

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

FACULTAD DE INGENIERÍA

"NUEVO SURFACTANTE EN EL CONTROL E  
INHIBICIÓN DE ASFALTENOS EN UN  
POZO -YACIMIENTO"

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO PETROLERO

**P R E S E N T A**

**CARLOS RAMÍREZ PACHECO**



DIRECTOR DE TESIS:

M. I. JOSÉ ÁNGEL GÓMEZ CARRERA

DIRECTOR ADJUNTO:

DR. EDUARDO BUENROSTRO GONZÁLEZ

MÉXICO, D.F.

MAYO 2010

*NUEVO SURFACTANTE EN EL CONTROL E INHIBICIÓN DE ASFALTENOS EN UN POZO – YACIMIENTO.*

**CONTENIDO**

**RESUMEN**----- III

**INDICE DE FIGURAS Y TABLAS**-----IV

**INTRODUCCIÓN**----- 1

**1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.**

1.1 Generalidades de la estimulación de pozos petroleros----- 3

1.2 Propiedades de la roca----- 4

1.3 Propiedades del sistema roca-fluidos----- 6

1.4 Surfactantes----- 10

1.5 Imbibición espontánea----- 14

1.6 Surfactantes en el proceso de imbibición espontánea----- 16

    1.6.1 Cambio de mojabilidad por la formación del ión par----- 17

    1.6.2 Alteración de la mojabilidad por adsorción----- 19

1.7 Asfaltenos.

**NUEVO SURFACTANTE EN EL CONTROL E INHIBICIÓN DE ASFALTENOS EN UN POZO – YACIMIENTO.**

**2. EFECTO DEL USO DE SURFACTANTES EN EL PROCESO DE IMBIBICIÓN ESPONTÁNEA.**

2.1 Imbibición espontánea en celdas de Amott-----	27
2.2 Pruebas experimentales de imbibición espontánea como efecto del cambio de mojabilidad del nuevo surfactante.	
2.2.1 Objetivos-----	29
2.2.2 Materiales y equipos-----	29
2.2.3 Metodología Experimental-----	31
2.2.4 Resultados-----	35

**3. PRUEBAS EXPERIMENTALES DE INHIBICIÓN Y CONTROL DE ASFALTENOS CON SURFACTANTES EN ROCAS CARBONATADAS.**

3.1 Objetivos -----	38
3.2 Materiales y equipos -----	39
3.3 Metodología experimental -----	41
3.4 Resultados -----	46

<b>I. DISCUSIÓN DE RESULTADOS -----</b>	<b>47</b>
---	-----------

<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES -----</b>	<b>54</b>
---	-----------

<b>BIBLIOGRAFÍA -----</b>	<b>57</b>
---------------------------	-----------

## *NUEVO SURFACTANTE EN EL CONTROL E INHIBICIÓN DE ASFALTENOS EN UN POZO – YACIMIENTO.*

### **Resumen.**

El presente trabajo presenta un estudio experimental del efecto que tiene un nuevo surfactante de la familia de los surfactantes zwitteriónicos en el control de daño al medio poroso debido a depósitos de asfaltenos, y sobre el cambio de mojabilidad en rocas carbonatadas. Este estudio fue realizado dentro de los laboratorios de Análisis Integral de Muestras de Rocas y en el de Síntesis Química y Electroquímica del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).

En el capítulo I se presenta una revisión general de conceptos relacionados con surfactantes, mecanismo de cambio de mojabilidad por surfactantes, precipitación de asfaltenos, propiedades del sistema roca-fluidos, propiedades de la roca, entre otros que ayudarán al lector a comprender de mejor manera los capítulos posteriores.

En el capítulo II se estudia el efecto del cambio de mojabilidad que los surfactantes ocasionan en la matriz de la roca. Esto se realizó mediante experimentos de imbibición espontánea, en los cuales se midió el volumen de aceite expulsado de medios porosos previamente añejados con aceite por la imbibición de salmuera con y sin surfactantes.

En el capítulo III se realizaron experimentos de flujo de aceite en medios porosos para estudiar el efecto del nuevo surfactante sobre el control de la generación de daño en medios porosos. En estos experimentos se utilizó un aceite ligero que en campo presenta fuertes problemas de depositación y bloqueo por asfaltenos. Las pruebas fueron hechas en un permeámetro, en el cual, a través de los valores de la presión de entrada y salida se calculó la permeabilidad y su cambio respecto al volumen de aceite desplazado. Se determinó la permeabilidad original, la permeabilidad después del daño, la permeabilidad después de los lavados con xileno puro y xileno con el nuevo surfactante.

El capítulo IV se presenta la discusión de resultados de ambas pruebas.

## **ÍNDICE DE FIGURAS.**

- Fig. 1.1** Comportamiento de la presión de inyección en la cabeza de pozo durante una prueba de admisión a la formación.
- Fig. 1.2** Representación esquemática de las fuerzas intermoleculares.
- Fig. 1.3** Ángulos de contacto en condiciones de mojamiento y no mojamiento.
- Fig. 1.4** Efecto de la capilaridad.
- Fig. 1.5** Representación gráfica de un surfactante.
- Fig. 1.6** Orientación de los surfactantes en las interfases.
- Fig. 1.7** Acción de los surfactantes catiónicos en areniscas sin aceite adsorbido en su superficie.
- Fig. 1.8** Representación esquemática de las partes ácidas del aceite crudo sobre una superficie de roca carbonatada.
- Fig. 1.9** Modelo esquemático que sugiere el mecanismo de cambio de mojabilidad mediante el uso de un surfactante catiónico en rocas carbonatadas. Los círculos son las moléculas del surfactante, y los cuadrados partes ácidas contenidas en el aceite crudo.
- Fig. 1.10** Perfiles de imbibición en núcleos de arenisca en soluciones al 1% con surfactantes aniónicos y catiónicos a temperatura ambiente.
- Fig. 1.11** Modelo esquemático que sugiere el mecanismo de cambio de mojabilidad creado por la interacción de un surfactante aniónico y componentes ácidos. Los círculos representan moléculas de surfactante aniónico y los cuadrados componentes ácidos de los aceites crudos.
- Fig. 1.12** Envoltorio de Precipitación de Asfaltenos (EPA) del aceite C1
- Fig. 2.1** Celda de imbibición espontánea.
- Fig. 2.2** Esquema que muestra las direcciones que los fluidos van siguiendo en un experimento de imbibición espontánea.
- Fig. 2.3** Esquema del experimento de imbibición espontánea.

- Fig. 2.4** Fotografía del experimento de imbibición espontánea.
- Fig. 2.5** Fotografía del tubo capilar graduado.
- Fig. 2.6** Gráfica con los volúmenes medidos por día en el tubo capilar graduado(experimento 1).
- Fig. 2.7** Gráfica con los porcentajes de recuperación de aceite(experimento 1).
- Fig. 2.8** Gráfica con los volúmenes medidos en el tubo capilar a lo largo de los 18 días(experimento 2).
- Fig. 2.9** Gráfica con los porcentajes de recuperación del aceite(experimento 2).
- Fig. 3.1** Diagrama del permeámetro empleado.
- Fig. 3.2** Esquema para flujo de aceite.
- Fig. 3.3** Esquema para flujo de xileno.
- Fig. 3.4** Esquema para flujo del nuevo surfactante.
- Fig. 3.5** Resultados experimentales xileno puro.
- Fig. 3.6** Resultados experimentales nuevo surfactante.
- Fig. 4.1** Porcentajes de recuperación de aceite de todas las pruebas de imbibición espontánea.
- Fig. 4.2** Porcentaje de recuperación de las pruebas de imbibición espontánea con nuevo surfactante, nuevo surfactante modificado y surfactante catiónico.
- Fig. 4.3** Porcentaje de recuperación de las pruebas de imbibición espontánea con nuevo surfactante, nuevo surfactante modificado y surfactante catiónico durante los primeros 5 días.
- Fig. 4.4** Nuevo Surfactante precipitado en salmuera.
- Fig. 4.5** Nuevo surfactante modificado en salmuera al 2%(sin precipitados).
- Fig. 4.6** Modelo esquemático que sugiere el mecanismo de cambio de mojabilidad del nuevo surfactante en roca carbonatada. Los círculos representan moléculas del nuevo surfactante, y los cuadrados los componentes ácidos del aceite crudo.

## Introducción

La inyección de agua en yacimientos de aceite es un método importante para mejorar la recuperación de aceite por, al menos, dos razones: la presión dentro del yacimiento es mantenida por debajo de la presión de burbuja (fluidos de yacimiento bajosaturados) y la eficiencia de barrido es mejorada. El método es barato y muy usado en yacimientos de arenisca (56). En yacimientos fracturados de calizas mojadas por agua y aceite con bloques de matriz de baja permeabilidad, el agua inyectada imbibirá espontáneamente en los bloques de matriz y desplazará el aceite (57). En este caso, las fracturas actuarán como zonas de transporte para el agua inyectada y el aceite desplazado. Si los bloques de matriz son mojados por aceite, la imbibición espontánea de agua no será posible debido a la diminuta presión capilar. En este caso, la inyección de agua seguirá las fracturas desde el pozo inyector hasta el pozo productor sin desplazar una cantidad significativa de aceite, teniendo como resultado un rompimiento rápido y una pobre eficiencia en el barrido. Recientemente, ha sido demostrado en experimentos de laboratorio que algunos surfactantes (materiales activos de superficie) adicionados a la salmuera eran capaces de cambiar la mojabilidad a un estado cercano a alterar un estado mojado por aceite a uno mojado por agua(58).

En la primera parte experimental de este trabajo se determinó, mediante el uso de celdas de Amott, la recuperación de aceite por imbibición espontánea de salmuera con y sin surfactantes en núcleos de roca carbonatada(caliza bedford) saturados y añejados con aceite. Con ello se pudo determinar cualitativamente el cambio de mojabilidad ocasionado por el surfactante catiónico y el surfactante zwitteriónico(nuevo surfactante) en rocas carbonatadas mojadas por aceite. Como resultado se obtuvo una recuperación mayor, utilizando el nuevo surfactante a una concentración de 1% en salmuera sintética, que con la salmuera sintética pura casi en un 200%. Lo anterior estuvo aunado a un cambio de mojabilidad hacia un estado mojado por agua dentro del medio poroso. Posteriormente, en las pruebas se incluyó un surfactante catiónico comercial con la finalidad de ver las diferencias entre un surfactante probado en campo y el nuevo surfactante. Al finalizar las pruebas se obtuvieron recuperaciones iguales de ambos surfactantes, con lo cual se probó la eficacia del nuevo surfactante en el cambio de mojabilidad de calizas mojadas con aceite.

La segunda parte experimental de esta tesis se dedicó al estudio del desempeño del nuevo surfactante para controlar el proceso de generación de daño por asfaltenos en núcleos de caliza bedford(carbonato de calcio al 99%). El daño se generó mediante el flujo de un aceite muerto tomado a boca de pozo que en campo presenta fuertes problemas de precipitación de asfaltenos. Este aceite tiene un alto contenido de sólidos orgánicos en suspensión, al que se le denominó sedimento, el cual está formado principalmente por asfaltenos y ceras precipitadas. El flujo del acetite con estos sedimentos provocó una obstrucción de los canales de flujo del tapón, simulando el proceso de daño que es generado en la cara y vecindades de la formación debido a la depositación de los asfaltenos que son transportados por el aceite. El surfactante a concentración de 1% en xileno fue comparado con xileno puro para constatar su efecto sobre el proceso de daño. Al final de la prueba, el nuevo surfactante (líquido zwitteriónico) en xileno disminuyó el ritmo al cual se genera el daño. Las mediciones se realizaron registrando el cambio de la permeabilidad respecto a los volúmenes de poro de aceite desplazado.



# CAPÍTULO I

## REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

### 1.1 Generalidades de la Estimulación de pozos.

**La estimulación de pozos** se utiliza para mejorar la productividad de pozos petroleros. Esto se logra inyectando fluidos al pozo y dependiendo del gasto y presión de inyección alcanzada, será el tipo de estimulación realizada. Si esta presión es igual o mayor a la presión de fractura durante la operación, se tendrá una **estimulación por fracturamiento hidráulico**, y en caso de tener una presión menor se tratará de una **estimulación matricial** (ver figura 1.1). En la primera se provoca una porosidad secundaria adicional debida a fracturas en las vecindades del pozo, y durante la segunda solo se modifican propiedades de la matriz y, si es el caso, la porosidad secundaria original. (1)

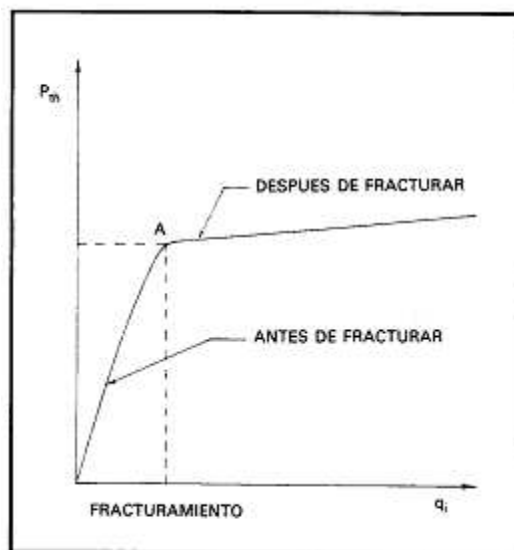


Figura 1.1 Comportamiento de la presión de inyección en la cabeza de pozo, durante una prueba de admisión a la formación

**La estimulación matricial de pozos** se divide en dos ramas:

- **Estimulación reactiva.** Los fluidos de tratamiento (generalmente ácidos) reaccionan químicamente disolviendo materiales que dañan la formación y sólidos propios de la roca. Esta estimulación se emplea para remover algunos tipos de daño

como los ocasionados por partículas sólidas (arcillas, precipitaciones inorgánicas, etc).

- **Estimulación no reactiva.** Los fluidos de tratamiento se enfocan en el cambio de propiedades de la roca tales como la mojabilidad, tensión interfacial, entre otras. Se utilizan principalmente soluciones oleosas o acuosas, alcoholes o solventes mutuos con surfactantes. Estas estimulaciones comúnmente se emplean para remover daños por bloqueos de agua, aceite o emulsión; daños por pérdida de lodo y por depósitos de material orgánico.

## 1.2 Propiedades de la roca.

- **Porosidad.**

Es el volumen de huecos de la roca, y define la capacidad de ésta para almacenar fluidos. Se expresa por el porcentaje de volumen de poros respecto al volumen total de la roca (porosidad total o bruta).

### Tipos de Porosidad.

- Absoluta:

La porosidad absoluta se considera como el volumen poroso total (estén o no interconectados).

- Efectiva:

La porosidad efectiva se refiere al porcentaje de poros interconectados que permiten la circulación de fluidos.

- No Efectiva:

Esta porosidad no efectiva representa la diferencia entre las porosidades anteriores, es decir, la porosidad absoluta y la efectiva.

- **Permeabilidad.**

Es la facilidad con la que una roca o formación permite a un fluido de viscosidad dada atravesarla. Se define con la ecuación de Darcy:

$$Q = \frac{KA dp}{\mu dl} \quad \text{y} \quad K = \frac{Q\mu dl}{A dp}$$

Donde:

A: área de flujo

Q: Gasto

dp: Diferencia de presiones a la entrada y salida del permeámetro.

dl: longitud del medio poroso.

$\mu$ : Viscosidad del fluido.

Si el fluido es homogéneo, y no produce ninguna acción importante sobre la roca, se habla de **permeabilidad absoluta**; pero si en la roca existen varios fluidos, como es el caso de un yacimiento petrolífero, en el que se puede tener petróleo, agua y gas, se producen interferencias entre ellos que dan origen a **permeabilidades efectivas** para cada uno de los fluidos.

**La permeabilidad relativa** corresponde a la relación entre permeabilidad absoluta y efectiva. Para un fluido dado, varía en función directa con la saturación de ese fluido en la roca, y se expresa en tanto por uno de movilidad de un fluido respecto a otro.

### 1.3 Propiedades del sistema roca-fluidos.

El flujo de fluidos a través de medios porosos está fuertemente afectado por fenómenos de superficie, los cuales representan fuerzas retentivas de fluidos en el medio poroso. La acción de la estimulación matricial no reactiva, concierne principalmente a la alteración de estas fuerzas retentivas manifiestas en los fenómenos de tensión superficial, mojabilidad y capilaridad.

