



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**RECUPERACIÓN MEJORADA DE CRUDO
TRABAJO MONOGRÁFICO DE ACTUALIZACIÓN**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA

AMPARO MAYA ROMERO



MÉXICO, D.F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	Profesor:	JOSÉ ANTONIO ORTÍZ RAMÍREZ
VOCAL:	Profesor:	RAFAEL HERRERA NÁJERA
SECRETARIO:	Profesor:	JOSÉ FERNANDO BARRAGÁN AROCHE
1er. SUPLENTE:	Profesor:	MARÍA RAFAELA GUTIÉRREZ LARA
2° SUPLENTE:	Profesor:	NESTOR NOÉ LÓPEZ CASTILLO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

CIUDAD UNIVERSITARIA

AV. UNIVERSIDAD 3000 MÉXICO D.F.

ASESOR DEL TEMA:

DR. JOSÉ FERNANDO BARRAGÁN AROCHE

SUSTENTANTE:

AMPARO MAYA ROMERO

DEDICATORIA

A mis hijos Leonardo y Daniela, porque son lo más hermoso que he conocido. Por enseñarme cada día lo preciosa que es la vida, por maravillarme con su mirada de inocencia, por llenarme de felicidad con su sonrisa, por su entusiasmo, porque con una mirada me transmiten su alegría, porque con una caricia borran toda duda o preocupación, porque con una palabra transforman mi vida, por confiar en mí plenamente y darme la bendición de redescubrir el mundo a su lado. Gracias por hacerme sentir la persona más especial, los amo con toda mi alma.

A mi esposo, por ser la persona que eres. Por confiar en mí ciegamente, por apoyarme siempre, por escucharme y comprenderme, por alentarme a ser mejor cada día, por tu ejemplo de honestidad y entereza, por enseñarme a ver siempre lo mejor, por tu cariño y ternura, por tratarme siempre con respeto y delicadeza, porque a tu lado descubrí la persona que soy, por dar todo por nuestra familia, por tu esfuerzo y por tu paciencia. Gracias por vivir tu vida conmigo, te amo Daniel.

A mis papás Lourdes y Felipe, por todo su esfuerzo para hacer de mí una buena persona. Por enseñarme a valorar lo que es importante, por sus sacrificios para educarme, por apoyarme incondicionalmente en todo momento, por su amor desmedido, por su lucha incansable para que mi vida sea mejor que la suya, por sus palabras de consuelo en momentos difíciles, por todo su cariño y comprensión, porque todo lo bueno que hay en mí lo tengo por ustedes. Con todo mi amor y admiración.

Gracias a Dios por llenarme de bendiciones y por poner a tantas personas admirables a mi alrededor. Gracias a todos por influenciar en mí y permitirme aprender de ustedes.

A mis hermanos Felipe, Fermín y Salvador, por todo su cariño, por todo su tiempo, por todas sus palabras, y por todo su apoyo. Por ser tan diferentes entre sí y darme la oportunidad de quedarme con lo mejor de cada uno de ustedes.

A mis tíos Miguel, Rogelio y Alfonso, por su tiempo, por su cariño, por sus palabras de aliento, por sus enseñanzas y por hacerme sentir que tengo más de una familia. Gracias tío Migue por ser un segundo padre para mí, desde mi niñez ha sido un pilar en mi vida.

A mis cuñadas Pilar, Sabit, Verónica y Estefanía, por su tiempo y cariño, por quererme y aceptarme como soy, gracias por ser parte de mi familia siempre quise tener hermanas. A mis tías Anita, Irma y Rebeca, por todo su cariño, por su amabilidad, por quererme y hacerme sentir parte de su familia.

A mis sobrinos Edgar, Karla, Juan Manuel, Karen, Diego, Ricardo, Elizabeth, Adrián y Jessica, por dejarme estar a su lado, por escucharme, por compartir su vida conmigo, por enseñarme a ser mejor cuando trato de ayudarlos. Gracias por ser tan especiales, siempre podrán contar conmigo.

A la familia de mi esposo por recibirme con tanto cariño, gracias por darme la confianza de sentirme como en casa, gracias a mis abuelitos, a mis tías y a mis tíos. A mis suegros por tomarme en cuenta, por confiar en mí y por apoyarme, especialmente gracias a ti Julia.

A mis primos, por todo lo que hemos pasado, por apoyarnos en las buenas y en las malas, por compartir nuestras alegrías, anhelos y angustias, porque siempre encuentro felicidad cuando estoy con alguno de todos ustedes, que mejor cuando somos muchos. Gracias Miguel por haber sido mi mejor amigo.

A mis amigos, por haberme dado la oportunidad de compartir un pedacito de su vida conmigo, por todos los momentos de felicidad, ansiedad y desesperación que pasamos en la escuela. Gracias Ilusos por brindarme su amistad y haber hecho de la facultad mi lugar preferido.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de conocer un mundo lleno de posibilidades, por permitirme explorar en un mundo académico y cultural inimaginable y por abrirme las puertas a todas las actividades que se realizan en esta magnífica institución.

A la Facultad de Química por dejarme entrar en sus aulas y permitirme vivir experiencias tan enriquecedoras en todos los ámbitos, por darme la preparación necesaria que me ha permitido crecer personal y profesionalmente.

Al Dr. Fernando Barragán por darme la oportunidad de trabajar con usted, por su tiempo, por su paciencia, por su ayuda y por su confianza. No tengo palabras para expresar todo lo que ha dejado en mí, gracias por permitirme conocerlo.

Al Mtro. José Antonio Ortiz y al Dr. Rafael Herrera por su tiempo para revisar este trabajo, por sus valiosas contribuciones y por sus enseñanzas dentro y fuera del aula, gracias por su amabilidad siempre es agradable estar en su presencia.

A los profesores de esta institución por su tiempo, dedicación y esfuerzo para hacer de los estudiantes mejores personas, con mayor preparación y disposición para proporcionar recursos que permitan mejorar la vida en nuestro país. En especial a los que además de su ayuda me brindaron su amistad, gracias Alejandro, Raquel y Carlos.

ÍNDICE

OBJETIVO	1
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	2
1. TIPOS DE YACIMIENTOS	2
1.1 Yacimientos areniscos	2
1.2 Yacimientos carbonatados	3
1.3 Propiedades de las rocas almacén	3
1.3.1 Porosidad de la roca	3
1.3.2 Permeabilidad de la roca	4
1.4 Yacimientos de lutita	5
1.5 Yacimientos de rocas ígneas o volcánicas	6
1.6 Yacimientos naturalmente fracturados	6
1.7 Comportamiento PVT de las mezclas de los yacimientos	7
2. EL PETRÓLEO EN MÉXICO	9
2.1 Propiedades físicas del crudo	10
2.2 Recursos petroleros de México	11
2.2.1 Recursos Convencionales	12
2.2.2 Recursos No Convencionales.....	13
2.3 Reservas del país	13
2.3.1 Petróleo crudo equivalente	16
2.3.2 Relación reserva-producción	17
3. RECUPERACIÓN DE CRUDO.....	18
3.1 Recuperación Primaria	18
3.2 Recuperación Secundaria	18
3.2.1 Inyección de Gas.....	18
3.2.2 Inyección de Agua.....	19
3.2.3 Mojabilidad.....	19
3.3 Recuperación Mejorada	20
3.3.1 Control de Movilidades.....	20
3.3.2 Eficiencia de Desplazamiento	21
3.3.3 Clasificación de los procesos de Recuperación Mejorada de crudo	23
CAPÍTULO II. PROCESOS QUÍMICOS	26
1. INYECCIÓN DE ÁLCALI (DISOLUCIONES ALCALINAS O AGENTE CAÚSTICO).....	26
1.1 Mecanismos de los procesos de inyección de Alkali	27
1.1.1 Interacción crudo-álcali: reducción de la tensión interfacial agua-aceite y generación de emulsiones agua-aceite.	27
1.1.2 Interacción roca-álcali: alteración de la mojabilidad.....	30
1.2 Reacciones que consumen el álcali	31
1.3 Proceso de Inyección de álcali.....	32
2. INYECCIÓN DE SURFACTANTE (DESPLAZAMIENTO MICELAR)	32
2.1 Clasificación de los surfactantes	33
2.2 Concentración Micelar Crítica	35
2.3 Surfactantes utilizados en Recuperación Mejorada	35

2.4	Comportamiento de fases.....	37
2.5	Retención del Surfactante.....	39
2.6	Mecanismos de los procesos de inyección de surfactante	40
2.7	Proceso de inyección de surfactante	41
3.	INYECCIÓN DE POLÍMERO	41
3.1	Mecanismos de los procesos de inyección de polímero	42
3.2	Retención del polímero.....	43
3.3	Degradación del polímero	45
3.4	Proceso de Inyección del Polímero	46
4.	INYECCIÓN DE ÁLCALI, SURFACTANTE Y POLÍMERO (TECNOLOGÍA ASP)	47
4.1	Efecto del Álcali en la estabilidad del Surfactante y Polímero	49
4.2	Efecto del Álcali sobre la retención del Surfactante y Polímero.....	51
4.3	Efecto del álcali, surfactante y polímero en la eficiencia de desplazamiento	52
4.4	Proceso de inyección ASP	53
5.	INYECCIÓN DE ESPUMAS	55
5.1	Tipos de espumas.....	56
5.2	Propiedades de las espumas	57
5.3	Comportamiento de las espumas en el medio poroso	59
6.	CRITERIOS DE APLICACIÓN DE PROCESOS QUÍMICOS	61
6.1	Composición y viscosidad del crudo	61
6.2	Tipo de roca	62
6.3	Permeabilidad de la roca	62
6.4	Salinidad	63
6.5	Temperatura del Yacimiento	63
7.	PROCESOS MICROBIOLÓGICOS (MEOR)	64
7.1	Mecanismos de los procesos microbiológicos.....	64
7.1.1	Rompimiento de fracciones pesadas del crudo	65
7.1.2	Producción de gases como CO ₂ , N ₂ , H ₂ y CH ₄	65
7.1.3	Producción de ácidos y solventes.....	65
7.1.4	Producción de biosurfactantes.....	66
7.1.5	Producción de biopolímeros	67
7.1.6	Producción de biomasa	67
7.2	Microorganismos más utilizados en los procesos microbiológicos	68
7.3	Ventajas de los Procesos Microbiológicos	70
7.4	Aplicabilidad de los Procesos Microbiológicos.....	70
CAPÍTULO III. PROCESOS DE INYECCIÓN DE GAS		72
1.	PROCESOS MISCIBLES	72
1.1	Clasificación de los procesos miscibles	73
2.	PROCESOS INMISCIBLES	75
3.	INYECCIÓN DE GAS NATURAL	76
3.1	Proceso de desplazamiento por gas vaporizante o gas de alta presión	77
3.2	Proceso de desplazamiento por gas condensado o gas enriquecido	78
3.3	Mecanismo condensante - vaporizante	78
4.	INYECCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO	80
4.1	Mecanismos del proceso de inyección de CO ₂	80
4.2	Procesos de inyección de dióxido de carbono	82

5.	INYECCIÓN DE NITRÓGENO O GASES DE COMBUSTIÓN	85
5.1	Mecanismos y limitaciones del proceso	86
5.2	Gas de empuje para desplazamiento con otros gases	87
6.	USO DE ESPUMAS EN LOS PROCESOS DE INYECCIÓN DE GAS	87
6.1	Estabilidad de la espuma	88
6.2	Aplicación de espumas en los procesos de inyección de gas	90
CAPÍTULO IV. PROCESOS TÉRMICOS		93
1.	INYECCIÓN DE AGUA CALIENTE.....	93
2.	INYECCIÓN DE VAPOR.....	94
2.1	Inyección continua de vapor	95
2.2	Inyección cíclica de vapor (Huff & Puff)	96
2.3	Inyección de vapor asistida por drene gravitacional SAGD (Steam Assisted Gravity Drainage).....	98
2.4	Proceso de extracción de vapor VAPEX.....	100
3.	COMBUSTIÓN <i>IN SITU</i>	102
3.1	Combustión Seca (Dry Forward Combustion)	102
3.2	Combustión Húmeda (Wet Combustion)	104
3.3	Combustión Inversa (Reverse Combustion)	106
3.4	Proceso THAI	108
3.5	Proceso CAPRI	110
CONCLUSIONES		112
REFERENCIAS		114

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Tabla 1.1 Clasificación del crudo de acuerdo a su densidad.	11
Tabla 1.2 Clasificación de los crudos características de México.	11
Tabla 1.3 Distribución histórica de las reservas totales de hidrocarburos en México.	14
Tabla 1.4 Clasificación de las reservas totales de aceite crudo.	15
Tabla 1.5 Distribución histórica de las reservas totales de gas.	15
Tabla 1.6 Clasificación de las reservas totales de gas natural.	16
Tabla 1.7 Clasificación de las reservas totales de hidrocarburos en México.	17
Tabla 1.8 Clasificación de las reservas totales de gas en México.	17
Tabla 1.9 Métodos Térmicos de Recuperación Mejorada de crudo.	24
Tabla 1.10 Métodos No Térmicos de Recuperación Mejorada de crudo.	25
Tabla 2.1 Concentración Micelar Crítica típica de surfactantes.	35
Tabla 2.2 Microorganismos utilizados en los procesos microbiológicos.	69
Figura 1.1 Representación de la permeabilidad.	4
Figura 1.2 Representación típica de un yacimiento naturalmente fracturado.	7
Figura 1.3 Diagrama de fases de una mezcla típica de hidrocarburos.	7
Figura 1.4 Clasificación de yacimientos de acuerdo a su comportamiento PVT.	8
Figura 1.5 Yacimiento convencional típico.	13
Figura 2.1. Molécula representativa de sulfonato de petróleo.	36
Figura 2.2 Proceso de inyección ASP.	55
Figura 2.3 Representación de una espuma.	56
Figura 2.4 Representación de Espumas a) húmeda y b) seca.	57
Figura 2.5 Textura de la espuma.	59
Figura 2.6 Concentración del surfactante en una espuma.	59
Figura 2.7 Representación de espumas esférica y poliédrica.	61
Figura 3.1 Inyección de gas en procesos miscibles.	73
Figura 3.2 Proceso inmiscible de inyección de gas.	76
Figura 3.3 Proceso de inyección de Dióxido de Carbono.	84
Figura 3.4 Proceso de inyección de nitrógeno.	86
Figura 3.5 Esquema de una espuma.	88
Figura 4.1 Inyección continua de vapor.	96
Figura 4.2 Proceso de inyección de vapor asistida por drene gravitacional SAGD.	100
Figura 4.3 Proceso de extracción de vapor VAPEX.	101
Figura 4.4 Combustión seca.	104
Figura 4.5 Combustión húmeda.	106
Figura 4.6 Proceso de combustión inversa.	107
Figura 4.7 Proceso THAI.	109
Grafica 1.1 Distribución de las Reservas de Hidrocarburos Totales en México.	14

OBJETIVO

La demanda de hidrocarburos se ha incrementado y se espera que en el futuro siga creciendo, para satisfacer dicha demanda se debe considerar la implementación de métodos de Recuperación Mejorada de Crudo. En las regiones petroleras de nuestro país existen muchos campos maduros que han sido explotados por Recuperación Primaria y Secundaria sin que la Recuperación Mejorada se llegue a aplicar a escala importante.

En México, el 80 % del volumen de hidrocarburos descubiertos permanece en el subsuelo, representando un reto el incrementar la recuperación de los yacimientos mediante técnicas más sofisticadas de explotación como son los métodos de Recuperación Mejorada de Crudo [PEMEX Anuario Estadístico 2012].

Este trabajo tiene por objetivo realizar una descripción detallada de las técnicas de Recuperación Mejorada de Crudo sin analizar la aplicación de alguna técnica en específico ya que la selección del método de Recuperación Mejorada debe hacerse para cada campo en particular tomando como guía criterios establecidos con base en el análisis del comportamiento de cada tipo de yacimiento dada la experiencia de campo y el estudio de los mecanismos de desplazamiento del crudo, además de considerar el aspecto económico que en la mayoría de los casos es determinante.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

En la actualidad más del 85% de la energía a nivel mundial es producida a partir de combustibles fósiles, siendo el petróleo el combustible fósil más importante.

1. TIPOS DE YACIMIENTOS

El petróleo se encuentra en condiciones geológicas muy variadas, pero en general los yacimientos petrolíferos se encuentran en conjuntos de formaciones sedimentarias. Las rocas madre o generadoras son aquellas con las características necesarias para la formación de hidrocarburos. Las rocas almacén corresponden a aquellas donde las condiciones favorecen la circulación y la acumulación de los hidrocarburos formados. Dentro de las rocas almacén se encuentran dos tipos principales de acuerdo a su formación [Guillemot 1982]:

1.1 Yacimientos areniscos

Formados por diversos tipos de arenas y arcillas. Desde el punto de vista mineralógico el elemento dominante casi siempre es el cuarzo, acompañado en proporción variable por elementos detríticos: trozos de roca cristalina o volcánica, feldespatos, micas, minerales pesados, etc., o por elementos autógenos: arcillas, glauconita, pirita, etc. Los factores litológicos principales de clasificación de estos yacimientos son los factores granulométricos (tamaño, clasificación, forma de los granos) y los mineralógicos (presencia de arcilla, cementos).

Las arcillas son rocas compuestas por partículas cristalinas muy pequeñas conocidas como minerales arcillosos (caolinita, illita, montmorillonita). La estructura de los minerales arcillosos, en especial la de la illita, se aproxima a la estructura laminar de las micas. El cuarzo normalmente se encuentra unido por medio de cementos constituidos por sílice, pero en ocasiones pueden cementar localmente otros minerales como la baritina, anhidrita y la pirita [Landes 1977].

1.2 Yacimientos carbonatados

Formados por diversos tipos de calizas y dolomías, comprenden todas las rocas sedimentarias constituidas en su mayor parte por minerales carbonatados, entre los cuales los dos principales son la calcita y la dolomita. En este tipo de rocas se encuentran las calizas bioclásticas, constituidas por la acumulación sobre el fondo marino de los restos de organismos de caparazón o esqueleto calcáreo. En estos yacimientos también se asocian las evaporitas que son rocas sedimentarias compuestas principalmente por sal, anhidrita y yeso [Pirson 1965].

1.3 Propiedades de las rocas almacén

Las dos propiedades principales que debe poseer una roca para que pueda constituir un almacén son la porosidad, que condiciona el volumen de petróleo o gas en la roca y la permeabilidad, de la que depende el desplazamiento de los fluidos en el interior de la roca y como consecuencia la explotabilidad del yacimiento [Tissot 1982].

1.3.1 Porosidad de la roca

La porosidad se define como el porcentaje del volumen de los huecos en relación al volumen total de la roca, es una medida de la capacidad de almacenamiento de la roca, distinguiendo la porosidad efectiva que indica el volumen de los huecos comunicados entre sí.

La porosidad es creada y destruida por procesos geológicos naturales. La porosidad primaria en las rocas sedimentarias es la resultante de la acumulación de material detrítico u orgánico en tal forma que queden huecos o aberturas entre los granos de arena como son huecos entre partículas detríticas (conglomerados y arenas de elementos calizos como calciruditas y calcarenitas), huecos entre los cristales (sin importar el tamaño de éstos) o los fragmentos de conchas, por lo que la porosidad primaria tiene mayor influencia en yacimientos areniscos.

La porosidad secundaria es el resultado de algún tipo de actividad geológica después de que los sedimentos se han convertido en rocas, como son aberturas y huecos de disolución relacionados con la circulación del agua o huecos intergranulares producidos por modificaciones mineralógicas (dolomitización), por lo que tiene mayor influencia en yacimientos carbonatados.

La porosidad secundaria también es la porosidad inducida debido a fracturas o fisuras independientemente de su origen. La porosidad en fracturas es el espacio vacío entre las paredes de una grieta o fisura, todas las rocas son fracturables en grado variable, así que todo movimiento de la corteza terrestre tiende a fracturarlas. Existe también la fracturación producida por la disminución de volumen, que a su vez es debida a enfriamiento (rocas ígneas) y a desecación (rocas sedimentarias).

1.3.2 Permeabilidad de la roca

La permeabilidad es la propiedad de un mineral que se caracteriza por permitir la circulación de fluidos a través de éste. La unidad de medición de la permeabilidad es el Darcy que se define como 1 cm^3 de fluido de viscosidad de 1 centipoise que atraviesa en 1 segundo una muestra de roca de sección 1 cm^2 y 1 cm de longitud, con una presión diferencial de 1 atm. En la figura 1.1 se representa esquemáticamente esta definición. El Darcy, en la práctica es una unidad demasiado grande para representar los sistemas propios de los yacimientos, por lo que se utiliza comúnmente el miliDarcy [Van Golf 1982].

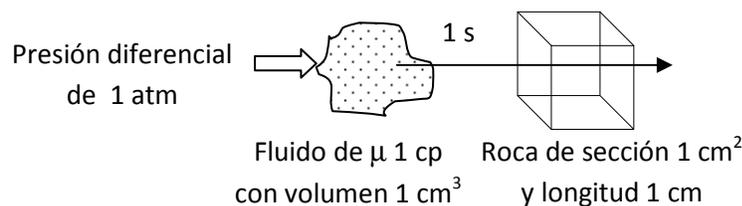


Figura. 1.1 Representación de la permeabilidad.

Para el caso de un fluido incompresible con un flujo lineal se puede aplicar la ley de Darcy para el cálculo de la permeabilidad

$$k = \frac{q\mu L}{A\Delta P} \quad \dots \quad (\text{Ec. 1.1})$$

Donde:

k = Permeabilidad, Darcys

q = Flujo volumétrico o gasto, cm^3s^{-1}

μ = Viscosidad, cp

L = Longitud, cm

A = Área, cm^2

ΔP = Diferencial de presión, atm

La permeabilidad absoluta es la permeabilidad cuando la saturación del medio consiste en 100 por ciento del fluido en movimiento, es una propiedad específica que caracteriza al medio poroso y se define por la constante de proporcionalidad k . La saturación de un fluido se refiere a la fracción del volumen de ese fluido con respecto a la porosidad efectiva del medio, la suma de la saturación de todos los fluidos en el medio poroso es igual a 1.

Los siguientes ejemplos son otro tipo de yacimientos importantes que se encuentran en nuestro país debido a sus condiciones geológicas:

1.4 Yacimientos de lutita

Cualquier roca poco profunda (menos de 200 m) que proporcione aceite en cantidad comercial por pirólisis puede considerarse una lutita. La materia orgánica contenida en las lutitas está formada principalmente por un material orgánico sólido insoluble llamado kerógeno. Durante la pirolisis el calentamiento de la roca llega cerca de 500°C para formar el aceite de lutita a partir del kerógeno. La

composición química de la materia orgánica de las lutitas puede variar de manera notable, aunque las composiciones elementales siempre manifiestan un alto contenido de hidrógeno. El origen de la materia orgánica a menudo corresponde a las algas de agua dulce o marina además de organismos planctónicos y biomasa [Guillemot 1982].

1.5 Yacimientos de rocas ígneas o volcánicas

El medio natural para el petróleo y gas es una roca de baja temperatura por lo que el petróleo que se encuentra en estas rocas debe haber llegado allí después de que las rocas se enfriaron y se consolidaron. Las rocas ígneas tienen originalmente una porosidad efectiva muy reducida, pero rocas como lavas poseen una considerable porosidad absoluta en forma de burbujas no conectadas entre sí. Para que estas rocas se conviertan en yacimientos productivos deben ser sometidas a un desarrollo de porosidad mediante fracturamiento [Landes 1977].

1.6 Yacimientos naturalmente fracturados

Un yacimiento naturalmente fracturado es un volumen de roca en el cual ocurrieron fracturas por procesos naturales y las cuales tienen un efecto importante en el flujo de fluidos. Puede ser definido como un sistema formado por poros y canales intercomunicados, donde los poros forman el sistema de matriz y los canales el sistema de fracturas, ambos extendidos a través del yacimiento [Aguilera 1995]. En un yacimiento naturalmente fracturado se pueden encontrar microfracturas (fisuras similares al medio poroso), mesofracturas, macrofracturas (mayor a 100 micrones), canales de disolución, microvúgulos, macrovúgulos, cavernas, presencia de varios tamaños de poro y redes de fractura, los cuales actúan simultáneamente y son saturados por hidrocarburos y/u otros fluidos. La figura 1.2 representa la esquematización de un yacimiento naturalmente fracturado [Nelson 2001].

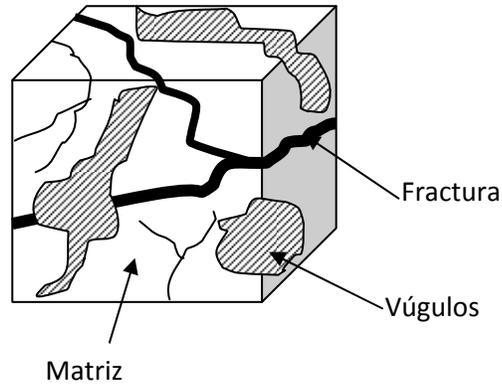


Figura. 1.2 Representación típica de un yacimiento naturalmente fracturado.

Las rocas de los yacimientos naturalmente fracturados cuentan con dos sistemas de porosidad, una intergranular formada por espacios entre los granos de la roca (porosidad primaria) y otra formada por espacios de fracturas y vugulos (porosidad secundaria). En los yacimientos naturalmente fracturados la porosidad absoluta es el resultado de la suma de las porosidades primaria y secundaria. De la misma manera la permeabilidad primaria se refiere a la permeabilidad de matriz y la permeabilidad secundaria a la permeabilidad de fracturas y/o vugulos [Aguilera 1998].

1.7 Comportamiento PVT de las mezclas de los yacimientos

Las mezclas de hidrocarburos pueden ser descritas mediante un diagrama de fases que indica el comportamiento de los fluidos a diferentes presiones y temperaturas (comportamiento PVT), como se muestra en la figura 1.3.

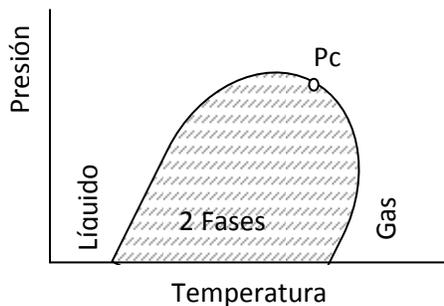


Figura 1.3 Diagrama de fases de una mezcla típica de hidrocarburos.

Así mismo se puede clasificar a los yacimientos de acuerdo a este comportamiento representado en el diagrama de fases que se muestra en la figura 1.4 [PEMEX Diccionario de Términos de PEMEX Refinación].

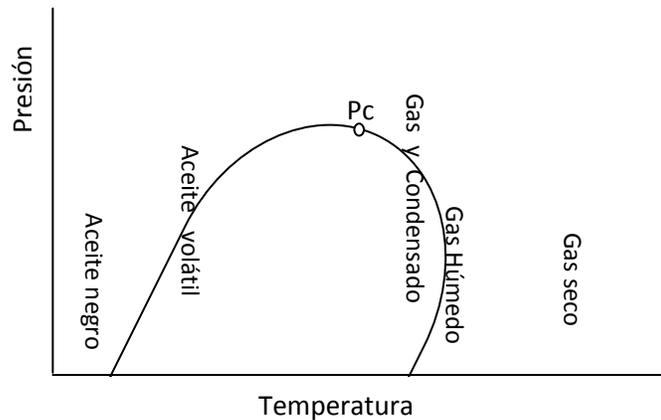


Figura 1.4 Clasificación de yacimientos de acuerdo a su comportamiento PVT.

- **Yacimiento de Aceite Negro.** Su temperatura y presión son menores a las condiciones de la línea de saturación por lo que se encuentra en estado líquido. Al explotar este yacimiento la temperatura permanecerá constante pero la presión bajará hasta alcanzar la presión de burbuja, punto en el cual se inicia la liberación del gas en el yacimiento. Se le denomina de bajo encogimiento porque al pasar de la presión del yacimiento a la presión del tanque, la pérdida de gas originalmente disuelto es relativamente poca.
- **Yacimiento de Aceite Volátil.** Su temperatura y presión son menores a las del punto crítico por lo que aunque se encuentra en la región de dos fases es más rico en la fase líquida. También se le conoce como aceite de alto encogimiento ya que tiende a volatilizarse o evaporarse significativamente.
- **Yacimiento de Gas y Condensado.** En condiciones iniciales los fluidos se encuentran en fase gaseosa y al reducirse la presión debido a la extracción se llega a la línea de saturación y se alcanza la presión de rocío por lo que ocurre la condensación de líquido dentro del yacimiento.

- **Yacimiento de Gas Húmedo.** Produce junto con el gas cantidades apreciables de condensado. Aunque los fluidos remanentes en el yacimiento permanecen en fase gaseosa, los fluidos producidos a través de los pozos entran a la región de dos fases en superficie y se tendrá por lo tanto, producción de gas y líquido condensado.
- **Yacimiento de Gas Seco.** Su temperatura y presión son mayores a las del punto crítico por lo que siempre se encuentra en fase gas, se constituye principalmente por metano.

2. EL PETRÓLEO EN MÉXICO

El petróleo es una mezcla compleja de compuestos diversos donde predominan los hidrocarburos, pero también contiene pequeñas cantidades de otros elementos que se combinan con ellos tales como azufre, oxígeno, nitrógeno, níquel, vanadio, arsénico y cromo. De acuerdo a la estructura predominante en la mezcla de hidrocarburos, el petróleo se puede clasificar en base parafínica, nafténica o aromática.

En los hidrocarburos de tipo parafínicos las moléculas de carbono forman cadenas rectas que pueden tener o no ramificaciones y tienen poca afinidad química; los nafténicos o cicloparafínicos forman una molécula circular en la cual todos los enlaces de carbono están saturados con hidrógeno; mientras que en los aromáticos las moléculas contienen básicamente un anillo con seis átomos de carbono en el cual cada átomo intercambia dos enlaces químicos con otro carbono (anillos bencénicos), el que a su vez puede formar ramificaciones con hidrocarburos parafínicos o uniones de dos o más anillos.

