

**ANÁLISIS DE LA TENSIÓN INTERFACIAL EN ACEITES CON SALINIDAD
VARIABLE Y DIFERENTE NÚMERO DE CARBONOS USANDO SISTEMAS
CON COMPONENTES ANIÓNICOS Y NO IÓNICOS**

**LUIS ALBERTO CÁRDENAS CHACÓN
JORGE LUIS OSPINA CORREDOR**

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
NEIVA
2013**

**ANÁLISIS DE LA TENSIÓN INTERFACIAL EN ACEITES CON SALINIDAD
VARIABLE Y DIFERENTE NÚMERO DE CARBONOS USANDO SISTEMAS
CON COMPONENTES ANIÓNICOS Y NO IÓNICOS**

**LUIS ALBERTO CÁRDENAS CHACÓN
JORGE LUIS OSPINA CORREDOR**

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero de Petróleos

**DIRECTOR
CARMEN PINZÓN TORRES**

Química, Especialista en Educación Matemática con énfasis en
Sistemas Dinámicos

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
NEIVA
2013**

Nota de aceptación

Firma del presidente del jurado

Firma del primer jurado

Firma del segundo jurado

Neiva, Junio de 2013

A Dios todopoderoso por permitirme haber culminado mi carrera y por darme la familia que tengo. A mis padres, por su apoyo incondicional, y por sus enseñanzas que fueron las que permitieron nunca desfallecer y luchar por salir adelante a pesar de las adversidades. A todos los demás miembros de mi familia por acompañarme en este largo recorrido para ser profesional, a todos ellos les debo este triunfo.

LUIS ALBERTO CÁRDENAS CHACÓN

A Dios.

Por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr mis objetivos, además de su infinita bondad y amor.

A mi madre Sonia.

Por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por su amor.

A mi padre Javier.

Por los ejemplos de perseverancia y constancia que lo caracterizan y que me ha infundado siempre, por el valor mostrado para salir adelante y por su amor.

JORGE LUIS OSPINA CORREDOR

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Surcolombiana por darnos la oportunidad de recibir una formación integral tanto personal como profesional. A nuestros docentes quienes fueron una pieza fundamental en nuestro desarrollo académico como Ingenieros de Petróleos.

A la Universidad de Oklahoma y en especial al profesor B.J.Shiau, por confiar en nosotros y por permitirnos trabajar en su laboratorio.

A la profesora Carmen Pinzón por su apoyo, acompañamiento y asesoría constante brindada durante la elaboración de este proyecto de grado.

A la profesora Haydee Morales por su colaboración y guía durante el desarrollo del proyecto.

Al profesor Ricardo Parra por sus consejos y cooperación para sacar adelante este proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

GLOSARIO	1
RESUMEN	2
ABSTRACT	3
INTRODUCCIÓN	4
1. RECUPERACIÓN TERCIARIA DE HIDROCARBUROS POR MEDIO DE LA UTILIZACIÓN DE SURFACTANTES	5
1.1. PRINCIPIOS BÁSICOS	5
1.1.1 Porosidad	5
1.1.2 Permeabilidad	5
1.1.3 Mojabilidad de la roca y distribución de fluidos.....	6
1.1.4 Energía interfacial o tensión interfacial	7
1.1.5 Presión capilar.....	8
1.1.6 Saturación residual de petróleo	8
1.1.7 Número capilar	9
1.2. SURFACTANTES O TENSOACTIVOS	10
1.2.1 Fenómenos fundamentales.....	10
1.2.2 Clasificación de los surfactantes.....	11
1.2.3 Comportamiento de fases en sistemas surfactantes	12

1.3.	RECUPERACIÓN MEJORADA DEL PETRÓLEO	14
1.3.1	Métodos térmicos	15
1.3.2	Métodos químicos	15
1.3.3	Métodos miscibles	18
1.4.	RECOBRO MEJORADO TERCIARIO POR SURFACTANTES.....	19
2.	PROCESO EXPERIMENTAL.....	22
2.1.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	22
2.1.1	Comportamiento de fases	28
2.1.2	Separación y precipitación de fases	28
2.1.3	Prueba de tensión interfacial.....	28
2.1.4	Prueba de columna	32
2.1.5	Cromatografía	37
2.2.	RESULTADOS EXPERIMENTALES	39
2.2.1	Comportamiento de fases	39
2.2.2	Separación y precipitación de fases	41
2.2.3	Prueba de tensión interfacial.....	48
2.2.4	Prueba de columna y cromatografía	56
3.	CONCLUSIONES.....	57
4.	RECOMENDACIONES.....	58
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	59
	APÉNDICE	63