- **Tensión Superficial e interfacial**

La materia en sus diferentes estados (sólido, líquido y gaseoso), está compuesta de moléculas, las cuales presentan una atracción llamada fuerza de cohesión. Esta fuerza es una combinación de fuerzas electrostáticas y de Van der Waals (1). Naturalmente estas fuerzas son de diferente magnitud dependiendo del estado de la materia. Por ejemplo, en el seno de un líquido, una molécula es rodeada por moléculas similares ejerciendo unas con otras fuerzas iguales de atracción, por lo que éstas se encuentran balanceadas tal como se muestra en la figura 1.2.

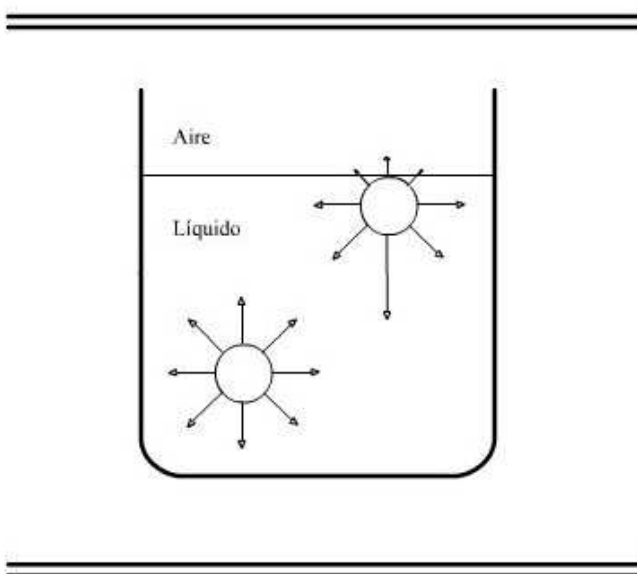


Figura 1.2 Representación esquemática de las fuerzas intermoleculares

En la interfase entre un líquido y un sólido, o entre un líquido y un gas, estas fuerzas son desequilibradas causando que exista una resultante en la interfase, con ello se crea una energía libre de superficie. En la misma figura 1.2 se desprecia esta resultante entre la interfase líquido-aire, la cual es perpendicular a la superficie del líquido. Esta fuerza será mayor entre mayores sean las fuerzas de atracción de las moléculas del líquido. Si se deseara romper esta superficie se tendría que realizar un trabajo por unidad de área, equivalente a vencer la energía libre de superficie. Este trabajo por unidad de área se denomina tensión superficial, y su valor específico para cada líquido, depende principalmente de la temperatura y presión a las cuales se encuentre.

Para medir la tensión superficial se utilizan varios métodos, de los cuales el más utilizado es el método de Du Noüy. Este procedimiento consiste en colocar en el líquido un anillo de platino y llevarlo hasta la interfase, midiendo la fuerza necesaria con la que el anillo rompe la superficie. La tensión superficial generalmente se da en dina/cm. Para el agua a condiciones estándar, la tensión superficial es de 72 dina/cm, para el benceno es de 29 dina/cm.(1)

En 1905 Thomas Young mostró que las propiedades mecánicas de la energía libre de superficie podrían relacionarse con una membrana hipotética en la superficie. Usando en concepto de tensión superficial, Young fue capaz de derivar explícitamente la condición de equilibrio mecánico de una superficie curva entre dos fases. La ecuación de Young se expresa en la forma siguiente:

$$P'' - P' = \frac{2\sigma}{r}$$

Donde:

$P'$  : Presión en la fase externa.

$P''$ : Presión en la fase interna.

$\sigma$ : Tensión Superficial.

R: Radio de curvatura.

- **Mojabilidad.**

En la interfase entre un líquido y un sólido también existen fuerzas intermoleculares desequilibradas que generan el concepto de mojabilidad. El sólido causa una fuerza de adhesión, por lo que el líquido es atraído al sólido.

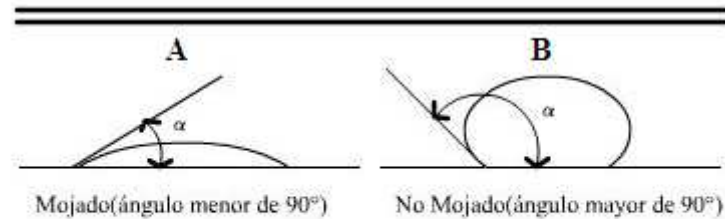


Fig. 1.3 Ángulos de contacto en condiciones de mojado y no mojado

En la figura 1.3 se muestra el efecto total de las fuerzas de adhesión y cohesión entre la interfase de agua y vidrio (A) y entre mercurio y vidrio (B). En el primer caso las fuerzas de adhesión son más grandes que las de cohesión y el ángulo es menor de  $90^\circ$ , condición bajo la cual se determina que el líquido moja al sólido. En el caso del mercurio las fuerzas de cohesión son más dominantes, produciéndose un ángulo en la interfase mayor a  $90^\circ$  indicativo de la no mojabilidad del líquido en el sólido. Cuantitativamente la mojabilidad se define como el producto de la tensión superficial por el ángulo de contacto, esto es:

$$\text{Mojabilidad} = \sigma \cos \alpha$$

El fenómeno de mojabilidad es de gran importancia para el flujo de aceite en un medio poroso. Se ha demostrado que si la roca se encuentra mojada por agua la permeabilidad al aceite es muy superior al caso en que la roca se encuentre mojada por aceite, lo cual favorece la recuperación del aceite contenido en el yacimiento.

- **Capilaridad.**

Al sumergir un tubo de vidrio capilar en agua, ésta se elevará en el tubo como se muestra en la figura 1.4, en este caso se define como presión capilar la diferencia de presiones en la interfase.

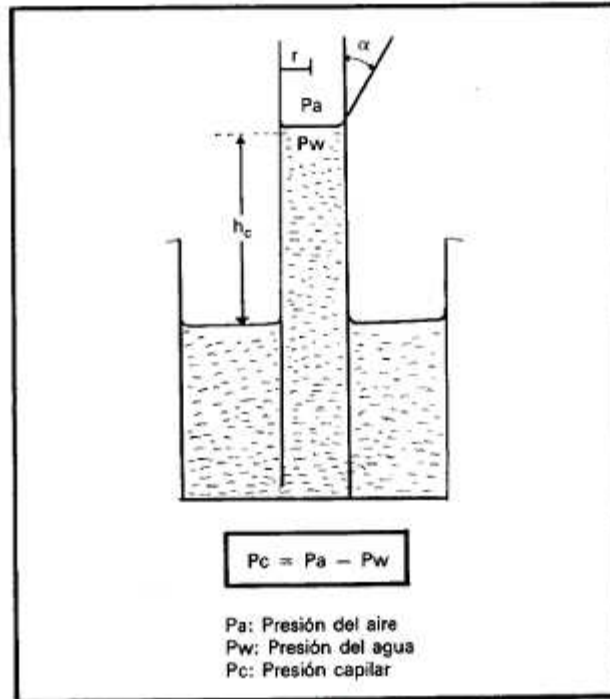


Fig. 1.4 Efecto de la capilaridad

La presión capilar será la fuerza requerida para soportar la columna de agua en el tubo, dividida entre el área del capilar, es decir:

$$P_c = \rho g h_c$$

Donde:

Pc: Presión capilar.

$\rho$ : Densidad

g: Aceleración de la gravedad

hc: Altura de la columna

## 1.4 Surfactantes.

Existen varias definiciones de surfactantes, dos de ellas son las siguientes:

“Los surfactantes son partículas que tienden a colocarse dentro de la superficie interfacial de dos fluidos en contacto.” (3)

“Los agentes activos de superficie, o surfactantes, son compuestos de moléculas orgánicas caracterizados por estar formados de dos grupos químicos, uno afín al agua (polar) llamado hidrofílico, y otro afín al aceite (no polar) llamado hidrofóbico.”(16)

Estos productos mezclados con fluidos acuosos, oleosos, alcoholes o solventes mutuos, son utilizados en operaciones de perforación, cementación, terminación, reparación, limpieza y estimulación de pozos. Según lo correcta que sea su aplicación, éstos pueden influenciar favorablemente o desfavorablemente en el flujo de hidrocarburos del yacimiento al pozo.

Para comprender la acción de los surfactantes, se puede analizar la estructura de sus moléculas representadas en la figura 1.5.

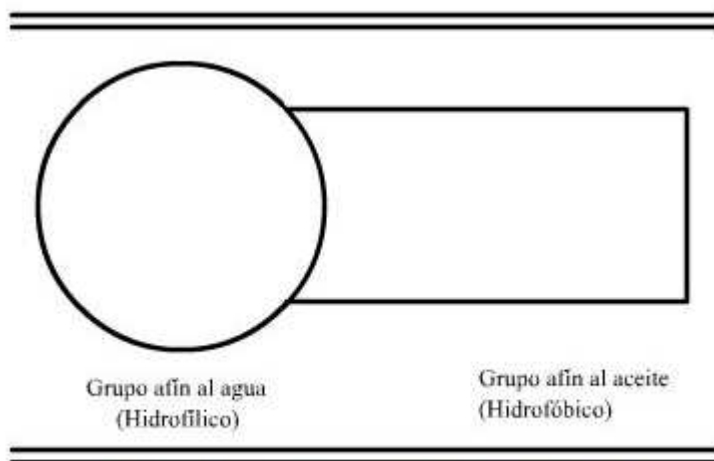


Fig. 1.5 Representación gráfica de un surfactante.

Un surfactante tiene dos grupos: uno afín al agua y otro afín al aceite; dada esta estructura, los surfactantes tienden a orientarse en el líquido buscando un acomodo como el que se



muestra en la figura 1.6. Puesto que el grupo hidrofílico es más soluble en agua que el grupo hidrofóbico, las moléculas de surfactante se orientarán en la interfase agua-aceite con el grupo afín al aceite hacia aceite y con el grupo afín al agua hacia el agua. Esto altera la naturaleza de la interfase aceite-agua y, dependiendo de la efectividad del surfactante, la interfase se convierte en una combinación aceite-surfactante-agua. Como el aceite tiene menor tensión superficial que el agua, entonces, la tensión superficial del agua con surfactante será menor que la tensión superficial del agua pura, y quizá tan baja como la tensión superficial del aceite.

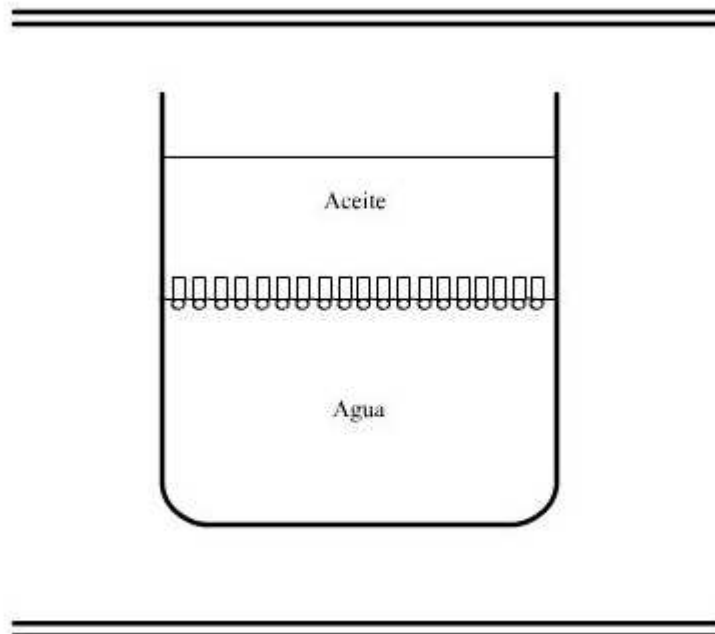


Fig. 1.6 Orientación de los surfactantes en las interfases

## Clasificación de los Surfactantes.

Debido a que la acción de los surfactantes depende principalmente de fuerzas electrostáticas, éstos se clasifican de acuerdo a la naturaleza iónica del grupo soluble en agua. Los surfactantes se dividen en: aniónicos, catiónicos, no iónicos y zwitteriónicos (anfotéricos). La tabla 1.1 (16) muestra su clasificación incluyendo su descripción esquemática, las características de carga del grupo soluble en agua, los grupos químicos más importantes y sus usos principales.

La naturaleza iónica del grupo soluble en agua, se usa para clasificar los surfactantes en cuatro clases(ver tabla 1.1):

Clasificación	Descripción	Carga del grupo soluble en agua	Grupos Químicos	Usos principales
Aniónicos	M+ +	Negativa	Sulfatos Sulfonatos Fosfatos Fosfonatos	No emulsificantes Retardadores Limpiadores
Catiónicos	X- -	Positiva	Compuestos de amina	No emulsificantes Inhibidores de corrosión
No iónicos		Sin Carga	Propileno	No emulsificante Espumantes Inhibidores de corrosión Agentes Penetrantes
Zwitteriónicos	M+ X-	+ -		Inhibidores de corrosión.

Tabla1.1 Clasificación de los surfactantes. Donde M+ y X- representan iones positivos y negativos.

### **Surfactates Zwitteriónicos.**

Estos son moléculas que contienen grupos ácidos y básicos. En un pH ácido, la parte básica de la molécula se ioniza y proporciona actividad superficial a la molécula. En un pH básico, la parte ácida de la molécula se “neutraliza” y tiene menos actividad superficial que a otros valores de pH (1).

### **Utilización de los surfactantes en la estimulación matricial no reactiva.**

Los surfactantes generalmente se emplean mezclados con un solvente. Si se desean hacer mezclas entre surfactantes, éstas deberán ser: aniónicos-aniónicos, aniónicos-no iónicos, catiónicos-catiónicos, catiónicos-no iónicos y no iónicos-no iónicos. La mezcla de surfactantes aniónicos-catiónicos no es recomendable debido a que éstos pueden reaccionar formando un producto diferente a un surfactante (generalmente precipitados).

## 1.5 Imbibición Espontánea

La imbibición, es el proceso en donde un fluido que satura un medio capilar es desplazado por otro fluido. Ésta es espontánea, cuando el fluido desplazante penetra el medio capilar, únicamente bajo la acción de las fuerzas capilares. (3)

Las muestras de roca que imbiben únicamente agua se dice que son mojadas por agua, de igual manera, las que lo hacen con el aceite son mojadas por aceite.

### Características de mojabilidad de los surfactantes.

Cuando la formación en la vecindad del pozo se vuelve mojada por aceite, la película que moja la roca elimina el efecto de resbalamiento que produce la película de agua adsorbida en la pared del poro, traduciéndose en una reducción de la permeabilidad a los hidrocarburos entre un 15 y 85% con respecto a la que tuviese si la roca estuviera mojada por agua. Los surfactantes alteran la mojabilidad de la roca favorable o desfavorablemente en función del tipo y características de la roca. Para ejemplificar en la figura 1.7 se describe cómo las formaciones de arenisca (superficies de mineral con cargas electrostáticas negativas) tienen fuertes fuerzas de adhesión a iones positivos (surfactantes catiónicos). Cabe hacer la aclaración que en este caso no se considera que haya aceite adsorbido sobre la superficie de la roca, cuyo caso será estudiado posteriormente.

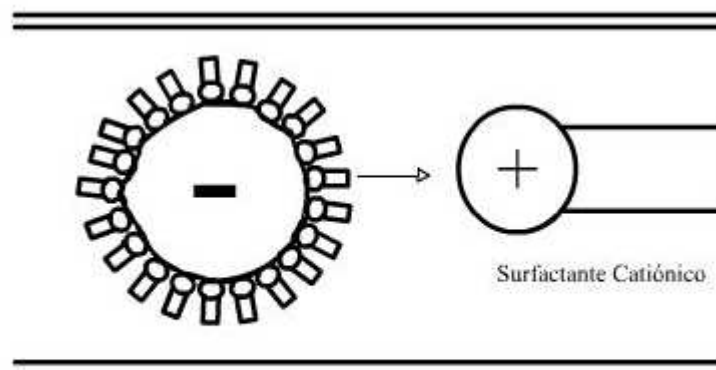


Fig. 1.7 Acción de los surfactantes catiónicos en areniscas sin aceite adsorbido en su superficie.

## Interacciones roca/fluidos.

La mojabilidad es muy importante en los procesos de recuperación de aceite debido al fuerte efecto que ésta ejerce en la distribución, localización y flujo de aceite y agua dentro del yacimiento durante la producción (4-9).

Generalmente, se asume que los yacimientos de aceite fueron creados por la acumulación de hidrocarburos en rocas que originalmente contenían agua, y por ello se deduce que las rocas de todos los yacimientos fueron originalmente mojadas por agua. (9, 11-13). Asimismo, existen casos aislados, en los cuales después de haberse hecho pruebas, se descubrió que algunos yacimientos eran originalmente mojados por aceite (14).