2.1 Propiedades físicas del crudo

Se le denomina crudo a una mezcla de hidrocarburos en estado líquido que se encuentra en forma natural en un yacimiento, el número de compuestos elementales es elevado y sus proporciones varían dando a cada crudo propiedades físicas y químicas características. Las propiedades físicas más importantes de los crudos son la densidad y la viscosidad y se utilizan para clasificarlos en la industria petrolera.

La densidad de los crudos se maneja en grados API (American Petroleum Institute), ésta se puede obtener a partir de la densidad relativa del crudo (gravedad específica) con la siguiente expresión:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{\gamma_o} - 131.5 \quad \dots \quad (\text{Ec. 1.2})$$

Donde:

γ_o = densidad relativa a condiciones estándar (60°F/(60°F))

$$\gamma_o = \frac{\rho_o}{\rho_w} \quad \dots \quad (\text{Ec. 1.3})$$

Donde:

ρ_o = densidad del crudo (oil) a 15°C (60°F)

ρ_w = densidad del agua (water) a 15°C (60°F)

En la tabla 1.1 se puede observar la clasificación de los aceites crudos de acuerdo a su densidad en grados API y en g/cm³.

Tabla 1.1 Clasificación del crudo de acuerdo a su densidad.

Clasificación	° API	$\rho = \text{g/cm}^3$
Extra pesado	<10	> 1.0
Pesado	10 - 22.3	1.0 - 0.92
Mediano	22.3 - 31.1	0.92 - 0.87
Ligero	31.1 - 39	0.87 - 0.83
Super Ligero	> 39	< 0.83

En México por ejemplo los crudos característicos son Istmo, Maya y Olmeca, en la tabla 1.2 se muestran sus principales características.

Tabla 1.2 Clasificación de los crudos características de México.

Crudo	Clasificación	° API	Peso específico (20/4 °C)
Olmeca	Superligero	> 39	0.825
Istmo	Ligero	33 - 34	0.858
Maya	Pesado	21.4 - 22.3	0.920

La viscosidad es la propiedad que determina la resistencia a fluir de un líquido y disminuye con la temperatura. La viscosidad por lo tanto es una medida de la facilidad con la que fluirá el crudo y en consecuencia la productividad de su extracción.

2.2 Recursos petroleros de México

México posee un volumen original de hidrocarburos que se define como la acumulación que existe inicialmente en un yacimiento mediante estimaciones. Este volumen puede determinarse mediante procedimientos que se fundamentan en la estimación de propiedades petrofísicas del medio poroso y de los fluidos en el yacimiento. Las propiedades petrofísicas utilizadas principalmente son la porosidad, la permeabilidad, la saturación de fluidos, volumen de arcilla, la geometría del yacimiento representado en términos de su área y espesor neto.

Los volúmenes originales de aceite crudo y de gas natural se miden en millones de barriles (mmb) y miles de millones de pies cúbicos (mmmpc), respectivamente [PEMEX Las Reservas de Hidrocarburos de México 2012].

Dentro de esta definición, el volumen original de hidrocarburos total puede estar descubierto o no, asimismo el volumen original de hidrocarburos *in situ* es la cuantificación referida a condiciones de yacimiento de todas las acumulaciones de hidrocarburos naturales. Este volumen incluye a las acumulaciones descubiertas, las cuales pueden ser recuperables o no, comerciales o no, a la producción obtenida de los campos explotados o en explotación, así como también a los volúmenes estimados en los yacimientos que podrían ser descubiertos.

Los recursos petroleros son todos los volúmenes de hidrocarburos que inicialmente se estiman en el subsuelo, referidos a condiciones de superficie. Sin embargo, desde el punto de vista de explotación, se le llama recurso únicamente a la parte potencialmente recuperable de esas cantidades y se les denomina reservas a sus porciones recuperables. Las reservas constituyen una parte de los recursos, es decir, son acumulaciones conocidas, recuperables y comercialmente explotables. Aunado a lo anterior se han definido dos tipos de recursos que requieren propuestas diferentes para su evaluación: recursos convencionales y recursos no-convencionales.

2.2.1 Recursos Convencionales

Los recursos convencionales se ubican en acumulaciones discretas relacionadas con un aspecto geológico estructural localizado y/o condición estratigráfica, típicamente cada acumulación limitada por un acuífero, el cual es afectado significativamente por fuerzas hidrodinámicas tales como la de flotación del aceite en agua. De esta forma los hidrocarburos son recuperados mediante pozos y típicamente requieren de un procesado mínimo previo a su venta. La figura 1.5 muestra un yacimiento convencional típico [Arjona Gómez 2010].

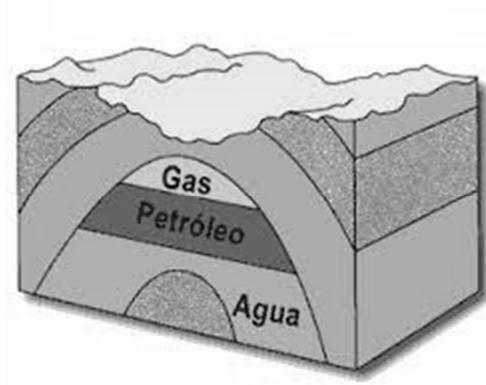


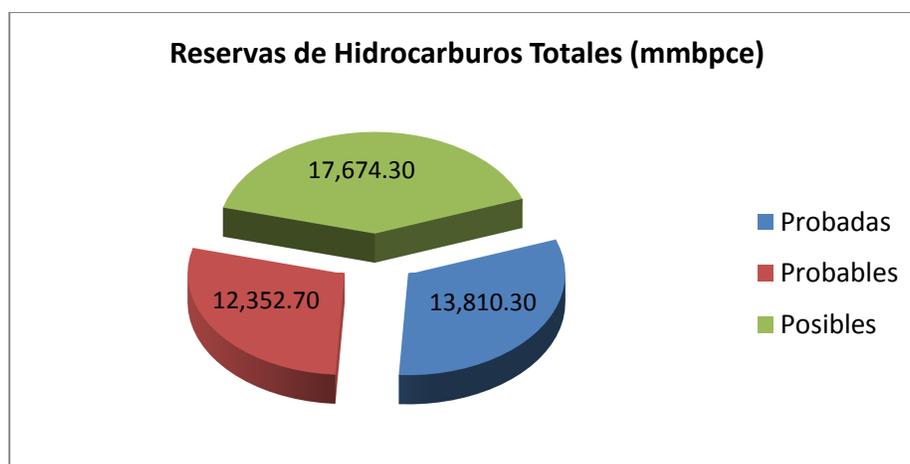
Figura 1.5 Yacimiento convencional típico.

2.2.2 Recursos No Convencionales

Los recursos no convencionales existen en acumulaciones diseminadas a través de grandes áreas y no son afectadas por influencias hidrodinámicas. Entre los ejemplos de lo anterior se pueden mencionar el gas al carbón (CBM por sus siglas en inglés), gas de lutitas (shale gas), hidratos de metano, arenas bituminosas y depósitos de aceite en lutitas. Típicamente, estas acumulaciones requieren de tecnología especializada para su explotación, por ejemplo, deshidratado del gas del carbón, programas de fracturamiento hidráulico masivo, inyección de vapor o solventes, etc. Asimismo, los hidrocarburos extraídos pueden requerir de un procesamiento importante previo a su comercialización [Olah 2009].

2.3 Reservas del país

Las reservas totales del país ascienden a 43,837.3 millones de barriles de petróleo crudo equivalente (mmbpce) al 1 de enero de 2012, de los cuales 31.5 % corresponde a las reservas probadas, el 28.2 % a las reservas probables y el 40.3 % a las reservas posibles, como se puede observar en la gráfica 1.1 [PEMEX Anuario Estadístico 2012].



Gráfica 1.1 Distribución de las Reservas de Hidrocarburos Totales en México.

En la tabla 1.3 se muestran la distribución histórica de las reservas totales de aceite crudo, que ascienden a 30,612.5 millones de barriles (mmb). El aceite crudo contribuye con 69.8 %, el condensado con 0.8%, líquidos de planta 9.0% y el restante 20.3% para el gas seco equivalente a líquido.

Tabla 1.3 Distribución histórica de las reservas totales de hidrocarburos en México.

Año	Reserva remanente de hidrocarburos				
	Aceite mmb	Condensado mmb	Líquidos de planta mmb	Gas seco equivalente mmbpce	Total mmbpce
2009	30,929.80	561.7	3,491.30	8,579.70	43,562.60
2010	30,497.30	417.3	3,563.10	8,597.00	43,074.70
2011	30,559.80	294.1	3,573.30	8,646.50	43,073.60
2012	30,612.50	367.8	3,953.10	8,903.90	43,837.30

El aceite pesado contribuye con 52.4%, el aceite ligero con 35.3% y el aceite superligero con 12.4%, como se puede observar en la tabla 1.4.

Tabla 1.4 Clasificación de las reservas totales de aceite crudo.

Año	Aceite		
	Pesado mmb	Ligero mmb	Superligero mmb
2009	16,836.20	10,948.10	3,145.50
2010	15,997.90	10,763.20	3,736.20
2011	15,781.00	10,534.20	4,244.50
2012	16,026.80	10,797.80	3,787.90

En lo que respecta a gas natural, se tienen 61,640.9 miles de millones de pies cúbicos (mmmpc). Las reservas de gas entregado en planta son 55,637.1 mmmpc y las reservas de gas seco alcanzan 46,308.5 mmmpc, como se observa en la tabla 1.5.

Tabla 1.5 Distribución histórica de las reservas totales de gas.

Año	Reserva remanente de gas		
	Gas natural mmmpc	Gas entregado en planta mmmpc	Gas seco mmmpc
2009	60,374.30	53,382.50	44,622.70
2010	61,236.00	54,083.80	44,712.20
2011	61,274.90	54,370.80	44,969.60
2012	61,640.90	55,637.10	46,308.50

En la tabla 1.6 se muestran las reservas totales de gas asociado provenientes de yacimientos de aceite que son 43,710.4 mmmpc, y equivalen al 70.9 % del total mientras que las reservas totales de gas no asociado de 17,930.5 mmmpc son el 29.1% restante.

Tabla 1.6 Clasificación de las reservas totales de gas natural.

Año	Gas natural				
	Asociado mmmpc	No asociado			Total mmmpc
		G y C* mmmpc	Gas húmedo mmmpc	Gas seco mmmpc	
2009	44,710.00	5,052.50	5,545.80	5,065.90	15,664.30
2010	44,046.70	7,351.10	5,281.90	4,556.40	17,189.40
2011	43,294.90	8,924.50	4,735.20	4,320.30	17,980.00
2012	43,710.40	8,465.50	5,035.70	4,429.20	17,930.50

* G y C: yacimientos de gas y condensado

2.3.1 Petróleo crudo equivalente

El petróleo crudo equivalente es una forma utilizada a nivel internacional para reportar el inventario total de hidrocarburos. Su valor resulta de adicionar los volúmenes de aceite crudo, de condensados, de los líquidos en planta y del gas seco equivalente a líquido. Este último corresponde, en términos de poder calorífico, a un cierto volumen de aceite crudo. El gas seco considerado en este procedimiento es una mezcla promedio del gas seco producido en los Complejos Procesadores de Gas Cactus, Ciudad Pemex y Nuevo Pemex, en tanto el aceite crudo considerado equivalente a este gas corresponde al tipo Maya. El gas seco obtenido a la salida de las plantas, se convierte a líquido con una equivalencia de 5.201 millones de pies cúbicos de gas seco por barril de petróleo crudo. Este valor es el resultado de considerar equivalentes caloríficos de 5.591 millones de BTU por barril de aceite crudo y 1,075 BTU por pie cúbico de gas seco dulce. Por tanto, el factor mencionado es de 192.27 barriles por millón de pies cúbicos, o su inverso dado por el valor mencionado al principio [PEMEX Las Reservas de Hidrocarburos de México 2012].

2.3.2 Relación reserva-producción

La relación reserva-producción, que resulta de dividir la reserva al 1 de enero de 2012 entre la producción del año 2011, alcanzó un valor de 32.3 años, considerando las reservas totales (3P) de petróleo crudo equivalente. Para la suma de las reservas probadas más probables (2P) la relación es 19.3 años y para las reservas probadas de 10.2 años. Este indicador supone una producción constante, es decir, sin declinación, con precios de hidrocarburos y costos de operación y transporte constantes y sin incorporación de reservas por exploración y desarrollo en el futuro. En las tablas 1.7 y 1.8 se muestra la clasificación de las reservas totales de hidrocarburos por fluido.

Tabla 1.7 Clasificación de las reservas totales de hidrocarburos en México.

Clasificación	Volumen original	Reserva de hidrocarburos				
	Aceite mmb	Petróleo crudo equivalente mmbpce	Aceite mmb	Condensado mmb	Líquidos de planta mmb	Gas seco equivalente mmbpce
Totales 3P	255,913.20	43,837.30	30,612.50	367.8	3,953.10	8,903.90
Probadas	157,558.50	13,810.30	10,025.20	238.7	1,098.10	2,448.30
Probables	50,958.90	12,352.70	8,548.10	84.6	1,163.90	2,556.10
Totales 2P	208,517.40	26,163.00	18,573.30	323.30	2,262.00	5,004.40
Posibles	47,395.80	17,674.30	12,039.30	44.5	1,691.10	3,899.50

Tabla 1.8 Clasificación de las reservas totales de gas en México.

Clasificación	Volumen original	Reserva de gas	
	Gas natural mmmpc	Gas natural mmmpc	Gas seco mmmpc
Totales 3P	257,483.60	61,640.90	46,308.50
Probadas	191,862.70	17,224.40	12,733.50
Probables	32,154.20	17,612.50	13,293.90
Totales 2P	224,016.90	34,836.90	26,027.40
Posibles	33,466.60	26,804.00	20,281.10

3. RECUPERACIÓN DE CRUDO

La recuperación de petróleo en México ha sido la principal fuente de energía del país, en la actualidad la producción es de 930.8 mmb de Aceite y 2,406.8 mmmmpc de Gas natural para el año 2011. La producción acumulada al 1 de enero de 2012 es de 39,694.6 mmb de Aceite y de 69,255.2 mmmmpc de Gas natural [PEMEX Anuario Estadístico 2012].

La vida de un yacimiento de crudo se puede definir a través de tres diferentes fases donde se utilizan varias técnicas para mantener la producción en los niveles óptimos posibles, estas etapas se conocen como Recuperación Primaria, Recuperación Secundaria y Recuperación Mejorada.

3.1 Recuperación Primaria

Esta etapa es el inicio de la explotación de un yacimiento, en la cual se aprovecha la energía natural con la que cuenta el yacimiento. Durante este periodo el petróleo se drena naturalmente hacia los pozos bajo el efecto del gradiente de presión que existe entre el fondo de los pozos y el seno del yacimiento.

3.2 Recuperación Secundaria

Esta etapa consiste en inyectar dentro del yacimiento un fluido menos costoso que el petróleo para mantener un gradiente de presión. Los métodos más usuales para restaurar la caída de presión en el yacimiento son [Paris de Ferrer 2001]:

3.2.1 Inyección de Gas

Los métodos de inyección de gas actúan de tres maneras:

- Restauración de la presión por medio de la inyección de gas a través de un pozo mientras otros pozos permanecen cerrados hasta que la presión se restaure en todo el yacimiento.

- Mantenimiento de la presión por medio de la inyección de gas comprimido proveniente de otros pozos productores dentro de pozos seleccionados antes de que la presión del yacimiento se haya agotado.
- Inyección de gas en el yacimiento a presión y flujo continuo de un pozo a otro.

3.2.2 Inyección de Agua

El agua se inyecta directamente en el yacimiento para desplazar al crudo, éste es el método más utilizado debido a la disponibilidad de agua, la facilidad relativa con la que se inyecta debido a la carga hidrostática que se logra en pozos de inyección, la facilidad de movimiento del agua en el yacimiento y principalmente la eficiencia del agua para desplazar el crudo. Una propiedad importante en la producción de crudo es la mojabilidad [Anderson 1987].

3.2.3 Mojabilidad

La mojabilidad se define como la tendencia de un fluido a adherirse a una superficie sólida en presencia de otros fluidos inmiscibles, tratando de ocupar la mayor área de contacto posible en dicho sólido. La mojabilidad está en función del tipo de fluido y de la superficie sólida, en base a la mojabilidad los fluidos pueden clasificarse en [Craig 1971]:

- Fluido mojante: Es aquel que tiene la mayor tendencia a adherirse a la roca, por lo general es el agua ya que la mayoría de las rocas de los yacimientos son preferencialmente mojadas por agua.
- Fluido no mojante: Es aquel que no se adhiere a la roca o lo hace parcialmente.

Con referencia a la mojabilidad, los yacimientos pueden clasificarse en yacimientos hidrófilos donde el agua es la fase mojante y yacimientos oleófilos donde el petróleo es la fase mojante. La mojabilidad influye en la distribución de

los fluidos en el yacimiento, es decir, la localización del petróleo y agua en el espacio poroso y como consecuencia en el mecanismo de desplazamiento. El hecho de que una roca sea mojable por petróleo o por agua, incide en numerosos aspectos del desempeño del yacimiento, particularmente en las técnicas de inyección de agua y recuperación mejorada de crudo [Ahmed 2006].

3.3 Recuperación Mejorada

Recuperación Mejorada es la recuperación de crudo por medio de la inyección de materiales que normalmente no están presentes en el yacimiento y que modifican el comportamiento dinámico de los fluidos residentes. En un sentido más amplio se refiere a cualquier proceso que cambie la interacción existente en el sistema roca-fluidos dentro del yacimiento. Para llevar a cabo la Recuperación Mejorada se utilizan sustancias que afectan directamente alguna de las propiedades de este sistema. Estas sustancias pueden consistir de gases como dióxido de carbono, vapor, aire, oxígeno; sustancias químicas como polímeros, geles, surfactantes, alcalinos, y hasta microorganismos y/o energía térmica [Donaldson 1989].

3.3.1 Control de Movilidades

El control de movilidades es uno de los conceptos más importantes para cualquier proceso de recuperación mejorada de crudo. Se puede obtener a través de la inyección de químicos para cambiar la viscosidad del fluido desplazante o para reducir la permeabilidad relativa de un fluido específico mediante la inyección de espumas o incluso a través de la inyección de sustancias químicas para modificar la mojabilidad [Green 1998].

El concepto de control de movilidades es que la movilidad de un fluido desplazante debe ser igual o menor que la movilidad total del fluido desplazado. La movilidad está definida como la permeabilidad efectiva k dividida entre la viscosidad μ de una fase [Lyons 2005]:

$$\lambda = k / \mu \quad \dots \quad (\text{Ec. 1.4})$$

Para un proceso de desplazamiento inmiscible agua-aceite se definen la movilidad al agua λ_w y la movilidad al aceite λ_o :

$$\lambda_w = k_w / \mu_w \quad \dots \quad (\text{Ec. 1.5})$$

$$\lambda_o = k_o / \mu_o \quad \dots \quad (\text{Ec. 1.6})$$

Las movilidades son función de la saturación de agua debido a que las permeabilidades son función de ésta. El cociente de ambas movilidades se conoce como Relación de Movilidades M:

$$M = \lambda_w / \lambda_o \quad \dots \quad (\text{Ec. 1.7})$$

Para los procesos de inyección de agua se tendrán dos casos:

$M < 1$ El proceso de desplazamiento se realiza bajo condiciones de movilidad favorables.

$M > 1$ El proceso de desplazamiento se realiza bajo condiciones de movilidad desfavorables.

3.3.2 Eficiencia de Desplazamiento

La eficiencia total de desplazamiento de cualquier proceso de recuperación se puede considerar como el producto de las eficiencias microscópica y macroscópica de desplazamiento [Green 1998].

$$E = E_D * E_V \quad \dots \quad (\text{Ec. 1.8})$$

Donde:

E = Eficiencia total de desplazamiento (crudo recuperado por el proceso/ crudo *in situ* al inicio del proceso).

E_D = Eficiencia de desplazamiento microscópico expresado como una fracción.

E_V = Eficiencia de desplazamiento macroscópico (volumétrico) expresado como una fracción.

El desplazamiento microscópico se refiere al desplazamiento o movilización de crudo a escala de poro, por lo que E_D es una medida de la efectividad del fluido de desplazamiento para movilizar al crudo en los lugares de la roca donde el fluido desplazante contacta al crudo. E_D depende de la saturación residual de crudo.

$$E_D = \frac{S_{oi} - S_{or}}{S_{oi}} \quad \dots \quad (\text{Ec. 1.9})$$

Donde:

S_{oi} = Saturación de crudo inicial, fracción $0 < S_{oi} < 1$

S_{or} = Saturación de crudo residual, fracción $0 < S_{or} < 1$

La eficiencia de desplazamiento macroscópico se refiere a la efectividad del fluido de desplazamiento en contacto con el yacimiento en un sentido volumétrico, lo que se conoce como eficiencia de barrido. E_V es una medida de cuan efectivo es el fluido desplazante para contactar el volumen del yacimiento, y cuan efectivo es este mismo fluido para mover el crudo y desplazarlo hacia los pozos de producción. E_V depende del promedio de la saturación residual de crudo debido a que este promedio está basado en el crudo residual en las partes donde fue barrido o no el yacimiento.

El objetivo de todo proceso de Recuperación Mejorada será que los valores de E_D , E_V y por lo tanto de E se acerque lo más posible a 1.0. El proceso idealizado es aquel en el cual un fluido desplazante primario (bache primario) remueva todo el crudo de los poros contactados por el fluido (S_{or} tienda a ser cero) y en el que el fluido desplazante contacte el volumen total del yacimiento desplazando el crudo hacia los pozos productores. Un bache secundario se utiliza para desplazar al fluido primario de manera similar.

La eficiencia macroscópica o volumétrica (de barrido) de desplazamiento se mejora manteniendo una relación de movilidad favorable entre los fluidos

desplazante y desplazado a lo largo del proceso. Otro factor importante es la diferencia de densidad entre estos fluidos ya que una diferencia de densidad muy grande provocaría segregación gravitacional (separación de las fases).

3.3.3 Clasificación de los procesos de Recuperación Mejorada de crudo

La Recuperación Mejorada busca disminuir los efectos adversos de los factores que generan el entrapamiento del crudo mediante diferentes procesos para incrementar la eficiencia en la recuperación de crudo. Es posible clasificar a los métodos de Recuperación Mejorada de crudo en dos grupos principales: térmicos y no térmicos [Khan 2007]. En las tablas 1.9 y 1.10 se muestran los métodos térmicos y no térmicos de Recuperación Mejorada de crudo respectivamente.

Tabla 1.9 Métodos Térmicos de Recuperación Mejorada de crudo.

Métodos Térmicos

- Inyección de agua caliente

- Inyección de vapor

- Inyección de vapor continua

- Inyección cíclica de vapor (Huff and Puff)

- Inyección de vapor asistida por drenaje gravitacional

- SAGD (Steam Assisted Gravity Drainage)

- Conducción de calor

- Combinación con Solventes

- ES-SAGD (Expanding Solvent SAGD)

- VAPEX (solvent gas Vapor Extraction)

- ES-VAPEX (Expanding Solvent VAPEX)

- Combustión *in situ*

- Combustión frontal

- Combustión seca

- Con oxígeno enriquecido

- Con aditivos

- Combustión húmeda

- THAI (Toe to Heel Air Injection)

- CAPRI (variación de THAI con un catalizador)

- Combustión inversa

- Inyección de aire de alta presión

- Calentamiento electromagnético

Tabla 1.10 Métodos No Térmicos de Recuperación Mejorada de crudo.

Métodos No Térmicos

Métodos Miscibles

- Proceso por baches (miscible slug process)
- Empuje por gas enriquecido
- Empuje por gas vaporizado
- Inyección de solventes (alcohol)
- Inyección de CO₂
- Inyección de N₂

Métodos de Empuje por gas

- Inyección de gas inerte
- Inyección de gases de combustión (flue gas)
- Inyección de hidrocarburos (gas natural)
- Inyección de CO₂ inmisible

Métodos Químicos

- Inyección de Alcalis
- Inyección de Surfactantes
- Inyección de Polímeros
- Inyección de Emulsiones
- Inyección de Espumas y/o Geles (micelar)
- Combinaciones Alkali, Surfactante, Polímero (ASP)

Métodos Microbiológicos (MEOR)

CAPÍTULO II. PROCESOS QUÍMICOS

Estos métodos consisten en inyectar al yacimiento fluidos diferentes a los originalmente contenidos en él, con el objetivo de mejorar el desplazamiento del crudo a través de diferentes mecanismos, tales como: reducción de la relación de movilidades, miscibilidad, reducción de la tensión interfacial agua/crudo, entre otros. Las sustancias químicas más recomendadas para poder llevar a cabo este proceso son los polímeros, los surfactantes y los álcalis [Baviere 1995]. Estos métodos incluyen las siguientes tecnologías:

1. INYECCIÓN DE ÁLCALI (DISOLUCIONES ALCALINAS O AGENTE CAÚSTICO)

Las fuerzas capilares son las responsables de que grandes cantidades de crudo queden atrapadas en el yacimiento aún en las zonas barridas por el agua de inyección, estas fuerzas capilares son resultado de la tensión interfacial generada en los desplazamientos inmiscibles agua-aceite. En 1927 se obtuvo la primera patente que incluía la adición de un agente caústico o alcalino (hidróxido de sodio) al agua de inyección, con el propósito de disminuir la tensión interfacial entre los fluidos desplazante (solución alcalina) y desplazado (petróleo), y así aumentar la recuperación de crudo [Atkinson 1927]. Las sustancias alcalinas tienen la propiedad de reaccionar con ciertos compuestos orgánicos ácidos del aceite crudo, con los cuales forman surfactantes naturales (carboxilatos) que disminuyen la tensión interfacial agua-aceite. En el desplazamiento alcalino los surfactantes se generan *in situ* a través de la reacción del álcali con el crudo [Tang 2013].

Los álcalis son sales inorgánicas que tienen la característica de manifestar un valor de pH muy alto, los más empleados como aditivos en el agua de inyección son el hidróxido de sodio (NaOH), el hidróxido de amonio (NH_4OH), el hidróxido de potasio (KOH), el ortosilicato de sodio (Na_4SiO_4), el metasilicato de sodio (Na_2SiO_3), el trifosfato de sodio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), el carbonato de sodio (Na_2CO_3), el bicarbonato de sodio (NaHCO_3), el carbonato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), y el

metaborato de sodio (NaBO_2) entre otros (Shen 2011). Sin embargo, algunos de estos compuestos químicos presentan la desventaja de que prácticamente todas las rocas tienden a reaccionar con ellos, neutralizando su efecto hasta cierto punto y reduciendo su concentración en la disolución alcalina por lo que se debe determinar la reactividad de la roca del yacimiento con el álcali a emplear.

1.1 Mecanismos de los procesos de inyección de Álcali

La recuperación de crudo por medio de álcali se puede atribuir a la acción individual o combinada de los siguientes mecanismos [Larson 1982]:

1.1.1 Interacción crudo-álcali: reducción de la tensión interfacial agua-aceite y generación de emulsiones agua-aceite.

La disminución de la tensión interfacial es función de la concentración y tipo de álcali, de la cantidad de componentes ácidos orgánicos presentes en el crudo, de la concentración y tipos de sales presentes en la disolución y del pH de la disolución. Las disoluciones alcalinas además de tener el efecto favorable de la disminución de la tensión interfacial tienen la capacidad de formar emulsiones *in situ*, agua en aceite. Estas emulsiones reducen la movilidad del fluido acuoso inyectado, además de generar altos gradientes de presión no uniformes en la emulsión, los cuales podrían disminuir las fuerzas capilares y desplazar al aceite del medio poroso.

Para una combinación dada de álcali-petróleo crudo, a ciertas condiciones de temperatura y presión, existe un valor de concentración máxima de álcali que permite alcanzar valores muy bajos de tensión interfacial agua-aceite (inferiores a 0.01 dinas/cm). Experimentalmente se debe determinar la dependencia entre la recuperación de crudo y la concentración de álcali, de tal forma que la recuperación de aceite máxima corresponde a la concentración de álcali que proporciona la mayor reducción en la tensión superficial.

No todos los crudos reaccionan de igual manera con el álcali, debido a que la generación de surfactantes *in situ* obedece a la reacción del álcali con compuestos ácidos específicos del crudo. El grado de reactividad de un crudo con un cierto álcali se correlaciona con el parámetro llamado Número Ácido, N_A (también se conoce como TAN Total Acid Number). El Número Ácido N_A , se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar un gramo de aceite crudo a un pH de 7.0. Para que un yacimiento sea un buen candidato para la aplicación de este proceso, debe mostrar un $N_A > 0.5$ mg KOH/g de petróleo crudo, aunque esto no garantiza que el crudo sea desplazado en forma exitosa con una disolución alcalina [Lake 1989]. Los crudos pesados frecuentemente presentan un alto Número ácido, N_A , y el álcali puede reaccionar con los ácidos orgánicos del crudo para generar surfactantes *in situ* en la superficie agua-aceite para decrecer la tensión interfacial y emulsionar el aceite [Tang 2013].

El grado de disminución de la tensión interfacial debida al contacto del crudo con disoluciones alcalinas también se ve afectado por la composición del agua en la disolución alcalina, a condiciones de yacimiento el agua tiene altas concentraciones de iones divalentes. Los iones divalentes (Ca^{2+} y Mg^{2+}) precipitan con el caústico en forma de hidróxidos insolubles, reduciendo su concentración. A su vez, los hidróxidos formados reaccionan con los ácidos orgánicos del aceite y forman surfactantes de calcio o magnesio, los cuales son mucho menos eficientes. Para minimizar el efecto de estos iones se utiliza cloruro de sodio, el efecto del catión Na^+ desplaza a los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} por lo que el NaCl reduce la concentración del álcali necesaria para alcanzar la máxima reducción en la tensión interfacial por lo que resulta más eficaz preparar disoluciones alcalinas utilizando salmuera como disolvente en lugar de agua dulce.

