Oilfield Glossary.* (n.d.). Retrieved Julio 20, 2016, from Schlumberger: [http://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/w/winsor\\_phase\\_behavior.aspx](http://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/w/winsor_phase_behavior.aspx)
- Paruta, E. A. (2008). emulsiones Geles. Influencia de la formulación y fracción de fase dispersa sobre sus propiedades reológicas y estabilidad. *Universidad de los Andes*.
- Producción de aceite.* (n.d.). Retrieved Mayo 10, 2016, from Comisión Nacional de Hidrocarburos: <http://www.cnh.gob.mx/DatosAbiertos.aspx>
- Provincias petroleras de México.* (n.d.). Retrieved Junio 7, 2016, from Comisión Nacional de Hidrocarburos: <http://www.cnh.gob.mx/rig/PDF/PROVINCIAS%20PETROLERAS.pdf>
- Reforma Energética.* (n.d.). Retrieved Julio 4, 2016, from Presidencia de la República : <http://www.presidencia.gob.mx/reformaenergetica/#!landing>
- Rezaei Gomari, K. D. (2006). Wettability of calcite and mica modified by different long-chain fatty acids (C18 acids). *Colloid Interface Sci.*, 297-470.
- Rikka, P. (2007). Spectrometric Identification of Naphtenic Acids Isolated from Crude Oil. *Texas University*.
- Salager, J. L. (2009). Microemulsiones para la recuperación mejorada de crudo y la limpieza de pozos. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 79-92.
- Salehi, M. J.-T. (n.d.). Mechanistic Study of Wettability Alteration Using Surfactants with Applications in Naturally Fractured Reservoirs. *University of Kansas*.
- Seethepalli, A. A. (2004). Physicochemical interactions during surfactant flooding of fractured carbonate reservoirs. *SPE Journal*, 411-418.
- Sharma, G. H. (2013). Wettability Alteration in High-Temperature and High-Salinity Carbonate Reservoirs. *SPE Journal*, 646-655.

- Spinler, E. A.-A. (2000). Enhancement of Oil Recovery Using a Low Concentration of Surfactant to Improve Spontaneous and Forced Imbibition in Chalk. *SPE Journal*.
- Standnes, D. C. (2002). An Evaluation of Spontaneous Imbibition of water into Oil-Wet Carbonate Reservoirs Cores Using a Nonionic and a Cationic Surfactant. *Energy & Fuels*.
- Standnes, D. C. (2002). Non-toxic and Low cost amines as Wettability alteration Chemicals in Carbonates. *7th International symposium on Reservoir Wettability*.
- Standnes, D. C. (2004). Analysis of Oil Recovery Rates for Spontaneous Imbibition of aqueous Surfactant Solutions into Preferential Oil-Wet Carbonates by Estimation of Capillary Diffusivity Coefficients. *Colloids & Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects*.
- Stukan, M. A. (2012). Interfacial Tension (IFT) and Surface Alteration Interplay. *SPE Journal*.
- Thomas, M. M. (1993). Adsorption of organic compounds on carbonate minerals. *Chem. Geol.*, 109-201.
- Vijapurapu, C. R. (2003). Effect of brine dilution and surfactant concentration on spreading and wettability. . *SPE*, 5-7.
- Wu, Y. I. (2010). Branched Alkyl Alcohol Propoxylated Sulfate Surfactants for Improved Oil Recovery. *Carl Hanser Publisher*, 152-161.
- Wu, Y. S. (2007). An Experimental Study of Wetting Behavior and Surfactant EOR in Carbonates With Model Compounds. *SPE Journal*, 26-34.
- Xie, X. W. (2004). Improved oil recovery from carbonate reservoirs by chemical stimulation. *SPE Journal*.
- Yuan, Y. L. (2013). *Surface Science Techniques Chapter 1 Contact Angle and Wetting Properties*. Houston: Springer.
- Zhang, D. L., Liu, S., Puerto, M., Miller, C. A., & Hirasaki, G. J. (2004). Wettability alteration and spontaneous imbibition in oil-wet. *Journal of Petroleum Science and Engineering*.