Principalmente, los asfaltenos pesados y las fracciones de resina del aceite crudo, son capaces de alterar por adsorción la mojabilidad de una caliza mojada originalmente por agua a una mojada por aceite en su superficie (3, 13, 15-23). Los componentes más importantes en el aceite crudo, responsables del cambio de mojabilidad, son aquellos que contienen grupos cargados como un ácido o una base (4, 21-24).

Las rocas carbonatadas usualmente llevan carga positivas en la superficie y tienen una afinidad mayor por los componentes ácidos del aceite crudo. En el caso de las areniscas, cuya carga de superficie es negativa, se tiene una mayor atracción por los componentes básicos del aceite crudo (25). La figura 1.8 es una representación esquemática de cómo las partes ácidas del aceite se adsorben sobre la superficie de la caliza, generando un estado más mojado por aceite.

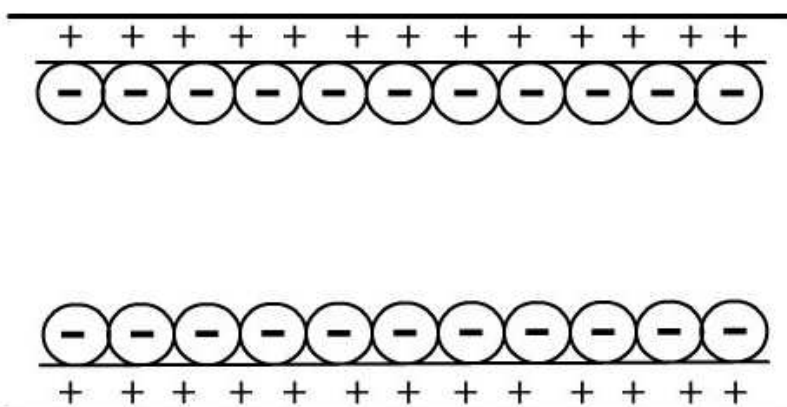


Fig 1.8 Representación esquemática de las partes ácidas del aceite crudo sobre una superficie de roca carbonatada.

## **1.6 Surfactantes en el proceso de imbibición espontánea**

Comprendiendo los mecanismos detrás de la alteración de la mojabilidad con surfactantes, se puede mejorar el desempeño y aplicación del producto en operaciones de campo. Diversos investigadores notaron que para cada tipo de roca, la efectividad de la alteración de la mojabilidad depende de la naturaleza iónica del surfactante empleado.

En núcleos de calizas mojadas por aceite, Austad(26) observó que, surfactantes catiónicos funcionaron mejor que surfactantes aniónicos en el cambio de mojabilidad hacia un estado más mojado por agua. Pensaron que para los surfactantes catiónicos el mecanismo responsable de la alteración de la mojabilidad, en una roca carbonatada mojada por aceite, era la formación de ion-par entre las cabezas catiónicas de las moléculas de surfactante y los componentes ácidos del aceite crudo adsorbidos en la superficie de la roca carbonatada.

La formación del ión-par puede remover la capa de aceite crudo adsorbida sobre la superficie de la roca, logrando exponer la superficie de la roca carbonatada originalmente mojada por agua. En cambio, las moléculas de los surfactantes aniónicos, forman una capa en la superficie de la roca carbonatada a través de la interacción hidrofóbica de las colas del surfactante en la superficie. La capa de surfactantes adsorbidos con los grupos de cabezas hidrofílicas, cubriendo la roca originalmente mojada por aceite, pueden cambiar la mojabilidad del medio poroso a uno más mojado por agua. En este caso, las interacciones hidrofóbicas son mucho más débiles que las interacciones ión-par, explicando por qué los surfactantes catiónicos funcionan mejor que los surfactantes aniónicos en la alteración de mojabilidad en rocas carbonatadas hacia un estado más mojado por agua. Esas pruebas e hipótesis, fueron el comienzo de un estudio que otros investigadores culminaron en un estudio de la mecánica de la alteración de la mojabilidad con surfactantes. Los resultados de ese estudio se muestran en las secciones 1.6.1 y 1.6.2.

### 1.6.1 Cambio de mojabilidad por la formación del Ion-par.

La formación del ión-par es influenciado principalmente por interacciones electrostáticas entre las cabezas hidrofílicas de los surfactantes y estabilizada por interacciones de las secciones hidrofóbicas de la molécula de surfactante (26). Como se muestra en la figura 3.4, la formación de iones-par remueve los componentes del aceite crudo adsorbido sobre la superficie de la roca, dando lugar a la cara originalmente mojada por agua.

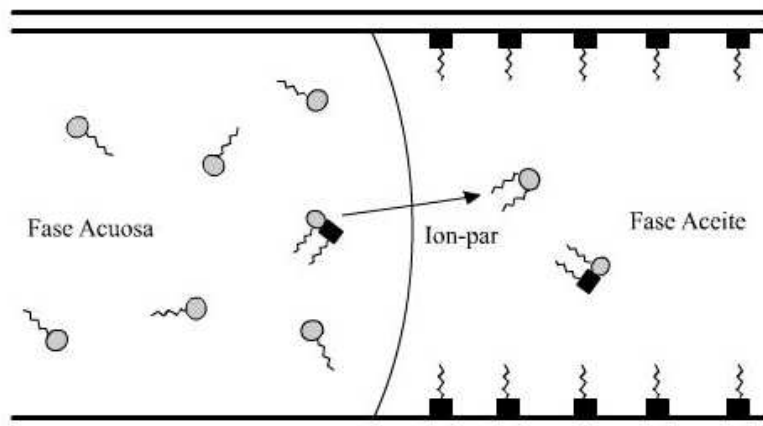


Fig. 1.9 Modelo esquemático que sugiere el mecanismo de cambio de mojabilidad mediante el uso de un surfactante catiónico en rocas carbonatadas. Los círculos son las moléculas del surfactante, y los cuadrados partes ácidas contenidas en el aceite crudo.

Los iones-par formados durante el proceso no son solubles en agua, y por ello se mueven rápidamente dentro de la fase agua/aceite hacia la fase aceite, dejando las moléculas de surfactante libres en la fase agua para asociarse con los componentes del aceite adsorbidos en la superficie de la roca (figura 1.9). De esta manera, el surfactante cambia satisfactoriamente la mojabilidad de la superficie de la roca a un estado más mojado por agua.

Para comprobar ese mecanismo Medí Salehi, Stephen J. Jonson y Jenn-Tai Liang (26), hicieron pruebas de imbibición espontánea con núcleos de areniscas y surfactantes aniónicos. Las areniscas son fuertemente mojadas por agua, y para alterarlo hacia un estado

mojado por aceite, sometieron sus muestras de roca a un proceso de añejamiento, consiguiendo cambiar su estado a un estado mojado por aceite.

Buckley (24) demostró, que las caras superficiales negativamente cargadas de las areniscas poseen una gran afinidad por los componentes básicos del aceite crudo, y teniendo un proceso de añejamiento a alta temperatura pueden volverla fuertemente mojada por aceite. Para sus pruebas utilizaron un aceite con alto contenido disuelto de componentes básicos, los cuales podrían incrementar la cantidad de material orgánico adsorbido en la superficie de la roca. Si el mecanismo del ion-par era el responsable del cambio de mojabilidad, los surfactantes aniónicos serían más efectivos que los surfactantes catiónicos en el cambio de mojabilidad de la arenisca hacia un estado más mojado por agua. Esto ocurriría porque la interacción electrostática provocaría que la formación del ion-par se formara únicamente entre los grupos de cabeza aniónica de las moléculas de los surfactantes y los componentes básicos, positivamente cargados, del aceite crudo adsorbido en la superficie de la arenisca.

Sus experimentos de imbibición espontánea, fueron hechos con núcleos de arenisca Berea. Emplearon surfactantes aniónicos y catiónicos comerciales. Las soluciones estuvieron preparadas al 1% de surfactante en salmuera y permanecieron inicialmente por un periodo de dos semanas, para posteriormente ver su efecto por más tiempo. Sus resultados se muestran en la figura 1.10 (26):

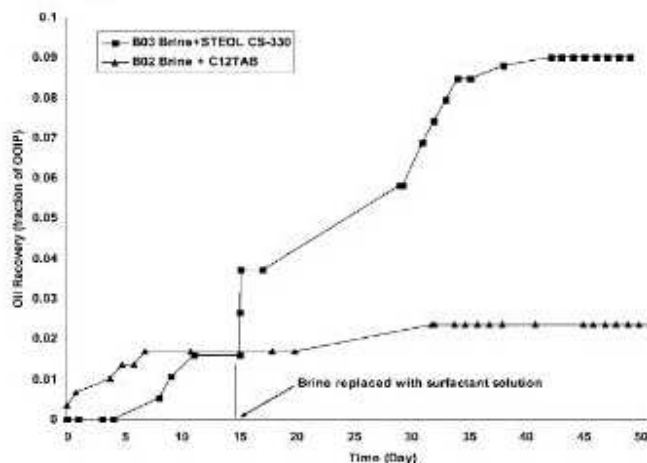


Fig. 1.10 Perfiles de imbibición en núcleos de arenisca en soluciones al 1% con surfactantes aniónicos y catiónicos a temperatura ambiente.



En sus resultados se observa cómo el surfactante aniónico favoreció la recuperación de aceite de la muestra y de cómo el ión-par es el mecanismo responsable del cambio de mojabilidad. Para comprobar estos resultados se realizaron un par de pruebas adicionales con diferentes aceites y llegaron a resultados similares.

### 1.6.2 Alteración de la mojabilidad por adsorción

Los surfactantes aniónicos también pueden mejorar la imbibición espontánea de agua dentro de los núcleos de caliza mojados por aceite, pero no tan eficazmente como los surfactantes catiónicos. En este caso, para los surfactantes aniónicos la formación del ion-par no puede ser el responsable de la alteración de mojabilidad. Esto se debe a la repulsión electrostática que se crea entre las cabezas cargadas negativamente de las moléculas del surfactante aniónico y los componentes ácidos del aceite crudo de carga negativa, adsorbidos previamente en la superficie de la roca. En este caso las partes hidrofóbicas del surfactante crean una capa que deja la parte soluble en agua del surfactante orientada hacia la solución (figura 1.11), resultando en una delgada capa de agua y creando fuerzas capilares débiles durante el proceso de imbibición (26).

Es importante aclarar que debido a las débiles interacciones hidrofóbicas este proceso puede ser rápidamente reversible. La adsorción del surfactante se hace formando una capa de surfactante sobre el aceite, y debido a que las moléculas de surfactante suspendidas en la solución tienen la misma carga no puede haber una segunda capa sobre ésta.

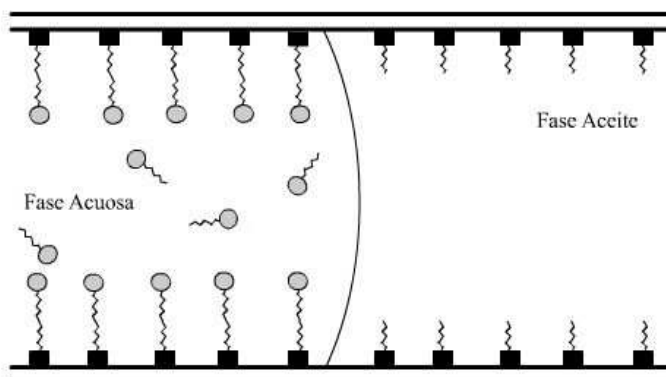


Fig. 1.11 Modelo esquemático que sugiere el mecanismo de cambio de mojabilidad creado por la interacción de un surfactante aniónico y componentes ácidos. Los círculos representan moléculas de surfactante aniónico y los cuadrados componentes ácidos del aceite crudo

## 1.7 ASFALTENOS

**Definición.** Los asfaltenos son una de las fracciones no volátiles del petróleo, cuya compleja naturaleza ha hecho imposible, hasta el momento, definir químicamente de manera precisa. Dado que los problemas operativos causados por los asfaltenos durante la producción y refinación del petróleo están relacionados con la solubilidad de éstos, ha resultado conveniente establecer una definición de ellos basada en criterios de solubilidad.

La palabra “asfalteno” se refiere a una mezcla de compuestos cuya composición está definida por su parámetro de solubilidad. Estos compuestos se separan (o precipitan) de la mezcla original (petróleo crudo, bitumen, o residuo) mediante la adición de un disolvente no polar con tensión superficial menor de 25 dinas/cm a 25 °C. Los líquidos usados con este propósito son principalmente naftas de petróleo de bajo punto de ebullición, éter de petróleo, pentano, hexano, heptano y otros similares (27). La composición de los asfaltenos (y en consecuencia sus propiedades físicas y químicas) dependen de la naturaleza del disolvente utilizado para precipitarlos, del volumen del disolvente por gramo de mezcla original, del tiempo de contacto y de la temperatura de precipitación (27). Actualmente la definición de asfalteno más empleada, tanto a nivel industrial como en investigación, es la establecida por las normas norteamericanas ASTM D-3279, ASTM D-4124, y la británica IP 143, las cuales lo definen como la fracción insoluble en 30 o más mililitros de heptano normal por gramo de material original, pero soluble en benceno o tolueno.

Los asfaltenos son solubles en algunos líquidos polares con tensión superficial arriba de 25(dinas/cm) a 25°C, por ejemplo: disulfuro de carbono, piridina, tetrahidrofurano, diclorometano y otros hidrocarburos clorados y compuestos aromáticos, entre otros. Son insolubles en gases licuados como metano, etano y propano (27).

Una vez precipitados, los asfaltenos se observan como partículas sólidas de color café oscuro a negro que se pulverizan fácilmente, no tienen punto de fusión definido y, por lo general, al ser calentados se hinchan presentando descomposición química dejando un residuo carbonaceo.

## NATURALEZA Y MECANISMOS DE LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS

Los mecanismos de la precipitación de asfaltenos son muy complejos y a pesar de la profusa investigación en el tema, persiste la controversia respecto a la naturaleza de la disolución de los asfaltenos en el petróleo. Actualmente se manejan dos hipótesis distintas (28). En una de ellas se considera que los asfaltenos están disueltos en el aceite formando una solución verdadera, y su precipitación es un proceso termodinámicamente reversible que depende de las condiciones termodinámicas de temperatura, presión y composición (29; 30). La segunda hipótesis considera a los asfaltenos como agregados, los cuales se encuentran suspendidos en el aceite estabilizados por moléculas de resina formando una solución coloidal, y la precipitación se considera como un fenómeno principalmente irreversible. De acuerdo a esta hipótesis, se requiere de teorías y modelos coloidales para describir la precipitación de asfaltenos (31-33).

La precipitación de asfaltenos puede ocurrir cuando se perturba el equilibrio de las fuerzas de estabilización. Cambios en temperatura y presión durante la producción natural del petróleo pueden causar la precipitación de asfaltenos (28,34), lo mismo ocurre por cambios fuertes de la composición debidos a la inyección de gases (gas natural, CO<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>) en las operaciones de recuperación secundaria (28), o por un cambio drástico del pH en la emulsión agua – aceite durante las operaciones de estimulación ácida (28).

### 5.1.1 Mecanismos de la precipitación

**Mecanismo Coloidal.** Este mecanismo se basa en la suposición de que los asfaltenos se encuentran en el petróleo como partículas sólidas suspendidas coloidalmente, de acuerdo al modelo de Pfeiffer y Sall(35), el mecanismo de estabilización se basa en las interacciones de naturaleza repulsiva entre las resinas adsorbidas en las superficies de los pequeños agregados de moléculas asfaltenos, que evitan o limitan el crecimiento de los agregados (32). La eficacia de este mecanismo depende de la concentración de resinas en el aceite y de la fracción de sitios ocupados por éstas en la superficie de los asfaltenos. Si se modifica

la concentración de resinas en el aceite, al diluirlo con algún disolvente miscible por ejemplo, la cantidad de resinas adsorbidas en la superficie asfáltica puede disminuir, al punto de permitir que las partículas o moléculas asfálticas se aproximen lo suficiente entre sí para poder asociarse y hacer crecer los agregados, rompiendo la estabilidad de la suspensión. Experimentalmente se ha observado (36,37) que en muchos casos, entre mayor sea la proporción resinas/asfaltenos en un petróleo crudo, mayor será la estabilidad del sistema coloidal asfalteno-aceite.

**Mecanismos basados en la solubilidad.** El grado de dispersión o disolución de los compuestos orgánicos pesados (asfaltenos, resinas) en el petróleo crudo depende de la composición y la densidad del aceite. La precipitación de estos compuestos pesados puede ser explicada por el efecto de una perturbación en el balance de la composición del aceite o un cambio en su densidad.