Las sustancias alcalinas son sensibles a los iones divalentes y pueden reaccionar con los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , teniendo como resultado un incremento del sistema a inyectar. El agua dura, la cual posee un gran contenido de iones Ca^{2+} , puede inactivar el surfactante por lo que se deben remover los iones Ca^{2+} en la

preparación de las disoluciones alcalinas. Una sustancia alcalina orgánica se considera como agente quelante ya que tiene una fuerte capacidad de quelación para iones de calcio y magnesio. Cambiando la sustancia alcalina inorgánica por una sustancia alcalina orgánica se obtiene un mejor funcionamiento del proceso ya que el álcali orgánico no se influye por la dureza del agua [Tang 2013].

El NaBO_2 en solución muestra una fuerte alcalinidad, ofreciendo un alto pH y una alta tolerancia a los cationes divalentes. Los átomos de Boro tienen un orbital vacío que puede secuestrar a los iones divalentes como Ca^{2+} y Mg^{2+} previniendo así su precipitación. Para entender este fenómeno se han propuesto los mecanismos microscópicos de NaBO_2 en la recuperación mejorada de crudo pesado. El mecanismo microscópico involucra la penetración de la disolución alcalina en el crudo y la formación de partículas de agua dentro de la fase oleosa, la cual puede actuar para bloquear el canal de agua e inhibir el fenómeno de flujo preferencial de agua (viscous fingering o digitación, debido a que la viscosidad de los crudos pesados es mucho mayor que la viscosidad del agua ocurre este fenómeno durante la inyección de ésta), llevando hacia una mejoría en la eficiencia de barrido [Tang 2013]. Durante el proceso de desplazamiento ocurre una respuesta de presión diferencial grande cuando la concentración del álcali es alta y el incremento de recuperación de crudo aumenta con la concentración de la disolución alcalina.

La solución alcalina es capaz de penetrar dentro del crudo y este fenómeno se describe como resultado de la reacción interfacial entre el álcali y el crudo. El crudo pesado con un Número Ácido alto contiene más ácidos orgánicos que pueden reaccionar con la solución alcalina inyectada y subsecuentemente actuar como surfactantes *in situ*. Con la presencia de estos surfactantes la tensión interfacial puede reducirse instantáneamente, así se inicia la penetración de la disolución alcalina dentro del crudo. En adición la reacción interfacial puede resultar en un enriquecimiento no uniforme del surfactante *in situ* en la interfaz agua-aceite y la capa de aceite que cubre el agua comienza a inestabilizarse lo que fuerza a que el agua se divida continuamente en partículas discontinuas de

agua durante la inyección. Este fenómeno interfacial es favorable para la formación de moléculas de agua dentro de la fase oleosa y la formación de emulsiones agua en aceite [Pie 2013].

1.1.2 Interacción roca-álcali: alteración de la mojabilidad.

Grandes cantidades de crudo se encuentran en el medio poroso o matriz, la distribución de los fluidos a nivel de poro tiene un papel muy importante en el desempeño de los procesos de Recuperación Mejorada de crudo, esta distribución de fluidos es función de la mojabilidad de la roca. Una característica de las disoluciones alcalinas es que los surfactantes producidos por la reacción de éstas con los componentes orgánicos ácidos del aceite ocasionan una alteración en la mojabilidad de la roca, debido a la adsorción de dichos surfactantes sobre ésta. Lo que puede determinarse por el cambio del ángulo de contacto debido a la modificación de las tensiones interfaciales agua-aceite, agua-sólido y aceite-sólido. La distribución de los fluidos en el medio poroso afecta directamente el comportamiento de flujo en todas las etapas de recuperación de crudo.

El cambio de mojabilidad de la roca del yacimiento da lugar a dos diferentes mecanismos de desplazamiento del crudo mediante la disolución alcalina [Anderson 1987]:

- La roca cambia de ser mojable por aceite a ser mojable por agua. Cuando la disolución alcalina se prepara con agua dulce los detergentes generados *in situ* son solubles y promueven la mojabilidad por agua. En este caso, el incremento en la recuperación de crudo se debe principalmente a un cambio favorable de las permeabilidades relativas al agua y al aceite, con lo que se obtienen relaciones de movilidad favorables. La permeabilidad relativa al agua disminuye después del desplazamiento con la disolución alcalina lo que manifiesta el cambio de mojabilidad.

- La roca cambia de ser mojable por agua a ser mojable por aceite. Los detergentes generados *in situ* son prácticamente insolubles cuando la disolución alcalina se prepara con agua salada, esta condición promueve la mojabilidad por aceite. Lo anterior ocasiona que el aceite residual que se encuentra como una fase no-mojante discontinua pase a una fase mojante continua abriendo nuevas trayectorias de flujo (de no conseguirse dichas trayectorias el crudo remanente quedaría atrapado en el medio poroso).

1.2 Reacciones que consumen el álcali

Además de la alteración de la mojabilidad de la roca, existen otras reacciones roca-álcali que consumen el álcali de manera importante y deben tomarse en cuenta ya que afectan directamente el desempeño del desplazamiento. Estas reacciones pueden consumir el álcali al grado de causar que el proceso no sea exitoso, especialmente en el caso de las arcillas y algunos otros minerales en la formación. Entre los minerales más comunes en los yacimientos que pueden causar la pérdida del álcali se incluyen las arcillas (montmorillonita, illita, clorita, etc.), aluminosilicatos (feldespatos), carbonatos y sulfatos (calcita, dolomita, gipsonita, anhidrita, etc.). Ésta pérdida se lleva a cabo por medio de mecanismos tales como: intercambio iónico superficial, reacciones iónicas, precipitación de hidróxidos, formación de nuevos minerales, precipitación de silicatos y/o carbonatos [Burk 1987].

En general, cuando las arcillas originalmente en equilibrio con el agua de formación entran en contacto con la disolución alcalina, la superficie de las mismas intentará regresar al equilibrio mediante el intercambio de iones con su nuevo ambiente. A medida que el pH del agua se incrementa, los iones hidrógeno contenidos en las arcillas reaccionarán con los iones hidróxido de la disolución alcalina disminuyendo el pH de la disolución y consumiendo el álcali a lo largo de la trayectoria de flujo en el yacimiento. Aunado a lo anterior, se presenta el fenómeno de intercambio iónico de los iones sodio de la disolución alcalina con los iones calcio contenidos en las arcillas, incrementando la concentración de calcio

en la disolución, que como antes se mencionó esto no es favorable para el desempeño del proceso [Clark 1993].

El grado de reactividad de los minerales se ha determinado experimentalmente: es más alto para la caolinita y la gipsonita; moderadamente alto para la montmorillonita, illita, dolomita y zeolita; moderadamente bajo para el feldespatos, clorita y cuarzo fino; bajo para el cuarzo; e insignificante para la calcita [Mohnot 1989].

1.3 Proceso de Inyección de álcali

El método de inyección de disoluciones alcalinas consiste en inyectar previamente un flujo de agua para acondicionar el yacimiento y posteriormente la inyección de la disolución alcalina seguido de la inyección del flujo desplazante, que en la mayoría de los casos es agua. Con el objetivo de mejorar no sólo la tensión interfacial sino también la relación de movilidades, una práctica común es combinar los métodos de inyección de soluciones alcalinas con la inyección de soluciones poliméricas. En este caso se inyecta un flujo de agua para acondicionar el yacimiento seguido por la inyección de la solución alcalina o alcalina-polimérica, posteriormente la inyección de la solución polimérica para el control de movilidades y por último la inyección del fluido desplazante (agua).

2. INYECCIÓN DE SURFACTANTE (DESPLAZAMIENTO MICELAR)

En el proceso de inyección de surfactantes se utilizan compuestos con actividad superficial molecular con el objetivo de disminuir la tensión interfacial entre el agua inyectada y el crudo del yacimiento, con lo que se permite el movimiento del crudo desde su ubicación original a través del medio poroso [Lake 1989]. La actividad de superficie del surfactante permite la reducción de la tensión interfacial entre el agua y el crudo mediante la reducción de la presión hidrostática que se debe aplicar a un líquido en los poros para superar el efecto capilar, además de la formación de micelas que proporciona un mecanismo físico por el cual el crudo puede moverse en una fase acuosa [Tang 2013].

Los surfactantes son sales orgánicas que tienen la propiedad de acumularse en la interfaz agua-aceite disminuyendo la tensión interfacial. Mientras menor sea la tensión interfacial entre el agua y el crudo, mejor será la habilidad del agente desplazante en el aceite y mayor será la habilidad de deformación de las partículas de crudo para pasar a través de la garganta de poro teniendo una mayor eficiencia de desplazamiento [Tang 2013]. Estructuralmente, una molécula de surfactante está compuesta de una porción no-polar (cadena larga o cola lipofílica) y una porción polar (cabeza hidrofílica).

2.1 Clasificación de los surfactantes

Los surfactantes se clasifican en cuatro grupos dependiendo de su polaridad [Schramm 2000]:

- **Aniónicos.** La molécula del surfactante aniónico está cargada negativamente por lo que se enlaza con un catión metálico inorgánico (generalmente sodio). En disolución acuosa, la molécula ioniza a los cationes libres y a los monómeros aniónicos. Por ejemplo: dodecil-sulfato de sodio $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$.

Los surfactantes aniónicos son los más comunes en el desplazamiento micelar debido a su electroneutralidad, aunado a que son más resistentes a la retención, estables y pueden obtenerse de forma relativamente económica.

- **Catiónicos.** Los surfactantes catiónicos tienen la parte polar con carga positiva, la molécula del surfactante contiene un anión inorgánico que balancea la carga de la molécula. Por ejemplo bromuro de acetiltrimetilamonio $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$.

Los surfactantes catiónicos se utilizan muy poco en el desplazamiento micelar debido a que son fuertemente adsorbidos por la superficie aniónica de las arcillas.

- **No-lónicos.** Estos surfactantes no forman enlaces iónicos (la parte polar no está eléctricamente cargada), en disoluciones acuosas presentan propiedades de surfactantes debido a la diferencia de electronegatividad entre las moléculas constituyentes. Por ejemplo: poli(oxietilen)-alcohol $C_nH_{2n+1}(OCH_2CH_2)_mOH$.

Los surfactantes no-iónicos han sido extensamente utilizados en el desplazamiento micelar principalmente como cosurfactantes. Sin embargo, su uso se ha incrementado debido a que son mucho más tolerantes a la alta salinidad que los surfactantes aniónicos.

- **Anfotéricos.** Esta clase de surfactantes contiene aspectos de dos o más de las otras clases. En este tipo de surfactante el carácter iónico de la parte polar de la molécula depende del pH de la disolución. En esta clasificación se encuentran los surfactantes zwitterionicos.

Los surfactantes zwitterionicos son compuestos que contienen un catión y un anión en diferentes átomos de la misma molécula, haciendo que ésta sea eléctricamente neutra y con la capacidad de comportarse como ácido o como base de acuerdo a las características del ambiente que los rodea. Estas moléculas pueden ser diseñadas para tener una respuesta más eficiente dependiendo de las características de uno o más ambientes específicos [López-Chávez 2012]. La molécula del surfactante contiene grupos con carga positiva y grupos con carga negativa. Por ejemplo, el lauril-amino-propil-betaina $C_{11}H_{23}CONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ se encuentra cargado positivamente a bajo pH aunque es eléctricamente neutro, teniendo cargas positivas y negativas a pH intermedio y se encuentra cargado negativamente a un pH alcalino. Estos surfactantes han sido poco utilizados en la recuperación de crudo hasta ahora, ya que los surfactantes zwitterionicos están siendo utilizados cada vez más.

2.2 Concentración Micelar Crítica

Cuando un surfactante se disuelve en una disolución acuosa, éste se disocia en un ión y un monómero. Al incrementar la concentración del surfactante la parte lipofílica se asocia para formar agregados o micelas, que contienen varios monómeros, hasta llegar a la concentración micelar crítica (CMC), arriba de esta concentración el incremento de surfactante sólo incrementa la concentración micelar. La concentración micelar crítica es del orden de 10^{-5} a 10^{-1} gmol/L por lo que típicamente los surfactantes utilizados en la práctica para la Recuperación Mejorada se encuentran en forma micelar, por esta razón a este proceso también se le conoce como desplazamiento micelar. En la tabla 2.1 se muestran valores característicos de concentración micelar crítica para los diferentes tipos de surfactantes [Schramm 2000].

Tabla 2.1 Concentración Micelar Crítica típica de surfactantes.

Valores característicos de CMC	
Tipo de surfactante	Concentración, M
Aniónicos	$10^{-3} - 10^{-2}$
Anfotéricos	$10^{-3} - 10^{-1}$
Catiónicos	$10^{-3} - 10^{-1}$
No-iónicos	$10^{-5} - 10^{-4}$

2.3 Surfactantes utilizados en Recuperación Mejorada

El desplazamiento micelar es el proceso de Recuperación Mejorada en el que se inyecta un agente tensoactivo (surfactante) para disminuir la tensión interfacial agua-aceite. Existen una gran variedad de surfactantes, el más comúnmente utilizado en la Recuperación Mejorada es el sulfonato de petróleo, debido a su bajo costo, la facilidad de obtención en grandes cantidades y su gran actividad interfacial. El sulfonato de petróleo es un surfactante aniónico que puede

producirse por la sulfonación de una sustancia química orgánica pura (sulfonatos sintéticos, por ejemplo alquil ortoxilen sulfonato) o de una corriente de refinación de peso molecular intermedio o del aceite crudo mismo (sulfonatos naturales, por ejemplo hexadecilbencensulfonato).

Las moléculas de alquil-aril sulfonatos por definición tienen una ramificación o cadena lineal alquílica unida a la estructura aromática sulfonada (benceno, naftaleno, etc.), por ejemplo alquil bencen sulfonato lineal (LAS linear alkyl benzene sulfonate), cuando el grupo alquil es tetrapropileno el surfactante es conocido como sulfonato dodecilbenceno. Esta definición se puede aplicar a sulfonatos de petróleo, que frecuentemente contienen más de un grupo alquil, por ejemplo dialquil-bencen-sulfonatos. La figura 2.1 muestra la estructura de la molécula 3-fenil-C₁₂-LAS, representativa de las moléculas de sulfonato de petróleo [Schramm 2000].

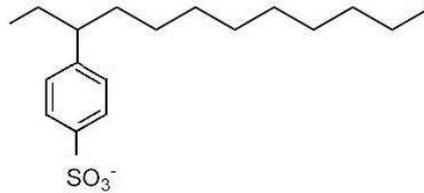


Figura 2.1. Molécula representativa de sulfonato de petróleo.

Dentro de este grupo también se encuentran los surfactantes alquil aril sulfonatos modificados, con la diferencia que el grupo sulfonato está unido al final de la cadena alquílica, no directamente al anillo aromático. En general los valores de tensión superficial y de concentración crítica micelar son similares, pero la solubilidad es mayor [Fink 2012].

Los surfactantes alquil aril sulfonatos pueden generar comportamiento de fases adecuado y bajos valores de tensión interfacial con crudos ligeros, sin embargo, estos compuestos no son satisfactorios cuando se enfrentan a crudos pesados, particularmente con alto contenido de parafinas. Si el surfactante tiene un efecto pobre que puede ser resultado de la alta viscosidad del crudo pesado, el efecto de

emulsificación entre el surfactante y el crudo pesado es débil, haciendo al surfactante menos efectivo en el incremento de la recuperación de crudo. Debido a lo anterior se han desarrollado nuevos surfactantes que mejoren la recuperación de crudo.

Los surfactantes zwitterionicos tienen una mayor adherencia hacia la roca lo que permite que el crudo sea desprendido de la superficie del yacimiento. Los dos mecanismos responsables de la alteración de la mojabilidad son la formación de un par iónico entre la roca y el surfactante zwitterionico, que resulta en una interacción atractiva, y la interacción repulsiva entre el crudo y el surfactante zwitterionico en el agua de formación. La alteración de la mojabilidad en rocas mojadas por aceite puede ser mejorada por el incremento de la densidad de carga en el grupo polar de la molécula del surfactante dado que la formación de un par iónico se forma por interacciones electrostáticas [Anderson 2013].

Algunos ejemplos de surfactantes zwitterionicos son dodecil betaina $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$, laurilaminopropil betaina $C_{11}H_{23}CONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ y cocoamino-2-hidroxiopropil sulfobetaina $C_nH_{2n+1}CONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2CH(OH)CH_2SO_3^-$ [Schramm 2000].

2.4 Comportamiento de fases

Cuando la disolución micelar contacta una fase oleosa, el surfactante tiende a acumularse en la interfaz, la parte lipofílica se disuelve en la fase oleosa y la hidrofílica en la fase acuosa. El surfactante prefiere la interfaz que la micela además de que se necesita solamente una pequeña concentración de surfactante para saturar la interfaz. La doble naturaleza del surfactante es importante ya que la acumulación en la interfaz causa que la tensión interfacial disminuya. La tensión interfacial es función del exceso de concentración de surfactante en la interfaz, este exceso es la diferencia entre la concentración de la disolución y la concentración en la interfaz.

Algunas propiedades que tienen efecto sobre el comportamiento de fases son las siguientes [Jamaloei 2009]:

- **Salinidad.** El comportamiento de fases surfactante-aceite-salmuera se ve afectado fuertemente por la salinidad. A baja salinidad un surfactante exhibirá buena solubilidad en la fase acuosa y poca solubilidad en la fase oleosa, para salinidades altas las fuerzas electrostáticas decrecen drásticamente la solubilidad del surfactante en la fase acuosa. La concentración de sal es un factor importante en una mezcla de surfactantes. Existe una salinidad conocida como salinidad óptima donde se obtiene igual relación de solubilidad para el agua y el aceite en la microemulsión y se ha observado que se obtiene la recuperación máxima. Por lo anterior un objetivo del diseño de un proceso de desplazamiento micelar es generar la salinidad óptima en la presencia del surfactante.
- **Estructura del surfactante.** En general, al incrementar la parte no polar del surfactante se aumentará la solubilidad en aceite. Este cambio implica incrementar el peso molecular no-polar disminuyendo la ramificación de la cadena o decreciendo la porción polar (de disulfonatos a monosulfonatos por ejemplo), disminuyendo así la resistencia de la parte polar.
- **Cosurfactantes.** Un cosurfactante soluble en agua hace que el surfactante sea más soluble en agua, por ejemplo: alcohol amil terciario o n-butanol. Alcoholes de alto peso molecular incrementan la solubilidad en aceite, si el aceite puede hacerse más polar actuará como un mejor disolvente para el surfactante. Los crudos con densidad relativa alta tienden a ser ricos en ácidos orgánicos, por lo que la solubilidad del surfactante en aceite es menor en crudos de alta gravedad específica.
- **Temperatura.** Generalmente la tendencia del surfactante a disolverse en aceite a medida que la temperatura se incrementa es mínima. Para la mayoría de los surfactantes aniónicos, a mayor temperatura se incrementará la solubilidad en la salmuera. Esta tendencia es inversa para

la mayoría de los surfactantes no-iónicos. Además se ha observado que a bajas temperaturas y altas concentraciones de surfactante o presencia de surfactantes puros se presenta la formación de una fase de cristales líquidos de alta viscosidad u otras fases condensadas. La alta viscosidad de esta fase actúa en detrimento de la recuperación de aceite ya que puede causar inestabilidad viscosa local durante el desplazamiento o disminuir la inyectividad. Este efecto puede corregirse mediante la adición de cosurfactantes.

- **Presión.** En sistemas líquidos el comportamiento de fases es poco dependiente de la presión, pero para el caso de crudos gasificados a medida que el volumen específico del crudo se incrementa (disminuyendo la presión), el surfactante se hace más soluble en agua.

2.5 Retención del Surfactante

Las interacciones roca-fluidos afectan el desplazamiento micelar ya que intervienen en la retención del surfactante, estas interacciones son la adsorción, intercambio catiónico, fenómeno de precipitación-disolución, fenómeno capilar y dispersión. La precipitación del surfactante cuando se encuentra con una salmuera de alta dureza no es un problema en la práctica ya que la mayor parte del surfactante se distribuirá en el aceite o en la microemulsión que se forma en estas condiciones, más que precipitarse [Baviere 1991].

La adsorción del surfactante es causada por la atracción entre sus moléculas y las superficies minerales. Estas fuerzas difieren bastante entre surfactantes no-iónicos y aniónicos y dependen también de la naturaleza de la superficie mineral. Otras variables importantes son la temperatura, la composición y el pH de la salmuera, la concentración del surfactante y del aceite; ya que el aceite afecta tanto el comportamiento de fases como la estructura micelar de la disolución de surfactante. Las condiciones que proporcionan alta solubilidad del surfactante en el aceite y la salmuera también tienden a disminuir la adsorción.

En general, la adsorción del surfactante se incrementa a medida que aumenta la concentración de surfactante hasta un valor máximo que se alcanza a la concentración micelar crítica (CMC). Generalmente la concentración de surfactante inyectado es al menos dos órdenes de magnitud mayor que la CMC, este valor máximo de adsorción se alcanza rápidamente y puede aproximarse como una isoterma de Langmuir. El nivel de adsorción puede disminuirse con el uso de un cosurfactante [Mosayeb 2012].

El intercambio catiónico ocurre cuando uno o más fluidos inyectados difieren en composición electrolítica con el fluido inicial saturante en el medio poroso, como es el caso de un surfactante aniónico. También ocurre intercambio catiónico con las arcillas de la formación. Si la salinidad óptima es baja y ocurre mucho intercambio catiónico se tendrán cambios grandes en las propiedades interfaciales del surfactante que deberán considerarse en el diseño del proceso. Sin embargo, si la salinidad óptima es muy alta y/o el intercambio catiónico a esta salinidad es bajo, podría no considerarse para el diseño del proceso.

2.6 Mecanismos de los procesos de inyección de surfactante

El efecto más importante de la recuperación de crudo relacionado con la inyección de disoluciones micelares es la disminución de la tensión interfacial agua-crudo a valores ultrabajos (del orden de 10^{-3} dinas/cm) en presencia de microemulsiones [Kumar 2012]. En este sentido las fuerzas capilares responsables del entrapamiento del crudo son prácticamente eliminadas. Este efecto se fortalece por el hecho de que las micelas transportan una parte importante del aceite en forma miscible, lo que conlleva a aumentar el volumen de aceite que puede movilizarse. Para llevar a cabo un proceso de Recuperación Mejorada satisfactorio es necesario seleccionar los compuestos que provean una tensión interfacial ultrabaja en condiciones del yacimiento, para lo cual recientemente se ha considerado la utilización de surfactantes zwitterionicos. Al tener una tensión interfacial ultrabaja se reducen las fuerzas capilares que atrapan al crudo en la roca [López-Chávez 2012].

En los casos en los que la mojabilidad del medio poroso no es favorable para el desplazamiento (medio mojable por aceite), la presencia de surfactantes tiende a modificar el ángulo de contacto a condiciones favorables hacia una disminución en la mojabilidad. Por otra parte, las microemulsiones presentan viscosidades iguales o superiores a las del crudo, por lo que su presencia en lugar del agua para desplazar aceite modifica favorablemente la relación de movilidades, mejorando así la eficiencia de desplazamiento. Existen muchas moléculas capaces de mejorar la producción de crudo mediante la reducción de la tensión interfacial con el objetivo de mejorar la relación de movilidades o de cambiar la mojabilidad de la roca donde se encuentra el aceite. Se han propuesto nuevos surfactantes zwitterionicos para incrementar la recuperación de crudo con el propósito principal de reducir la tensión interfacial en el sistema salmuera-crudo, alterar la mojabilidad del yacimiento hacia ser mojable por agua, además de reducir la corrosión en tubería al transportar el crudo [López –Chávez 2012].

2.7 Proceso de inyección de surfactante

Inicialmente se inyecta un volumen de salmuera cuyo propósito es cambiar la salinidad del agua de formación, de tal forma que al mezclarse con el surfactante no cause disminución de la actividad interfacial. En algunos casos se puede agregar al flujo un agente de sacrificio que disminuya la retención del surfactante que se inyectará posteriormente. Después se procede a inyectar el surfactante que con el objetivo de mejorar la relación de movilidades puede mezclarse con una solución polimérica y por último se inyecta agua que tiene la función de empuje.

3. INYECCIÓN DE POLÍMERO

Con el uso de soluciones poliméricas en Recuperación Mejorada se incrementa la recuperación de las reservas en los yacimientos. Esto se lleva a cabo modificando las condiciones adversas que afectan a la eficiencia de desplazamiento del agua

de inyección, principalmente la relación de movilidad agua-aceite desfavorable y la heterogeneidad excesiva del yacimiento [Sorbie 1991].

Un polímero está constituido por macromoléculas en forma de cadenas formadas por moléculas simples llamadas monómeros. Un monómero tiene al menos dos sitios reactivos en los cuales otro monómero pueda unirse y formar el polímero. La característica principal de un polímero es su gran peso molecular y éste es proporcional al grado de polimerización.

Los polímeros que contienen monómeros de una sola composición química se conocen como homopolímeros, los polímeros que contienen monómeros de dos tipos de composición química se conocen como copolímeros y se les llama heteropolímeros a aquellos que se sintetizan a partir de varios monómeros de diferente composición química. En la industria los polímeros se clasifican en polímeros sintéticos y biopolímeros, siendo la poliacrilamida y la xantana respectivamente, los polímeros más utilizados en Recuperación Mejorada [Chatterji 1981, Littmann 1988].

3.1 Mecanismos de los procesos de inyección de polímero

Las características de las soluciones poliméricas permiten mejorar las eficiencias de desplazamiento a través de los mecanismos siguientes [Hovendick 1989]:

- 1) El polímero incrementa la viscosidad del agua inyectada, esto reduce la relación de movilidad agua-aceite, incrementando las eficiencias de desplazamiento.
- 2) El polímero se adsorbe en la roca que contacta y crea una resistencia adicional al flujo de agua subsecuente, así el flujo de agua y polímero es restringido y obligado a desviarse a otras partes del yacimiento, lo que se conoce como diversificación del flujo.

Las soluciones poliméricas se diseñan para desarrollar una relación de movilidades favorable entre la solución de polímero inyectado y el banco de

aceite-agua que será desplazado por el polímero. La solución polimérica se desplaza de una manera más uniforme debido a que la movilidad de ésta es menor que la movilidad del agua. El mecanismo principal de la inyección de polímero es el incremento de la eficiencia macroscópica o volumétrica de barrido [Chunning 2013].

Una aplicación típica es una solución de poliacrilamida parcialmente hidrolizada en salmuera, con una concentración alrededor de cientos de ppm de polímero que se inyecta para desplazar al crudo. El tamaño del bache de polímero debe ser menor a 50% de volumen poroso (PV) y puede variar en composición [Demin 1997].

La poliacrilamida parcialmente hidrolizada afecta la movilidad en dos formas. La primera, las soluciones poliméricas tienen una viscosidad aparente mucho mayor que el agua ya que son fluidos no newtonianos. La segunda, los polímeros de poliacrilamida se adsorben en el medio poroso y son atrapados como resultado de su gran tamaño. Esta retención del polímero reduce la cantidad de polímero en la solución pero a su vez reduce la permeabilidad efectiva en el medio poroso. La movilidad de la solución de poliacrilamida es reducida y el banco agua-aceite es más fácilmente desplazado por una combinación de la reducción de la viscosidad y de la permeabilidad efectiva [Green 1998].

3.2 Retención del polímero

En la inyección de soluciones poliméricas a través de medios porosos se debe considerar el efecto de los cambios en la viscosidad del fluido con respecto a la velocidad de flujo. Experimentalmente se observa que cuando fluyen soluciones poliméricas a través de medios porosos existe una reducción apreciable entre las concentraciones de entrada y salida en el medio poroso [Littman 1988]. Esta reducción en la concentración del polímero es causada por la retención de las moléculas del polímero dentro del medio poroso, además de que existe una cierta porción del volumen poroso que no es contactado por la solución polimérica (volumen poroso inaccesible). Estos factores en conjunto alteran la permeabilidad

del medio poroso al paso de la fase acuosa, un factor importante en el comportamiento del desplazamiento en el yacimiento [Ahmed 2006].

La retención de las moléculas de polímeros en el medio poroso ocurre debido a tres mecanismos [Melo 2008]:

- La adsorción de las moléculas del polímero en las paredes de la matriz rocosa. Las moléculas de polímero se adsorben en la superficie de la mayoría de los minerales, en general el carbonato de calcio presenta una mayor afinidad por el polímero que la sílice. Experimentalmente también se ha observado que la adsorción aumenta al incrementarse la concentración del polímero y/o la salinidad del medio [Arjmand 2010].
- El atrapamiento de macromoléculas poliméricas en los poros y constricciones más pequeños que el tamaño de dichas moléculas. Este mecanismo se presenta en canales de flujo en el medio poroso donde el tamaño de la entrada es ligeramente mayor al tamaño medio de la molécula de polímero, de tal manera que ésta puede entrar al poro pero en caso de que la salida del canal posea un diámetro menor al de dicha molécula, entonces ésta no podrá salir quedando atrapada en el canal.
- Retención hidrodinámica. Experimentalmente se observa que después de que se han alcanzado las condiciones estacionarias en la retención de polímero en un núcleo, la cantidad de polímero retenido cambia cuando la velocidad de flujo se ajusta a un nuevo valor, es decir la retención hidrodinámica es dependiente del gasto de inyección. Este mecanismo no tiene un efecto muy importante a nivel de campo [Chhabra 2007].

Algunos investigadores han concluido que la adsorción es el mecanismo dominante en rocas con permeabilidades intermedias, mientras que el atrapamiento predomina en rocas de baja permeabilidad [Dandekar 2006].

En la mayoría de los casos de aplicaciones de desplazamiento con soluciones poliméricas como método de Recuperación Mejorada, la retención de polímero se

considera instantánea e irreversible. Aunque pequeñas cantidades de polímero retenido pueden removerse de los poros después de una exposición prolongada al agua de inyección, esta cantidad es tan pequeña que no ha sido posible medir exactamente las concentraciones. Por esta razón se puede establecer que la retención de polímero es mucho mayor que la remoción del mismo [Chang 2006].

El polímero retenido en el medio poroso reduce la permeabilidad de la roca, esta reducción de permeabilidad depende del tipo de polímero, cantidad de polímero retenido, del tamaño y distribución de poro. En la práctica la reducción de permeabilidad se caracteriza a través del Factor de Resistencia, el cual toma en cuenta todos los factores mencionados y los expresa como una sola cantidad que permite conocer la efectividad con que una solución polimérica de una concentración dada reduce una relación adversa de movilidades. El factor de resistencia R , se define como el cociente de la movilidad del agua o salmuera y la movilidad de la solución de polímeros, ambas medidas a la misma saturación de aceite [Littman 1988].