TABLA DE FIGURAS

Figura 1: Permeabilidad del medio poroso.	6
Figura 2: Mojabilidad en sistema agua-petróleo	6
Figura 3: Fuerzas sobre la interfase	8
Figura 4: Estructura molecular de los surfactantes	10
Figura 5: Estructura molecular de algunos surfactantes corrientes.....	12
Figura 6: Diagrama de pescado de Winsor.	13
Figura 7: Variación de la IFT en las fases Winsor	14
Figura 8: Proceso de inyección de polímeros.....	16
Figura 9:Proceso de inyección de surfactantes	16
Figura 10:Proceso de inyección de soluciones alcalinas	18
Figura 11: Metodología para la obtención de mezclas surfactantes sin la obtención de fases intermedias surfactante – crudo.....	24
Figura 12: Metodología modificada para la obtención de mezclas surfactantes sin la obtención de fases intermedias surfactante - crudo para evaluar el efecto de la concentración de la sal.	26
Figura 13: Tensiómetro M6500 Grace Instruments	29
Figura 14: Longitud mínima de la gota de aceite en forma cilíndrica	31
Figura 15: Equipo usado para realizar la prueba de columna.	34
Figura 16: Recolector de muestras LKB Bromma.	36
Figura 17: Cromatógrafo HPLC.	38
Figura 18: Comportamiento de fases del crudo East Norman con SB-2 y Steol-460 a diferentes concentraciones.	40

Figura 19: Prueba de precipitación y separación de fases usando OCT-682 al 0.5% y CaCl₂ en salmuera de East Norman al 5to día 44

Figura 20: OCT-682 al 0.5% y CaCl₂ en salmuera de Fox Creek al 5to día 44

....

TABLA DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Concentración de surfactante vs tensión interfacial para hidrocarburos usando OCT-681.	49
Gráfica 2. Concentración de surfactante vs tensión interfacial para hidrocarburos usando OCT-682.	49
Gráfica3. Concentración de surfactante vs tensión interfacial para hidrocarburos usando OCT-782.	50
Gráfica4. Comparación IFT de surfactantes OCT en solución de NaCl al 20%, con dodecano.	51
Gráfica5. IFT para surfactantes OCT a diferentes concentraciones usando crudo y salmuera Fox Creek.....	51
Gráfica6. Los 10 mejores resultados obtenidos usando alcanos y salmuera de NaCl al 20%.	52
Gráfica7. IFT a diferentes concentraciones de surfactante total en proporción 1:2.33 de Steol 460 con SB-2 respectivamente.	53
Gráfica8. IFT usando decano con SB -2 y Steol 460 a diferentes concentraciones y proporciones en solución de NaCl al 20%.	54
Gráfica9. IFT para aceites diferentes usando SB -2 al 0.35% y Steol al 0.15%	55
Gráfica10. Variación de la IFT de SB -2 en crudo en a diferentes concentraciones de NaCl.	55

TABLA DE TABLAS

Tabla 1: Concentraciones de SB-2 y Steol-460 con concentración total de surfactante 0.5%	39
Tabla 2: Prueba de precipitación - separación en muestras con OCT-682 0.5% con diferentes concentraciones de CaCl ₂ , en solución de salmuera East Norman	42
Tabla 3: Prueba de precipitación - separación en muestras con OCT-682 0.5% con diferentes concentraciones de CaCl ₂ , en solución de salmuera Fox Creek.....	42
Tabla 4: Prueba de precipitación - separación en muestras con OCT-682 0.5% con diferentes concentraciones de CaCl ₂ , en solución de NaCl al 20%	43
Tabla 5: Concentración de los sistemas SB-2 & Steol-460 probados para la prueba de precipitación y separación de fases.....	44
Tabla 6: Prueba de precipitación - separación en muestras con SB-2 0.2% y STEOL 0.3% con diferentes concentraciones de CaCl ₂ , en solución de NaCl al 20%	45
Tabla 7: Prueba de precipitación - separación en muestras con SB-2 0.3% y STEOL 0.2% con diferentes concentraciones de CaCl ₂ , en solución de NaCl al 20%	46
Tabla 8: Prueba de precipitación - separación en muestras con SB-2 0.35% y STEOL 0.15% con diferentes concentraciones de CaCl ₂ , en solución de NaCl al 20%	46
Tabla 9: Prueba de precipitación - separación en muestras con SB-2 0.4% y STEOL 0.1% con diferentes concentraciones de CaCl ₂ , en solución de NaCl al 20%	47
Tabla 10: los 10 mejores resultados obtenidos usando alcanos y salmuera de NaCl al 20%	52
Tabla 11: Resultados de la cromatografía y recobro de crudo en las prueba de columna	56