Se sabe que los compuestos polares y los no polares son inmiscibles entre sí, y que entre moléculas ligeras y pesadas de la misma clase existe cierta miscibilidad, dependiendo de las diferencias en sus pesos moleculares. Sin embargo, en mezclas complejas tan polidispersas como el petróleo, todos estos componentes son mutuamente solubles hasta cierto punto, siempre y cuando se mantenga un equilibrio adecuado en la proporción entre moléculas polares y no polares, y entre moléculas pesadas y ligeras (30). En este equilibrio, las resinas, y en menor grado la fracción aromática, tienen un papel clave al servir como “puente” amortiguando la incompatibilidad entre las moléculas de asfalteno, de naturaleza aromática y polar, y el medio, básicamente no-polar; así, las resinas y los compuestos aromáticos disueltos en el aceite incrementan la polaridad y aromaticidad de éste, dándole la capacidad para dispersar a los asfaltenos. Cualquier cambio en la composición del medio, debido a la adición de disolventes miscibles (gases o líquidos) o a la pérdida de componentes ligeros por despresurización, que modifique las proporciones entre las diferentes clases y tamaños de moléculas, dará lugar a un cambio del parámetro de solubilidad del aceite, provocando que las moléculas de las fracciones más polares y pesadas se concentren localmente, formando una segunda fase líquida o “sólida insoluble” con tendencia a la precipitación.

Por otra parte, la disminución de la densidad del aceite, a composición y temperatura constante, debida por ejemplo a la despresurización del petróleo crudo cuando se encuentra en una sola fase durante el proceso de producción dentro del pozo, disminuye la solubilidad de los asfaltenos provocando su precipitación. Este fenómeno se puede explicar a partir de la definición del parámetro de solubilidad (38)  $\delta^2 = E_{coh} / v$ , donde  $E_{coh}$  es la energía molar de cohesión del material (que en el caso de líquidos saturados, corresponde a la energía interna de vaporización) y  $v$  es su volumen molar.

La solubilidad entre dos materiales depende de la diferencia entre los valores de sus parámetros de solubilidad: dos materiales con parámetros semejantes requieren de menos energía para dispersarse mutuamente, lo que les permite mezclarse; mientras que dos materiales con parámetros muy distintos requieren de mucha energía para mezclarse, lo que les lleva a la inmiscibilidad. Así, al disminuir la densidad del aceite, su volumen molar aumenta y su parámetro de solubilidad disminuye. Esto provoca que la diferencia entre el parámetro de solubilidad del aceite (10 - 19 Mpa<sup>1/2</sup>) y el de los asfaltenos (19 - 30 Mpa<sup>1/2</sup>) (39-41) sea mayor, dando lugar a la separación de fases. Un efecto similar sucede cuando se disminuye la densidad del aceite al diluirlo con algún alcano o un gas miscible. La solubilidad del asfalteno se incrementa fuertemente con el incremento de la densidad in-situ del crudo y con la disminución del parámetro de solubilidad del asfalteno.

### **5.1.2 Efectos de la composición, la temperatura y la presión**

**Efecto de la composición.** El nivel de agregación de los asfaltenos depende en gran medida de la composición del crudo. Uno de los experimentos más comunes, en relación con la solubilidad de los asfaltenos, es la titulación del petróleo crudo con alcanos entre nC<sub>5</sub> y nC<sub>16</sub> (29; 42-44), los cuales actúan como disolventes respecto al aceite y como agentes precipitantes con respecto de los asfaltenos, en estos experimentos se han observado las siguientes tendencias:

- i) Para un volumen dado de alcano normal por gramo de aceite, cuando el peso molecular del alcano aumenta, la cantidad de asfalteno precipitado disminuye.
- ii) Cuando el número de carbonos del alcano aumenta, el volumen de disolvente por gramo de aceite necesario para iniciar la precipitación aumenta.
- iii) Conforme aumenta el volumen de alcano normal por gramo de aceite, la cantidad de material precipitado aumenta hasta llegar a un límite, alrededor de 30 o 40 mL / g más allá de ese volumen no se precipita mayor cantidad de material.

Los alcanos ligeros, como el propano y butano líquidos inducen la precipitación de una cantidad importante de material del petróleo crudo, la cual incluye tanto a los asfaltenos como a las resinas (29). Por lo que respecta al efecto que tiene la dilución del petróleo crudo con gases miscibles como el CO<sub>2</sub>, o el N<sub>2</sub>, varios estudios experimentales (45-49) muestran que esta clase de dilución tiende a provocar la precipitación de materiales orgánicos en algunos petróleos crudos.

Los cambios de composición también afectan la naturaleza del material precipitado. El uso de heptano como agente precipitante produce una fracción de asfaltenos substancialmente diferente (27) a la obtenida con pentano. En las fracciones precipitadas con heptano, las relaciones atómicas H/C son marcadamente menores, indicando una mayor aromaticidad, mientras que las relaciones atómicas S/C, O/C y N/C generalmente son mayores en estos asfaltenos. Entre más ligero sea el alcano usado como precipitante, la cantidad de material precipitado será mayor, con un mayor contenido de moléculas ligeras tanto de asfaltenos como de resinas, lo que implica una disminución en el peso molecular promedio y en la aromaticidad del material.

**Efecto de la temperatura.** Se considera que la temperatura tiene un efecto directo sobre la precipitación de asfaltenos. Monger y Fu (46) señalan que la temperatura afecta directamente la solubilidad de los maltenos y las resinas y una caída en la temperatura puede inducir la precipitación de parafinas, las cuales atrapan algunos asfaltenos durante la solidificación. Se ha observado que la temperatura aumenta la solubilidad de los asfaltenos, disminuyendo su tendencia a la precipitación (50-52). Una mayor temperatura implica una mayor energía cinética de las moléculas de asfalteno, lo que inhibe las interacciones de

asociación entre éstas, facilitando su dispersión. Por otra parte, desde el punto de vista termodinámico, el incremento de la temperatura aumenta la contribución negativa de la entropía a la energía libre de Gibbs de mezclado, favoreciendo la miscibilidad entre asfaltenos y aceite.

**Efecto de la presión.** Estudios del efecto de la presión sobre la depositación de asfaltenos (29,39,53,54) así como la observación del comportamiento de la producción en pozos con problemas de depositación de asfaltenos (42,55) muestran que la solubilidad de los asfaltenos disminuye conforme la presión disminuye por arriba del punto de burbuja del crudo; esto se debe a que al expandirse el crudo, la disminución de su densidad hace que disminuya la solubilidad de los asfaltenos. Para presiones abajo del punto de burbuja, la despresurización del crudo causará un rápido incremento en la solubilidad de los asfaltenos debido a un aumento en la densidad del líquido provocado por el cambio de composición. La combinación del efecto del cambio de presión por arriba y por abajo de la presión de burbuja, se refleja en la existencia de un punto de presión alrededor de la presión de burbuja del aceite donde la solubilidad de los asfaltenos es mínima. Como muchos precipitados, el asfaltano requiere un cierto grado de supersaturación en su solución con el aceite antes de la precipitación, y la máxima supersaturación ocurre en el punto de burbuja (39). La condición de supersaturación de un asfaltano respecto al aceite es función de la diferencia entre la presión de burbuja y la presión del yacimiento, de la densidad del crudo y del parámetro de solubilidad de asfaltenos (39).

El cambio relativo de la solubilidad de los asfaltenos en el crudo por unidad de caída de presión es más grande para crudos ligeros que son bajo saturados con gas, los cuales, por lo general, presentan también bajas concentraciones de asfaltenos. De manera que la posibilidad de que la precipitación de asfaltenos será mayor en los crudos ligeros. En general los crudos pesados tendrán muy pocos problemas de precipitación de asfaltenos, a pesar de su alto contenido de éstos, si la presión de yacimiento es cercana a la presión de burbuja.

En consecuencia, la tendencia a la precipitación de asfaltenos por efecto de la presión está determinada principalmente por tres factores: el grado de bajo saturación con gas del crudo (contenido de gases disueltos por arriba del punto de burbuja de la mezcla), la densidad del

crudo a condiciones de yacimiento y el grado de saturación de la solución asfaltenos - aceite a condiciones de fondo de pozo (39).

**Diagrama de fases de la depositación de asfaltenos.** A este diagrama se le da el nombre de Envoltorio de Precipitación de Asfaltenos (EPA), y es el lugar geométrico de los puntos de presión y temperatura en donde se inicia la depositación de asfaltenos (51). La EPA proporciona información que permite estimar, con muy buena aproximación, las condiciones de P y T a las cuales se esperara el inicio de la precipitación de asfaltenos durante el proceso de producción de un pozo, asimismo es la fuente de los datos de equilibrio de fases. Con el desarrollo de las tecnologías tanto para la recuperación de muestras preservadas de petróleo a alta presión, como para la detección del punto de precipitación incipiente, también conocido como onset, la obtención de estos diagramas se ha hecho cada vez más común en los estudios de la precipitación de asfaltenos a condiciones de yacimiento (49,54). Un ejemplo de EPA es la figura 5.1.

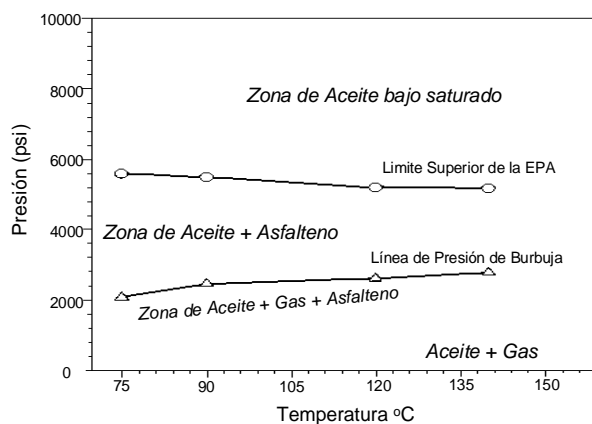


Fig. 1.12 Envoltorio de Precipitación de Asfaltenos (EPA) del aceite C1



## CAPÍTULO II

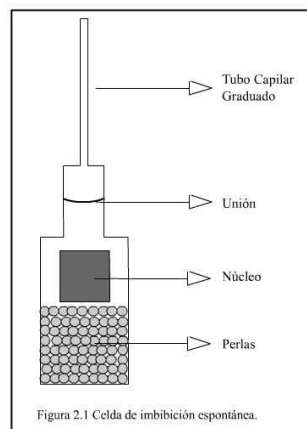
### EFECTO DEL USO DE SURFACTANTES EN EL PROCESO DE IMBIBICIÓN ESPONTÁNEA.

#### 2.1 Imbibición espontánea en celdas de Amott.

Existen varias definiciones de imbibición espontánea, una de las cuales dicen:

“La imbibición es el proceso en donde un fluido que satura un medio capilar es desplazado por otro fluido. Esta es espontánea cuando el fluido desplazante penetra el medio capilar únicamente bajo la acción de las fuerzas capilares.” (25)

Una forma de generar experimentalmente el proceso de imbibición espontánea es utilizando celdas de Amott(imbibición espontánea). En ellas se mide la cantidad de aceite expulsado del núcleo (previamente saturado con aceite) por el efecto de imbibición de la salmuera con y sin producto químico. En la figura 2.1 se muestra un esquema de celda de imbibición espontánea, donde se muestran las diferentes partes de las que está conformada y aditamentos utilizados en la experimentación.



El tubo capilar graduado tiene una escala mínima de 0.05 ml y se pueden tomar las mediciones directamente.

Por diferencia de densidad, respecto a la salmuera, el aceite tiende a salir por la parte superior del tapón, y se acumula en el tubo capilar arriba del menisco de agua. En la figura 2.2 se pueden observar las direcciones de flujo de fluidos dentro del medio poroso en una prueba de imbibición espontánea.

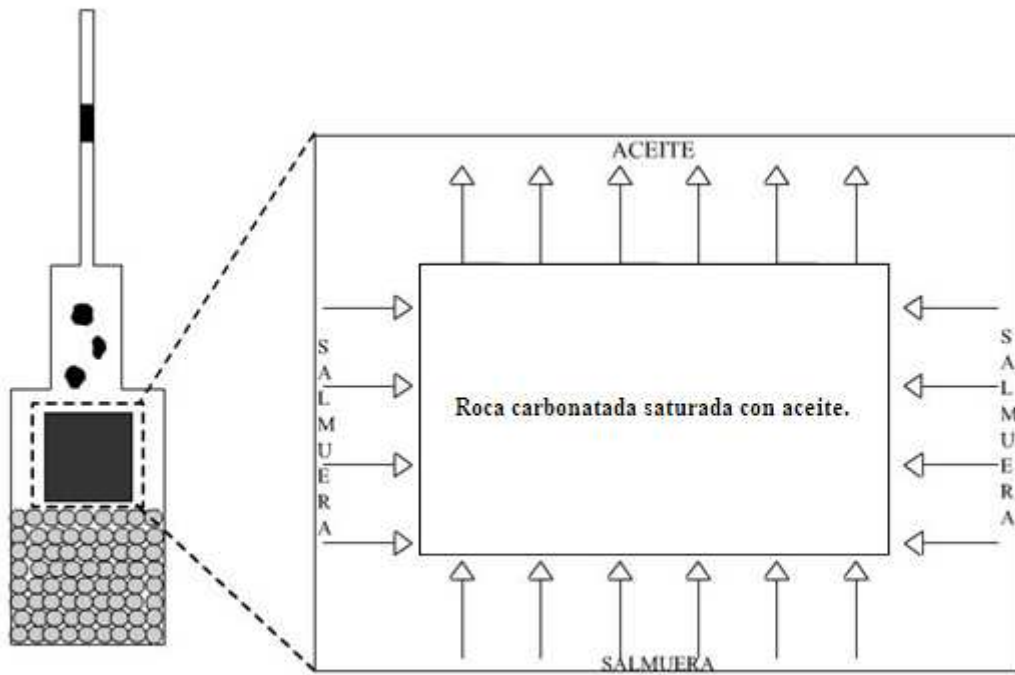


Fig. 2.2 Esquema que muestra las direcciones que los fluidos van siguiendo en un experimento de imbibición espontánea.

## **2.2 Pruebas de imbibición espontánea como efecto del cambio de mojabilidad del Nuevo Surfactante.**

### **2.2.1 Objetivo del experimento.**

Determinar experimentalmente la recuperación de aceite por imbibición espontánea de salmuera con y sin surfactantes en un medio poroso saturado y añejado con aceite. Lo cual permite determinar cualitativamente el cambio de mojabilidad ocasionado por el surfactante catiónico y el surfactante zwitteriónico(nuevo surfactante) en rocas carbonatadas mojadas por aceite y entender el mecanismo químico detrás del nuevo surfactante.

### **2.2.2 Materiales y equipos.**

Se presenta un listado del material necesario para desarrollar el experimento de efecto del uso de surfactantes en el proceso de imbibición espontánea.

1. Celdas de imbibición espontánea con una capacidad de 350 cm<sup>3</sup> de agua con una graduación de 0.05 (ml) y un volumen capilar de 5 (ml).
2. Balanza analítica para la medición de masa de las diferentes muestras.
3. Aceite y salmuera sintética. Las características de la salmuera se muestran en la tabla 2.1 y las del aceite en la tabla 2.2.
4. Nuevo surfactante (líquido zwitteriónico), nuevo surfactante modificado y surfactante catiónico.
5. Un baño de recirculación para mantener la temperatura constante a lo largo del experimento.
6. Tapones de caliza Bedford.

Tabla 2.1 Propiedades de salmuera.