3.3 Degradación del polímero

La propiedad que hace a las soluciones poliméricas útiles en los procesos de Recuperación Mejorada es su viscosidad, que es proporcional al peso molecular del polímero y a la cantidad de polímero que se encuentre en solución. Esta propiedad deberá ser estable a las condiciones del yacimiento y durante el tiempo de residencia que se estime para el desplazamiento. Sin embargo, esta propiedad puede degradarse por tres mecanismos posibles:

- La degradación química debido a la presencia de iones divalentes y oxígeno, y al efecto de la temperatura [Ryles 1988].
- La degradación biológica que consiste en la destrucción de las moléculas de los polímeros por bacterias o por procesos químicos gobernados por enzimas, donde las variables que afectan la degradación biológica incluyen

el tipo de bacteria, presión, temperatura, salinidad y otras sustancias químicas presentes [Arjmand 2010].

- La degradación mecánica que se refiere al rompimiento de las moléculas de los polímeros cuando están sujetas a altos esfuerzos cortantes en el fluido, lo que puede presentarse en las instalaciones (válvulas, orificios, bombas o tubería), o en el pozo [Chhabra 2007].

3.4 Proceso de Inyección del Polímero

Debido al alto costo de los polímeros, no es posible mantener una inyección continua de la solución polimérica, por lo que se recurre a inyectar un volumen finito de la solución, seguido por inyección de agua. Este bache de solución polimérica modifica la permeabilidad efectiva de la formación a través de la que fluye. Sin embargo, debido a las características hidrofílicas de las moléculas del polímero, parte de la disminución de la permeabilidad efectiva de la formación permanece aún después de que ha circulado por el medio poroso un volumen apreciable de agua que desplaza al bache de polímeros [Khan 2009].

Generalmente la inyección de polímeros se lleva a cabo en yacimientos donde previamente se ha inyectado agua como método de recuperación secundaria; este flujo de agua previo permite conocer la presencia de heterogeneidades, la inyectividad y presencia de arcillas o sales reactivas y algunos otros parámetros que son de gran utilidad al momento de inyectar una solución polimérica, así como abrir canales de flujo y de esta manera preparar al yacimiento. Para proteger la solución polimérica se considera la inyección adicional de una solución polimérica más diluida. Al inyectar la solución polimérica en el medio poroso se desplaza agua congénita, la cual a su vez desplaza al aceite, incrementando así la eficiencia de recuperación.

4. INYECCIÓN DE ÁLCALI, SURFACTANTE Y POLÍMERO (TECNOLOGÍA ASP)

El desplazamiento con disoluciones alcalinas por sí solo no ha tenido una aplicación amplia debido a la falta de un mecanismo de control de movilidad durante la inyección, aunado a que la baja concentración de álcali requerida para obtener una disminución en la tensión interfacial no es suficiente para mantener dicha concentración a lo largo de todo el yacimiento debido al consumo de éste por intercambio iónico y procesos de disolución–precipitación.

En el desplazamiento con soluciones poliméricas no se disminuye significativamente la saturación de aceite residual que se obtiene sólo con inyección de agua, además de incrementar los costos del método debido a la adsorción del polímero, lo que hace este proceso poco rentable.

De los procesos de Recuperación Mejorada por inyección de sustancias químicas, el desplazamiento micelar combinado con un proceso polimérico para el control de movilidad, ha resultado ser el más eficiente. Sin embargo, éste proceso no se ha aplicado a gran escala debido al alto costo de los productos químicos necesarios.

Para resolver los problemas técnicos de los métodos químicos, se han estudiado alternativas para reducir los costos además de mantener y/o mejorar la eficiencia del proceso. Durante los últimos años se han hecho intentos para minimizar los costos mediante técnicas que permitan reducir las pérdidas de sustancias químicas debido a la adsorción de la roca. Una forma de conseguir lo anterior es mediante el uso de agentes químicos de sacrificio, los cuales actúan como agentes bloqueantes que disminuyen la adsorción de la roca. Ejemplo de éstos son los lignosulfonatos o polímeros de bajo peso molecular [Gogoi 2012].

Un agente químico de sacrificio de bajo costo que ha permitido darle un nuevo impulso a la Recuperación Mejorada por inyección de sustancias químicas es el álcali. Los álcalis disminuyen el contenido iónico divalente del sistema roca-fluido e incrementan la carga negativa de la superficie de la roca para minimizar la pérdida

de agentes químicos. Estos agentes pueden utilizarse antes de la inyección micelar o de la solución polimérica o agregarse directamente a surfactantes o a polímeros [Baviere 1995].

A la inyección combinada de los agentes químicos Álcali, Surfactante y Polímero se le conoce como inyección ASP. La tecnología ASP consiste en aprovechar la sinergia de la inyección combinada de Álcali, Surfactante y Polímero para disminuir las fuerzas capilares responsables de la retención de los hidrocarburos en el medio poroso, mediante la disminución de la tensión interfacial y el control de la movilidad. La esencia de este método es hacer reaccionar al álcali con los ácidos orgánicos presentes en el crudo para formar detergentes naturales del petróleo; los detergentes generados *in situ* interactúan con el surfactante de la mezcla para producir valores de tensión superficial ultrabajos, además de emplearse como un agente de sacrificio.

La inyección combinada de agentes químicos ASP (Álcali, Surfactante, Polímero) es una tecnología reciente que combina el mejoramiento de la eficiencia de barrido de los polímeros con el potencial de incremento de crudo del desplazamiento por álcali y surfactante. La tecnología ASP enfatiza la inyección de álcali debido a que su costo es considerablemente menor que el del surfactante. Trabajos recientes mencionan que la inyección de agentes químicos ofrece una buena opción para reactivar los campos maduros, en especial aquellos que han estado sujetos a inyección de agua [Alvarado 2010]. La reactivación de estos campos representaría un incremento importante de las reservas actuales.

Se han investigado diferentes combinaciones de agentes químicos, convergiendo todas las estrategias en la factibilidad de reemplazar parte del agente químico de mayor costo (surfactante y polímero), con un agente químico de menor costo (álcali), manteniendo siempre la alta recuperación de crudo. Todos los procesos químicos combinados pueden ser vistos como una variante de un solo proceso, el cual toma ventaja de la combinación de las propiedades específicas de cada uno de los agentes químicos [Zhao 2012].

Estudios experimentales han demostrado que el uso de agentes químicos alcalinos combinados con surfactantes permiten disminuir aún más la tensión interfacial, además de que disminuyen el contenido iónico divalente del sistema roca-fluido e incrementan la carga negativa de la superficie de la roca, lo cual ayuda a minimizar la pérdida de los surfactantes y polímeros, haciendo al proceso de desplazamiento químico ASP factible de aplicar técnica y económicamente [Gregersen 2012].

La inyección de sustancias químicas durante la aplicación de campo contiene tres baches: el bache de pretratamiento (generalmente agua), el bache principal (sustancia química) y el bache de protección (para el control de movilidad). La solución polimérica usualmente tiene la función de bache de protección después del bache químico. La cantidad total de estos tres baches es cerca de 0.5 PV (Porous Volumen o volumen poroso) y el bache químico cerca de 0.3 PV [Sulaiman 2012].

4.1 Efecto del Alkali en la estabilidad del Surfactante y Polímero

La estabilidad química de los surfactantes depende de su estructura molecular, para ampliar el rango de aplicación en un medio de alta salinidad y alta temperatura se han propuesto sustitutos para los sulfonatos aromáticos convencionales. La estabilidad química de los sulfonatos aromáticos se estima satisfactoria en el rango de temperatura normalmente considerada para un proceso de desplazamiento micelar (30 – 120 °C). Otros surfactantes como alquilsulfatos y alquiletoxisulfatos, alfa-olefin sulfonatos y etoxisulfonatos podrían sufrir alguna degradación química, disminuyendo su actividad.

Se ha determinado que los surfactantes sulfato son muy sensibles a los iones OH^- a través del mecanismo de sustitución nucleofílica, además de que los iones de calcio aceleran las reacciones del ión hidróxido. Se ha postulado que el mecanismo es una reducción de la energía de repulsión sulfato-hidróxido en la región micelar. Arriba de un pH de 8, cantidades mínimas de calcio causan

degradación severa por lo que es necesario remover los iones divalentes si se utilizaran sulfatos como surfactante [Vargo 2000].

Los surfactantes alfa-olefin sulfonatos son especialmente sensibles al oxígeno, el cual afecta las especies no saturadas. El rompimiento de los enlaces dobles olefínicos resulta en la formación de grupos ácidos carboxílicos y consecuentemente en un decremento de pH, aunque se ha encontrado que un pH básico inhibe la degradación por oxidación aún a altas temperaturas. Para el caso de etoxi-sulfonato, aunque el mecanismo de oxidación disminuye por el grupo sulfonato, no se suprime completamente a un pH alto [Shuler 1989].

La compatibilidad de los polímeros solubles en agua con el álcali ha sido poco investigada. Un estudio de estabilidad de algunos polímeros en un medio alcalino muestra que bajo condiciones anaerobias, las poliacrilamidas son estables por periodos largos a temperaturas arriba de los 90°C, sin importar la naturaleza del agente alcalino. Sin embargo su tolerancia a los iones divalentes, en especial a los iones de calcio, se reduce fuertemente. Por otra parte, la xantana fue totalmente degradada a todas las temperaturas estudiadas, por lo que la utilidad de la xantana en un desplazamiento alcalino es cuestionable, particularmente a altas temperaturas [Ryles 1988].

El polímero es capaz de incrementar la viscosidad del sistema de desplazamiento, lo que incrementa la eficiencia de barrido. Las soluciones poliméricas son sensibles a la concentración de la salmuera lo que afecta la viscosidad aparente. La viscosidad del polímero (poliacrilamida hidrolizada HPAM) es menor cuando se prepara la disolución con agua salada (3.5 cP) que cuando se utiliza agua destilada (11.28 cP).

La viscosidad se incrementa moderadamente con la adición de NaBO_2 en la solución polimérica. Por un lado se incrementa el contenido de sal proporcionalmente con la concentración de metaborato de sodio, lo que reduce la viscosidad del HPAM debido a la sensibilidad del polímero a la salinidad. Por otro lado, el grado de hidrólisis del polímero se mejora con el incremento de la

alcalinidad, porque se tiene una mayor carga negativa en la molécula y la cadena de la molécula puede crecer teniendo como resultado el incremento de la viscosidad del polímero.

4.2 Efecto del Álcali sobre la retención del Surfactante y Polímero

El mayor problema que afecta la eficiencia de la recuperación de crudo en los procesos de desplazamiento micelar y polimérico es la pérdida de los agentes químicos debido a la interacción de éstos con los minerales de la roca. Si la adsorción es excesiva la concentración de surfactante se reduce rápidamente a medida que el bache micelar se desplaza a través del yacimiento. Incrementar el pH de los fluidos inyectados es una de las alternativas más prometedoras con respecto a la eficiencia y consideraciones económicas [Holm 1981].

El incremento del pH es una forma de disminuir la retención del polímero, sin embargo no se encontraron estudios detallados sobre el mecanismo responsable de este comportamiento. Por otra parte, el efecto del álcali sobre la retención del surfactante está bien documentado. En general, con la adición de álcali al surfactante se obtuvo una reducción de la retención de 60 a 80 % de la retención original del surfactante sin álcali. Los aditivos alcalinos se utilizan para contribuir a mejorar la eficiencia del surfactante por una combinación de diferentes mecanismos, principalmente la remoción de iones divalentes y reducción en la retención del surfactante. Ciertos álcalis como silicato de sodio, tripolifosfato de sodio y carbonato de sodio reducen considerablemente la retención del surfactante, siendo el bicarbonato de sodio aún mejor que el carbonato de sodio para disminuir esta retención [Krumrine 1982].

Los sulfonatos pueden adsorberse en las superficies de las arcillas debido a interacciones electrostáticas. A condiciones de pH alto, las superficies del sólido adquieren una carga negativa que origina una repulsión por un largo periodo, por lo que es posible una disminución de la adsorción del sulfonato aniónico. El incremento de la fuerza iónica de la salmuera conduce a una disminución del potencial electrostático de las superficies; por lo tanto el beneficio de un pH básico

se atenúa. En este contexto los iones divalentes de calcio y magnesio tienen un efecto mayor que los iones de sodio.

Los mecanismos para explicar los resultados obtenidos bajo condiciones de pH muy alcalino aún no han sido establecidos plenamente. Pareciera que el tipo de especies inorgánicas presentes en el sistema tiene una importancia mayor en el control de la retención de sulfonatos. De este modo, los iones de aluminio resultantes de la disolución de arcillas podrían participar en una reacción de intercambio con los iones de sulfonato y así contribuir en la determinación de la retención residual.

4.3 Efecto del álcali, surfactante y polímero en la eficiencia de desplazamiento

El NaBO_2 es una base débil que tiene una alta capacidad quelante para iones de calcio y magnesio por lo que no se adsorben cuando se prepara la solución alcalina con agua de formación. El NaBO_2 interactúa con el calcio y magnesio lo que lleva a especies poliméricas de borato, por lo que además de ser más tolerante a la salinidad mejora la viscosidad de la solución inyectada.

En un estudio reportado recientemente [Tang 2013] se determinó que la presión de inyección se incrementa significativamente con la inyección de metaborato de sodio después de la inyección de agua, lo que sugiere que éste tiene un efecto de bloqueo dentro del canal de agua, lo que desplaza la inyección de agua hacia el área rica en crudo teniendo como resultado la mejora de la eficiencia de barrido.

El mecanismo del metaborato de sodio para bloquear la zona de alta permeabilidad se describe mediante el comportamiento de NaBO_2 en el medio poroso. La solución de NaBO_2 penetra dentro del crudo y crea muchas partículas de agua dentro de la fase oleosa, las que bloquean el canal de agua disminuyendo la permeabilidad relativa al agua teniendo como resultado la mejora de la eficiencia de barrido. Este proceso se puede explicar por el mecanismo de expansión de las partículas de agua en la fase oleosa y el reemplazo de crudo en

los poros. Los mecanismos de expansión de las partículas y diversificación del fluido son los responsables del incremento en la presión después de la inyección de metaborato de sodio.

Con la adición de metaborato de sodio en una solución de surfactante con alta salinidad se puede mejorar la recuperación de crudo pesado. Al utilizar una cadena corta de sulfobetaina (SBET-12) $C_{12}H_{25}(CH_3)_2 N^+ CH_2CH(OH)CH_2SO_3^-$ como surfactante agregado a la disolución alcalina, la tensión interfacial se reduce significativamente. Cuando se combina el polímero (poliacrilamida hidrolizada) con el álcali ($NaBO_2$) y el surfactante (SBET-12) el valor de tensión interfacial de los sistemas combinados es mayor que la que se obtiene con un solo sistema, aunado a que el incremento de la viscosidad de la fase acuosa resulta ser más efectivo con la reducción de la tensión interfacial en la recuperación de crudo. Además de haber obtenido resultados satisfactorios con la combinación de álcali, surfactante y polímero; este estudio propone que la reducción de la tensión interfacial no es el principal factor para la recuperación mejorada para crudos pesados y propone que el control de movilidad es un factor más importante [Zhang 2010].

Los mecanismos de estos procesos no se han establecido completamente y cada yacimiento tiene comportamientos específicos por lo que para la aplicación de estos procesos se requieren pruebas que determinen las características más eficientes en la combinación de sustancias químicas que provean la máxima recuperación de crudo.

4.4 Proceso de inyección ASP

En los procedimientos de inyección pueden combinarse los agentes químicos de la forma que más convenga al yacimiento. Esta técnica permite la interacción de los agentes químicos álcali, surfactante y polímero de maneras diferentes, según sea el objetivo de su aplicación. El álcali puede utilizarse en las mezclas ASP con dos objetivos principales, que en general dictan las alternativas de inyección [Shutang 1995]:

- 1) **Disminución de la tensión interfacial.** En la mayoría de los casos los surfactantes formados *in situ* con la reacción del álcali inyectado podrían no estar a las condiciones óptimas necesarias para alcanzar tensiones interfaciales bajas; por lo que se propone que una cantidad relativamente pequeña de surfactante sea inyectado con el álcali. El álcali inyectado reacciona con los ácidos orgánicos presentes en el crudo formando detergentes naturales del petróleo. Los detergentes generados *in situ* interactúan con el surfactante de la mezcla para producir valores de tensión interfacial ultrabajos del orden de 10^{-3} dina/cm². Agregando polímero a la mezcla se tendrá el beneficio de un control de movilidad de los baches inyectados incrementando las eficiencias de barrido. Para la aplicación de las mezclas ASP, es necesario que el crudo a ser desplazado tenga número ácido N_A igual o mayor a 0.5.

- 2) **Disminución de la retención de químicos.** Cuando la adsorción de los surfactantes y polímeros en el medio poroso es grande (adsorción media 1% del que valor se inyecta 0.1 - 0.3 PV), las soluciones alcalinas han demostrado ser de gran ayuda al utilizarse como agente químico de sacrificio. El álcali puede inyectarse antes de la mezcla surfactante-polímero, de esta forma el álcali acondiciona la formación reduciendo el contenido de iones divalentes y la retención de químicos con lo que se logra mejorar la efectividad del desplazamiento micelar-polimérico.

La presión de desplazamiento se incrementa con sistemas ASP después de la inyección de agua lo que ilustra que estos sistemas tienen una fuerte habilidad para incrementar la eficiencia de barrido. La figura 2.2 muestra el proceso de inyección de álcali, surfactante y polímero [Sánchez Medina 2010].

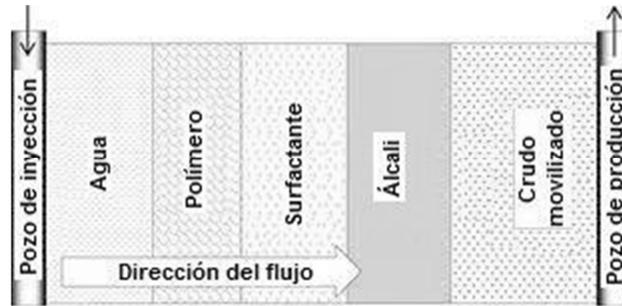


Figura 2.2 Proceso de inyección ASP.

Para que un sistema ASP movilice eficientemente al crudo residual dejado por la inyección de agua, los tres agentes químicos deberán cumplir con lo siguiente [Shutang 1996]:

- Posibilidad de inyectarse dentro del yacimiento.
- Propagarse juntos a través del yacimiento.
- Mantener baja la tensión interfacial para desplazar el crudo atrapado.
- No degradarse.

Cada uno de los puntos anteriores involucra implícitamente las características de la roca del yacimiento y de sus fluidos por lo que el diseño del proceso deberá incluir su análisis.

5. INYECCIÓN DE ESPUMAS

La inyección de espumas se clasifica como un proceso químico porque el surfactante proporciona estabilidad a la espuma y después de la destrucción de ésta el surfactante queda libre. Esto ocasiona una modificación más directa al sistema roca-fluido que se manifiesta en el cambio de la mojabilidad y/o la disminución de la tensión interfacial entre los fluidos agua-aceite, ambos efectos proporcionan una mayor movilidad del crudo. Las espumas están formadas por gas y una solución de surfactante que se puede inyectar o formar *in situ* [Chhabra 2007].

Uno de los mayores problemas en los métodos de Recuperación Mejorada es que el agente desplazante tiene mayor movilidad y menor densidad comparado con los fluidos del yacimiento, lo cual provoca una irrupción temprana del fluido inyectado y la reducción de la cantidad de crudo recuperado. La espuma disminuye estos problemas teniendo como resultado un incremento adicional en el crudo producido, además de que la aplicación de esta tecnología tiene buen funcionamiento en yacimientos naturalmente fracturados debido a que disminuye la movilidad del fluido inyectado [Liu 2013].

5.1 Tipos de espumas

Se define a la espuma como una aglomeración de burbujas de gas separadas entre sí por una pequeña película de líquido interconectado llamado lamela que bloquea este flujo de gas. En la figura 2.3 se muestra la representación de una espuma [Matías Lorenzo 2011].

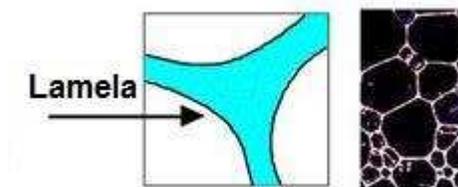


Figura 2.3 Representación de una espuma.

Las espumas son dispersiones coloidales y se consideran tres tipos de espumas basándose en el estado de agregación de las fases contenidas en ellas [Clint 1992].

- Gas disperso en líquido (espumas, emulsión de gas).
- Líquido disperso en gas (niebla, líquido en aerosol).
- Gas disperso en sólido (espuma sólida).

Cuando una espuma está contenida en un recipiente cuyas dimensiones son mucho más grandes que una burbuja se dice que la espuma está “en bulto”. Esta

definición se utiliza para diferenciar cuando una espuma está en un medio poroso o en un medio libre, ya que su comportamiento y características reológicas cambian cuando está en un medio u otro.

El comportamiento físico de la espuma depende de su composición, es decir, de la fracción volumétrica de gas en la espuma, dicha característica es conocida como calidad. Se ha demostrado en la práctica que la máxima calidad a la cual una espuma puede ser formulada es 0.96. Dependiendo de su calidad, una espuma se puede clasificar en espuma seca con una calidad mayor a 0.8 o espuma húmeda cuando se presenta una calidad menor a 0.8 [Krister 2001].

La espuma seca consiste en pequeñas capas que pueden ser idealizadas como una superficie delgada (lamela) que hace a la fase gaseosa discontinua. Para espumas húmedas la geometría de la burbuja de gas suele cambiar, cuando la fracción de líquido aumenta por ejemplo, la forma pasa de un poliedro a una esfera, como se muestra en la figura 2.4 [Matías Lorenzo 2011].

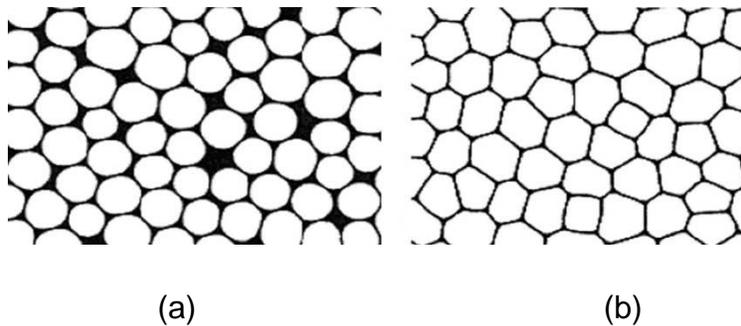


Figura 2.4 Representación de Espumas a) húmeda y b) seca

5.2 Propiedades de las espumas

Para las espumas la presión capilar es la diferencia entre la presión de la fase gaseosa y la presión de la fase líquida. La presión capilar influye en la textura de la espuma; la creación de lamelas en el medio poroso requiere de valores bajos de presión capilar mientras que para valores altos las lamelas llegan a colapsarse. La tensión superficial es de vital importancia en la estabilidad de una espuma, se define como la fuerza ejercida en el límite de contacto entre dos fluidos inmiscibles

(gas-líquido). La tensión superficial es causada por la diferencia entre las fuerzas moleculares entre ambos fluidos, provocando así un desequilibrio entre las fuerzas en la interfaz.

Para una lamela en equilibrio con el resto, la presión capilar gobierna el espesor de la lamela a través de la curva de presión de ruptura, la cual se define como el efecto combinado de las fuerzas atractivas y repulsivas dentro de la lamela. Para altas presiones capilares la lamela adelgaza y alcanza un espesor crítico, donde las fuerzas repulsivas rompen la estabilidad y las lamelas colapsan produciendo la unión entre dos burbujas [Porter 1991].

Las espumas son un fluido que reduce la movilidad de un fluido en presencia de una solución acuosa de surfactante bajo las mismas condiciones de saturación del agua. La función de un surfactante en este caso es estabilizar las espumas utilizadas para el control de movilidad. Esto ocurre porque los surfactantes pueden estabilizar las lamelas de la espuma debido a que la parte polar es adsorbida en la película del líquido y hace que la espuma sea menos vulnerable a la ruptura. Debido a lo anterior al surfactante se le conoce como agente espumante.

La textura de una espuma se define como el número de lamelas (paredes que separan a las burbujas) por unidad de volumen, la cual es usada para cuantificar la población de burbujas. La espuma con un pequeño número de lamelas con un tamaño de burbuja grande (textura tosca) es conocida como espuma débil, ya que ésta provee una moderada reducción en la movilidad. Mientras que a una espuma con un gran número de lamelas con burbujas pequeñas (textura fina) se le refiere como espuma fuerte debido a que ésta provoca una considerable reducción de la movilidad. En la figura 2.5 se muestra la representación de la textura de la espuma [Matías Lorenzo 2011].

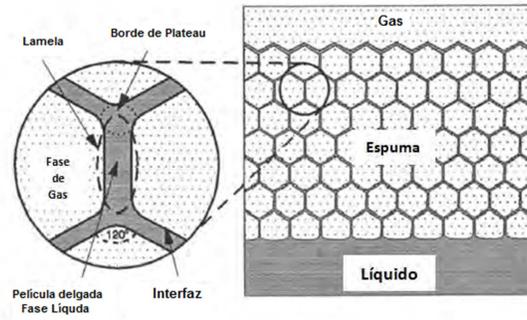


Figura 2.5 Textura de la espuma.

Una característica importante del surfactante para estabilizar la espuma es su concentración en la solución acuosa, ya que la viscosidad de la espuma puede variar radicalmente. Cuando la concentración del surfactante se incrementa, la viscosidad de la superficie de la película de líquido también lo hace, provocando así la disminución del movimiento de las lamelas de dicha espuma. En la figura 2.6 se representa la concentración del surfactante en una espuma [Matías Lorenzo 2011].

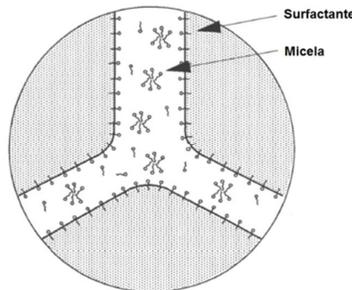


Figura 2.6 Concentración del surfactante en una espuma.

5.3 Comportamiento de las espumas en el medio poroso

Las espumas en bulto se pueden tratar como un medio homogéneo y como un fluido no newtoniano (no exhiben una relación directa entre la velocidad y el esfuerzo de corte), en donde la velocidad del gas es semejante a la velocidad del líquido. Ocurren algunas complicaciones en la reología de la espuma, ya que al cambiar la presión cambia su calidad.

Un medio poroso puede ser representado por una red de poros que pueden o no estar comunicados entre sí mediante gargantas de poro (aproximadamente $10\ \mu\text{m}$ de diámetro) que hacen que los fluidos que están en los cuerpos del poro puedan estar en contacto con el de otro. Cuando se habla de espumas en un medio poroso se hace referencia a un medio no homogéneo, y que además se tendrá una característica peculiar de un medio poroso que es la garganta de poro, por las cuales pasará la espuma. En estos sistemas se pueden presentar dos casos: el primero es cuando el tamaño de la burbuja sea menor que el tamaño de poro; y el segundo, cuando la burbuja sea mayor que el poro [Worthen 2013].

La geometría y conectividad del medio poroso están fuertemente relacionados con el comportamiento del flujo de espumas en dicho medio. El cuerpo del poro no tiene una forma geométrica bien definida, pero sí exhibe esquinas. Para poros grandes la fase mojante se encuentra principalmente en las esquinas del flujo y en la película de líquido en contacto con la pared del poro, la fase no mojante reside en la parte central del poro. Cuando se tienen poros pequeños, éstos son completamente ocupados por la fase mojante por lo que pocas veces se puede extraer del medio poroso.

Cuando los flujos son bajos y las fuerzas capilares dominan, la presión capilar es establecida por la saturación local de la fase mojante y el valor de la tensión interfacial. Cuando se tiene flujo a dos fases la fase mojante viaja a través de los poros grandes. Debido a las fuerzas capilares, el flujo de la solución de surfactante (fase mojante) fluye como una fase separada en espacios porosos pequeños y un mínimo de la solución viaja en forma de lamelas, por lo que la permeabilidad relativa a la fase mojante no cambia en presencia de la espuma, la única manera en la que puede cambiar es cuando se altera su saturación, ya que la permeabilidad relativa es función de ésta. Cuando la solución fluye y atrapa gas existente, dicha fase viaja por los poros más grandes debido a que la resistencia al flujo es menor que en los poros pequeños.

Cuando las espumas están comprendidas en poros de mayor tamaño que las burbujas de gas de dicha espuma (espuma en bulto) y la fracción de gas es baja

se le conoce como espuma esférica, ya que se compone principalmente por burbujas de gas en forma de esferas bien definidas. Cuando la fracción de gas es alta se le conoce como espuma poliédrica, la cual se forma de burbujas en forma de poliedro, como se muestra en la figura 2.7 [Matías Lorenzo 2011].

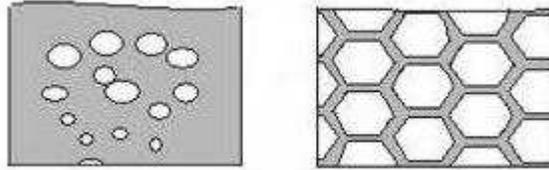


Figura 2.7 Representación de espumas esférica y poliédrica.

Aunque se contempla a la espuma como un método químico por la acción del surfactante, también pueden considerarse como un proceso de mejoramiento de la eficiencia de barrido o control de la movilidad durante la inyección de vapor, dióxido de carbono, gas inerte (nitrógeno) e hidrocarburos ligeros (gas natural). El uso de la espuma en la industria petrolera ha sido un elemento esencial para nuevas aplicaciones, en procesos de Recuperación Mejorada se utiliza como fluido para el control de movilidad en la inyección de gas, por lo que este tema se continuará con mayor detalle en el capítulo de inyección de gases.