GLOSARIO

- ✓ Φ : porosidad, fracción.
- ✓ σ_{ow} : tensión interfacial aceite – agua, mN/m.
- ✓ σ_{os} : tensión interfacial aceite - superficie, mN/m.
- ✓ σ_{ws} : tensión interfacial agua - superficie, mN/m.
- ✓ BV : volumen bruto.
- ✓ E.N. : East Norman
- ✓ F.C. : Fox Creek
- ✓ IFT : tensión interfacial, mN/m.
- ✓ Nc : número capilar.
- ✓ PV : volumen poroso.
- ✓ S_{or} : saturación de aceite residual antes de proceso EOR.
- ✓ S_{or}^* : saturación de aceite residual después de proceso EOR.
- ✓ S_{oi} : saturación de aceite inicial al inicio de la prueba.
- ✓ S_{oi}^* : saturación de aceite inicial al inicio de proceso EOR.
- ✓ TDS : sólidos totales disueltos
- ✓ V_e : volumen de aceite extraído en el transcurso del flujo de la salmuera.
- ✓ V_e^* : volumen de aceite extraído en la fase de EOR.
- ✓ V_{iny} : volumen total de aceite inyectado.

RESUMEN

El presente proyecto de grado consistió en el análisis de la tensión interfacial con cinco hidrocarburos alcanos y salmueras con alto contenido de sal, usando diferentes sistemas surfactantes, con el objetivo de obtener la menor tensión interfacial, con bajas concentraciones de surfactante.

Para la realización de este trabajo se realizaron 320 pruebas divididas en 5 grupos. Se hicieron una serie de experimentos secuenciales utilizando diferentes tipos de surfactantes y otros elementos del *Applied Surfactant Laboratory* de la *Universidad de Oklahoma*. La primera etapa de experimentos fue la prueba de comportamiento de fases con el objeto de conocer qué concentraciones de surfactantes podrían ser usadas sin obtener una fase intermedia entre el surfactante y el aceite usado. En la segunda etapa de experimentos, que fue la prueba de precipitación – separación, se analizó la estabilidad y la homogeneidad en el sistema surfactante y la salmuera usada. En la tercera etapa de experimentos se midió la tensión interfacial entre el sistema surfactante y el aceite usado; este estudio se realizó a una temperatura de 130°F. En la cuarta etapa se tomaron cada uno de los sistemas surfactante – aceite y se llevó a cabo una prueba de columna, usando los mejores resultados obtenidos en las anteriores etapas; en este paso se analizó el recobro en un empaquetamiento de areniscas de una pulgada de longitud con 21 gramos de arenisca tipo Berea, inyectando inicialmente 2 cm³ de aceite y un volumen poroso del sistema surfactante. En la fase final, la arenisca tipo Berea utilizada en la cuarta etapa se analizó en un cromatógrafo HPLC para determinar el porcentaje de saturación residual de crudo remanente en la roca y evaluar la eficiencia del surfactante utilizado.

En el apéndice de este documento se encuentran las tablas con los resultados de las tensiones interfaciales para la mayoría de las pruebas realizadas, al igual que un documento que se desarrolló en la universidad de Oklahoma en compañía del grupo de trabajo del *Applied Surfactant Laboratory*.

El resultado de este trabajo es una fórmula de surfactante, para aceites con alta salinidad, la cual reduce la tensión interfacial hasta valores de 1.0×10^{-3} mN/m.

ABSTRACT

The present thesis work involves the interfacial tension analysis between five alkane hydrocarbons and brine with high salt content using different surfactants systems where seeks the lower interfacial tension using low concentrations of total surfactant.