<b>PROPIEDADES FÍSICAS.</b>					
TEMPERATURA.....	20,0 °C		<b>GASES EN SOLUCIÓN.</b>		(mg/L)
pH.....	5,74	@ 20 °C			
DENSIDAD.....	1,2093	g/cm <sup>3</sup> @ 20°C	ÁCIDO SULFHÍDRICO (H <sub>2</sub> S).....		
CONDUCTIVIDAD.....		μS/cm @ 20 °C	BIÓXIDO DE CARBONO (CO <sub>2</sub> ).....		
TURBIDEZ.....	11 FTU		OXÍGENO DISUELTO (O <sub>2</sub> ).....		
COLOR.....	60 Pt-Co.				
OLOR.....					
<b>PROPIEDADES QUÍMICAS.</b>					
<b>CATIONES:</b>	(mg/L)	(meq/L)	<b>ANIONES:</b>	(mg/L)	(meq/L)
SODIO (Na <sup>+</sup> ).....	51 069,18	2 221,462	CLORUROS (Cl <sup>-</sup> ).....	190 000,00	5 359,208
POTASIO (K <sup>+</sup> ).....	0,00	0,000	SULFATOS (SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )....	25,00	0,521
CALCIO (Ca <sup>++</sup> ).....	55 200,00	2 754,491	CARBONATOS (CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> )	0,00	0,000
MAGNESIO (Mg <sup>++</sup> )...	4 691,83	385,968	BICARBONATOS (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	136,64	2,239
HIERRO (Fe <sup>++</sup> ).....	1,31	0,047	HIDRÓXIDOS (OH <sup>-</sup> )..	0,000	0,000
MANGANESO (Mn <sup>++</sup> )	0,00	0,000	NITRITOS (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )....	0,00	0,000
BARIO (Ba <sup>++</sup> ).....	0,00	0,000	NITRATOS (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )...	0,00	0,000
ESTRONCIO (Sr <sup>++</sup> )...	0,00	0,000	FOSFATOS (PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> )..	0,00	0,000
<b>TOTAL;</b>	<b>110 962.32</b>	<b>5 361,968</b>	<b>TOTAL:</b>	<b>190 161.64</b>	<b>5 361,968</b>
<b>SÓLIDOS DISUELTOS Y EN SUSPENSIÓN.</b>					
	(mg/L)			(mg/L)	
SÓLIDOS TOTALES.....	301 123,96		DUREZA TOTAL como CaCO <sub>3</sub> .....	157 300,00	
SÓLIDOS DISUELTOS TOTALES (SDT)	301 123,96		DUREZA DE CALCIO como CaCO <sub>3</sub> .....	138 000,00	
SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES (SST)	0,00		DUREZA DE MAGNESIO como CaCO <sub>3</sub> .....	19 300,00	
GRASAS Y ACEITES.....			ALCALINIDAD A LA "F" como CaCO <sub>3</sub> .....	0,00	
SÍLICE SOLUBLE (SiO <sub>2</sub> ).....			ALCALINIDAD A LA "M" como CaCO <sub>3</sub> .....	112,00	
ÓXIDO FÉRRICO (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....			SALINIDAD como NaCl.....	313 202,83	
ACIDEZ como CaCO <sub>3</sub> .....			ÍNDICE DE ESTABILIDAD.....	4,19802	
			TENDENCIA.....	<b>INCRUSTANTE</b>	

Tabla 2.2. Propiedades del aceite.

Muestra	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	Parafinas	°API
Aceite	54.8	23.6	21.2	0.4	6.13	35.3

### 2.2.3 Metodología experimental.

#### Experimento 1.

Consistió en dos pruebas comparativas que incluyen a la salmuera y una solución de nuevo surfactante en salmuera a una concentración de 1% (10000 mg/l).

#### Preparación de los núcleos.

Estos fueron saturados en aceite durante 7 días a una presión de 500(psi).

Las muestras fueron obtenidas de partir en 2 secciones un núcleo de caliza Bedford con las siguientes propiedades:

Tabla 2.3 Propiedades del tapón de caliza Bedford empleado en el experimento 1.

Diámetro(cm)	Longitud(cm)	Porosidad (%)	Permeabilidad efectiva al He (mD)
3	4.1	17.7	12.7

Como se muestra en la tabla 2.4, en esta prueba se midieron los tapones antes y después de ser saturados con aceite por un periodo de 7 días a 500 (psi).

Tabla 2.4 Características de las secciones de núcleos antes y después de saturarlos con aceite:

Tapón	Longitud(cm)	Diámetro(cm)	Masa inicial(g)	Masa después de de la saturación(g)	Masa de aceite(g)
Nuevo surfactante	1.9	3	60.81	63.12	2.31
Salmuera	2	3	64.16	66.31	2.15

## Experimento 2.

Consistió en tres pruebas comparativas en las que se incluyen a la salmuera, solución de surfactante catiónico en salmuera al 0.44% (4400 mg/l) y solución de nuevo surfactante modificado en salmuera al 0.44% (4400 mg/l).

### Preparación de los núcleos.

Estos fueron saturados en aceite durante 7 días a una presión de 500(psi).

Las muestras fueron obtenidas de partir en 3 secciones un núcleo de caliza Bedford con las siguientes propiedades:

Tabla 2.5 Propiedades del tapón de caliza Bedford empleado en el experimento 2.

Diámetro(cm)	Longitud(cm)	Porosidad (%)	Permeabilidad efectiva al He (mD)
2.9	5.8	17.8	12.7

Como se muestra en la tabla 2.6, en esta prueba se midieron los tapones antes y después de ser saturados con aceite por un periodo de 7 días a 500 (psi).

Tabla 2.6 Características de las secciones de núcleos antes y después de saturarlos con aceite

Tapón	Longitud(cm)	Diámetro(cm)	Masa inicial(g)	Masa después de de la saturación(g)	Masa de aceite(g)
Nuevo surfactante	1.9	2.9	58.24	60.63	2.39
Catiónico	1.8	2.9	64.16	66.31	2.15
Salmuera	1.9	2.9	62.46	66.21	3.75

## Descripción del equipo.

En las figuras 2.3 y 2.4 se encuentran el diagrama y la fotografía del equipo empleado para la realización del experimento.

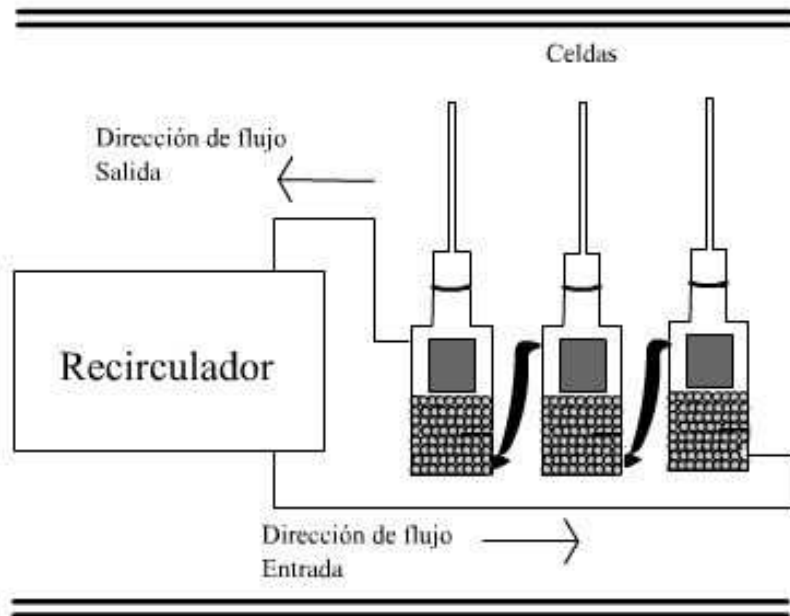


Figura 2.3 Esquema del experimento de imbibición espontánea.



Figura 2.4 Fotografía del experimento

## Experimento de Imbibición.

Primero se encendió el recirculador hasta alcanzar una temperatura de  $65^{\circ}\text{C}$ . Posteriormente se colocaron cuidadosamente los núcleos dentro de las celdas de imbibición de manera que quedaran nivelados. Se vertió la solución de salmuera con y sin surfactantes dentro de las celdas respectivas. Después se insertó la parte superior con el tubo capilar graduado, sellando la unión con silicón para evitar fugas, y se completó el volumen de salmuera con la ayuda de una pipeta hasta un nivel de una tercera parte del tubo capilar.

Los volúmenes de aceite expulsado acumulado se midieron cada 24 horas del tubo capilar graduado.



Figura 2.5 Fotografía del tubo capilar graduado.



## 2.2.4 Resultados.

### Experimento 1.

Tabla 2.2.4.1 Volúmenes de aceite medido en el tubo capilar graduado en la prueba con nuevo surfactante en salmuera al 1% en los 18 días.

Día	Nuevo Surfactante(ml)	Salmuera(ml)
1	0.1	0
2	0.45	0
3	0.5	0
4	0.6	0.1
5	0.7	0.1
6	0.75	0.15
7	0.8	0.20
8	0.85	0.20
9	0.85	0.25
10	0.9	0.25
11	0.95	0.35
12	0.95	0.35
13	1.0	0.35
14	1.0	0.4
15	1.0	0.4
16	1.0	0.45
17	1.0	0.45
18	1.0	0.5

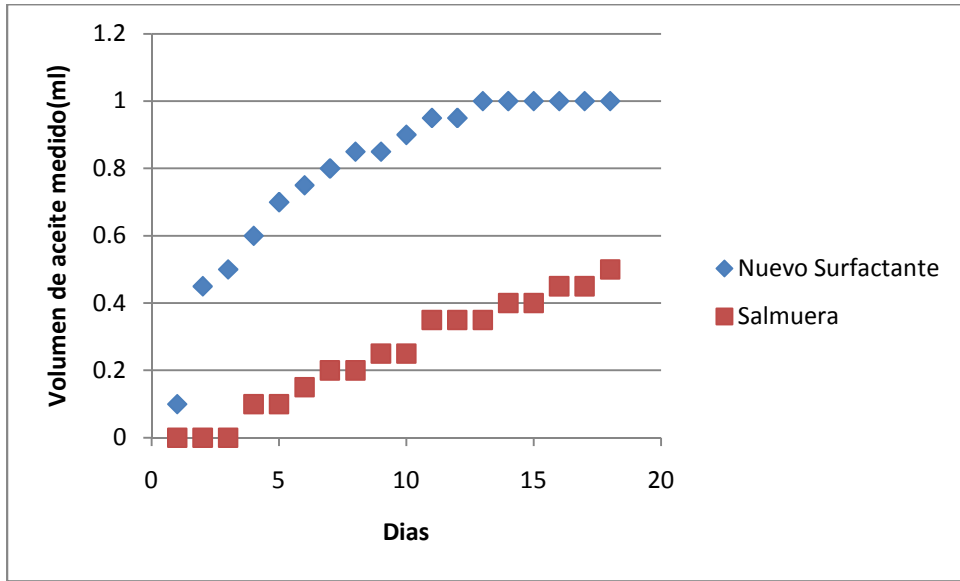


Fig. 2.6 Gráfica con los volúmenes medidos en el tubo capilar a lo largo de los 18 días (experimento 1).

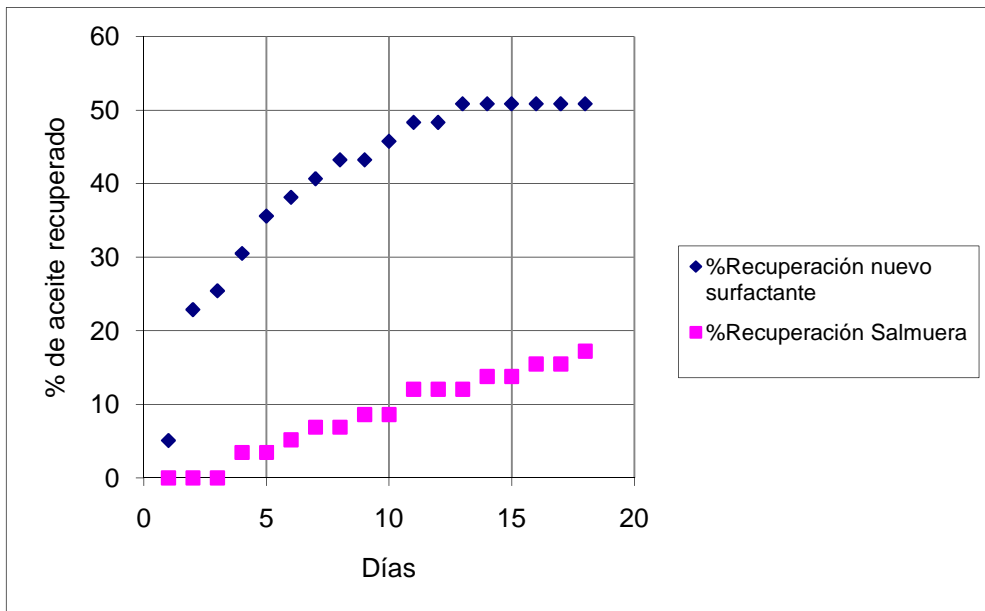


Fig. 2.7 Gráfica con los porcentajes de recuperación de aceite (experimento 1).

## Experimento 2.

Volúmenes de aceite medido en el tubo capilar graduado en la prueba con Nuevo Surfactante modificado y catiónico a 4400 (mg/litro) en salmuera al 1% en los 18 días.

Día	Nuevo surfactante modificado(ml)	Catiónico(ml)	Salmuera(ml)
1	0.15	0.05	0
2	0.25	0.5	0
3	0.3	0.6	0
4	0.3	0.6	0
5	0.3	0.7	0
6	0.3	0.7	0
7	0.3	0.75	0
8	0.3	0.8	0.15
9	0.3	0.85	0.15
10	0.3	0.85	0.15
11	0.3	0.9	0.2
12	0.3	0.9	0.25
13	0.3	0.9	0.25
14	0.3	0.9	0.25
15	0.3	0.95	0.3
16	0.3	0.95	0.3
17	0.3	0.95	0.3
18	0.3	0.95	0.35

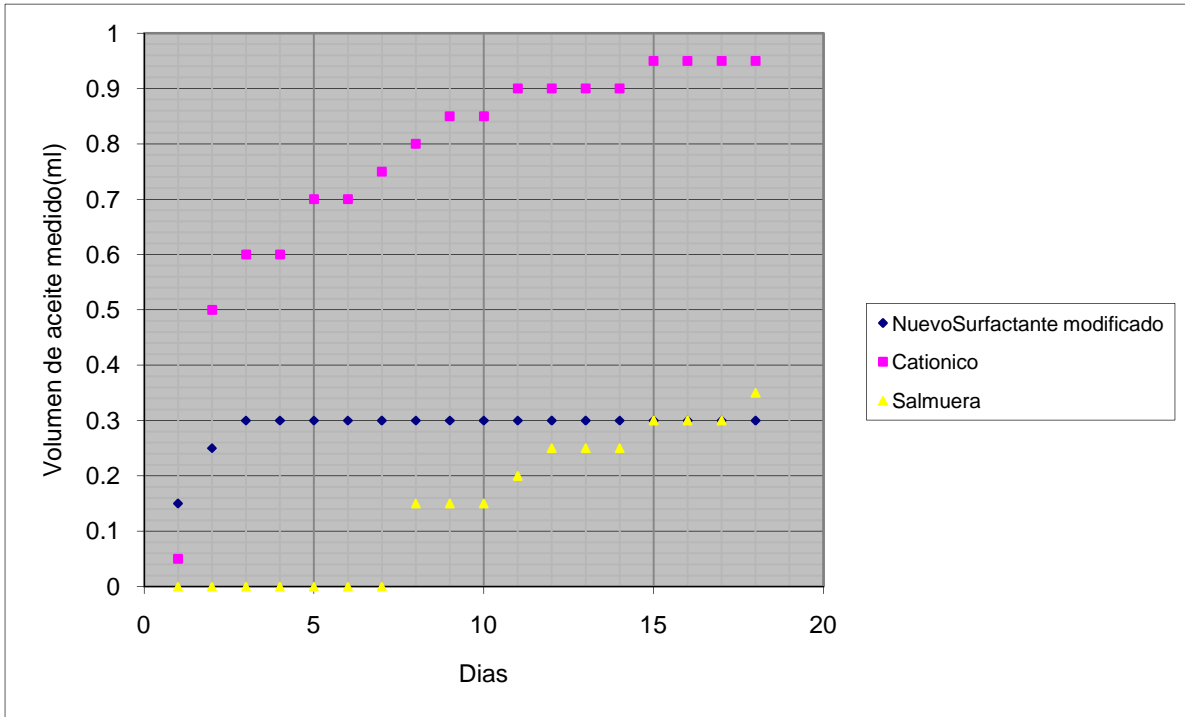


Fig. 2.8 Gráfica con los volúmenes medidos en el tubo capilar a lo largo de los 18 días (experimento 2).