6. CRITERIOS DE APLICACIÓN DE PROCESOS QUÍMICOS

Debido a que cada yacimiento tiene características únicas en las propiedades del crudo y del medio poroso se deben diseñar sistemas químicos específicos para cada aplicación. Se deberá tener en cuenta principalmente las siguientes características del yacimiento:

6.1 Composición y viscosidad del crudo

La composición del crudo es muy importante para la inyección de álcali-surfactante debido a que la selección del surfactante depende del crudo. La viscosidad del crudo debe ser menor que 35 cP para proyectos Álcali

Surfactante, y para inyección de Polímero la viscosidad puede estar entre 10 y 150 cP [Taber 1997]. En proyectos Álcali Surfactante Polímero la viscosidad del crudo se encuentra alrededor de 10 cP, mientras que para proyectos de polímero la viscosidad media es cerca de 20 cP con un máximo de viscosidad cerca de 90 cP. (1 cP = 1 mPa s).

6.2 Tipo de roca

La mayoría de las aplicaciones de procesos químicos para Recuperación Mejorada de crudo se han realizado en yacimientos areniscos y algunos proyectos de estimulación en yacimientos carbonatados. La principal razón de esto es que en los yacimientos carbonatados los surfactantes aniónicos tienen una alta adsorción; en yacimientos carbonatados existe anhidrita que causa precipitación de sustancias alcalinas y por lo tanto un alto consumo de las mismas. La arcilla también causa una alta adsorción de surfactante y polímero y un alto consumo de sustancias alcalinas por lo que el contenido de arcilla debe ser bajo para que la aplicación de un proceso químico pueda ser efectiva [Shen 2011].

6.3 Permeabilidad de la roca

La alta permeabilidad favorece la inyección de sustancias químicas y es crítica para la inyección de polímeros. Una baja permeabilidad de formación resultará en problemas de inyectividad y exceso de retención de las sustancias inyectadas. El criterio para proyectos químicos es mayor que 10 mD, sin embargo las permeabilidades promedio en proyectos actuales fue de 450 mD para AS y de 800 mD para inyección de polímeros [Taber 1997]. La permeabilidad para proyectos en China fue de 100 a 1000 mD [Liu 2010].

6.4 Salinidad

La salinidad del agua de formación es crítica para procesos de Recuperación Mejorada por inyección de surfactantes y polímeros. Aunque se afirma que las sustancias químicas son tolerantes a altas salinidades la mayoría de los procesos de Recuperación Mejorada se han aplicado en yacimientos de baja salinidad. Para la mayoría de los proyectos químicos en China la salinidad del agua de formación está por debajo de 10,000 ppm cuando se inyecta agua [Shen 2011]. Otro criterio propone 50,000 ppm de salinidad y 1000 ppm de dureza, este valor probablemente es muy alto o necesita más agentes quelantes. El límite de salinidad y divalentes depende del tipo de polímero que se va a utilizar, la xantana es mucho más tolerante a la salinidad y dureza que la poliacrilamida [Liu 2010].

6.5 Temperatura del Yacimiento

La temperatura del yacimiento depende de la profundidad, la mayoría de los yacimientos se encuentran en el rango de 65 – 120°C [Sorbie 2000]. La temperatura del yacimiento deber ser menor de 93°C para proyectos ASP, aunque algunos fabricantes indican que el polímero se puede aplicar hasta 120°C [Taber 1997]. El criterio para polímeros fue de 80°C con un máximo de 95°C [Sorbie 1991], mientras que la temperatura promedio para proyectos de polímeros en China fue de 70 °C con un máximo de temperatura de 80 °C [Shen 2011].

Los datos mencionados sirven únicamente como referencia para proyectos potenciales. La temperatura del yacimiento y la salinidad del agua son los parámetros críticos para el diseño del proceso. Sin embargo, con el mejoramiento de productos químicos estos criterios pueden cambiar. Para cada proyecto se necesitan datos de laboratorio que puedan predecir el comportamiento a nivel de campo por lo que se requiere un análisis exhaustivo para cada aplicación.

7. PROCESOS MICROBIOLÓGICOS (MEOR)

La Recuperación Mejorada por medio de Microorganismos (MEOR Microbial Enhanced Oil Recovery) es una técnica biológica que utiliza microorganismos o sus productos metabólicos para mejorar la producción de crudo de un yacimiento. En los procesos microbiológicos para la Recuperación Mejorada de crudo, microorganismos específicos son introducidos dentro de los pozos de inyección para producir sub-productos, tales como biosurfactantes o gases que ayudan al desplazamiento del crudo. Estos procesos movilizan el crudo y facilitan el flujo de fluidos del yacimiento con lo que se obtiene una mayor recuperación en el pozo de producción [Marshall 2008].

Se necesitan tipos específicos de microorganismos para llevar a cabo los procesos de Recuperación Mejorada debido a que las condiciones fisicoquímicas de los yacimientos son especiales. Para que los microorganismos sean capaces de sobrevivir en tal ambiente se deben introducir nutrientes, en el caso de microorganismos aerobios también oxígeno y agua. El crecimiento de los microorganismos cambia las condiciones del yacimiento, ayudando a aumentar la producción de crudo. Las tecnologías microbiológicas involucran la estimulación de microorganismos propios del yacimiento o la inyección de especies dentro del yacimiento para producir productos metabólicos, así como la inyección de agentes producidos por microorganismos por medio de fermentaciones [Altunina 2013].

7.1 Mecanismos de los procesos microbiológicos

Los mecanismos de los procesos microbiológicos que actúan *in situ* varían debido a los múltiples efectos que los microorganismos tienen sobre el ambiente del yacimiento y sobre el crudo mismo. Estos mecanismos incluyen la formación de gases, la producción de ácido, la producción de biosurfactantes, la producción de biopolímeros y la degradación de las cadenas de hidrocarburos [Armstrong 2012].

7.1.1 Rompimiento de fracciones pesadas del crudo

El crudo es altamente viscoso por lo que no fluye fácilmente, los microorganismos ayudan a romper las estructuras moleculares del crudo haciéndolo menos viscoso y aumentando su fluidez, lo que resulta en una mayor recuperación del mismo.

Los mecanismos de los procesos microbiológicos para la recuperación de crudo aún se encuentran en etapa de investigación. Uno de los primeros mecanismos propuestos de los procesos microbiológicos es la biodegradación de los hidrocarburos, la habilidad de microorganismos para degradar hidrocarburos aerobicamente ha sido muy estudiada. El principal mecanismo se conoce como metabolismo aerobio alcano en el que se producen acetatos y ácido carboxílico.

7.1.2 Producción de gases como CO_2 , N_2 , H_2 y CH_4

Como sub-producto de su metabolismo, los microorganismos producen estos compuestos, con el tiempo el gas se acumula en el yacimiento, lo que se traduce en un incremento de la presión y mayor desplazamiento del crudo.

Otro mecanismo propuesto es la inyección de agua con nitrógeno y fósforo como nutrientes para estimular la degradación de hidrocarburos mediante las bacterias propias del yacimiento. La limitación de la cantidad de oxígeno inyectado conlleva un metabolismo incompleto de los hidrocarburos y la acumulación de ácidos grasos que son subsecuentemente degradados por microorganismos anaerobios produciendo CO_2 y CH_4 . La importancia de estos procesos es la alta recuperación de crudo aún cuando no se sepa exactamente el mecanismo que actúa.

7.1.3 Producción de ácidos y solventes

El uso de carbohidratos como fuente de carbón resulta en la producción de ácidos (acético y butírico) y de solventes (etanol y butanol). La producción de ácido aumenta la porosidad en los yacimientos, y se ha observado que la estimulación

de la producción de ácidos y gases por medio de la inyección de carbohidratos ha sido más efectiva en formaciones carbonatadas.

7.1.4 Producción de biosurfactantes

Los microorganismos producen surfactantes naturales que disminuyen la tensión interfacial entre la roca y el crudo reduciendo las fuerzas capilares que entrapan al aceite y facilitando su desprendimiento de la roca del yacimiento.

Los dos principales tipos de biosurfactantes son los lipopéptidos y los glicolípidos, en los dos casos la parte hidrofóbica es una molécula de ácido graso con una cadena de al menos 12 carbonos, mientras que la parte hidrofílica es un oligopéptido (una colección de aminoácidos unidos por aminas) o un sacarido respectivamente. La conexión entre los dos elementos es formada por un éster entre el ácido graso y alguno de los grupos hidroxilo del monosacárido o disacárido [Pordel 2012].

Existen diferentes estrategias que involucran el uso de surfactantes en los procesos microbiológicos:

- La inyección de microorganismos productores de biosurfactante dentro del yacimiento a través de un pozo y la subsecuente propagación *in situ* a lo largo del yacimiento.
- La inyección de nutrientes selectos dentro del yacimiento, lo que estimula el crecimiento de microorganismos locales productores de biosurfactante.
- La producción de biosurfactantes en biorreactores y la subsecuente inyección dentro del yacimiento.

El potencial de los biosurfactantes se ve limitado por la necesidad una gran cantidad de sustratos que necesitan los microorganismos para su producción. La cantidad de glucosa necesaria para producir surfactantes *in situ*, resulta en 250 kg por m³ de crudo recuperado. Los biosurfactantes tienen un alto costo, por lo que no pueden competir económicamente con los surfactantes sintetizados

químicamente. Debido a lo anterior se ha propuesto la necesidad de mayor investigación sobre microorganismos genéticamente modificados más eficientes que permitan el uso de sustratos de menor costo y que sean capaces de mejorar la eficiencia del proceso y de esta manera minimizar los costos de producción.

7.1.5 Producción de biopolímeros

Algunos microorganismos secretan polisacáridos que los protegen de otros microorganismos. Estos polímeros naturales bloquean los poros de la roca haciendo que el crudo se mueva en la superficie de ésta y se desplace con mayor facilidad por lo que se mejora el control de movilidad.

Cuando se inyecta agua dentro de un yacimiento, los fluidos tienen flujo preferencial dentro de las zonas de mayor permeabilidad evitando las regiones de menor permeabilidad. Muchos yacimientos de roca sedimentaria con heterogeneidad excesiva tienen diferentes permeabilidades y esta variación reduce el volumen del yacimiento contactado por el agua inyectada (eficiencia volumétrica de barrido), debido a esto la cantidad de crudo recuperado es menor. Cualquier proceso que diversifique el flujo de agua en las regiones de baja permeabilidad deberá bloquear los canales de alta permeabilidad para evitar el flujo preferencial.

7.1.6 Producción de biomasa

Cuando los microorganismos metabolizan los nutrientes producen biomasa como sub-producto. La biomasa se acumula entre el crudo y la superficie de la roca, haciendo más fácil su recuperación.

Con el taponamiento selectivo, los nutrientes fluyen en las zonas de alta permeabilidad, lo que estimula la producción de biomasa en estas regiones, reduciendo de esta forma la permeabilidad. Después de que la permeabilidad de la roca se ha reducido, el flujo es redirigido dentro de las regiones de baja permeabilidad lo que permite aumentar la eficiencia de barrido y aumentar la recuperación de crudo.

7.2 Microorganismos más utilizados en los procesos microbiológicos

Los procesos microbiológicos han recibido gran atención en los últimos años, sin embargo se encuentran aún en etapa de investigación sin que se lleguen a aplicar a escala de campo. Un factor importante es la variable tasa de crecimiento debido a la presencia de diferentes tipos de microorganismos, que tendrá como consecuencia diferentes efectos en el ambiente del yacimiento.

Los procesos microbiológicos involucran el uso de especies aerobias termotolerantes y de especies anaerobias facultativas. Las bacterias termofílicas pueden sobrevivir a una temperatura óptima alrededor de 80 °C, estas bacterias pueden degradar los compuestos asfálticos, considerados como difíciles de romper, así que las bacterias son mucho más efectivas en presencia de componentes ligeros en el crudo. Los microorganismos que son potencialmente utilizados para la recuperación de crudo se muestran en la tabla 2.2 [Zhang 2010].

Tabla 2.2 Microorganismos utilizados en los procesos microbiológicos.

Actividad/Producción microbiana	Tipo de Microorganismo	Mecanismo de acción
Metabolismo de hidrocarburos	Aerobios, <i>Pseudomonas putida</i>	Degradación de las cadenas parafínicas
Gases N ₂ , CO ₂ , CH ₄	Bacterias fermentativas metanogenas, <i>Vibrio species</i>	Aumento de la presión en el yacimiento y disolución en el crudo
Ácidos	Bacterias fermentativas	Disuelven la roca e incrementan la porosidad
Solventes	Bacterias fermentativas	Cambio en la mojabilidad de la roca y reducción la viscosidad del crudo
Emulsificantes	<i>Acinetobacter species</i> , <i>Pseudomonas species</i> , <i>Bacillus species</i>	Movilización del crudo
Biosurfactantes	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Rhodococcus species</i> , <i>Bacillus licheniformis</i> , <i>Bacillus polymyxa</i>	Reducción de la tensión interfacial
Biopolímeros	<i>Bacillus brevis</i> , , <i>Micrococcus varians</i> , <i>Micrococcus species</i> , <i>Clostridium acetobutylicum</i>	Reducción de la permeabilidad
Biomasa	La mayoría de los microorganismos	Reducción de la permeabilidad

Los métodos de inyección en procesos microbiológicos tienen las mismas características de los procesos de inyección de agua y de inyección de gases.

7.3 Ventajas de los Procesos Microbiológicos

Los biosurfactantes producidos muestran propiedades equivalentes de emulsificación con la diferencia de ser biodegradables. La biodegradabilidad es esencial para la aceptación de cualquier sustancia en cualquier proceso independientemente del tiempo que se lleve.

Los procesos microbiológicos son económicamente más atractivos, ya que requieren menor inversión de sustancias químicas y energía. Es recomendable que se utilicen bacterias propias de cada lugar ya que tienen mejor efectividad en ese medio. Las bacterias crecen exponencialmente haciendo al proceso microbiológico más rentable por lo que el interés en producir crudo mediante este proceso ha aumentado.

Los procesos microbiológicos son ambientalmente más amigables que cualquier proceso de Recuperación Mejorada. Las técnicas biotecnológicas desarrollan bacterias más efectivas lo que hace de estos procesos más rentables. Con el desarrollo de bacterias que mejoren la recuperación de crudo se harán más atractivos estos procesos.

7.4 Aplicabilidad de los Procesos Microbiológicos

Al igual que todas las técnicas de Recuperación Mejorada estos procesos no pueden ser aplicados a todos los yacimientos. Debido a que algunos ambientes no favorecen que los microorganismos penetren en la roca, en yacimientos con heterogeneidad excesiva donde se produce el fenómeno de canalización, los procesos microbiológicos no son aplicables cuando la permeabilidad exceda 100 mD. Los yacimientos muy profundos donde la temperatura sobrepasa la máxima temperatura de crecimiento de las bacterias también están excluidos. Otra condición que restringe los procesos microbiológicos es la alta salinidad (mayor a 12 %).

La tasa de crecimiento de las bacterias es un factor importante que debe determinarse para cada yacimiento antes de considerar la aplicación de un proceso microbiológico. Cuando se considera el tipo de microorganismos a utilizar se deben analizar las condiciones a las cuales deberán crecer en el yacimiento. Los microorganismos deben ser capaces de soportar las condiciones de yacimiento tales como altas temperaturas, altas presiones y salinidad, además de ser capaces de crecer bajo condiciones anaerobias, por lo que sólo se pueden utilizar ciertos microorganismos que estén mejor adaptados a estos ambientes particulares.

Debido a lo anterior para aplicar un proceso de este tipo se deben realizar estudios microbiológicos para seleccionar los microorganismos apropiados para un yacimiento específico y asegurarse de la movilización de crudo en estudios de laboratorio antes de la aplicación de campo. Estos procesos tienen un gran potencial en yacimientos maduros o campos con alto contenido de componentes parafínicos.

En la actualidad se busca el desarrollo de una industria ambientalmente responsable por lo que la tendencia de investigación dentro de los métodos de Recuperación Mejorada involucra a los Procesos Microbiológicos. Esto se traduce en un área de oportunidad ya que su estudio es reciente y los mecanismos involucrados en estos procesos representan un grado mayor de complejidad debido a que los microorganismos tienen comportamientos específicos.

CAPÍTULO III. PROCESOS DE INYECCIÓN DE GAS

La inyección de gas es uno de los métodos más utilizados para incrementar la recuperación de crudo, los gases que se utilizan con mayor frecuencia en la inyección para un proceso de Recuperación Mejorada son dióxido de carbono, nitrógeno, gases de combustión y gas natural. En todos los métodos de Recuperación Mejorada de crudo por inyección de gas, el fluido desplazante empuja al fluido desplazado creando un frente de desplazamiento, el cual puede ser de tipo miscible o inmisible [Bai 2012].

1. PROCESOS MISCIBLES

En el caso de los yacimientos petrolíferos, la miscibilidad se refiere a las propiedades físicas que permiten que dos o más fluidos se mezclen en todas las proporciones sin la existencia de una interfaz entre ellos. Cuando existe tensión interfacial las fuerzas capilares evitarán el desplazamiento completo de uno de los fluidos, por lo que un volumen considerable de crudo permanecerá en el yacimiento después de la inyección (aceite residual), como ocurre en la inyección de agua o de gas inmisible [Baviere 1991].

Estos procesos incluyen la adición de un gas que solubilizará completamente en el crudo del yacimiento con el que se pone en contacto, eliminando las fuerzas que causan la retención de crudo en la matriz de la roca y desplazando la mezcla solvente-crudo hacia el pozo productor. El objetivo del desplazamiento miscible es eliminar la tensión interfacial entre los fluidos desplazados y desplazantes, de tal forma que se pueda recuperar la mayor cantidad de crudo [Green 1998].

Algunos fluidos de inyección para desplazamientos miscibles se mezclan directamente con el crudo del yacimiento en todas las proporciones y su mezcla permanece en una sola fase, estos fluidos son miscibles de primer contacto. Otros fluidos de inyección utilizados para procesos miscibles forman dos fases cuando se mezclan directamente con el crudo, por lo que no son miscibles de primer

contacto. Existe una transferencia de masa de componentes entre el crudo del yacimiento y los fluidos inyectados formando una fase desplazante con una zona de transición miscible. La miscibilidad alcanzada mediante transferencias de masa resultado de contactos repetidos del fluido inyectado con el crudo del yacimiento es llamado de contacto múltiple o miscibilidad dinámica [Tunio 2011].

Para que el proceso de inyección de gas sea de forma miscible debe de inyectarse a una presión mayor que la presión mínima de miscibilidad (PMM), la cual es posible determinar a través de pruebas de laboratorio o aproximarla a través de correlaciones específicas para cada gas. La presión mínima de miscibilidad PMM, es la presión mínima requerida para alcanzar la miscibilidad a múltiple contacto entre el gas inyectado y el crudo. El concepto de presión mínima de miscibilidad explica la eficiencia de desplazamiento mediante la inyección de gases, entre más cerca esté la presión del yacimiento de la PMM, la recuperación de crudo será mayor. La figura 3.1 muestra la inyección de gas en procesos miscibles [Rodríguez Manzo 2009].

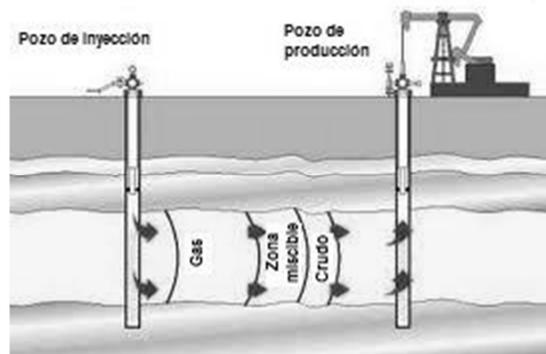


Figura 3.1 Inyección de gas en procesos miscibles.

1.1 Clasificación de los procesos miscibles

Los procesos de desplazamiento de crudo en el yacimiento de forma miscible mediante la inyección de gas pueden ser de tres tipos [Syed 2011]:

- **Procesos miscibles de primer contacto.** En este proceso el gas inyectado es completamente miscible en cuanto se pone en contacto con el crudo, a la presión y temperatura existentes en el yacimiento.
- **Proceso de desplazamiento por gas condensado o gas enriquecido.** El proceso consiste en que el crudo del yacimiento, que no es miscible de primer contacto con el gas desplazante, captura componentes ligeros (C_2 - C_4) del gas inyectado, para que a través de un proceso dinámico de contactos múltiples se pueda llegar a establecer una zona de miscibilidad entre los fluidos desplazados y desplazante.
- **Proceso de desplazamiento por gas vaporizante o gas de alta presión.** Este proceso consiste básicamente en la vaporización de hidrocarburos de peso molecular intermedio del crudo del yacimiento hacia el gas inyectado, de forma tal que se crea una zona de transición miscible entre ambos.

Es recomendable que en un proceso de inyección el gas sea inyectado a condiciones miscibles, en este punto los efectos capilares no existen y la recuperación de crudo se maximiza, aunque esta condición depende de la composición, presión y temperatura del sistema. Cuando dos fluidos miscibles están en contacto, la composición tiende a homogeneizarse, un componente se mueve a través de la mezcla de varios componentes. Este proceso tiene un impacto benéfico en un yacimiento fracturado, ya que el crudo contenido en la matriz puede ser alcanzado [Ahmed 2010].

Primero se inyecta un bache de solvente miscible con el crudo del yacimiento y posteriormente se inyecta un fluido de empuje para llevar la mezcla solvente-crudo hacia los pozos productores. El volumen del yacimiento contactado por el solvente disminuye debido a las heterogeneidades propias del mismo yacimiento, así como a efectos de segregación de fluidos producido por el alto contraste en densidades entre los fluidos desplazante y desplazado, lo que origina canalizaciones del fluido inyectado [Nasir 2009].

2. PROCESOS INMISCIBLES

En el desplazamiento de tipo inmiscible no existe una zona de transición entre el fluido desplazante y desplazado ya que no hay miscibilidad en el frente de desplazamiento. Este mecanismo se puede utilizar para mantenimiento de la presión y mejoramiento en la segregación gravitacional. La segregación gravitacional actúa como resultado de la diferencia de densidades de los fluidos en el yacimiento.

Entre las características que presentan los yacimientos en los que opera el mecanismo de segregación gravitacional se encuentran [Teletzke 2010]:

- Alta permeabilidad.
- Crudos con viscosidad baja o intermedia.
- Gradiente gravitacional mayor que el gradiente de presión.
- Baja relación gas-aceite (RGA o GOR Gas Oil Ratio).

Los yacimientos de crudo con densidades mayores a 22 °API son buenos candidatos para procesos inmiscibles a presiones inferiores a la PMM. Si la profundidad del yacimiento es media o grande debe tomarse en cuenta un desplazamiento miscible, cuando la profundidad del yacimiento es poca o media y la densidad del crudo media, la presión de miscibilidad si existiera no puede ser superada sin alcanzar la presión de formación, por lo que el desplazamiento deberá ser inmiscible con los efectos de la reducción de la viscosidad y el barrido de aceite [Tunio 2011]. La figura 3.2 ilustra el desplazamiento inmiscible típico de inyección de gas [Gutiérrez Ramírez 2011].

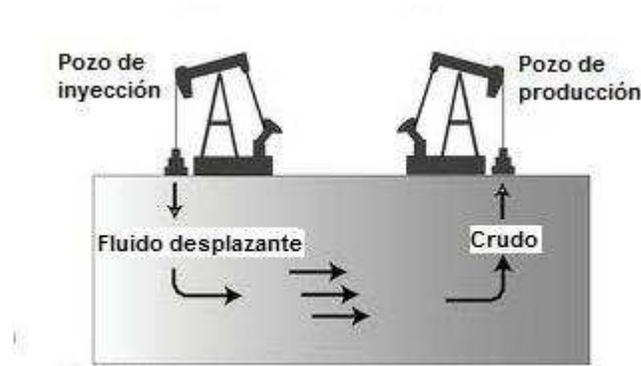


Figura 3.2 Proceso inmiscible de inyección de gas.

3. INYECCIÓN DE GAS NATURAL

La inyección de gas miscible reduce la tensión interfacial, el objetivo del desplazamiento miscible en un proceso de Recuperación Mejorada es aumentar la eficiencia de desplazamiento en los poros de la roca que son invadidos por el fluido de inyección mediante la eliminación de las fuerzas de retención que actúan en todo proceso donde se emplean fluidos no miscibles, razón por la que se busca llegar a la miscibilidad (Latil 1980).

El crudo y el gas natural son inmiscibles, aunque bajo algunas condiciones el gas natural es soluble en el crudo. Esta solubilidad depende de la presión, cuando se excede el límite de solubilidad se forman dos fases. El mecanismo de desplazamiento de un proceso miscible es reducir la tensión interfacial a cero con lo que se busca que el volumen de aceite residual después del desplazamiento tienda a cero teóricamente. Existen otros factores como la heterogeneidad del medio o la canalización del gas de inyección que no permiten que se alcance la recuperación total del crudo en el yacimiento. La inyección de gas se puede realizar en forma continua o mediante un bache, que será desplazado por un fluido de menor costo como nitrógeno o dióxido de carbono. Se espera que el gas miscible barra el crudo sin emplear grandes cantidades de gas natural para incrementar la recuperación [Bai 2012].

Los procesos de Recuperación Mejorada por inyección de gas miscible se dividen en procesos de primer contacto y procesos de múltiples contactos. Existen tres tipos de desplazamientos miscibles de múltiples contactos: los procesos miscibles vaporizantes y los procesos miscibles condensantes y la combinación de ambos [Green 1998].

En los procesos de primer contacto el gas inyectado se mezcla directamente con el crudo del yacimiento en toda proporción y se mantiene una sola fase homogénea. En los procesos de múltiples contactos los fluidos desplazante y desplazado, bajo ciertas condiciones de presión y composición podrán alcanzar la miscibilidad por medio de la transferencia de masa entre ambos fluidos.

3.1 Proceso de desplazamiento por gas vaporizante o gas de alta presión

El mecanismo por el cual se alcanza la miscibilidad en un proceso vaporizante utilizando un gas para desplazar al crudo del yacimiento se conoce también como inyección de gas a alta presión. En el mecanismo vaporizante o inyección de gas a alta presión, los componentes intermedios del crudo se vaporizan en el gas y se crea una zona de transición miscible. Esto corresponde al proceso vaporizante en el cual el gas ligero pasa a través de un aceite rico en intermedios vaporizándolos, volviéndolo más rico en intermedios cada vez, hasta que este se vuelve lo suficientemente rico para ser miscible con el crudo. Conforme el gas se mueve a través del yacimiento entra en contacto con el crudo y se enriquece en componentes intermedios.

Dado que el gas de inyección y el crudo no son miscibles en el primer contacto, el gas de inyección inicialmente desplaza al aceite en forma inmisible, sin embargo se produce una mezcla que estará en equilibrio líquido-gas en un punto del yacimiento. La inyección de gas subsecuente dentro del yacimiento obliga al primer bache de gas después del primer contacto a ir más adentro del yacimiento, en ese punto se alcanza una mezcla con una nueva composición con su correspondiente equilibrio líquido-gas. Los contactos que se presentan en partes más profundas del yacimiento entre el gas de inyección y el crudo hacen que la

composición de equilibrio varíe a lo largo de la curva de puntos de burbuja hasta que se alcanza el punto crítico donde la mezcla es completamente miscible.

La inyección del solvente sin cambios en el desplazamiento del gas es una característica importante del mecanismo de vaporización. En la inyección de gas a alta presión la miscibilidad no se pierde mientras la presión de inyección se mantenga, ya que tiene las funciones de solvente y desplazante.

3.2 Proceso de desplazamiento por gas condensado o gas enriquecido

El mecanismo por el cual se alcanza la miscibilidad en un proceso condensante utilizando un gas para desplazar al crudo del yacimiento se conoce también como inyección de gas enriquecido. En el mecanismo condensante la inyección de un gas que contiene componentes de bajo peso molecular se condensa en el crudo para generar una mezcla crítica. Los mecanismos de contacto múltiple o gas enriquecido crean una zona de transición de composiciones de líquido que varían desde la composición del crudo hasta la composición del punto crítico.

Cuando el gas enriquecido entra en contacto con el crudo, los componentes ligeros del gas se condensan dentro del aceite disminuyendo su densidad. El gas de equilibrio tiene mayor movilidad que el aceite por lo que se mueve dentro del yacimiento y es reemplazado por gas de inyección fresco, del cual se condensan mas componentes ligeros en el crudo disminuyendo aún más su densidad. Este mecanismo continúa hasta que el crudo es lo suficientemente ligero para ser miscible con el gas de inyección, los contactos múltiples del fluido del yacimiento con el gas de inyección desarrollan una zona de transición de las composiciones del gas a lo largo de la curva de puntos de rocío.

3.3 Mecanismo condensante – vaporizante

Para describir el mecanismo condensante–vaporizante se considera un sistema gas-aceite compuesto esencialmente de cuatro grupos de componentes. El primer grupo consiste en gas natural, el segundo grupo consiste de los componentes

ligeros como etano, propano y butano; que son los componentes enriquecedores del gas de inyección. El tercer grupo contiene los componentes intermedios que están presentes en el crudo pero no en el gas de inyección, estos componentes pueden ser vaporizados del crudo. El cuarto grupo consiste del resto de los componentes pesados del crudo que son difíciles de vaporizar.

Conforme los componentes ligeros se condensan en el aceite, los intermedios se transfieren del aceite al gas. Después de varios contactos entre el crudo y el gas de inyección, el crudo se satura de componentes ligeros y continúa perdiendo los componentes intermedios. Después de varios contactos el aceite se vuelve más ligero, y conforme se introduce más dentro del yacimiento el gas será más rico porque habrá pasado por un volumen superior de aceite residual, permitiendo que éste incremente su volumen de intermedios.

En medio de la región condensante y la región vaporizante se encuentra la región de transición en dos fases la cual es casi miscible, la propagación de la zona da como resultado un desplazamiento aparentemente miscible aunque la miscibilidad no se alcance realmente. La efectividad de la zona de transición decrece rápidamente conforme la presión de inyección del gas disminuye hasta un valor crítico dando como resultado una eficiencia típica de los desplazamientos inmiscibles.