To carry out this this work were performed 320 tests divided into 5 groups. To achieve this study was necessary sequential series of experiments using different types of surfactants and other equipment from the *Applied Surfactant Laboratory* of the *University of Oklahoma*. The first stage of the experiments was to find phase behavior of surfactant concentrations that could be used without obtaining an intermediate phase between the surfactant and the oil used. The second stage of experiments was the precipitation - separation test, which analyzes the stability and homogeneity between the surfactant system and the brine used. At the third stage of the experiment is measured interfacial tension between the oil and the surfactant system used; for this study was set at 130 ° F. At the fourth step was taken each surfactant - oil systems and took out a column test using the best results obtained in the previous stages, in this step was analyzed in a packaging recovery sandstones of one inch in length with 21 grams of Berea sandstone, initially injecting 2 cm³ of oil and 1 pore volume of the surfactant system. In the final phase, the Berea sandstone used in the fourth stage is brought to a chromatograph to determine exactly the saturation percentage of residual oil remaining in the rock and thereby analyze the efficiency of the surfactant used.

In the appendix of this document are the tables with the results of the interfacial tensions for most tests, as well as a document that was developed at the University of Oklahoma by the working group in the Applied Surfactant Laboratory.

The result of this work is one surfactant formulation, for oils with high salinity, which reduce the interfacial tension to values of $1.0 \times 10^{-3} \text{ Nm/m}$.

INTRODUCCIÓN

La producción de un yacimiento se basa fundamentalmente en el diseño de modelos dinámicos que permitan simular el comportamiento y las características de los fluidos presentes en él, con el fin de cuantificar los volúmenes de hidrocarburo recuperable y planificar de manera adecuada los procesos para su extracción exitosa. Inicialmente el desplazamiento del petróleo se da por la energía natural que presenta el yacimiento, pero a medida que esta energía decrece, se hace necesario la implementación de procesos de recobro secundario y finalmente métodos de recobro mejorado terciario, basados en el control de la movilidad del crudo; es así como la razón de movilidad debe tender a valores menores a uno, lo cual garantiza que el fluido presenta un barrido óptimo.

Luego de un proceso de recuperación secundaria por inyección de agua, el petróleo residual que permanece en el yacimiento está alrededor de 70% del petróleo original en sitio (POES). Se ha demostrado en experimentos de laboratorio y proyectos de campo, que el método de recuperación mejorada de petróleo por inyección de surfactante es efectivo en la reducción de la saturación residual de petróleo, debido a la reducción de la tensión interfacial y a la relación de movilidad entre las fases acuosa y oleica. Algunas de las pruebas pilotos de procesos de inyección de surfactante han alcanzado recuperaciones de petróleo superiores al 60 % del POES.

En el desarrollo de este proyecto se analizó la tensión interfacial con el objeto de llevar esta propiedad a su punto más bajo para aumentar el número capilar, disminuir la saturación residual de crudo en la roca y por ende aumentar el porcentaje de recobro de crudo.

1. RECUPERACIÓN TERCIARIA DE HIDROCARBUROS POR MEDIO DE LA UTILIZACIÓN DE SURFACTANTES

1.1. PRINCIPIOS BÁSICOS

La función principal de la ingeniería de yacimientos es cuantificar el contenido de hidrocarburos y determinar la forma más eficiente de extraer la mayor cantidad posible de hidrocarburos de los yacimientos.

Para lograr estos objetivos es necesario determinar algunas propiedades del medio poroso que de una u otra forma intervienen en la acumulación y recobro de los hidrocarburos.

1.1.1 Porosidad

La porosidad de la roca se refiere a la medida del espacio intersticial y se define como la relación entre el volumen poroso y el volumen total de la roca.

$$\emptyset = \frac{\text{Volumen poroso}}{\text{Volumen total}} = \frac{V_p}{V_t} \quad \text{Ecuación 1.1}$$

Donde el volumen poroso se considera como el volumen total menos el volumen de los granos o sólidos contenidos en dicha roca.

Entre los diferentes tipos de porosidad se tiene la *porosidad absoluta o total*, en donde se considera el volumen total de poros, estén o no interconectados, y la *porosidad efectiva*, en donde sólo se consideran los poros interconectados, para el cálculo del volumen poroso. La diferencia entre esas porosidades se le conoce como *porosidad no efectiva*.

1.1.2 Permeabilidad

La permeabilidad es la capacidad que tiene el medio poroso para dejar fluir un fluido a través de canales interconectados, como se observa en la Figura 1.