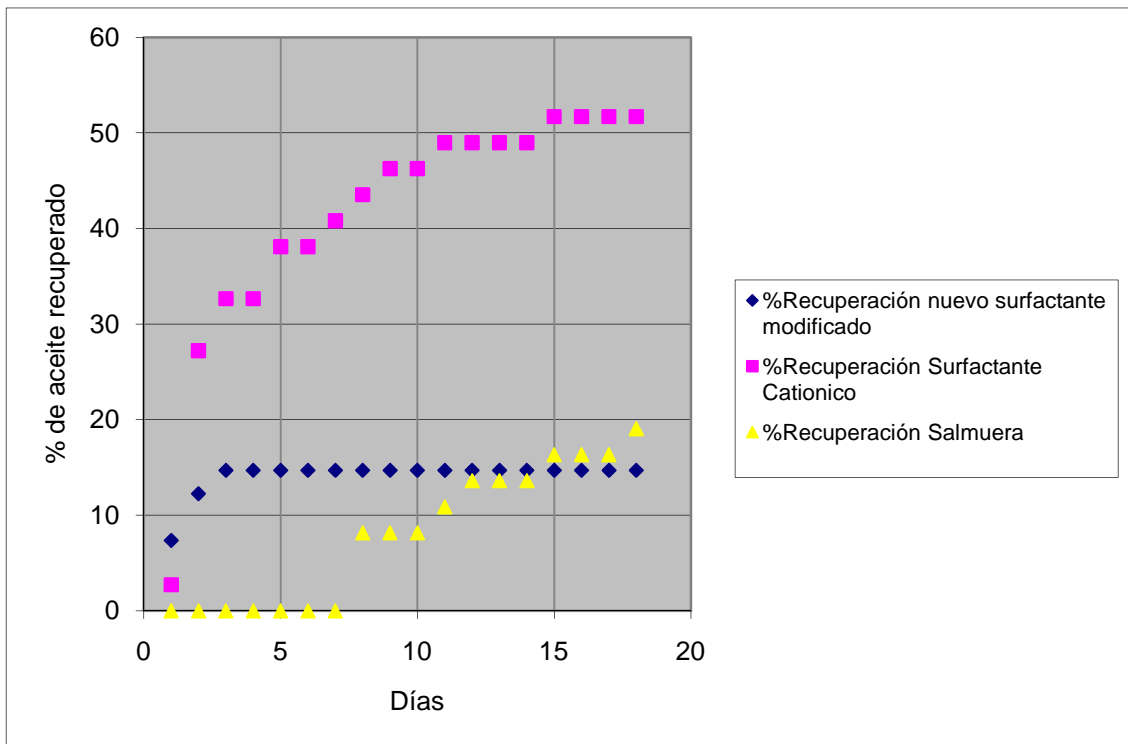


Fig. 2.9 Gráfica con los porcentajes de recuperación del aceite(experimento 2).

## **CAPÍTULO III**

### **PRUEBAS EXPERIMENTALES DE CONTROL DE DAÑO POR ASFALTENOS CON SURFACTANTES EN ROCAS CARBONATADAS.**

#### **3.1 Objetivo del experimento.**

Estudiar el desempeño del nuevo surfactante para controlar el proceso de generación de daño por asfaltenos en núcleos de caliza Bedford (carbonato de calcio al 99%). El daño se generará mediante el flujo de un aceite muerto, tomado a boca de pozo, que en campo presenta fuertes problemas de precipitación de asfaltenos. Este aceite tiene un alto contenido de sólidos orgánicos en suspensión (tabla 3.2), al que se le denominó sedimento, el cual está formado principalmente por asfaltenos y ceras precipitadas, el flujo del acetite con estos sedimentos provocará una obstrucción de los canales de flujo del tapón. Esto simula el proceso de daño que es generado en la cara y vecindades de la formación debido a la depositación de los asfaltenos que son transportados por el aceite. El surfactante a concentración de 1% en xileno será comparado con xileno puro para constatar su efecto sobre el proceso de daño. En principio se espera que el surfactante disminuya el ritmo al cual se genera este daño, medido a través del cambio de la permeabilidad respecto a los volúmenes de poro de aceite desplazado.

#### **3.2 Materiales y Equipos.**

Se presenta un listado del material necesario para desarrollar las pruebas experimentales de control de daño por asfaltenos en rocas carbonatadas.

1. Se utilizaron 3 transductores de presión para la medición de presión a la entrada, salida y de sobrecarga del portanúcleos.

2. El portanúcleos empleado es capaz de soportar 10000 psi y su manga tiene un diámetro interno de 3.8 cm para tapones de 1.5 pulgadas de diámetro.
3. Se emplearon núcleos de roca caliza Bedford (carbonato de calcio 99% en peso). Fueron fracturados artificialmente en dos medias cañas para generar una fractura que incrementara la permeabilidad del tapón. Datos de los mismos se encuentran en la tabla 3.1.
4. Solución del nuevo surfactante en xileno a una concentración de 10000 (mg/L).
5. Las características del aceite utilizado se muestran en la tabla 3.2.
6. Para bombear el aceite y el producto químico fue requerida una bomba del tipo pistón con función de multi-bombeo.
7. Para hacer las conexiones se utilizaron 13 válvulas y diez metros de tubing de acero con resistencia a la presión interna de 10000 psi.

Tabla 3.1 Características de los núcleos.

Muestra	Diámetro(cm)	Longitud(cm)	Porosidad(%)	Permeabilidad efectiva al He(MD)	Volumen de poro(ml)
1	3.8	3.483	18	22.1	11
2	3.8	7.343	18.2	30.6	11
3	3.771	5.72	18	33.7	12

Tabla 3.2 Características Aceite.

Muestra	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	Parafinas	°API
Aceite	54.8	23.6	21.2	0.4	6.13	35.3

### 3.3 Metodología experimental.

El diagrama del permeámetro se muestra en la figura:

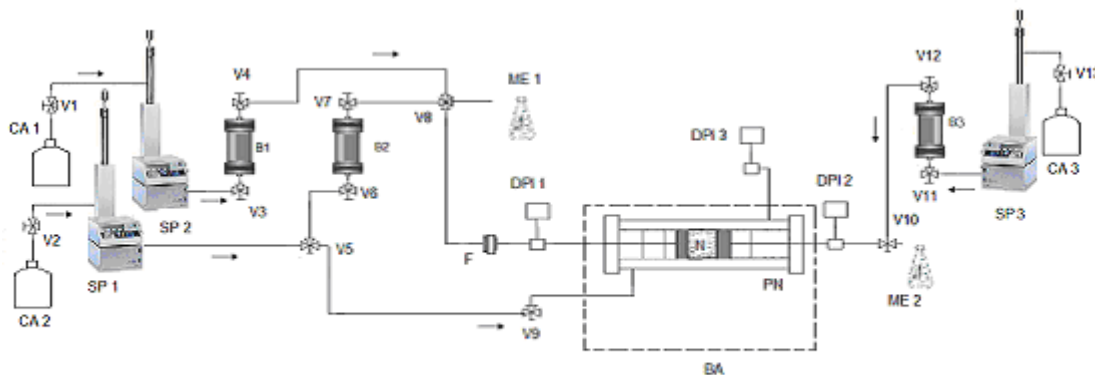


Fig. 3.1 Diagrama del permeámetro empleado

En este esquema la bomba SP2 es la encargada de suministrar el aceite al portanúcleos, la bomba SP1 es la responsable de la presión de sobrecarga en el portanúcleos y la SP3 fue la utilizada para la inyección del xileno y solución de nuevo surfactante en xileno al núcleo. De la misma manera en los contenedores B1 y B3 se contuvo aceite y nuevo surfactante en xileno, respectivamente.

Los transductores de presión DP1 y DP2 están conectados a una computadora. En ella se registraron los datos de presión cada minuto.

El portanúcleos, indicado como sección BA, estuvo a una temperatura de 70°C a lo largo de las pruebas. Se uso la cinta de calentamiento, un reóstato para controlar la temperatura y mantas para aislarlo de pérdidas de temperatura con el ambiente. Durante la prueba de desplazamiento se utilizó una presión de sobrecarga de 3000 psi.

El experimento tuvo la siguiente secuencia:

1. Generación de daño por flujo de aceite a través de tapón virgen a diferentes gastos.
2. Remoción del daño mediante inyección forzada de 3 VP de xileno en sentido opuesto al del flujo de aceite, con remojo de 2 horas a presión de 2000 (psi).
3. Generación de daño por flujo de aceite por diferentes gastos en el tapón lavado con xileno.
4. Aplicación del nuevo surfactante en xileno, para remoción y control del daño en las mismas condiciones que en el punto 2.
5. Generación del daño por flujo de aceite a través del tapón lavado con la solución del nuevo surfactante a diferentes gastos.



## Generación de daño por flujo de aceite a través de tapón a diferentes gastos.

### Descripción del equipo.

En la figura 3.2 se muestra el diagrama del equipo empleado durante la inyección de aceite. Para este deben estar abiertas las válvulas v4 (tanque del aceite), v8(válvula de 3 vías) en dirección al portanúcleos y la v10(válvula de 3 vías) en dirección de los desechos. El resto de las válvulas deben permanecer cerradas. La línea negra indica el flujo del aceite en el experimento.

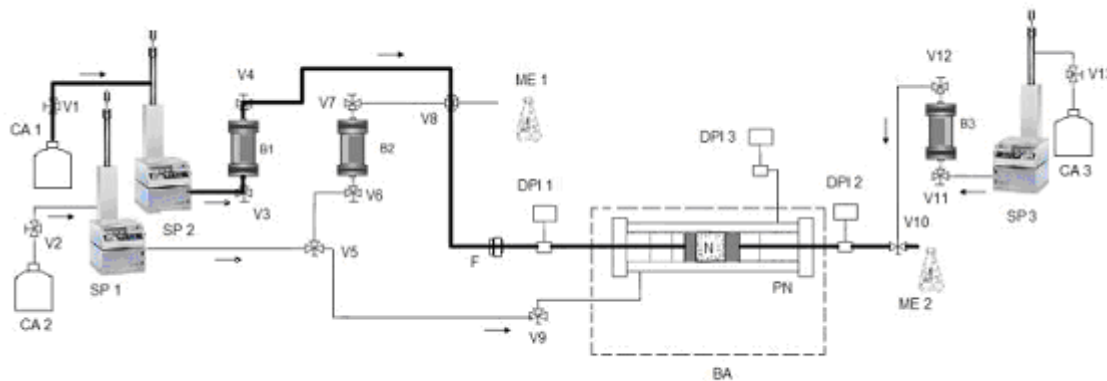


Fig. 3.2 Esquema para flujo de aceite

### Gastos a inyectar.

Se utilizaron gastos de aceite de 0.6, 0.8 y 1.1 (ml/min) por varias horas. Hasta completar aproximadamente 80 volúmenes de poro o que la permeabilidad fuera constante.

### Medición de resultados.

Los diferenciales de presión fueron tomados con los transductores DP1 y DP2, los cuales permanecieron conectados a la computadora para tomar mediciones cada minuto.

## Remoción del daño mediante inyección forzada de 3 VP de xileno en sentido contrario al del flujo de aceite, con remojo de 2 hrs a presión de 2000 psig.

### Descripción del equipo.

En la figura 3.3 se muestra el diagrama del experimento empleado durante la inyección de xileno. Para éste, deben estar abiertas las válvulas v12, la válvula v10 abierta en dirección al portanúcleos y la v8 abierta en dirección al recipiente de desechos. Las demás válvulas deben permanecer cerradas. La línea negra señala la línea de flujo del xileno.

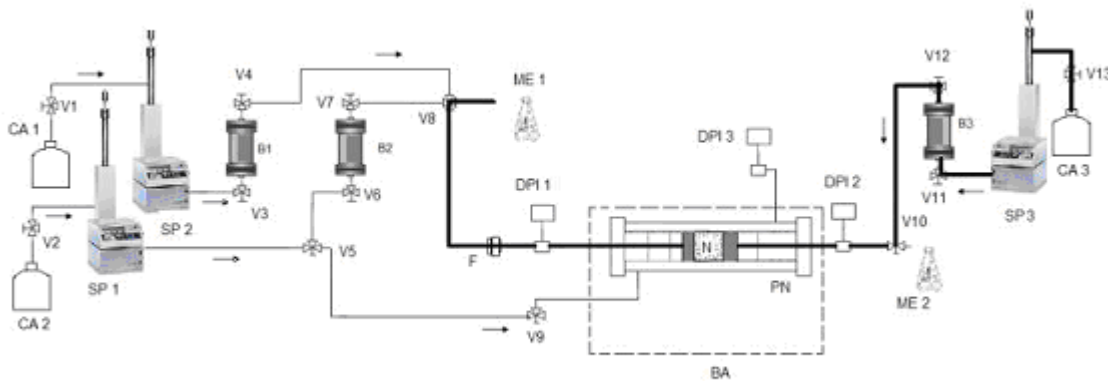


Fig. 3.3 Esquema para flujo de xileno

### Gastos y secuencia de inyección de xileno.

Se inyectaron 1.5 VP (medidos en la probeta de desechos) de xileno a un gasto de 1(ml/min). Una vez logrado eso, se cerró la válvula de tres vías (v8) para la presurización del núcleo y se inyectaron otro 1.5 VP de solución del nuevo surfactante en xileno a un gasto de 1ml/min. Inyectado el volumen, se procedió a cerrar la válvula que sirvió de entrada al xileno (v10) al portanúcleos, y se dejó reposando a dicha presión de confinamiento por dos horas. Posteriormente se circuló aceite como se describe en la sección referente a ello de este capítulo.

## **Aplicación del nuevo surfactante al 1% en xileno para remoción y control del daño en las mismas condiciones que en el punto 2.**

### Descripción del experimento.

En la figura 3.4 se muestra el diagrama del experimento empleado durante la inyección de xileno. Para éste, deben estar abiertas las válvulas v12, la válvula v10 abierta en dirección al portanúcleos y la v8 abierta en dirección al recipiente de desechos. Las demás válvulas deben permanecer cerradas. La línea negra señala la línea de flujo del nuevo surfactante al 1% en xileno.

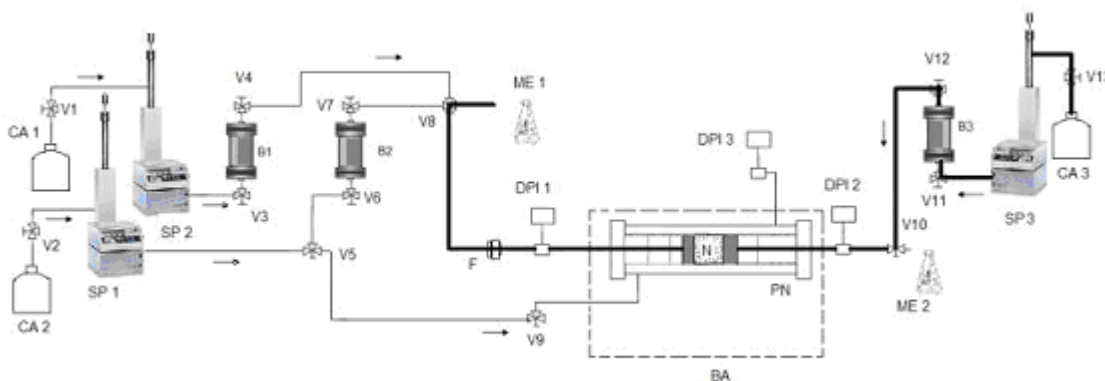


Fig. 3.4 Esquema para flujo del Nuevo Surfactante

### Gastos y secuencia de inyección del Nuevo Surfactante.

Se inyectaron 1.5 VP (medidos en la probeta de desechos) del producto químico en xileno a un gasto de 1(ml/min). Una vez logrado eso se cerró la válvula de tres vías (v8) para la presurización del núcleo y se inyectaron otro 1.5 VP de solución del nuevo surfactante en xileno a un gasto de 1ml/min. Inyectado el volumen, se procedió a cerrar la válvula que sirvió de entrada al producto químico (v10) al portanúcleos, y se dejó reposando el nuevo surfactante al 1% en xileno a dicha presión de confinamiento por dos horas. Posteriormente se circuló aceite como se describe en la sección referente a ello de este capítulo.

### 3.4 Resultados.

En la figura 3.5 se muestra el cambio de la permeabilidad con respecto a los volúmenes de poro circulados a través de la muestra después de haber sido limpiada con xileno puro.