Para que exista la miscibilidad entre el crudo del yacimiento y el gas de inyección se debe cumplir con alguna de dos condiciones. La primera es que se tenga una presión en el yacimiento por arriba de la Presión Mínima de Miscibilidad (PMM) lo que significa que el desplazamiento será miscible al primer contacto, al entrar en contacto el gas de inyección con el crudo del yacimiento se formará una sola fase inmediatamente. Si la presión del yacimiento no es suficientemente alta para estar por encima de la PMM, la miscibilidad se puede alcanzar al inyectar un gas con la mínima cantidad de componentes enriquecedores que permita a través de múltiples contactos entre el gas de inyección y el fluido del yacimiento alcanzar la miscibilidad por medio de los mecanismos vaporizante o condensante. Esta

cantidad mínima de enriquecedores se conoce como el Enriquecimiento Mínimo Miscible (EMM).

Los yacimientos donde se puede aplicar un desplazamiento por medio de la inyección de gas natural miscible son los yacimientos de aceite volátil y de gas y condensado, en formaciones areniscas y carbonatadas que presenten fracturas mínimas, con altas permeabilidades que favorezcan la movilidad de los fluidos y con profundidades mayores a 1200 m [Taber 1997].

4. INYECCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO

La inyección de dióxido de carbono es el método más utilizado en los procesos de Recuperación Mejorada por inyección de gases. El proceso de inyección miscible de CO₂ se lleva a cabo inyectando grandes volúmenes de CO₂ (30% o más del volumen poroso ocupado por hidrocarburos) al yacimiento. El CO₂ no es miscible con el crudo desde el primer contacto a condiciones de yacimiento, necesita desarrollar la miscibilidad a través de múltiples contactos bajo condiciones específicas de presión, temperatura y con una composición específica de aceite para poder extraer componentes ligeros e intermedios del crudo, llegando a formar una zona miscible si la presión es suficientemente alta. El dióxido de carbono es miscible con algunos crudos a presiones cercanas a 1500 psi (100 atm) y superiores. En procesos donde no es posible alcanzar la miscibilidad la eficiencia del proceso disminuye, sin embargo, se mantiene en niveles superiores a la de los procesos de inyección de agua [Khan 2007].

4.1 Mecanismos del proceso de inyección de CO₂

Durante el proceso de inyección de CO₂ actúan los siguientes mecanismos [Syed 2011]:

- Solubilización del CO₂ en el crudo, lo que produce un aumento en su volumen, principalmente en crudos ligeros.
- Disminución de la viscosidad del crudo.

- Disminución de la tensión interfacial entre el crudo y el CO₂ en las regiones cercanas a la miscibilidad.
- Generación de miscibilidad cuando la presión es suficientemente alta.

El dióxido de carbono es altamente soluble en aceite y en menor medida en el agua, lo que resulta en los siguientes factores de recuperación de crudo [Tunio 2011]:

- Reducción de la viscosidad del crudo e incremento de la viscosidad del agua, lo que reduce la relación de movilidades agua-aceite. La gran solubilidad del CO₂ en el crudo se traduce en una movilidad importante del aceite y una disminución en su viscosidad.
- Expansión y reducción de la densidad del crudo. El aceite recuperado por medio de la inyección de CO₂ se debe a la reducción de viscosidad del aceite y a la expansión volumétrica causados por el CO₂ disuelto en el crudo. Como resultado de la disolución del CO₂ en el crudo, el volumen del aceite se incrementa de 10 a 20 %.
- Efecto ácido sobre rocas carbonatadas. El dióxido de carbono en solución con agua forma ácido carbónico, que a su vez disuelve el calcio y el magnesio de los carbonatos. Esta acción incrementa la permeabilidad de las rocas carbonatadas, mejora la inyectividad del pozo y el flujo de fluidos a través del yacimiento.
- Efectos de miscibilidad. La miscibilidad entre el aceite y el CO₂ es considerada el mecanismo más importante, este mecanismo puede existir cuando la presión en el sistema sea bastante alta. En general, se requieren altas presiones para comprimir el gas a una densidad en la cual sea un buen solvente para los componentes ligeros del crudo.
- Disminución de la tensión interfacial. El CO₂ es soluble tanto en agua como en el crudo, por lo que afecta al fluido mojable disminuyendo así la tensión interfacial.

Para la inyección de gas se requiere de una fuente de alta pureza y bajo costo además de que se puede presentar corrosión en el caso de que las tuberías no estén diseñadas para la inyección de CO₂. Existen dos tipos de dióxido de carbono, el CO₂ húmedo el cual es sumamente corrosivo y el CO₂ seco el cual no es corrosivo para el acero, por lo que se prefiere su utilización en la Recuperación Mejorada para la extracción de hidrocarburos.

4.2 Procesos de inyección de dióxido de carbono

La mayoría de estos procesos en campo se han llevado a cabo en ambientes de baja presión. Según las características del yacimiento a ser intervenido el CO₂ puede ser inyectado de acuerdo a los siguientes métodos [Syed 2011]:

- **Inyección continua.** El CO₂ es inyectado de manera continua en el yacimiento hasta que la relación de gas inyectado con respecto al aceite producido sea demasiado elevada y por lo tanto el costo de producción sea lo bastante elevado para que el proceso no se considere económicamente factible.
- **Inyección de CO₂ seguida por inyección de gas.** Este proceso inicia con la inyección de CO₂ hasta que un volumen preseleccionado del mismo ha sido inyectado en el yacimiento, entonces se inyecta un gas menos costoso que tiene la función de fluido de empuje.
- **Inyección simultánea/alternada de CO₂ y agua (Water Alternating Gas WAG).** Este proceso empieza con un bache de CO₂ seguido por una inyección simultánea o alternada de CO₂ y agua, hasta que el volumen predeterminado de CO₂ ha sido inyectado.
- **Inyección de CO₂ seguida por inyección de agua.** Después de que se ha realizado la inyección del volumen calculado del CO₂, el agua se utiliza para desplazar el CO₂ a través del yacimiento.

En los procesos de inyección de CO₂ y agua se toman en cuenta los siguientes parámetros: tamaño del bache, relación del volumen de CO₂ con

respecto al volumen de agua y el número de baches. El agua inyectada provee un control de movilidad y colabora en prevenir una entrada temprana de CO_2 en los pozos productores, debido a que pueden presentarse problemas de segregación por lo que la movilidad del aceite y la eficiencia de recuperación pueden decrecer. Una ventaja de este tipo de inyección es que mejora el barrido del flujo de CO_2 mediante la reducción de la permeabilidad relativa del CO_2 [Nasir 2009].

- **Combinación de inyección de CO_2 con inyección de solvente.** El proceso de inyección de CO_2 puede incluir la inyección de solventes como gas natural, LPG o condensado. La razón principal de utilizar un solvente es que ayuda a mantener la miscibilidad a través del yacimiento, otras razones son el cambio de la viscosidad y la dispersión, lo que ocurre por un flujo no uniforme y existe cuando hay movimiento del fluido a través del medio poroso. La permeabilidad no es un factor crítico si la estructura de la formación es relativamente uniforme, por otro lado las características del crudo son muy importantes, una alta densidad API o baja viscosidad del aceite con un alto porcentaje de $\text{C}_2\text{-C}_7$ son esenciales para alcanzar la miscibilidad.
- **Proceso Huff & Puff.** Este proceso se aplica a yacimientos depresionados, el CO_2 es inyectado en el pozo en una condición inmisible. Teóricamente el CO_2 desplaza a gran parte del agua móvil dentro del pozo, al mismo tiempo que evita al aceite, el CO_2 será absorbido por el crudo y el agua remanente. El agua absorberá el CO_2 rápidamente pero solamente en una cantidad limitada, de manera inversa, el crudo puede absorber un volumen significativo de CO_2 aunque es un proceso mucho más lento. Por esta razón el pozo productor es cerrado y este tiempo de cierre se denomina “periodo de empate o saturación”. Este periodo dura normalmente de 1 a 4 semanas dependiendo de las propiedades del fluido y las condiciones del yacimiento. Durante este periodo el aceite experimentará un aumento de volumen, la viscosidad y la tensión interfacial decrecerán y por ende la movilidad relativa del crudo se incrementará. Una vez que el pozo regresa a

producir, el aceite fluirá hacia el pozo, la producción se incrementará aunque normalmente regresa a su nivel base después de seis meses.

- **Combinación de inyección de CO₂ con inyección de calor.** Bajo algunas circunstancias, se puede inyectar CO₂ junto con calor. En yacimientos con crudos de baja densidad API, la combinación resulta en un efecto sinérgico en la recuperación de crudo.

El desplazamiento inmiscible de crudo con CO₂ es más adecuado para crudos medios y pesados ya que reduce significativamente su viscosidad. El proceso de inyección implica inyecciones alternadas de CO₂ y agua hasta que en determinado momento sólo se inyecta agua continuamente. El proceso de alternar la inyección gas-agua se caracteriza por mejorar la relación de movilidades y aumentar la recuperación en comparación con la inyección de agua. El efecto de expansión del crudo con el CO₂ dentro del espacio poroso desplaza el agua fuera de los poros resultando en un decremento de la fase húmeda de saturación (proceso de drene). En la figura 3.3 se muestra el proceso de inyección de CO₂ [Martínez Aguilar 2011].

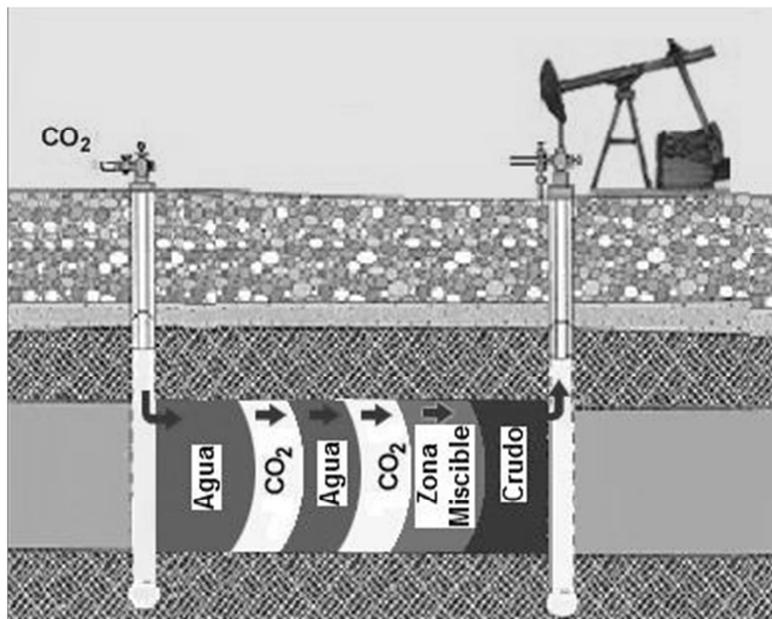


Figura 3.3 Proceso de inyección de Dióxido de Carbono.

5. INYECCIÓN DE NITRÓGENO O GASES DE COMBUSTIÓN

Las limitaciones por disponibilidad y costos del gas natural y del dióxido de carbono han hecho que el nitrógeno y los gases de combustión sean una alternativa económicamente factible para la recuperación de crudo mediante el proceso de desplazamiento con gas. Aunque el N_2 y los gases de combustión no recuperan aceite tan eficientemente como el gas natural o el CO_2 , su economía resulta generalmente más favorable.

La inyección de N_2 y la inyección de gases de combustión son procesos de Recuperación Mejorada en los cuales las características de estos gases se emplean con el propósito de desplazar al crudo. Estos procesos pueden darse tanto en condiciones miscibles o inmiscibles, dependiendo de la composición del aceite, de la presión y la temperatura del sistema. En este tipo de procesos, debido al bajo costo del gas, es posible inyectar grandes volúmenes sin afectar la rentabilidad del proyecto [Tunio 2011].

En procesos de Recuperación Mejorada la inyección de N_2 tiene como mecanismos principales desplazamiento inmisible, desplazamiento miscible, y drenado por gravedad. El nitrógeno también puede ser empleado como fluido de empuje de baches de otros gases (CO_2 , gas natural, gas licuado) en procesos de desplazamiento miscible [Fereidooni 2012].

Un criterio importante para el uso de nitrógeno en proyectos de Recuperación Mejorada es la presión mínima requerida para alcanzar la miscibilidad con el crudo a través de procesos de contacto múltiple en el medio poroso. Algunas de las condiciones que favorecen la miscibilidad del crudo con nitrógeno incluyen presiones relativamente altas o aceites volátiles ricos en componentes ligeros e intermedios (C_2 - C_5). Los yacimientos que cumplen estas condiciones deben ser lo suficientemente profundos para soportar la alta presión requerida para alcanzar la miscibilidad [Trujillo 2010]. La figura 3.4 representa el proceso de inyección de nitrógeno [Morales Salazar 2011].

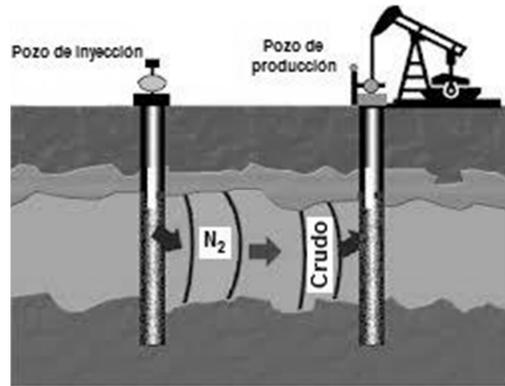


Figura 3.4 Proceso de inyección de nitrógeno.

5.1 Mecanismos y limitaciones del proceso

Durante el proceso de inyección de N_2 actúan los siguientes mecanismos:

- Vaporización de componentes ligeros del crudo y generación de una zona de transición miscible, cuando la presión es suficientemente alta.
- Empuje por gas, aprovechando la acumulación de gas en el yacimiento.
- Mejoramiento del drene gravitacional en yacimientos en condiciones miscibles o inmiscibles.

En el proceso de Recuperación Mejorada por medio de inyección de N_2 o gases de combustión se tienen ciertas limitaciones:

- La miscibilidad puede alcanzarse solamente con crudos ligeros y a presiones muy altas, para lo cual es necesario que el yacimiento sea profundo.
- Es preferible que el desplazamiento sea gravitacionalmente estable. Sin embargo, es necesario considerar una relación de movilidades desfavorable.
- Se puede presentar drene gravitacional bajo condiciones miscibles o inmiscibles.
- Se deben separar los gases inyectados del gas producido para llevar a cabo su comercialización.

- La inyección de gases de combustión está generalmente asociada con problemas de corrosión.

5.2 Gas de empuje para desplazamiento con otros gases

La utilización de nitrógeno como fluido para desplazar los baches de dióxido de carbono, de gas natural o de gas licuado de petróleo, se debe a que el nitrógeno tiene un costo menor y es menos compresible a condiciones de yacimiento. El nitrógeno se considera como un excelente fluido de empuje para los baches de dióxido de carbono especialmente cuando se inyecta en forma alternada con agua [Syed 2011].

En yacimientos de baja presión o con crudos de densidad menor a 31°API existe la posibilidad de alcanzar un desplazamiento miscible cuando se desplazan baches de dióxido de carbono, gas licuado de petróleo o gas natural enriquecido ($C_2H_6 - C_6H_{14}$) con nitrógeno.

6. USO DE ESPUMAS EN LOS PROCESOS DE INYECCIÓN DE GAS

Desde principios del siglo pasado (1900) los gases tales como; dióxido de carbono, nitrógeno, vapor y el mismo gas natural, han sido utilizados para aumentar la recuperación de crudo. Sin embargo la heterogeneidad de los yacimientos, la baja densidad, los efectos gravitacionales y la alta movilidad del gas causan una baja eficiencia de barrido del crudo, limitando su aplicación en proyectos de Recuperación Mejorada. Las espumas han sido utilizadas para tratar de solucionar dichos problemas, ya que disminuyen la movilidad del gas provocando una mayor eficiencia de barrido y una forma de controlar el flujo de gas en zonas con alta permeabilidad.

Las espumas son fluidos en dos fases que consisten en una fase interior generalmente gaseosa y una fase exterior que se compone de una disolución de surfactante, la composición de la espuma depende de la viscosidad y de los requerimientos de estabilidad. La espuma se forma de tres componentes: agua, surfactante y gas. El agua utilizada podría ser preferentemente salmuera, ya que

ayuda a la formación de la espuma debido a sus iones libres que permiten interactuar con el surfactante [Porter 1991]. La figura 3.5 muestra un esquema representativo de una espuma.

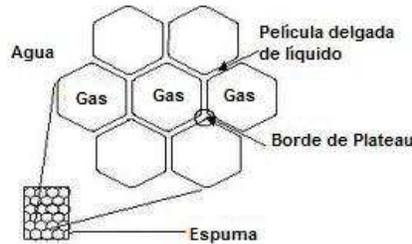


Fig. 3.5 Esquema de una espuma.

6.1 Estabilidad de la espuma

La estabilidad de una espuma se refiere a la habilidad de la espuma para resistir la explosión de las burbujas. La estabilidad de las espumas puede ser cuantificada mediante la medición de su vida media, que es el tiempo requerido para drenar la mitad de su volumen de líquido. La utilización de la espuma tiene pocas limitaciones, como es el aspecto económico en el caso de yacimientos muy profundos, o los límites de presión para que la espuma conserve sus propiedades en el caso de yacimientos de alta presión.

Las espumas se definen como una aglomeración de burbujas de gas separadas por una pequeña película de líquido llamada lamela. El gas y el líquido conformado por una solución de surfactante, en donde éste cumple la función de estabilizar a la espuma en el medio poroso. La espuma atrapa al gas y modifica su comportamiento reológico al modificar su viscosidad aparente. Cuando la espuma se inyecta en forma de bache tiene un comportamiento de flujo tapón lo que impide que el fluido inyectado detrás de ella fluya rápidamente provocando así una disminución de la relación de movilidad entre el fluido desplazante y el desplazado [Krister 2001].

Se define a la espuma de gas continuo como la forma en la que se encuentra la espuma de tal manera que exista al menos un camino por el cual puede haber flujo de gas en una red de poros que no estarán bloqueados por lamelas. En este caso la fase gaseosa fluye como un fluido Newtoniano a través de un medio cuya permeabilidad relativa al gas ha sido reducida por lamelas. El flujo podría comportarse como un fluido no Newtoniano si el número o posición de lamelas cambian con la presión.

La espuma de gas discontinuo se refiere a la espuma en la cual todos los caminos para el flujo de gas están bloqueados por lamelas. A diferencia de la espuma de gas continuo, no hay flujo de todo el gas a menos que las lamelas sean puestas en movimiento. Para desplazar las lamelas de su posición original en un área mínima de superficie, en la garganta de poro, se debe exceder la presión mínima que se requiere para que se mueva la espuma.

El flujo estará afectado por el tipo de espuma, ya sea de gas continuo o discontinuo, debido a que en una espuma fuerte (gas discontinuo) se necesitará de mayor gradiente de presión para que la espuma fluya, al contrario de una espuma débil (gas continuo) cuyo flujo ocurre con mayor facilidad, pero el control de movilidad del gas es menor. La combinación de efectos de la permeabilidad relativa al gas y el incremento de viscosidad aparente de la espuma ayudan al efecto de la reducción de la movilidad del gas. La viscosidad aparente de la espuma discontinua es usualmente más grande que el de una espuma continua.

Los yacimientos naturalmente fracturados tienen diferencia de permeabilidades entre la matriz y las fracturas, lo que ocasiona canalizaciones del fluido inyectado y baja eficiencia de barrido del crudo. La espuma se utiliza para aumentar la eficiencia de barrido en un yacimiento. Debido a que el gas tiene una baja densidad tiende a ascender a través del yacimiento por lo que disminuye su contacto con el crudo. La disminución de la movilidad del gas mediante la espuma puede aumentar la eficiencia de barrido, disminuir la canalización del gas y la segregación gravitacional. El método para la inyección de la espuma depende del

problema que se quiera resolver, además de la infraestructura disponible [Worthen 2013].

Existen problemas asociados con la aplicación de la espuma principalmente con la predicción de su comportamiento, la estabilidad de la espuma en presencia del crudo y el desplazamiento de ésta dentro del yacimiento. Las espumas pueden tener una viscosidad alta, ésta será mayor que la del líquido y gas que la constituyen. Sin embargo, su densidad es usualmente menor que la del agua. Son estables a altas temperaturas y presiones moderadas [Schramm 2000].

Los factores más importantes que afectan el movimiento y el entrapamiento de la espumas son gradiente de presión, velocidad del gas, geometría del poro y el tamaño de la burbuja. Aumentando el gradiente de presión pueden abrirse nuevos canales, los cuales pudieron ser ocupados por gas entrapado.

6.2 Aplicación de espumas en los procesos de inyección de gas

Los factores más importantes que se toman en consideración para la aplicación de espumas en proyectos de Recuperación Mejorada son la forma en la que la espuma se desplaza (inyección de espuma), la presión del yacimiento y la permeabilidad del medio poroso.

Se definen dos clases de espumas utilizadas en los proyectos de Recuperación Mejorada de acuerdo a los problemas a resolver:

- **Espumas de control de movilidad del gas.** Se requiere reducir la movilidad del gas a través de las regiones barridas por éste, para lo que se necesita: propagación rápida de la espuma, bloqueo selectivo con espumas, bajos costos de las sustancias químicas y/o bajo consumo de las mismas por la formación.
- **Espumas de bloqueo o desvío.** Se requiere taponar capas barridas o invadidas por gas cerca del pozo inyector para lo que se necesitan espumas que taponen selectivamente capas en el yacimiento, espumas con

baja movilidad en la formación y espumas estables por un periodo largo de tiempo.

En las aplicaciones de campo, la manera en que la espuma es inyectada está fuertemente ligada a su formación. La interpretación de los cambios de presión o movilidad de la espuma en diferentes secciones del medio poroso es crítica para entender el mecanismo de formación. Existen tres tipos de espumas de acuerdo al sitio en el que se genera [Alvarado 2010]:

- **Espuma preformada.** Este tipo de espuma es generada fuera del medio poroso, antes de que entre en contacto con el yacimiento. Las espumas preformadas desarrollan un alto factor de reducción de la movilidad (FRM) tan pronto entran en contacto con el medio poroso, se utilizan para objetivos cercanos al pozo inyector. Su alto FRM ocasiona que el gradiente de presión crezca considerablemente al momento de la inyección, por lo que la presión de inyección requerida es alta.
- **Espuma de co-inyección.** Es formada *in situ* cerca del pozo inyector, mediante la inyección simultánea de solución de surfactante y gas. Durante este proceso el surfactante puede ser inyectado de forma independiente al gas. Aunque este tipo de espumas bloquea el medio poroso de la misma manera que las espumas preformadas, su FRM no es tan alto en el medio poroso ya que la generación a gran escala de la espuma se presenta a una distancia alejada de la formación.
- **Espuma SAG (Surfactant Alternating Gas).** Este tipo de espuma es generada mediante la inyección alternada de la solución de surfactante y el gas. La formación de la espuma mediante el método SAG se presenta en el yacimiento durante el drene de la solución de surfactante mediante el gas, por lo que es conocida también como Espuma de Drene. La espuma SAG se forma en cualquier zona donde la solución de surfactante tenga contacto con el flujo de gas. Debido a la alta movilidad del gas se asegura el contacto con todas las zonas que la solución de surfactante invadió dentro del yacimiento. Este tipo de espumas se utilizan para proyectos donde se

pretenda desplazar la espuma a una distancia grande dentro del medio poroso, por lo que el FRM de las espumas SAG es bajo.

La selección de la forma en que la espuma será generada está en función del problema a resolver, la extensión del yacimiento, el tipo de gas utilizado, entre otras.

La espuma altera la movilidad del gas de dos formas. El primer mecanismo está asociado con el movimiento de las burbujas y su reordenamiento conforme fluyen. Las burbujas pueden ser iguales o diferentes al tamaño de poro, así las burbujas y las lamelas llenan completamente el medio poroso. Las burbujas de gas confinadas en el medio poroso son transportadas mediante su deslizamiento sobre las películas de líquido que lubrican las paredes de las gargantas y cuerpos de poro.

A bajas velocidades de las burbujas, la caída de presión que se requiere para moverlas a una velocidad constante es mayor a la necesaria para mover un volumen equivalente de líquido, por lo tanto, la viscosidad del gas se incrementa. Otro factor que ayuda a aumentar la viscosidad es el movimiento del surfactante del frente de una burbuja móvil a la parte posterior de ésta provocando un gradiente de tensión superficial. El segundo mecanismo que reduce la movilidad del gas es el entrapamiento de la fase gaseosa. Los factores más importantes que gobiernan el entrapamiento del gas son gradiente de presión, geometría del poro y la textura de la espuma.

El flujo de gas en forma de burbujas atrapadas causa mayor resistencia a fluir en comparación si el gas fluyera como una fase continua. Las burbujas dominan la reducción de la movilidad del gas a altos flujos de inyección. Las burbujas separadas por lamelas (atrapadas) ocasionan un flujo de gas discontinuo, sin embargo en aplicaciones de campo, el modo de inyección de la espuma es el principal factor que influye en los mecanismos para la reducción de movilidad de gas [Green 1998].

CAPÍTULO IV. PROCESOS TÉRMICOS

Los procesos térmicos son utilizados en Recuperación Mejorada para incrementar la temperatura en alguna parte del yacimiento, lo que se traduce en mecanismos específicos que mejoran el desplazamiento del crudo. Uno de los principales mecanismos es la reducción de la viscosidad del crudo por el calor aplicado al sistema, esto permite que el crudo fluya con mayor facilidad. Los crudos pesados presentan alta viscosidad y por consiguiente baja movilidad, debido a esto se requiere aplicar calor con alguna de las tecnologías existentes para disminuir la viscosidad y permitir que sea más fácilmente extraído [White 1983].

Los procesos térmicos son especialmente útiles para los crudos pesados (5 – 15 °API) ya que la función principal de estos es disminuir la viscosidad del petróleo y optimizar su movilidad. Debido a esto han alcanzado el mayor éxito en los últimos años ganando el mayor porcentaje de la producción diaria de crudo por métodos de Recuperación Mejorada en Estados Unidos, Canadá y Venezuela [Alvarado 2010].

Existen dos categorías de métodos térmicos, aquellos en los cuales el calor es producido en superficie (Inyección de un Fluido Caliente) y aquellos en los cuales el calor es creado en la formación (Combustión *In Situ*). En el primer caso el fluido inyectado transmite el calor producido, mientras que en el segundo caso el fluido inyectado es uno de los reactivos incluidos en una reacción exotérmica que toma lugar en el yacimiento. El calor suministrado fluye desde la zona calentada, por lo que la pérdida de calor será mayor en el primer caso [Latil 1980].

1. INYECCIÓN DE AGUA CALIENTE

El agua caliente inyectada se enfría con el contacto de la roca y de los fluidos del yacimiento, bajo condiciones de flujo estable se pueden distinguir dos zonas de perfil de temperatura y saturación [Baviere 1991]:

- **Zona 1.** En la zona más cercana al pozo inyector la temperatura aumenta mientras la saturación residual del crudo disminuye, ya que se presenta la expansión térmica de los fluidos y de la roca. Si el crudo contiene hidrocarburos volátiles, ciertas fracciones pueden ser desplazadas por el mecanismo de vaporización.
- **Zona 2.** El crudo es desplazado por el agua a la temperatura del yacimiento, las pérdidas de calor resultan en una gran pérdida de energía en la dirección del flujo, por lo que el desplazamiento por agua caliente en esta zona es similar al desplazamiento con agua fría.

La inyección de agua caliente se puede aplicar en yacimientos que contienen hidrocarburos ligeros con viscosidades del orden de 100 cP, principalmente si el yacimiento ya ha estado bajo un proceso de inyección de agua.

La inyección de Agua Caliente es similar a la inyección convencional de agua, sin embargo presenta problemas debido a la alta movilidad del agua caliente y la baja movilidad del crudo del yacimiento, debido a lo anterior se obtiene una baja eficiencia de barrido. El calor que puede ceder el vapor es mucho mayor que el que puede ceder el agua caliente debido al ΔH de vaporización, por lo que resulta más conveniente su uso, principalmente en grandes profundidades, donde se requiere una alta presión de inyección.

2. INYECCIÓN DE VAPOR

El mecanismo de recuperación de crudo mediante inyección de vapor considera al vapor a lo largo de un medio poroso que inicialmente contiene crudo y agua. El aceite en la vecindad inmediata de la inyección es vaporizado y empujado hacia delante, una fracción del crudo no se vaporiza y se deja atrás pero a una elevada temperatura debido al calor provisto por el vapor. El vapor que avanza eventualmente se condensa en agua (debido a las pérdidas de calor hacia formaciones adyacentes), por lo que se genera un banco de condensado caliente. Este banco empuja al crudo al frente a medida que este se mueve, enfriándose a temperatura de yacimiento. A partir de aquí el proceso de desplazamiento

continúa en un modo que podría ser semejante a la inyección convencional de agua. Es claro que hay tres distintas zonas de flujo: la zona de vapor, la zona de condensado caliente y el banco de aceite. Los puntos de interés de la Inyección de Vapor son: inyectar vapor para desplazar el aceite del yacimiento, reducción de la viscosidad, expansión térmica y suministro de presión para transportar el crudo hacia los pozos productores.

2.1 Inyección continua de vapor

El vapor es inyectado continuamente dentro de uno o más pozos, las zonas alrededor del pozo de inyección se calientan a la temperatura de saturación de vapor y estas zonas se expanden hacia los pozos productores. Los principales efectos de la inyección de vapor son la reducción de la viscosidad, la expansión térmica, la miscibilidad, la variación de la permeabilidad relativa con la temperatura.

Idealmente el vapor forma una zona saturada de vapor alrededor del pozo inyector, la temperatura de esta zona es casi igual a la del vapor inyectado. Sin embargo, a medida que el vapor se aleja del pozo, su temperatura disminuye y éste continúa su expansión como resultado de la caída de presión. A cierta distancia del pozo, el vapor se condensa formando un banco de agua caliente. Se pueden identificar tres zonas de acuerdo a los perfiles de temperatura [Fink 2012].

- **Zona 1.** En la zona más cercana al pozo de inyección la temperatura es alta y disminuye solo ligeramente de acuerdo a la temperatura de saturación del vapor a la presión correspondiente, la cual disminuye en dirección del flujo. La saturación del crudo es baja debido a la vaporización de sus componentes más volátiles, pero permanece aproximadamente constante. La temperatura de la matriz es prácticamente igual a la del vapor. En esta zona existen tres fases: el crudo, el agua y el vapor, de las cuales sólo las dos últimas son móviles.
- **Zona 2.** En esta zona el vapor está en contacto con la matriz fría y se condensa, así que la temperatura es un promedio entre la temperatura del

vapor y la del medio poroso. Durante la condensación, la temperatura disminuye y los hidrocarburos vaporizados se condensan de la misma forma que el vapor.

- **Zona 3.** En esta zona el desplazamiento se lleva a cabo por agua caliente. La saturación de crudo residual es reducida por un incremento en la temperatura. La figura 4.1 muestra el proceso de inyección continua de vapor [Domínguez 2009].

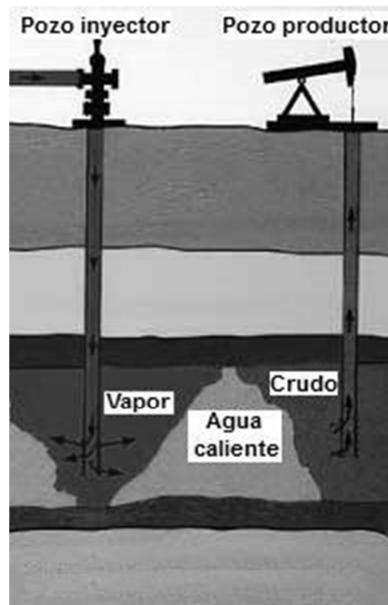


Figura 4.1 Inyección continua de vapor.

Las pérdidas de calor son una parte importante en un proyecto de inyección de vapor ya que una gran parte de la energía térmica es utilizada para calentar la roca y sólo una parte de esta energía se usa para calentar los fluidos de la formación. Se han propuesto varios métodos para obtener la mayor recuperación con el menor gasto de energía térmica.

2.2 Inyección cíclica de vapor (Huff & Puff)

La inyección cíclica de vapor es conocida como proceso “huff and puff”, en este proceso el vapor es inyectado al yacimiento durante un tiempo y posteriormente el pozo se cierra con el fin de calentar el yacimiento, después el pozo se abre para

producir el crudo mediante un sistema artificial de producción para la extracción del fluido.

Los principales mecanismos de este proceso son la disminución de la viscosidad del crudo al incrementar la temperatura, y por lo tanto el incremento en la movilidad del mismo. La expansión térmica de los fluidos y por consecuencia la disminución de la densidad del crudo [Green 1998].

La estimulación cíclica de vapor “huff and puff” consiste en tres períodos:

- **Periodo de inyección.** El vapor inyectado calienta la roca y los fluidos del pozo, después el vapor se canaliza en el yacimiento mediante segregación gravitacional. El vapor inyectado puede penetrar una fracción del yacimiento, por lo que se busca inyectarlo en donde el crudo es más viscoso. Esta etapa dura de 2 a 6 semanas.
- **Periodo de cierre o inundación.** Una vez que el volumen de vapor deseado es inyectado, el pozo es cerrado durante un tiempo determinado con el propósito de maximizar la transferencia de calor al yacimiento. En esta etapa el agua y el crudo experimentarán un proceso de expansión térmica. La duración del periodo de inundación depende de la cantidad de vapor inyectado, por lo general es de 3 a 14 días.
- **Periodo de producción.** Una vez que el calor es transferido al yacimiento mediante el vapor, el crudo presenta una alta movilidad. A medida que la presión capilar se reduce como resultado de la expansión térmica, el crudo fluye hacia el pozo productor. Esta etapa puede variar de unos meses hasta un año.

Bajo condiciones ideales se presentan tres zonas de interés en el yacimiento:

- **Zona de Vapor.** Se encuentra en la vecindad de los pozos inyectoros y tiene la temperatura del vapor de inyección, sin embargo la temperatura disminuirá en el sentido del flujo de vapor y éste se moverá de acuerdo a la presión prevaleciente en la zona. En esta zona se encuentran crudo, del

cual se vaporizan sus componentes más volátiles, agua y vapor, que fluyen a lo largo del yacimiento.

- **Zona de Agua Caliente.** Se encuentra un flujo de agua caliente que resulta de la pérdida de calor del vapor. En esta zona los hidrocarburos previamente vaporizados se condensan al mismo tiempo que el vapor de inyección. La vaporización y condensación de los componentes más volátiles del crudo depende de su composición química. En esta zona el desplazamiento estará regido por el flujo de agua caliente.
- **Zona a Temperatura Original.** Esta zona se encuentra a la temperatura original del yacimiento, dado que el vapor cedió toda su energía y solo se presenta un flujo de agua fría.

Debido a que este método generalmente se aplica a yacimientos que se han sometido a procesos de recuperación primaria, el yacimiento no cuenta con la energía suficiente para elevar los fluidos del fondo del pozo a la superficie, por lo que es común instalar algún sistema artificial de producción como por ejemplo bombeo mecánico. El número de ciclos depende del factor económico, el primer ciclo es más eficiente y tiene mayor duración. En los siguientes ciclos se tienen periodos de tiempo más cortos y la producción es menor [Khan 2007].

2.3 Inyección de vapor asistida por drene gravitacional SAGD (Steam Assisted Gravity Drainage)

El crudo pesado no fluye con facilidad por lo que habitualmente se utiliza un proceso que implique la inyección de vapor para calentar los hidrocarburos y hacer que se muevan. Tradicionalmente se inyectaba vapor en un pozo vertical para obligar al crudo a moverse lateralmente hacia un pozo de producción vertical. Sin embargo la desventaja de este método es la cantidad de energía requerida (principalmente mediante la combustión de gas natural) para generar vapor así como la pérdida de energía a lo largo de la tubería de inyección, teniendo como consecuencia una disminución de su eficiencia. Estos problemas han disminuido con el desarrollo del método de Drene por Gravedad Asistido con Vapor (SAGD) que implica el uso de dos pozos horizontales en lugar de verticales, con lo que se

tiene menor pérdida de energía debido a que se aprovecha el fenómeno de drenaje gravitacional [Syed 2011].

En este proceso se utilizan dos pozos, uno vertical y uno horizontal. En el pozo vertical se inyecta vapor y en el pozo horizontal se produce el crudo que se segrega por gravedad, luego es extraído a la superficie por bombeo mecánico. Al inicio del proyecto se inyecta vapor en ambos pozos con la finalidad de crear una cámara de vapor que caliente los fluidos del yacimiento, de esta manera el crudo disminuye su viscosidad para lograr fluir hacia el pozo productor por el mecanismo de segregación gravitacional.

La principal característica del proceso SAGD es el desplazamiento a corta distancia, este concepto fue desarrollado mediante la tecnología de pozos horizontales. La evolución que se ha presentado en cuanto a la configuración de los pozos para permitir al crudo desplazarse una menor distancia, desde el desplazamiento de larga distancia hasta el uso de configuraciones de pozos que permiten que el crudo fluya una menor distancia. Con el desarrollo de la tecnología de los pozos horizontales, se ha pasado de un mecanismo de barrido de crudo movilizándolo a larga distancia (cientos de metros) a un desplazamiento de crudo de corta distancia (decenas de metros). Debido a la alta viscosidad del crudo su desplazamiento a gran distancia no es práctico ni rentable, principalmente en los yacimientos de crudo pesado [Teletzke 2010].

Los problemas que se presentan en el desplazamiento de larga distancia son principalmente: segregación gravitacional, canalización del fluido desplazante inyectado (heterogeneidad de la roca), relación de movilidades desfavorable entre los fluidos desplazante y desplazado. La necesidad de cambiar a desplazamientos de corta distancia es determinante en yacimientos de crudo pesado por lo que los pozos horizontales son cada vez más utilizados.

En los procesos de desplazamiento de corta distancia la movilidad del fluido de inyección es importante pero no domina el proceso, estos procesos están diseñados específicamente para la alta movilidad de los fluidos de inyección con relaciones de movilidad desfavorables. En lugar de buscar que la relación de

movilidad sea más favorable, el proceso de desplazamiento de crudo de corta distancia reduce su importancia, utilizando favorablemente la segregación gravitacional [Tunio 2011]. La figura 4.2 muestra la distribución horizontal de los pozos en el proceso de Inyección de Vapor asistida por Drene Gravitacional [Domínguez 2009].

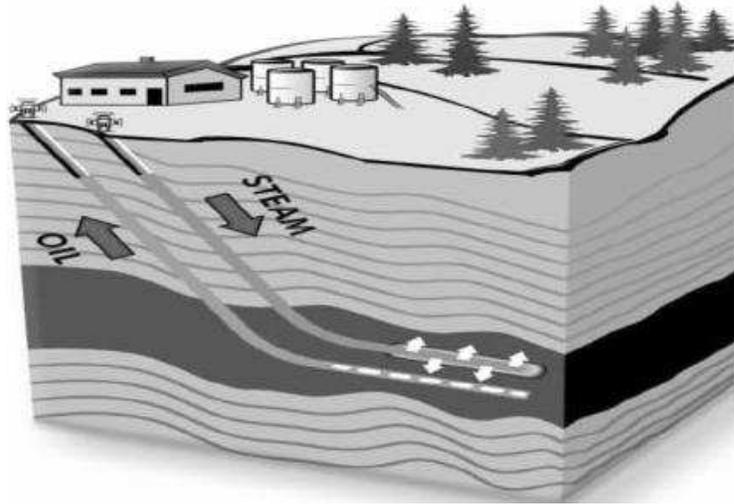


Figura 4.2 Proceso de inyección de vapor asistida por drenaje gravitacional SAGD.

2.4 Proceso de extracción de vapor VAPEX

La extracción de vapor VAPEX (VAPour EXtraction) es un método para la obtención de crudo pesado, tiene la variante de utilizar un vapor solvente para movilizar el crudo, el vapor solvente se condensa en el crudo y reduce su viscosidad. Se utiliza un solvente (metano, etano, propano ó butano) que es inyectado dentro de un pozo de inyección horizontal donde se difunde y se mezcla en el crudo pesado, reduciendo su viscosidad por medio de la transferencia de masa. Adicionalmente al inyectar vapor se genera calor que favorece la disminución de la viscosidad [Bai 2012].

Existen las combinaciones del proceso VAPEX tales como VAPEX caliente, el proceso donde el solvente se calienta tanto que se condensa *in situ* y el líquido altera el crudo pesado y VAPEX híbrido conocido también como VAPEX húmedo, donde el vapor y el solvente son co-inyectados o inyectados alternadamente.

Ambos procesos aprovechan la transferencia de masa y calor para minimizar la viscosidad.

El proceso VAPEX consiste en inyectar solventes de hidrocarburos vaporizados de bajo peso molecular dentro del yacimiento a través de un pozo de inyección horizontal. En este proceso el solvente asciende lentamente para formar una cámara de vapor en la matriz de la roca y se disuelve en el crudo en la interfaz solvente-aceite diluyendo la mayor parte de éste. Los solventes son disueltos inicialmente en el crudo alrededor del pozo inyector hasta que el crudo diluido se drena y se puede extraer en los pozos productores por efecto de la gravedad. La figura 4.3 muestra el mecanismo del proceso VAPEX [Cerón Mayo 2012].

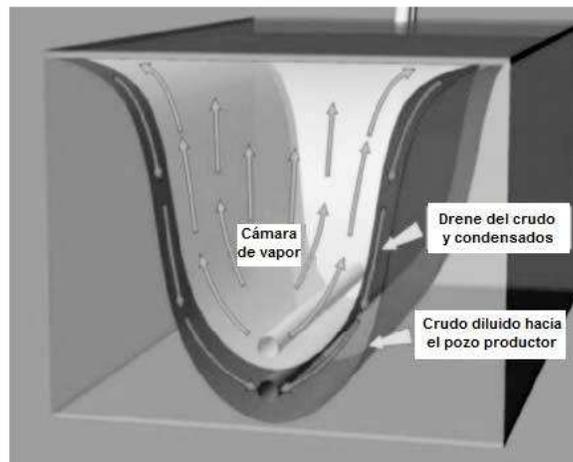


Figura 4.3 Proceso de extracción de vapor VAPEX.

El proceso VAPEX ocurrido dentro del yacimiento, es similar al proceso de desasfaltación de aceites, empleado en refinería para recuperar fracciones muy pesadas de crudo. Al inyectar solventes de hidrocarburos ligeros, éstos se disuelven con los hidrocarburos que le son afines. Los asfaltenos que componen el crudo pesado son insolubles en éste y por lo tanto precipitan, como resultado se obtiene un crudo mejorado mezclado con un solvente que es volátil a condiciones ambientales. Lo que resulta en una mezcla fácil de separar para reciclar el solvente al yacimiento [Ahmed 2010].

3. COMBUSTIÓN *IN SITU*

El principio de la combustión *in situ* es generar calor por medio de la combustión dentro del yacimiento, quemando los componentes más pesados del aceite para mejorar la calidad del crudo producido. La combustión se lleva a cabo mediante la inyección de aire u oxígeno en el yacimiento, el calor generado durante la combustión es suficiente para elevar la temperatura de la roca lo necesario para propagar la combustión después de la ignición inicial. Mientras la zona de combustión generada se propaga, el crudo se calienta haciendo que las fracciones más volátiles se vaporicen debido al craqueo térmico por el aumento de la temperatura [White 1983].

Si la temperatura de la zona alrededor del pozo de inyección es elevada a una temperatura suficientemente alta, la ignición toma lugar en la vecindad y el frente de combustión viaja en la dirección del flujo de fluidos hacia pozo productor, este proceso se conoce como combustión directa. Por otro lado, si la zona alrededor del pozo de producción es calentada, la ignición comienza cerca de este pozo y el frente de combustión viaja hacia el pozo de inyección en dirección contraria al flujo de fluidos, este proceso se conoce como combustión inversa [Green 1998].

Existen dos formas de llevar a cabo los procesos de combustión *in situ* de manera directa, estos son combustión seca y combustión húmeda.

3.1 Combustión Seca (Dry Forward Combustion)

Se le conoce como Combustión Seca porque no se inyecta agua con el aire u oxígeno suministrado. En este proceso, el frente de combustión actúa como un pistón que empuja delante de él las fracciones ligeras de crudo que no han sido quemadas. Las fracciones pesadas del crudo, convertidas en coque se queman con el oxígeno del aire inyectado para mantener la combustión.

El proceso dentro del yacimiento en condiciones de flujo estacionario puede dividirse en cuatro zonas desde el pozo inyector hasta el pozo productor:

- **Zona 1.** En esta zona la combustión ya se ha iniciado, el aire inyectado se encuentra a temperatura ambiente y es calentado por las altas temperaturas de la matriz mientras avanza hacia el pozo productor, en esta zona parte de la energía de la combustión es recuperada de esta forma.
- **Zona 2.** La segunda zona es la zona de combustión, el oxígeno es consumido por reacciones de combustión que involucran hidrocarburos y el coque producido que se encuentra en la superficie de la roca. La temperatura que se alcanza en esta zona depende del tipo de sólidos, líquidos y gases presentes en la formación. La temperatura varía entre 600 y 1200 °F (300-650 °C).
- **Zona 3.** Esta es la zona de formación de coque, contiene las fracciones pesadas de crudo que no han sido desplazadas ni vaporizadas por la pirólisis. Las reacciones de craqueo ocurren en presencia de oxígeno, si este último no ha sido consumido en la zona de la combustión.
- **Zona 4.** En la última zona la temperatura ha disminuido lo suficiente, por lo que en esta zona no hay cambios químicos significativos. Esta zona es barrida por los gases de combustión y desplaza a los fluidos a partir de la vaporización y condensación de las fracciones ligeras de crudo y agua. La figura 4.4 representa las zonas en la combustión seca y el perfil de temperatura a lo largo de éstas [Martínez Gómez 20011].

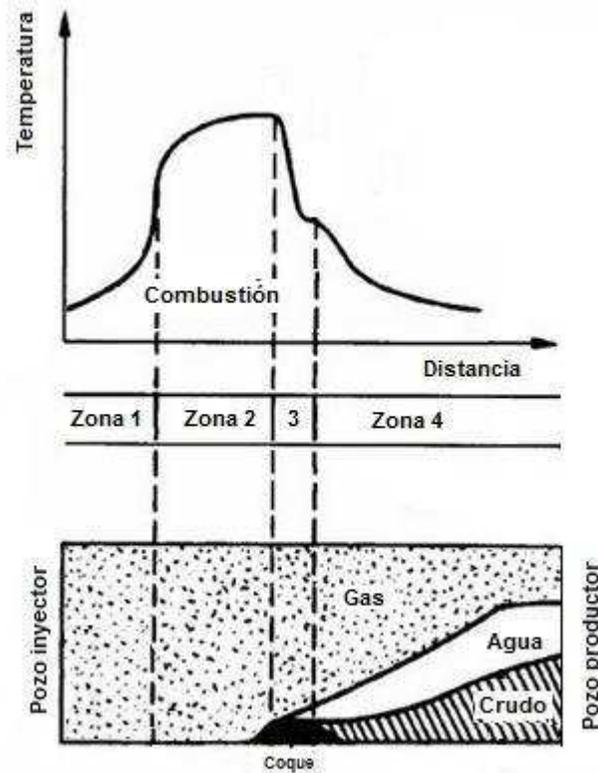


Figura 4.4 Combustión seca.

3.2 Combustión Húmeda (Wet Combustion)

En el proceso de combustión seca, más de la mitad del calor generado se encuentra entre el pozo de inyección y el frente de combustión. Para transferir calor más allá de la zona de combustión hacia el pozo productor, se utiliza agua debido a su alta capacidad térmica y al calor de vaporización, de esta forma el agua es usada para recuperar la energía remanente y transportarla a través del yacimiento.

El proceso dentro del yacimiento puede dividirse en cinco zonas desde el pozo inyector hasta el pozo productor:

- **Zona 1.** Esta zona ya ha sido barrida por el frente de combustión y contiene muy pocos hidrocarburos. La temperatura es más baja que el punto de burbuja del agua, por lo que los poros presentan saturación de agua y el espacio restante es ocupado por el aire inyectado.

- **Zona 2.** Es la zona de combustión, el oxígeno es consumido en la combustión de los hidrocarburos y el coque es depositado. El agua se presenta como vapor en esta zona y los poros están saturados con una mezcla del aire inyectado y vapor.
- **Zona 3.** Esta es la zona de formación de coque, contiene las fracciones pesadas de crudo que no han sido desplazadas ni vaporizadas por la pirólisis. Las reacciones de craqueo ocurren en presencia de oxígeno, si este último no ha sido consumido en la zona de la combustión.
- **Zona 4.** Se le conoce como la zona de vaporización y condensación. La temperatura de esta zona es cercana a la de vaporización del agua. La condensación del vapor y evaporación del agua se presentan en esta zona. Las fracciones ligeras e intermedias del crudo son vaporizadas y llevadas hacia los pozos productores. Si la temperatura es lo suficientemente alta, pueden ocurrir reacciones químicas.
- **Zona 5.** Existe una zona de alta presión debido a la formación de un banco de agua precedido por un banco de crudo. Esta zona se encuentra alejada de la zona de combustión por lo que sus condiciones se aproximan a las condiciones iniciales de la formación. La figura 4.5 representa las zonas en la combustión húmeda y el perfil de temperatura a lo largo de éstas [Martínez Gómez 20011].

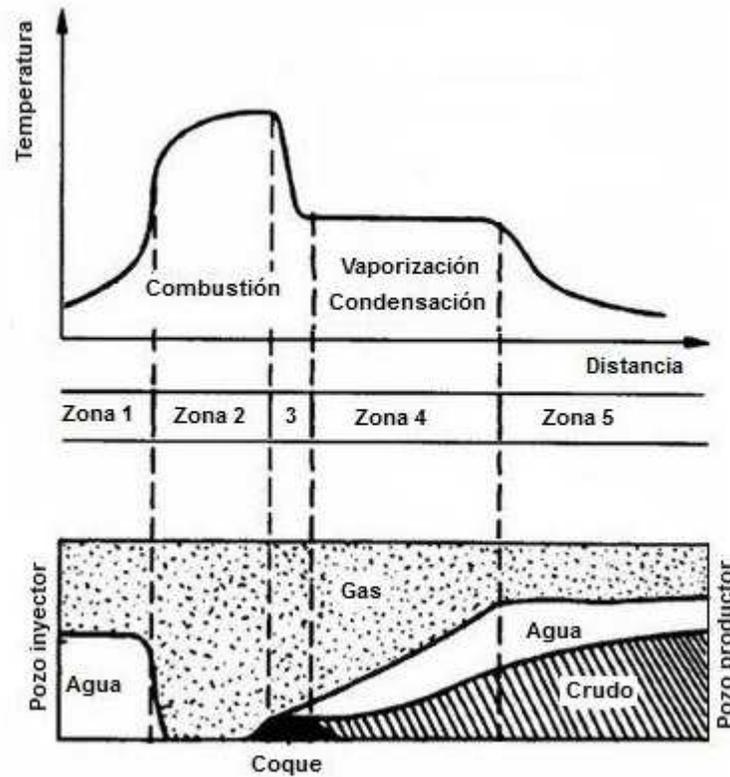


Figura 4.5 Combustión húmeda.

3.3 Combustión Inversa (Reverse Combustion)

La combustión inversa es una variación del proceso de combustión *in situ* que remedia la posibilidad de un bloqueo líquido. Después de la ignición, el frente de combustión se mueve de los pozos productores hacia los pozos inyectores. Se pueden definir cuatro zonas comenzando por el pozo de inyección:

- **Zona 1.** Esta zona ha sido barrida por el aire, si la temperatura de la formación y la oxidación del crudo son altas pueden ocurrir reacciones.
- **Zona 2.** La temperatura aumenta por conducción desde la zona caliente, la oxidación también contribuye al incremento de la temperatura. En esta zona ocurre la vaporización del agua de formación, la destilación de las fracciones ligeras del crudo y el craqueo de ciertos hidrocarburos en la presencia de oxígeno. Las fracciones de líquido y vapor son desplazadas

hacia los pozos productores mientras que otros componentes forman depósitos de coque.

- **Zona 3.** Es la zona de combustión, la temperatura alcanza su valor máximo, las reacciones de combustión y oxidación que involucran las moléculas más reactivas de los hidrocarburos consumen todo el oxígeno no utilizado por las reacciones en zonas anteriores.
- **Zona 4.** El coque que no ha sido quemado se mantiene depositado en la matriz mientras que las fases líquida y vapor fluyen hacia los pozos productores. La temperatura de los fluidos disminuye con la distancia desde el frente de combustión, por lo que se presenta la condensación de las fracciones vaporizadas del crudo y del vapor. La figura 4.6 muestra el proceso de combustión inversa [Martínez Gómez 20011].

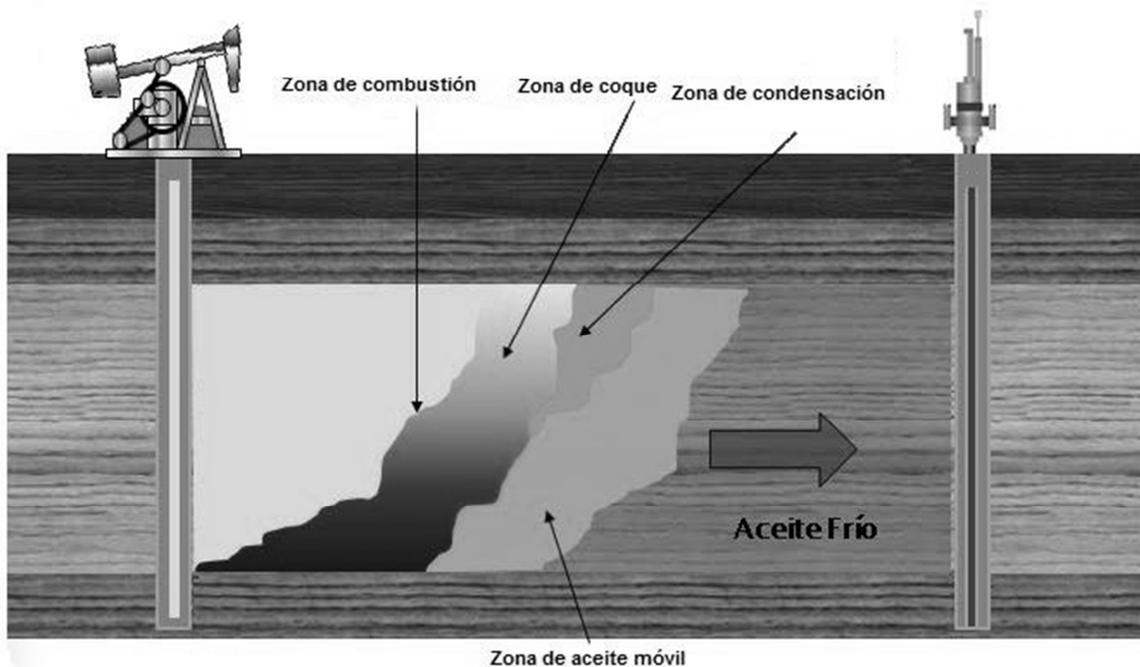


Figura 4.6 Proceso de combustión inversa.

La combustión *in situ* es uno de los procesos más eficientes para transferir el calor necesario al yacimiento para reducir la viscosidad del crudo y activar una serie de mecanismos que ayudan a mejorar su movilidad. Los procesos THAI y CAPRI que se verán a continuación pueden ser considerados como una variante de la

combustión *in situ*, la disposición horizontal de sus pozos proporciona una geometría exclusiva de extracción por gravedad y presión. La recuperación del crudo ocurre a través de un mecanismo de desplazamiento corto, en los procesos THAI y CAPRI el movimiento del crudo ocurre en trayectoria descendente con la ayuda de la gravedad, típicamente entre 5 y 10 m.

3.4 Proceso THAI

El proceso THAI (Toe to Heel Air Injection) genera calor *in situ* por medio de combustión en un yacimiento con una configuración de pozo de inyección vertical y pozo de producción horizontal. Los pozos horizontales de producción se perforan en la base del yacimiento, los pozos de inyección de aire son perforados verticalmente en la punta de los pozos horizontales [Khan 2007].

En este proceso se inyecta vapor a través de los pozos verticales y horizontales para calentar el yacimiento cerca del pozo, una vez que el crudo pesado alcanza la temperatura y la movilidad requerida, el aire se inyecta en la formación a través del pozo inyector vertical. A medida que el aire llega al crudo caliente, se inicia una reacción de combustión.

Cuando el aire se inyecta en la formación, el frente de combustión vertical se mueve a lo largo del pozo horizontal barriendo el yacimiento. El frente de combustión se mueve hacia el inicio del pozo horizontal en donde existe una menor presión. A medida que el frente de combustión se desarrolla y aumenta la temperatura, el crudo pesado se calienta a una temperatura alta y se obtiene una mayor recuperación. El crudo junto con el agua vaporizada del yacimiento y los gases de la combustión (principalmente CO₂) desembocan en el pozo horizontal.

El proceso THAI comienza similarmente al proceso SAGD con el yacimiento precalentado usando vapor para iniciar la movilidad del crudo y despejar el espacio poroso entre el pozo inyector y el pozo productor. El crudo se calienta hasta unos 125 °C para la autoignición con el aire inyectado. La energía para sostener la combustión *in situ* se obtiene de la combustión de coque por lo que no se requiere de otro combustible durante el proceso.

Se inyecta aire comprimido en el fondo del pozo vertical de inyección en cuyo extremo se encuentra la punta del pozo horizontal de producción (alrededor de 1000 m). La cámara de combustión se expande a medida que se inyecta aire, lo que genera mucho calor dentro del yacimiento. El crudo, inicialmente frío, es calentado por el calor generado por la cámara de combustión, lo que provoca la disminución de la viscosidad del crudo haciendo que fluya más fácilmente hacia el pozo horizontal de producción. La figura 4.7 muestra el proceso THAI [Enríquez 2010].

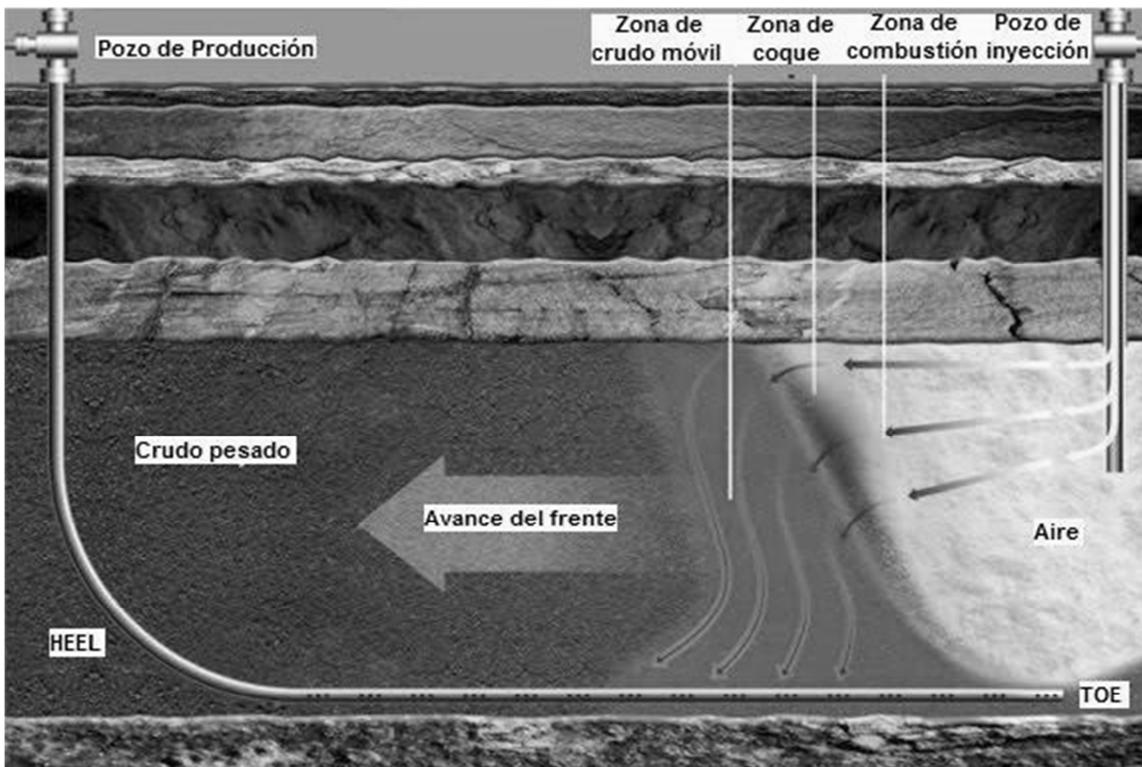


Figura 4.7 Proceso THAI.