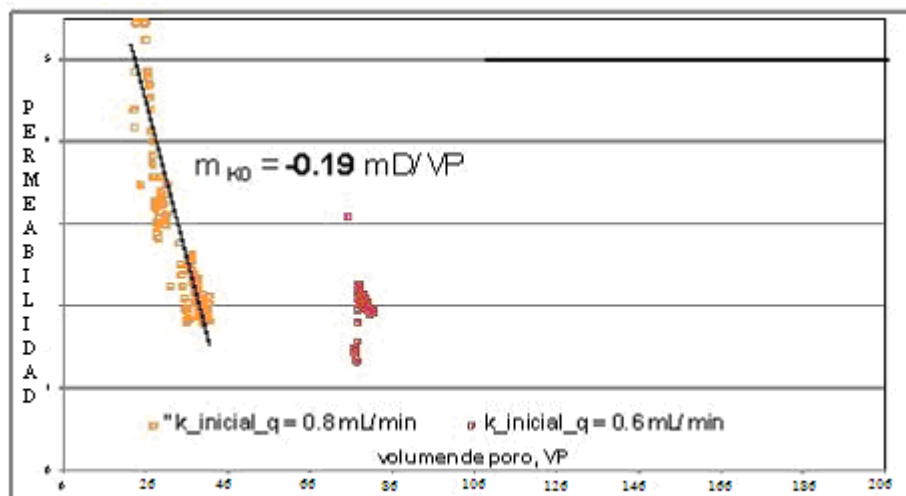


Fig. 3.5 Resultados Experimentales Xileno Puro

En la figura 3.6 se muestra la gráfica con los puntos concernientes al cambio de permeabilidad con respecto a volúmenes de poro circulados después de inyectar el xileno con el nuevo surfactante al 10000 (mg/litro).

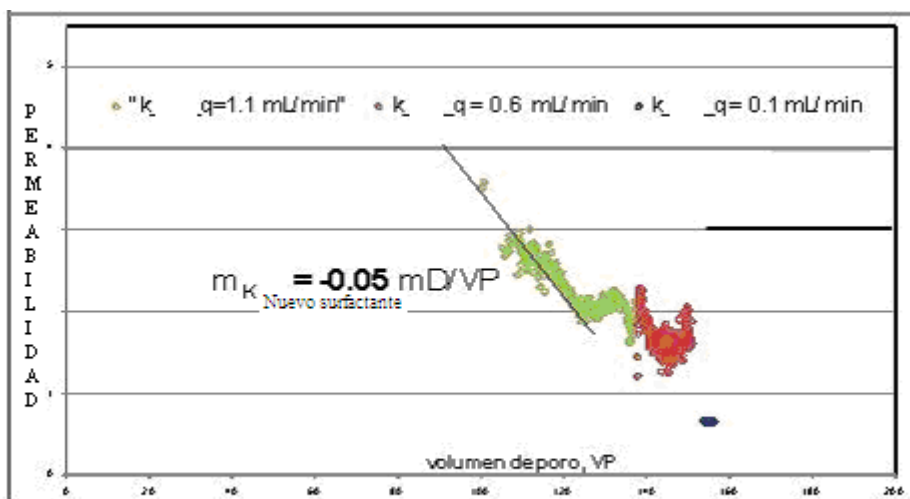


Fig. 3.6 Resultados Experimentales Nuevo Surfactante

## CAPÍTULO IV

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

#### 4.1 Efecto del uso de surfactantes en el proceso de imbibición espontánea.

Los resultados de los diferentes experimentos realizados se encuentran resumidos en las siguientes secciones. El objetivo de realizar estos experimentos es ayudar a entender el mecanismo de imbibición espontánea de la solución de nuevo surfactante al 1% en salmuera dentro de un núcleo de roca carbonatada de baja permeabilidad mojado por aceite.

##### 4.1.1 Alteración de la mojabilidad usando el nuevo surfactante.

Los perfiles de imbibición de las pruebas con nuevo surfactante en salmuera al 1% (10000 mg/litro) se encuentran en la figura 4.1. Cerca del 50% del aceite en la muestra fue expulsado del medio poroso después de 18 días. En el caso de la salmuera pura, la expulsión del aceite comenzó después de 4 días, teniendo una recuperación del 20% después de los 18 días. El desplazamiento de aceite tuvo lugar debido a las fuerzas capilares, motivo por el cual, la solución de nuevo surfactante imbibió espontáneamente el núcleo saturado por aceite mojado con agua. De igual manera hubo un cambio de mojabilidad de un estado mojado por aceite a uno mojado por agua dentro del medio poroso casi igual entre el nuevo surfactante y el surfactante catiónico comercial.

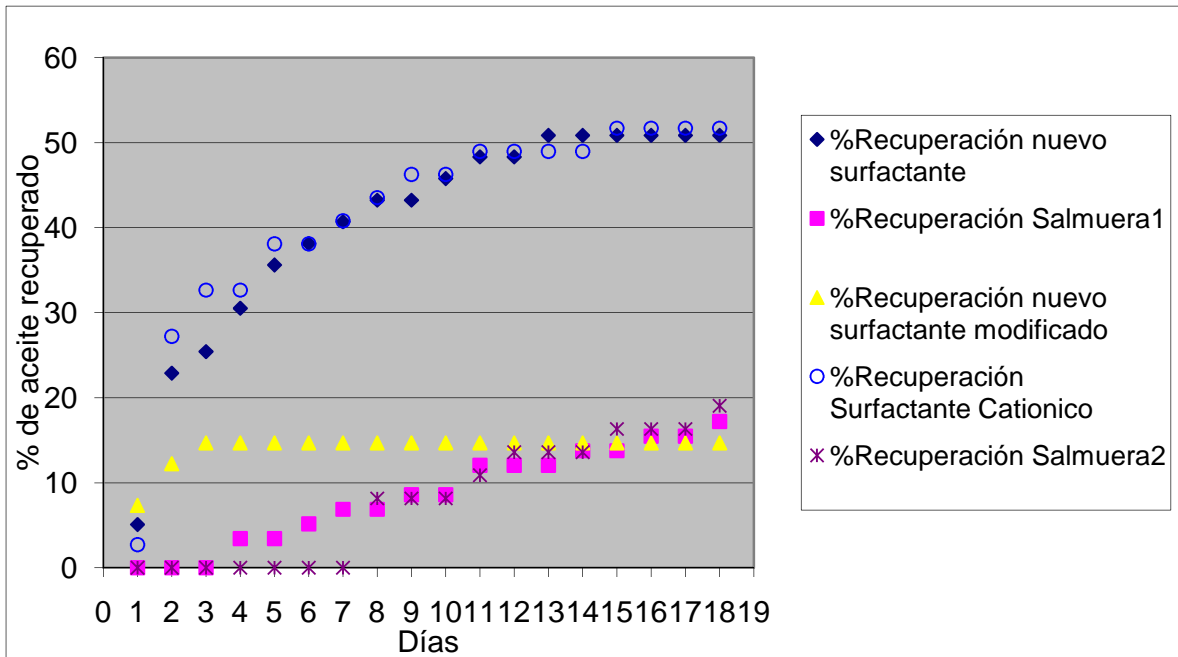


Fig.4.1 Porcentajes de recuperación de aceite de todas las pruebas de imbibición espontánea.

**4.1.2 El efecto del tipo de surfactante.**

El potencial de diferentes tipos de surfactantes para expulsar aceite del núcleo de caliza bedford mojado por aceite fue estudiado usando dos surfactantes: nuevo surfactante (zwitteriónico) y un surfactante catiónico. Los experimentos fueron realizados a una temperatura de 65 °C, usando núcleos saturados al 100% con aceite. Los resultados se muestran en la figura 4.2. Comparando los dos surfactantes obtuvimos la misma recuperación después de los 18 días (ver figura 4.2). Sin embargo, el nuevo surfactante presentó una recuperación mayor de un 50% mayor, con respecto al surfactante catiónico, durante el primer día (figura 4.3). El nuevo surfactante modificado incrementó la recuperación de aceite en un 30% con respecto al nuevo surfactante a una concentración del 1% durante el primer día, produciendo una alteración en la mojabilidad hacia un estado mojado por agua casi inmediato.

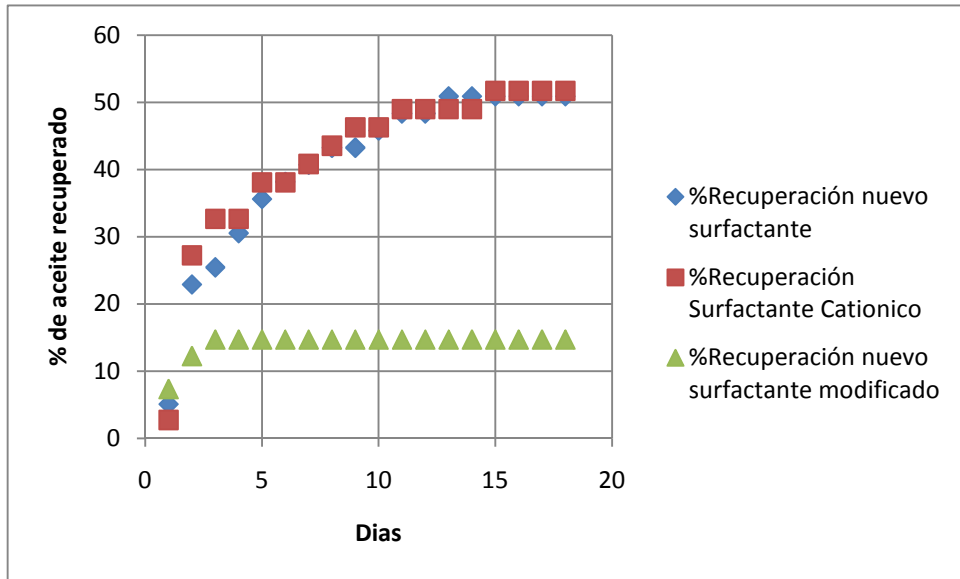


Figura 4.2 Porcentaje de recuperación de las pruebas de imbibición espontánea con nuevo surfactante, nuevo surfactante modificado y surfactante catiónico.

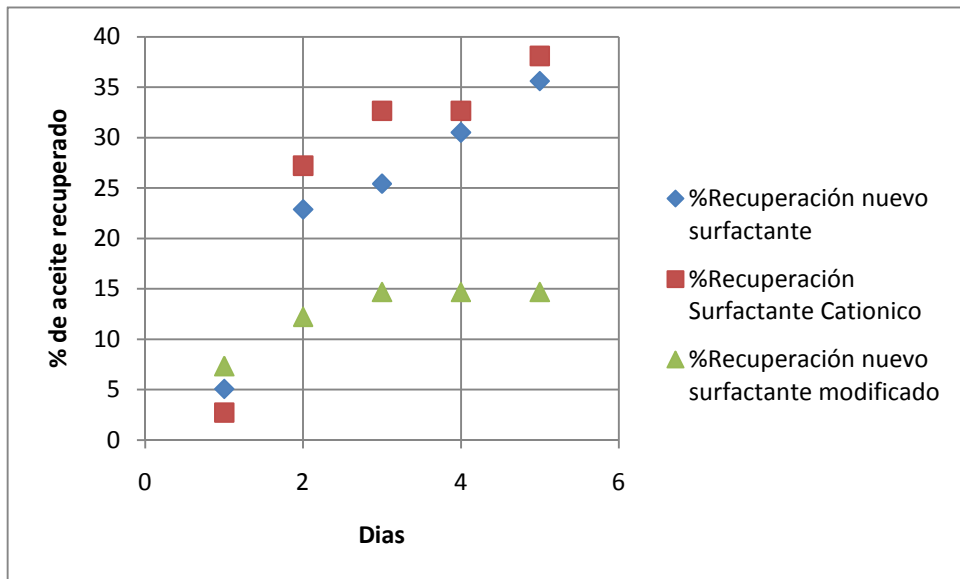


Figura 4.3 Porcentaje de recuperación de las pruebas de imbibición espontánea con nuevo surfactante, nuevo surfactante modificado y surfactante catiónico durante los primeros 5 días.

#### **4.1.3 El efecto de la concentración usando el nuevo surfactante.**

El efecto de la concentración de surfactante en las pruebas de imbibición fue estudiado usando nuevo surfactante, nuevo surfactante modificado y surfactante catiónico. Los experimentos de imbibición espontánea fueron realizados a una temperatura de 65°C en núcleos saturados al 100% con aceite usando una concentración de surfactante de 1% a 0.44% (ver figura 4.3). En el caso del nuevo surfactante, la recuperación de aceite aumenta con el incremento de la concentración del mismo en la salmuera. El surfactante catiónico a una concentración de 0.44% obtuvo una recuperación igual a la del nuevo surfactante a una concentración del 1%, lo cual nos indica que cada tipo surfactante tiene una concentración de aplicación específica. Esta debe ser determinada experimentalmente mediante pruebas de imbibición espontánea.

En la misma figura 4.3, se puede observar como el nuevo surfactante modificado deja de actuar al cuarto día. Esto se puede atribuir a que al disminuir la cantidad de agente activo de superficie, éste no puede actuar de una manera homogénea en todo el medio poroso, dejando algunas partes saturadas con aceite.

#### **4.1.4 El efecto de la concentración de sales en la salmuera con el nuevo surfactante.**

El nuevo surfactante a condiciones de temperatura ambiente y de 65°C, al entrar en contacto con la salmuera se precipitó (ver figura 4.4). Esto fue consecuencia del alto contenido de sales presentes en la salmuera<sup>1</sup>, ya que este fenómeno no se presentó cuando se empleó otra salmuera con menor contenido de sales.



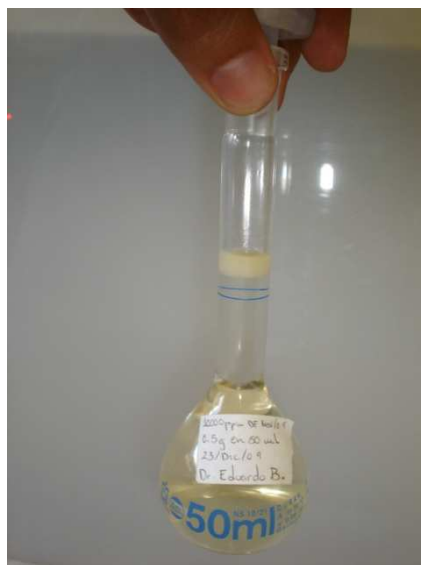


Figura 4.4 Nuevo Surfactante precipitado en salmuera.

Para corregirlo, se modifico la molécula en el reactor de síntesis química del laboratorio de síntesis química del IMP, dando como resultado el nuevo surfactante modificado. A concentraciones de .5%, 1% y 2%, a temperatura ambiente y de 65°C, el nuevo surfactante modificado no presentó material precipitado (ver figura 4.5).



Figura 4.5 Nuevo surfactante modificado en salmuera al 2%(sin precipitados)

#### 4.1.5 Mecanismo de imbibición del nuevo surfactante.

Con base en este estudio cualitativo, se puede decir que el mecanismo del nuevo surfactante radica en que su parte negativa tiene una atracción mayor con la roca carbonatada que la ejercida por las partes ácidas del aceite crudo. Por ello, después de atravesar las partes ácidas del aceite crudo adsorbido sobre la roca, el surfactante se deposita sobre la superficie de carga electrostática positiva de la roca carbonatada. Ésta parte negativa es la parte hidrofílica de la molécula del surfactante, siendo la responsable de atraer agua y dejando el medio poroso mojado por agua. Por otra parte, la parte positiva de la molécula zwitteriónica del nuevo surfactante, no ejerce una fuerza de atracción suficiente para atraer gran cantidad de partes ácidas del aceite crudo, por lo que su actividad se considera despreciable. Lo anterior se muestra en la figura 4.6:

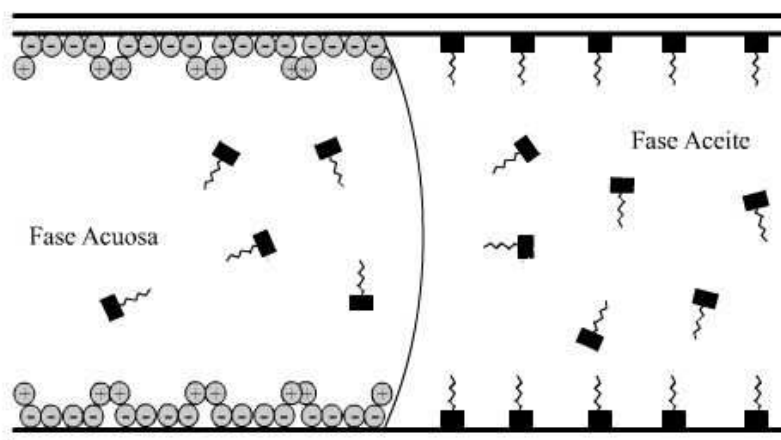


Fig. 4.6 Modelo esquemático que sugiere el mecanismo de cambio de mojabilidad del nuevo surfactante en roca carbonatada. Los círculos representan moléculas del nuevo surfactante y los cuadrados los componentes ácidos del aceite crudo.

En la figura 4.6 se observa como las partes ácidas del aceite crudo son removidas de la superficie del medio poroso. Una vez removidos no se adsorberán nuevamente debido a que la parte negativa de la molécula del nuevo surfactante crea una gran fuerza de repulsión con las partes ácidas (de carga negativa) del aceite y esta misma fuerza las enviará a la fase aceite.