El azufre se reduce y los metales pesados quedan como residuos inertes en la arena del yacimiento. Una ventaja adicional del proceso THAI es que mejora la calidad del crudo mediante el craqueo térmico del crudo pesado, incrementando su densidad hasta en 10° API.

3.5 Proceso CAPRI

El proceso CAPRI (Controlled Atmospheric Pressure Resin Infusion) sigue el mismo procedimiento que el proceso THAI con la adición de un catalizador que se agrega al yacimiento alrededor del pozo de producción. En este proceso se aprovecha la combustión *in situ* para hacer fluir el crudo pesado a la vez que se mejora su condición antes de llegar a la superficie. El desempeño del mejoramiento de crudo pesado se lleva a cabo mediante la colocación de una capa anular de catalizador externamente a lo largo del pozo horizontal productor [Alvarado 2010].

La reacción de craqueo térmico del proceso THAI que se lleva a cabo en la zona móvil del crudo es el precursor de las reacciones químicas en el proceso CAPRI. En la zona móvil del crudo se encuentran los reactivos, vapor, crudo y gases de combustión, que a alta temperatura se extienden a través de ésta zona para ponerse en contacto con el catalizador alrededor del pozo productor horizontal.

Las temperaturas generadas en el frente de combustión son alrededor de 500 – 600 °C y la presión es igual a la presión del yacimiento, de 30 a 50 bar. En el yacimiento se produce la reacción de mejoramiento del crudo por medio de los siguientes mecanismos:

- Las reacciones de craqueo térmico
- Las reacciones de hidrotratamiento que tienen lugar por la adición de hidrógeno cuando los componentes más ligeros tienen contacto con el catalizador alrededor del pozo productor horizontal.

El proceso CAPRI parece eliminar muchos de los problemas convencionales de la combustión *in situ*, además de obtener un rendimiento de crudo sustancialmente mayor. Debido a características como la disposición horizontal de sus pozos que proporciona una geometría exclusiva de extracción por gravedad y presión. Otra distinción es que la recuperación del crudo ocurre a través de un mecanismo de desplazamiento de corta distancia, contrario al proceso de combustión *in situ* que requiere que el crudo se mueva lateralmente cientos de metros (desplazamiento de larga distancia). El movimiento del crudo en el proceso CAPRI ocurre en

trayectoria descendente, con la ayuda de la gravedad típicamente entre 5 y 10 metros, logrando con ello un proceso más eficiente de desplazamiento de crudo en el yacimiento.

El proceso CAPRI crea las condiciones ideales para el mejoramiento catalítico *in situ* uniendo las características de la combustión *in situ*, el arreglo o disposición horizontal de pozos (que propicia un desplazamiento de menor distancia de crudo hacia el pozo productor) y finalmente el mejoramiento del crudo mediante un catalizador anular que se extiende a lo largo del pozo horizontal productor, incrementando la gravedad API y reduciendo la cantidad de azufre y metales pesados.

CONCLUSIONES

En este trabajo se llevó a cabo una recopilación de información de los métodos de Recuperación Mejorada de Crudo que se han estudiado hasta la fecha. Se realizó una descripción detallada de los procesos más empleados y de los mecanismos que intervienen en ellos, así como de los procesos que se encuentran en fase experimental y los avances que se han hecho al respecto. Con este trabajo se presenta una visión de los procesos de Recuperación Mejorada que permita a los alumnos de la facultad de química interesarse y adentrarse en un área del conocimiento emergente que involucra a los profesionales de la química.

Los procesos que aquí se describen han sido estudiados y desarrollados en otros países con éxito debido a que se han optimizado de acuerdo a las características de los yacimientos propios de cada región. De esta revisión se puede concluir que estos procesos representan un reto en nuestro país ya que las condiciones de los yacimientos de México (yacimientos carbonatados naturalmente fracturados de crudo pesado) no se encuentran en otros lugares por lo que el estudio de otras instituciones en este tema no se aplica directamente a las condiciones de nuestro país.

Cada yacimiento tiene una composición única de los fluidos dentro de él (crudo, gas y agua), además de una distribución específica de los mismos. Aunado a esto poseen características específicas de la formación que determinan el comportamiento de los fluidos dentro del yacimiento. Debido a estos factores la aplicación óptima de los procesos de Recuperación Mejorada se deberá diseñar tomando como base los estudios de laboratorio, la interpretación de los mismos y la solución de modelos de simulación numérica. De este trabajo se puede concluir que la selección del método de Recuperación Mejorada es una tarea muy específica que involucra metodologías exhaustivas para determinar las características del proceso que se deberá emplear y dicha selección determinará el éxito que se tenga en la producción de crudo.

En este trabajo se hace énfasis en los Procesos Químicos para la Recuperación Mejorada de crudo, de los cuales los mecanismos que gobiernan los mismos no han sido completamente desarrollados. Por lo anterior se puede concluir que la investigación de los mecanismos en los Procesos Químicos es un tema que representa un área de oportunidad para los investigadores de esta institución ya que en la medida en que se tenga un mejor entendimiento de estos procesos se podrá optimizar la recuperación de crudo.

Dada la extensa variedad de microorganismos que pueden sobrevivir en el medio del yacimiento, aún no se conoce plenamente cuales de estos son capaces de promover la recuperación de crudo, por lo que el desarrollo de procesos microbiológicos representa otra área de oportunidad.

Se tienen grandes expectativas para la aplicación en campo de los procesos de Recuperación Mejorada de crudo, por lo que los estudios sobre este tema han aumentado de manera importante debido al gran interés comercial que tienen estas tecnologías para el aumento en la producción de crudo, principalmente de crudo pesado. Con este trabajo se puede concluir que existe un nicho de oportunidad en la extracción de petróleo en México que se beneficiará con la colaboración de las áreas del conocimiento de la ingeniería y de la química permitiendo un mayor desarrollo de la industria petrolera y de la economía del país.

REFERENCIAS

1. Aguilera, Roberto. *Geologic Aspects of Naturally Fractured Reservoirs*, The Leading edge, 1998.
2. Aguilera, Roberto. *Naturally Fractured Reservoir*, PennWell Publishing Company USA second edition, 1995.
3. Ahmed, Tarek., McKinney, Paul D. *Advanced Reservoir Engineering*, Elsevier, Amsterdam, 2005.
4. Ahmed, Tarek. *Reservoir Engineering Handbook*, Gulf Professional Publishing & Elsevier USA, Fourth edition, 2010.
5. Ahmed, Tarek. *Working Guide to Reservoir Rock Properties and Fluid Flow*, Gulf Professional Publishing, USA, Thirst edition, 2006.
6. Alderete, A., Collado, A. Análisis adimensional de un proceso CAPRI para recuperación mejorada de hidrocarburos. UNAM, 2012.
7. Altunina, L.K., Svarovskaya, L.I., Gerelmaa, T. *An Integrated Physicochemical and Microbiological Method for Enhanced Recovery of Viscous Oils from Low Temperature Reservoirs of Mongolia*, Petroleum Chemistry, Vol. 53, No. 2, 2013, 87-91.
8. Alvarado, V., Manrique, E. *Enhanced Oil Recovery: An Update Review*, Energies Vol. 3, 2010, 1529-1575.
9. Anderson, K., Goodrich P., Hardacre, C., Hussain, A., Rooney, D.W., Wassell, D. *Removal of naphthenic acids from crude oil using amino acid ionic liquids*. Elsevier Fuel Vol. 108, 2013, 715-722.
10. Anderson, W.G. *Wettability Literature Survey –Part 1: Rock/Oil/Brine Interactions of Core Handling on Wettability*, J. Pet. Tech. Vol. 10, 1986, 1125-1144.
11. Anderson, W.G. *Wettability Literature Survey –Part 2: Wettability Measurement*, J. Pet. Tech. Vol. 11, 1986, 1246-1262.
12. Anderson, W.G. *Wettability Literature Survey –Part 4: The Effects on Wettability on Capillary Pressure*, J. Pet. Tech. Vol. 10, 1987, 1283-1300.

13. Anderson, W.G. *Wettability Literature Survey –Part 5: The Effects on Wettability on Relative Permeability*, J. Pet. Tech. Vol. 10, 1987, 1453-1468.
14. Anderson, W.G. *Wettability Literature Survey –Part 6: The Effects of Wettability on Waterflooding*, J. Pet. Tech Vol. 12, 1987, 1605-1622.
15. Arjmand, O., Roostae, A.R. *An Experimental Study of Polymer Flooding to Enhance Oil Recovery*, International Journal of Petroleum Science and Technology, Vol. 4 No. 1, 2010, 81-89.
16. Arjona Gómez, O. E. *Mecanismos de recuperación en yacimientos naturalmente fracturados*. UNAM, 2010.
17. Armstrong, R.T., Wildenschild, D. *Investigating the pore-scale mechanisms of microbial enhanced oil recovery*, Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 94-95, 2012, 155-163.
18. Bai, B. *EOR Performance and Modeling*, onepetro.org , J.Pet.Tech., 2012, 60-73.
19. Baviere, Marc. *Basic Concepts in Enhanced Oil Recovery Processes*, Elsevier Science Publishers LTD, England, 1991.
20. Baviere, M., Glenat, P., Plazanet, V., Labrid, J. *Improved EOR by Use of Chemicals in Combination*, SPE Reservoir Engineering Vol. 8, 1995, 187-193.
21. Burk, J.H. *Comparison of Sodium Carbonate, Sodium Hydroxide, and Sodium Orthosilicate for EOR*, SPE Reservoir Engineering Vol. 2, 1987, 9-16.
22. Cerón Mayo, C. S., Monjarás Herrera, V.M. *Análisis del proceso VAPEX para la recuperación mejorada de aceite*. UNAM, 2012.
23. Chang, H.L., Zhang, Z.Q., Wang, Q.M., Xu, Z.S., Guo, Z.D., Sun, H.W., Cao, X.L., Qiao, Q. *Advances in Polymer Flooding and Alkaline/Surfactant/Polymer Processes as Developed and Applied in the People's Republic of China*, J.Pet.Tech. Vol. 2, 2006, 84-89.
24. Chatterji, J., Borchardt, J.K. *Applications of Water-Soluble Polymers in the Oil Field*, J. Pet. Tech. Vol. 11, 1981, 2042-2056.
25. Chhabra, R.P. *Bubbles, Drops, and Particles in Non-Newtonian Fluids*, Taylor & Francis Group, Second Edition, USA, 2007.

26. Chunning, G., Xiaoping, A., Shengju, Z., Pingcang, W. *Changing characteristics of ultralow permeability reservoirs during waterflooding operations*, Pet. Sci., 2013.226-232.
27. Clark, S.R., Pitts, M.J., Smith, S.M. *Design and Application of an Alkaline-Surfactant-Polymer Recovery System to the West Kiehl Field*, SPE Advanced Technology Series, Vol. 4, 1993, 172-179.
28. Clint, John H. *Surfactant Aggregation*, Blackie & Son Ltd, USA, 1992.
29. Craig, F. F. Jr. *The Reservoir Engineering Aspects of Waterflooding*, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc., Second Printing, USA, 1971.
30. Dandekar, Abhijit Y. *Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties*, Taylor & Francis Group, USA, 2006.
31. Demin, W., Zhenhua, Z., Jiecheng, C., Jingchun, Y., Shutang, G., Lin, L., *Pilot Test of Alkaline/Surfactant/Polymer Flooding in Daqing Oil Field*, SPE Reservoir Engineering Vol. 11, 1997, 229-233.
32. Domínguez Evaristo, G.S., *Recuperación de aceites pesados por inyección cíclica de vapor*. UNAM, 2009.
33. Donaldson, E.C., Chilingarian, G.V., Yen, T.F. *Enhanced Oil Recovery II Processes and Operations*, Elsevier Developments in Petroleum Science, Amsterdam, 1989.
34. Enríquez Aregullin Vázquez, E.H. *Proceso THAI – CAPRI como método de recuperación mejorada de crudo pesado*. UNAM, 2010.
35. Fanchi, John R. *Integrated Reservoir Asset Management Principles and Best Practices*, Gulf Professional Publishing, USA, 2010.
36. Fereidooni, A., Fereidooni, M., Moradi, S., Zargar, Gh. *Prediction of Nitrogen Injection Performance in Conventional Reservoirs Using the Correlation Developed by the Incorporation of Experimental Design Techniques and Reservoir Simulation*, Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology, Vol.1, No.1, 2012, 43-54.
37. Fink, Johannes K. *Oil Field Chemicals*, Gulf Professional Publishing, USA, 2003.

38. Fink, J.K. *Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids*, Gulf Professional Publishing, UK, 2012.
39. Fjaer, E., Holt, R. M., Horsrud, P., Raaen, A. M., Risnes, R. *Petroleum Related Rock Mechanics*, Elsevier Developments in Petroleum Science 42, Amsterdam, Second edition, 2008.
40. Gogoi, S. B., Das, B. M. *Use of an effluent for enhanced oil recovery*, Indian J. Chem. Technol. Vol. 19, 2012, 366-370.
41. Gómez Castellanos, O., Pastrana Villa A. *Recuperación mejorada mediante la implantación de geles poliméricos en procesos de desplazamiento con salmuera en sistemas porosos fracturados*. UNAM, 2010.
42. Green, D.W., Willhite, G.P. *Enhanced Oil Recovery*, SPE Textbook Series Vol. 6, Richardson, Texas, 1998.
43. Gregersen, C.S., Kazempour, M., Alvarado, V. *ASP design for the Minnelusa formation under low-salinity conditions: Impacts on anhydrite on ASP performance*, Fuel, 2012.
44. Guillemot, J. *Geología del Petróleo*, Paraninfo S.A. Madrid España, Segunda edición, 1982.
45. Gutiérrez Farfán, J., López Blas, J.F. *Caracterización de agentes químicos para recuperación mejorada de hidrocarburos*. UNAM, 2012.
46. Gutiérrez Ramírez, A., Hernández Vázquez, E. *Selección del gas para un proceso de recuperación mejorada en yacimientos de gas y condensado*. UNAM, 2011.
47. Haladu, S.A., Ali, S.A. *Cyclopolymerization protocol for the synthesis of a new poly(electrolyte-zwitterion) containing quaternary nitrogen, carboxylate, and sulfonate functionalities*. Elsevier European Polymer Journal, 2013.
48. Herrera, I., Herrera, G.S., *Unified formulation of enhanced oil-recovery methods*, Geofísica Internacional, Vol. 50 No. 1, 2011, 85-98.
49. Holm, L.W., Robertson, S.D. *Improved Micellar/Polymer Flooding with High-pH Chemicals*, J. Pet. Tech. Vol. 1, 1981, 161-172.
50. Hovendick, M.D. *Development and Results of the Hale/Mable Leases Cooperative Polymer EOR Injection Project, Vacuum Field, Lea County, New Mexico*, SPE Reservoir Engineering Vol.8, 1989, 363-372.

51. Hyne, Norman J. *Nontechnical guide to Petroleum Geology, Exploration, Drilling and Production*, Penn Well Corporation, USA, 2001.
52. *Improved Oil Recovery*, The Interstate Oil Compact Commission, USA, 1983.
53. *Industrial Applications of Surfactants*, Royal Society of Chemistry, Special Publication No. 59, London, 1988.
54. Jamaloei, B.Y., *Insight into the Chemistry of Surfactant-Based Enhanced Oil Recovery Processes*, Recent Patents on Chemical Engineering, Vol. 2, 2009, 1-10.
55. John, M.O., Oliveira, R.M., Heussler, F.H.C., Meiburg, E. *Variable density and viscosity, miscible displacements in horizontal Hele-Shaw cells. Part 2. Nonlinear simulations*, J. Fluid Mech., Vol. 271, Cambridge University Press, 2013, 295-323.
56. Khan, M.I., Islam, M.R. *The Petroleum Engineering Handbook: Sustainable Operations*, Gulf Publishing Company, USA, 2007.
57. Khan, M.Y., Samanta, A. Ojha, K., Mandal, A. *Design of Alkaline/Surfactant/Polymer (ASP) Slug and its use in Enhanced Oil Recovery*, Petroleum Science and Technology, Vol. 27, 2009, 1926-1942.
58. Krister Holmberg, Edited by. *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. USA, 2001.
59. Krumrine, P.H., Falcone Jr., J.S., Campbell, T. C. *Surfactant Flooding 1: The effect of Alkaline Additives on IFT, Surfactant Adsorption, and Recovery Efficiency*, Soc. Pet. Eng J. Vol. 8, 1982, 503-513.
60. Kumar, T., Bera, A., Mandal, A. *Physicochemical Properties of Microemulsions and their uses in Enhanced Oil Recovery*, World Academy of Science, Engineering and Technology, Vol. 64, 2012, 1114-1119.
61. Lake, L. W. *Enhanced Oil Recovery*, Prentice Hall, Inc New Jersey, 1989.
62. Landes, Kennet K. *Petroleum Geology*, John Wiley & Sons, Inc. Nueva York, Second edition, 1977.
63. Larson, R. G., Davis, H. T., Scriven, L. E. *Elementary Mechanisms of Oil Recovery by Chemical Methods*, J. Pet. Tech Vol. 2, 1982, 243 – 257.
64. Latil, Marcel. *Enhanced Oil Recovery*, Editions Technip, Francia, 1980.

65. Littman, W. *Polymer Flooding*, Elsevier Developments in Petroleum Science 24, Amsterdam, 1988.
66. Liu, G., Li, X., Zheng, L. *Preparation and Property Evaluation of Anionic Clean Fracturing Fluid*. Advanced Materials Research Vols. 602-604, 2013, 1238-1242.
67. Liu, S., Li, R.F., Miller, C.A., Hirasaki, G.J. *Alkaline/Surfactant/Polymer Processes: Wide Range of Conditions for Good Recovery*, SPE 113936 SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, SPE Journal, June 2010, 282-293.
68. López Avendaño, F., *Implantación de un proceso de recuperación mejorada en Aka*. UNAM, 2010.
69. López-Chávez, E., Zamudio-Rivera, L., Martínez-Magadan, J.M., Buenrostro-González, E., Hernández-Altamirano, R., *Computational Modeling of the Influence of Geminal Zwitterionic Liquids on Changes in the Parameters of Wetting of Oil-Rock System*, Materials Research Society. Vol. 1472, 2012.
70. López Manrique, A. *Análisis técnico-comparativo de factibilidad, sobre la inyección de agua de baja salinidad, aplicada como proceso de Recuperación Méjorada de Aceite en la Cuenca de Chicontepec*. UNAM, 2011.
71. Lorenz, P.B., Peru, D.A. *Guidelines Help Select Reservoirs for NaHCO₃ EOR*, Oil and Gas J. Vol. 9, 1989, 53-57.
72. Lyons, William C., Plisga, Gary J. *Standard Handbook of Petroleum & Natural Gas Engineering*, Elsevier & Gulf Professional Publishing, USA, Second edition, 2005.
73. Lyons, William C. *Working Guide to Reservoir Engineering*, Gulf Professional Publishing, USA, 2010.
74. Marshall, S.L. *Fundamental Aspects of Microbial Enhanced Oil Recovery: A Literature Survey*, CSIRO, Australia 2008.
75. Martínez Aguilar, F. *Inyección de gases en estructuras porosas y vugulares en un proceso de recuperación mejorada*. UNAM, 2010.

76. Martínez Gómez, V. H. Extracción de hidrocarburos pesados utilizando métodos térmicos de recuperación mejorada. UNAM, 2011.
77. Matías Lorenzo, C. *Inyección de espumas en proyectos de recuperación mejorada; control de movilidad del gas*. UNAM, 2011.
78. Melo, M., Lucas, E. *Characterization and Selection of Polymers for Future Research on Enhanced Oil Recovery*, Chemistry & Chemical Technology, Vol. 2, No. 4, 2008.
79. Mohnot, S.M., Bae, J.H. *A Study of Mineral/Alkali Reactions –Part 2*, SPE Reservoir Engineering, Vol. 8, 1989.
80. Morales Salazar J.P. *Inyección de nitrógeno como proceso de recuperación de hidrocarburos*. UNAM, 2011.
81. Morimoto, M., Sato, S., Takanohashi, T. *Conditions of Supercritical Water for Good Miscibility with Heavy Oils*, Journal of the Japan Petroleum Institute, Vol. 53, No. 1, 2010, 61-62.
82. Mosayeb, A., Abedini, R. *The effect of non-ionic surfactants on the interfacial tension between crude oil and water*, Petroleum & Coal Vol. 54, No.2, 2012, 110-113.
83. Murillo Pulido, A. *Métodos alternos de recuperación mejorada.-Inyección de aire*. UNAM, 2010.
84. Naderi, K., Babadagli, T. *Pore-scale investigation of immiscible displacement process in porous media under high-frequency sound waves*, J. Fluid Mech., Vol. 680, 2011, 336-360.
85. Nasir, F., Chong, Y.Y. *The Effect of Different Carbon Dioxide Injection Modes on Oil Recovery*, International Journal of Engineering & Technology, Vol. 9, No. 10, 2009, 66-72.
86. Nelson, Ronald. *Geologic Analysis of Naturally Fractured Reservoirs*, Elsevier USA, 2001.
87. Olah, G. A., Goepfert, A., Prakash, G.K.S. *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, Second edition, 2009.
88. Paris de Ferrer, M. *Inyección de agua y gas en yacimientos petrolíferos*, Ediciones Astro Data S.A., Segunda edición, Venezuela, 2001.

89. PEMEX, Diccionario de Términos de PEMEX Refinación.
90. PEMEX, Anuario Estadístico 2012, www.pemex.com
91. PEMEX, Las Reservas de Hidrocarburos de México, 1 enero 2012.
92. Pie, H., Zhang, G., Ge, J., Jin, L., Liu, X., *Analysis of microscopic displacement mechanisms of alkaline flooding for enhanced heavy-oil recovery*. Energy Fuels Vol. 25, No. 10, 2011, 4423-4429.
93. Pie, H., Zhang, G., Ge, J., Jin, L., Ma, C. *Potential of alkaline flooding to enhance heavy oil recovery through water-in-oil emulsification*, Fuel Vol. 104, 2013, 284-293.
94. Pirson, Silvain J. *Oil Reservoir Engineering*, Mc Graw-Hill Book Company, Inc, Nueva York, 1965.
95. Pordel Shahri, M., Shadizadeh, S.R., Jamialahmadi, M. *Applicability Test of New Surfactant Produced from Zizyphus Spina-Christi Leaves for Enhanced Oil Recovery in Carbonate Reservoirs*, Journal of the Japan Petroleum Institute, Vol. 55, No.1, 2012, 27-32.
96. Porter, M.R. *Handbook of Surfactants*, Blackie & Son Ltd., USA, 1991.
97. Raymond, Martin S., Leffler, William L., *Oil and Gas Production in Nontechnical Language*, Penn Well Corporation, USA, 2006.
98. Ramírez Rodríguez, V.M. *Recuperación de hidrocarburos con dióxido de carbono, como proceso de recuperación mejorada, caso México*. UNAM, 2012.
99. Rodríguez Manzo, L.E. *Inyección de un bache de gas hidrocarburo miscible como proceso de recuperación mejorada*. UNAM, 2009.
100. Ryles, R.G. *Chemical Stability Limits of Water-Soluble Polymers used in Oil Recovery Processes*, SPE Reservoir Engineering Vol. 2, 1988, 23-24.
101. Sánchez Medina, E. *Recuperación mejorada por inyección de álcali, surfactante y polímero (ASP)*, UNAM, 2010.
102. Schramm, Laurier L. *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*, Cambridge University Press, 2000.
103. Sheng, James J. *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery Theory and Practice*, Gulf Professional Publishing, USA, 2011.

104. Shuler, P.J., Kuehne, D.L., Lerner, R.M. *Improving Chemical Flood Efficiency with Micellar/Alkaline/Polymer Processes*, J. Pet. Tech. Vol. 1, 1989, 80-88.
105. Shutang, G., Huabin, L., Hongfu, L. *Laboratory Investigation of Combination of Alkali/Surfactant/Polymer Technology for Daqing EOR*, SPE Reservoir Engineering Vol. 8, 1995, 194-197.
106. Shutang, G., Huabin, L., Zhenyu, Y., Pitts, M.J., Surkalo, H., Wyatt, K. *Alkaline/Surfactant/Polymer Pilot Performance of the West Central Saertu, Daqing Oil Field*, SPE Reservoir Engineering Vol. 8, 1996, 181-188.
107. Sorbie, K.S. *Polymer Improved Oil Recovery*, Blackie and son Ltd, USA, 2000.
108. Sulaiman, W.R.W., Lee, E.S. *Simulation of Surfactant Based Enhanced Oil Recovery*, The Open Petroleum Engineering Journal, Vol. 5, 2012, 78-87.
109. Syed, F. Tunio, A.H., Ghirano, N.A. *Compositional Analysis and Screening for Enhanced Oil Recovery Processes in Different Reservoir and Operating Conditions*, International Journal of Applied Science and Technology, Vol.1, No.4, 2011, 143-160.
110. Taber, J. J., Martin, F.D., Seright, R.S. *EOR Screening Criteria Revisited Part 1: Introduction to Screening Criteria and Enhanced Recovery Field Projects*, SPE Reservoir Engineering Vol. 8, 1997, 189-198.
111. Taber, J. J., Martin, F. D., Seright, R. S. *EOR Screening Criteria Revisited –Part 2: Applications and Impact of Oil Prices*, SPE Reservoir Engineering Vol. 8, 1997, 199-205.
112. Tang, M., Zhang, G., Ge, J., Jiang, P., Liu, Q., Pei, H., Chen, L. *Investigation into the mechanisms of heavy oil recovery by novel alkaline flooding*, Elsevier, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects Vol. 421, 2013, 91-100.
113. Teletzke, G.F., Wattenbarger, R.C., Wilkinson, J.R. *Enhanced Oil Recovery Pilot Testing Best Practices*, SPE Reservoir Evaluation & Engineering, SPE 118055, Abu Dhabi, International Petroleum Exhibition and Conference, 2010.

114. Thomas, S. *Chemical EOR: The Past – Does it have a Future?*, SPE-108828-DL ,2006.
115. Tissot & D.H. Welte. *Petroleum Formation and Occurrence, a new Approach to Oil and Gas Exploration*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1982.
116. Trujillo, M., Mercado, D., Maya, G., Castro, R., Soto, C., Pérez, H., Gómez,V.,Sandoval, J. *Selection Methodology for Screening Evaluation of Enhanced-Oil-Recovery Methods*, SPE 139222, SPE Latin American & Caribbean Petroleum Engineering Conference, Lima Peru, 2010.
117. Tunio, S.Q., Tunio, A.H., Ghirano, N.A., Adawy, Z.M. *Comparison of Different Enhanced Oil Recovery Techniques for Better Oil Productivity*, International Journal of Applied Science and Technology, Vol.1, No.5, 2011, 143-153.
118. Van Golf, Racht T.D. *Fundamentals of Fractured Reservoir Engineering*, Elsevier Developments in Petroleum Science 12, The Netherlands, 1982.
119. Vargo, J., Turner, J., Vergnani, B., Pitts, M.J., Wyatt, K., Surkalo, H., Patterson, D. *Alkaline-Surfactant-Polymer Flooding of the Cambridge Minnelusa Field*, SPE Reservoir Evaluation and Engineering Vol. 12, 2000, 552-558.
120. Willhite, G.P. *Waterflooding*, SPE Textbook Series Vol. 3, Third Printing, Richardson, Texas, 1986.
121. White, Philip D., Moss, Jon T. *Thermal Recovery Methods*, Penn Well Publishing Company, USA, 1983.
122. Worthen, A.J., Bryant, S.L. Huh, C., Johnston, K.P. *Carbon dioxide-in-Water Foams Stabilized with Nanoparticles and Surfactant Acting in Synergy*, AIChE J. 2013.
123. Zamudio-Rivera, L.S, Patent number 947. MX/E/2010/070416, 2010.
124. Zavala Sosa, E. *El método de Newton Raphson en la recuperación mejorada del petróleo*. UNAM, 2012.
125. Zhang, H., Dong, M., Zhao, S., *Which one is more important in chemical flooding for enhanced court heavy oil recovery, lowering interfacial*

- tension or reducing water mobility?*, Energy Fuels Vol. 24, No. 3, 2010, 1829-1836.
126. Zhang, X., Xiang, T. *Review on Microbial Enhanced Oil Recovery Technology and Development in China*, International Journal of Petroleum Science and Technology, Vol. 4, No. 1, 2010, 61-80.
127. Zhao, L., Li, A., Xie, H., Zhang, Y., Si, Z., Gu, Q., Wang, Q. *Impact of Ultra-Low Interfacial Tension on Enhanced Oil Recovery of UltraLow Permeability Reservoir*, Advances in Petroleum Exploration and Development, Vol. 4, No. 1, 2012, 49-54.
128. Zhaoxia, D., Yi, L., Meiqin, L., Mingyuan, Li. *A study of the mechanism of enhancing oil recovery using supercritical carbon dioxide microemulsions*, Pet. Sci. 2013.
129. Zhu, Y.-S., Shi, C., Wu, P., Tang, G.-Q., *A Visual Study of Enhanced Bottom-water Drive with Chemical Gel Treatment*, International Journal of Petroleum Science and Technology, Vol. 4, No. 1, 2010, 43-56.