#### **4.2 Pruebas experimentales de inhibición y control de asfaltenos con surfactantes en rocas carbonatadas.**

Para incrementar la permeabilidad del tapón de caliza Bedford este se dividió en dos medias cañas, simulado una fractura que corre a toda su longitud. Por otra parte el aceite tomado en la cabeza del pozo contiene 10% peso de sólidos en suspensión formados principalmente por parafinas y asfaltenos. Aprovechando esta condición se desplazaron diferentes volúmenes de aceite sin filtrar a diferentes gastos para generar el daño a partir de los mismo sólidos orgánicos trasportaba el aceite a través de los canales de flujo y la fractura inducida en el tapón, el cual se mantuvo siempre con una presión de sobrecarga de 3000 psi y una temperatura constante de 70°C. Se observó que conforme se inyectaba el aceite a un gasto de 1.1 ml/min, la permeabilidad del tapón iba disminuyendo, iniciaba en 15 mD y bajaba a 4 mD en los primeros 5 volúmenes de poro desplazados (VP), y de ahí hasta 2 mD en 20 VP y luego más lentamente hasta alcanzar un valor casi constante alrededor de 1 mD después de 80 VP. Al disminuir el gasto a valores de 0.8 o 0.6 ml/min se observó que la permeabilidad volvía a disminuir a mayor velocidad, hasta alcanzar valores muy bajos por debajo de 0.5 mD. Este comportamiento indica que el proceso de daño depende de manera importante de la velocidad de flujo a través del medio poroso, a velocidades bajas el esfuerzo de corte es suficientemente bajo para permitir que los sólidos orgánicos formen de manera más eficiente un depósito que obstruye los canales de flujo.

El proceso de daño observado en el experimento, es análogo al que se presenta en campo para pozos donde los asfaltenos ya están precipitados en forma de agregados de gran tamaño, debido a que las condiciones de P y T en el fondo están por debajo de la presión de saturación del aceite, pero dentro de la envolvente de precipitación de asfaltenos. El aceite transporta estos agregados y la cara de la formación funciona como un filtro donde son retenidos, lo que genera la reducción de la permeabilidad y la consecuente disminución del flujo.

Después de la inyección del aceite y la correspondiente pérdida de permeabilidad, ésta fue restituida luego de la inyección de xileno y la solución del nuevo surfactante en xileno. Pero la velocidad a la que la permeabilidad disminuyó después de la remoción del daño fue

distinta en cada caso. Para el tapón en su condición original la permeabilidad disminuyó con una pendiente promedio de  $-0.19 \text{ mD/VP}$ , mientras que después de la aplicación del nuevo surfactante en solución al 1% en xileno, la pendiente fue de  $-0.05 \text{ mD/VP}$ . Tomando como referencia la pendiente obtenida para el daño del tapón en su condición original, se tiene que con el nuevo surfactante que la  $K$  disminuye 3.8 veces más lentamente. El prototipo del nuevo surfactante mostró un mejor desempeño en la reducción de la velocidad de generación del daño en el tapón de caliza Bedford.

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

### Conclusiones.

A través de experimentos de imbibición espontánea se puede estudiar cualitativamente el cambio de mojabilidad generado por el nuevo surfactante.

El nuevo surfactante presenta un mecanismo de cambio de mojabilidad diferente a los estudiados en la bibliografía. Su diferencia radica en que su parte hidrofílica negativa queda adsorbida sobre la superficie de la roca carbonatada (carga electrostática positiva), dejando una superficie mojada por agua.

En pruebas de imbibición espontánea a temperatura de 65 °C el nuevo surfactante expulsa más aceite del núcleo que a temperatura ambiente.

Cada surfactante tiene una concentración ideal para su uso en pruebas de cambio de mojabilidad por imbibición espontánea. Esta se encuentra mediante pruebas de imbibición espontánea.

Una salmuera con alto contenido de sales puede precipitar al nuevo surfactante. Para evitarlo se modificó la molécula mediante un reactor de síntesis química.

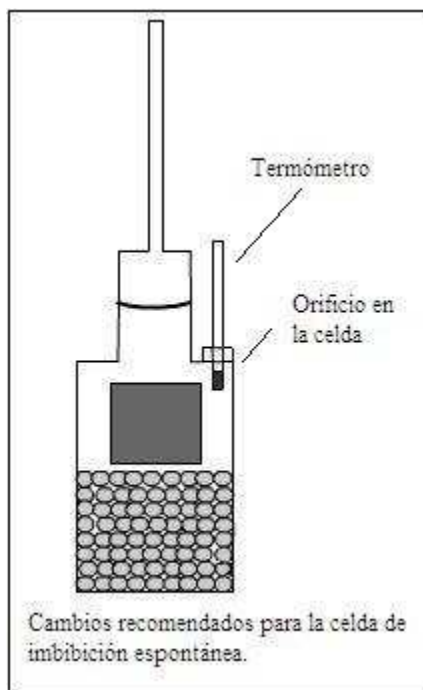
El xileno con nuevo surfactante logra reducir la velocidad en la pérdida de permeabilidad comparado con el xileno puro.

El xileno con nuevo surfactante dejó por más tiempo la fractura con una permeabilidad mayor, indicativo de que el nuevo surfactante inhibe la deposición de asfaltenos.

La velocidad de deposición de los agregados asfálticos sobre la fractura está en función del gasto. A menor gasto de aceite la reducción de la permeabilidad es más rápida, en términos del número de volúmenes de poro de aceite desplazado, mientras que a mayores gastos esta reducción es más lenta.

## Recomendaciones.

La temperatura variaba de celda a celda de imbibición espontánea. Este gradiente de temperatura no se sabe hasta qué punto puede afectar el experimento, por lo cual se propone un diseño de celda en la que fuera posible colocar un termómetro. Este se muestra en la siguiente figura:



La celda llevaría un orificio en el cual entraría el termómetro. Éste no podría ser removido durante toda la prueba, porque tendría que ir bien con un sellado hermético al orificio de la celda.

Con el gradiente de temperatura cuantificado se podría conocer la variación de temperatura entre celdas. Podrían colocarse recirculadores extra que aportarían el calor necesario para tener la temperatura homogénea en todas las celdas durante todo el experimento.

El nuevo surfactante modificado tuvo una reducción en su costo de fabricación porque se reformuló y realizó dentro del mismo laboratorio de síntesis química. Con ello se evitaban intermediarios y se obtuvo un mejor costo del servicio.

Como una continuación del experimento de daño y control de asfaltenos, se recomienda hacer el experimento elevando la temperatura de todo el sistema (tanque del aceite, tubing y portanúcleos) y elevar la presión de sobrecarga. Esto para llevarlo a condiciones de yacimiento.

Se recomienda realizar el experimento de daño con un regulador de presión inversa a la salida del portanúcleos. Con ello se podría controlar la presión a la salida, y simular la presión de yacimiento a la entrada y la del pozo a la salida del portanúcleos.

Partir el núcleo en tres cañas resultaría muy representativo de una fractura en el experimento de daño y control con el nuevo surfactante. Con ello se apreciaría mejor el efecto de aumentar y disminuir el gasto dentro del medio poroso.

## **Bibliografía.**

- 1) Islas Silva, Carlos “Manual de estimulación matricial de pozos petroleros”. Colegio de Ingenieros Petroleros. 1991
- 2) Abbas Firoozabadi, Thermodynamics of hidrocarbon reservoirs. McGrawHill 1999
- 3) Anderson, W. G. Journal of Petroleum Technology 1986a
- 4) Anderson, W. G. Journal of Petroleum Technology 1986
- 5) Anderson, W. G. Journal of Petroleum Technology 1987a(October)
- 6) Anderson, W. G. Journal of Petroleum Technology 1987b(November)
- 7) Anderson, W. G. Journal of Petroleum Technology 1987a(December)
- 8) Cuiec, L.E. “Evaluation of Reservoir Wettability and its Effect on Oil Recovery”; Quarterly Report for the U.S. DOE: New Mexico Institute of Mining Techonology:Socorro, NM, 1996
- 9) Morrow, N.R. Journal of Petroleum Techology 1990, (December)
- 10) Salathiel R.A. Journal of Petroleum Techonoly 1973, (October)
- 11) Chernicoff, S. Geology 2<sup>nd</sup> edition; Houghton Mifflin Company; Boston 1999.
- 12) Morrow, N.R. “Introduction to Surface Phenomena in Oil Recovery; Surfactant Science series: Interfacial Phenomena in Petroleum Recovery”, 1991
- 13) Benner, F.C. Bartell, F.E. “The effect of polar impurities upon capillary surface phenomena in petroleum production”, API 1942.
- 14) Treiber, L.E.; Archer, D.L.; Owens, W.W. SPE Journal 1972
- 15) Bobek, J.E.; Mattax, C.C.; Davies, G.T. “Petroleum Transport”, AIME 1959
- 16) Marsden, S.S.; Nikias, P.A. Producers Mon 1962
- 17) Resiberg, J.; Doscher, T.M. Producers Mon. 1956
- 18) Denekas, M.O.; Mattax, C.C.; Davies, G.T. Pet. Trans. AIME 1956
- 19) Clementz, D.M. “Alteration of rock Properties by adsorption of Petroleum Heavy Ends: Implications for Enhanced Oil Recovery”; paper SPE DOE 10683
- 20) Collins, S.H.; Melrose, J.C. “In Adsorption of asfaltene and water on reservoir Rock Minerals”; Paper SPE 118001
- 21) Crocker, M.E.; Marchin, L.M. Journal of Petroleum Technology. 1988



- 22) Dubey, S.T.; Waxman, M.H. "In asphaltene Adsorption and Desorption from Mineral Surfaces"; Paper SPE 18462
- 23) Xie, X; Morrow, N.R. J.Adhes. Sci Techonology 2000
- 24) Cuiec, L. "Rock/Crude-Oil Interactions and Wettability: An Attempt to Understand their interaction"; Paper SPE 13211
- 25) Riviera Rodríguez, Jesús "Curso de recuperación secundaria de hidrocarburos", Instituto Mexicano del Petróleo.
- 26) Medí Salehi, Stephen J. Jonson and Jenn-Tai Liang. Mechanistic Study of Wettability Alteration Using Surfactants with Applications in Naturally Fractured Reservoirs. Langmuir, 2008. 14099- 14107
- 27) Speight, J. G. "The Chemistry and Technology of Petroleum", Marcel Dekker, Inc. New York, (1999).
- 28) Islam, M.R. "Role of Asphaltenes on Oil Recovery and Mathematical Modeling of Asphaltene Properties." Elsevier Science, (1984).
- 29) Hirschberg A., de Jong, L. N. J., Schipper, B. A. y Meyers, J. G. "Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation." Soc. Pet. Eng. J., **24**, June, p. 283, (1984).
- 30) Mansoori, G.A.; Jiang, T.S. y Kawanaka, S. "Asphaltene Deposition and its Role in Petroleum Production and Processing". Arabian J. Sci. Eng, (1987).
- 31) Licha, P. M. y Herrera, L. "Electrical and other Effects Related to the Formation and Prevention of Asphaltene Deposition Problem in Venezuelan Crudes." SPE 5304, (1975).
- 32) Leontaritis, K. J. "Asphaltene Deposition; A Comprehensive Description of Problem Manifestations and Modeling Approaches". SPE 18892, (1989).
- 33) Victorov, A. I. y Firoozabadi, A. "Thermodynamic Micellization Model of Asphaltene Precipitation from Petroleum Fluids". AIChE J., (1996).
- 34) Shields, D. "Predicting Asphaltene and Wax Deposition Problems in Mexican Wells." Offshore, September. (2000).
- 35) Pfeiffer, J.P. y Saal, R.N.J. "Asphaltic Bitumen as Colloid System", Stanford University, (1939).

- 36) Koots, J. A. y Speight, J. C. "Relation of Petroleum Resins to Asphaltenes". Fuel, 54, (1975).
- 37) Wiehe, I.A. y Liang, K.S. "Asphaltenes, Resins, and Other Petroleum Macromolecules." Fluid Phase Equilibria, 117, (1996).
- 38) Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N. y Azevedo, G.G. "Termodinamica Molecular de los Equilibrios de Fases". Prentice-Hall., Madrid, (2000).
- 39) De Boer, R.; Leeloyer, K.; Eigner, M. y van Bergen, A. "Screening of Crude Oils for Asphalt Precipitation: Theory, Practice, and the Selection of Inhibitors.". February, (1995).
- 40) Rogel, E. "Theoretical Estimation of the Solubility Parameter Distributions of Asphaltenes, Resins, and Oils from Crude Oils and Related Materials." Energy & Fuels, 11, (1997).
- 41) Andersen, S.I. "Flocculation Onset Titration of Petroleum Asphaltenes." Energy & Fuels, 13, p.315, (1999).
- 42) Chung, F., Sarthi, P. y Jones, R. "Modeling of Asphaltene and Wax Precipitation." Topical Report NIPER-498, D.O.E., U.S., January (1991).
- 43) Kokal, S.L.; Najman J.; Sayegh, S.G. y George A.E. "Measurement and Correlation of Asphaltene Precipitation from Heavy Oils by Gas Injection". J. Can. Pet. Technol. 31 (1992).
- 44) Rassamdana H.; Dabir, B. ; Nematy, M. ; Farhani, M. y Sahimi, M. "Asphaltene Flocculation and Deposition 1. Onset of Precipitation." AIChE J., 42, p. 10, (1996).
- 45) Hansen, P.W. "A CO<sub>2</sub> Tertiary Recovery Pilot-Little Creek Field, Mississippi." SPE 6747, (1977).
- 46) Monger, T.G. y Fu, J.C. "The Nature of CO<sub>2</sub>-Induced Organic Deposition." SPE 16713, (1987).
- 47) Thomas, F.B.; Bennion, D.B.; Bennion, D.W. y Hunter B.E. "Experimental and Theoretical Studies of Solids Precipitation from Reservoir Fluid." J. Can. Pet. Technol., 31, (1992).
- 48) Srivastava, R.K. ; Huang, S.B ; Dyer, S.B, y Mourits, F.M. "Quantification of Asphaltene Flocculation During Miscible CO<sub>2</sub> Flooding in Weyburn Reservoir." J. Can Pet. Technol., 34 (8), p. 31, (1995).

- 49) Lira-Galeana, C.; Buenrostro-González, E.; Ramirez-Jaramillo, E, Aquino-Olivos, M.A. y Mendoza-De la Cruz, J.L. “Estudio del Comportamiento de Fases PVT y Miscibilidad Composicional en el Yacimiento Jujo-Tecominoacán.” Subdirección de Exploración y Producción, IMP, Diciembre, (1998).
- 50) Andersen, S.I. “Effect of Precipitation Temperature on the Composition of n-Heptane Asphaltenes”. *Fuel Sci. & Technol. Int.* (1994).
- 51) Andersen, S.I. “Effect of Precipitation Temperature on the Composition of n-Heptane Asphaltenes”. *Fuel Sci. & Technol. Int.*, **12**, p. 1551, (1994).
- 52) Andersen, S.I. y Stenby, E. H. “Thermodynamics of Asphaltene Precipitation and Dissolution Investigation of Temperature and Solvent effects”. *Fuel Sci. & Technol. Int.*, 14, (1996).
- 53) Burke, N. E., Hobbs, R. E. y Kashou, S. F. “Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation.” *J. Pet. Technol.*, 42,(1990).
- 54) Lira-Galeana, C.; Buenrostro-González, E.; Ramirez-Jaramillo, E, Aquino-Olivos, M.A. y Mendoza-De la Cruz, J.L. “Análisis del Comportamiento de la depositación Orgánica de una Muestra de Fondo del Pozo KANAAB-101, Región Marina Suroeste.” Subdirección de Exploración y Producción, IMP, Octubre, (1997).
- 55) Haskett, C. E y Tartera, M. “A practical Solution to the Problem of Asphaltene Deposits Hassi Messaoud Field, Algeria.” *J. Pet. Technol.* April, p. 387, (1965).
- 56) Jadhunandan, P.P., Morrow, N.R. “Effect of wettability on waterflood recovery for crude-oil-brine-rock systems”. *SPE Reservoir Eng.* , 1995.
- 57) Torsæter, O. “An experimental study of water imbibition in chalk from the Ekofisk field”. Paper SPE 12688, 1984.
- 58) Austad, T., Milter, J. “Spontaneous imbibition of water in low permeable chalk at different wettabilities using surfactants”. SPE 37236, 1997.