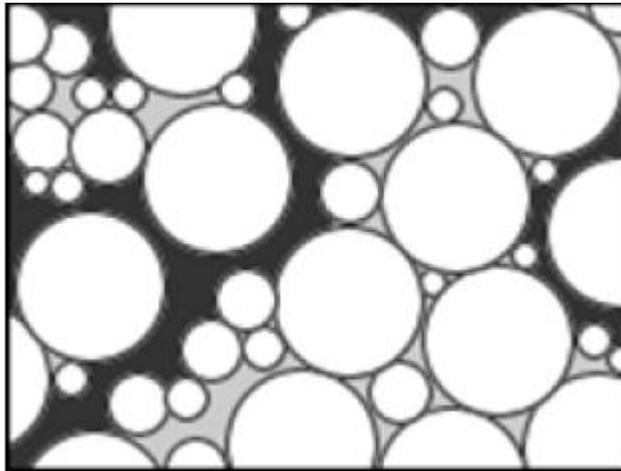


Figura 1: Permeabilidad del medio poroso. Fuente: Curso de Propiedades de la Roca Yacimiento, Universidad Central de Venezuela, Ángel Da Silva, 2011.

La permeabilidad presenta varios tipos de mediciones, por ejemplo puede ser absoluta o efectiva, vertical, horizontal, o en cualquier dirección, debido a que ésta se define como un tensor.

1.1.3 Mojabilidad de la roca y distribución de fluidos

La mojabilidad es la tendencia que tiene un fluido de adherirse a un sólido en presencia de otro fluido inmisible. El concepto de mojabilidad en sistemas de agua-petróleo se presenta en la Figura 2.

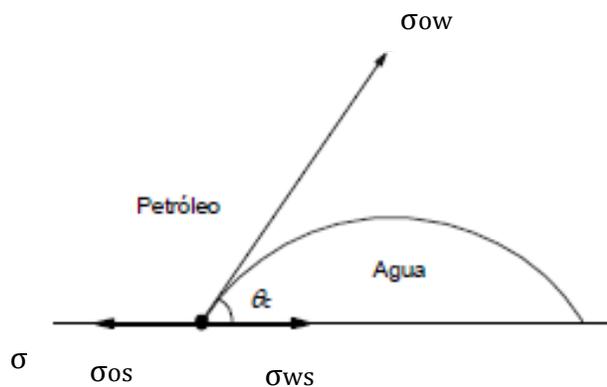


Figura 2: Mojabilidad en sistema agua-petróleo. Fuente: Aspectos Fundamentales de Recobro Secundario y Terciario. Freddy Humberto Escobar, 2006.

La mojabilidad depende de las fuerzas intermoleculares de los materiales en contacto. θ_c es el ángulo de contacto que forma el líquido con respecto a la superficie de contacto con el sólido. Cuando θ_c es menor a 90° se dice que el medio poroso se encuentra mojado por agua, por lo tanto cuando θ_c es mayor a 90° el medio poroso es mojado por aceite.

1.1.4 Energía interfacial o tensión interfacial

La tensión interfacial es una medida indirecta de la solubilidad, por lo tanto a medida que la tensión interfacial disminuye, las dos fases se vuelven más miscibles. Cuando existe un líquido y su vapor, la tensión interfacial se conoce como tensión superficial y a medida que el sistema se acerca al punto crítico la tensión interfacial tiende a cero. Algunos de los factores que influyen en la tensión interfacial son:

1.1.4.1 *Concentración salina*

La tensión interfacial depende fuertemente de la salinidad de la fase acuosa, ya que cuando la salinidad alcanza un rango crítico de salinidad ($TDS > 10\%$) la tensión interfacial se aproxima a su valor mínimo.

1.1.4.2 *Carga interfacial*

Dependiendo de la magnitud y del signo de la carga, la adsorción del surfactante sobre los minerales y arcillas del yacimiento experimentan cambios; si se tiene una baja densidad de carga superficial, la tensión y viscosidad interfacial aumentan y disminuye la repulsión entre el petróleo entrampado y los poros del yacimiento. Al adicionar un surfactante al yacimiento, éste puede incrementar la densidad de carga interfacial y por lo tanto reduce la tensión y la viscosidad interfacial, aumentando la repulsión entre el crudo y las partículas de arena, lo que ocasiona que el crudo reduzca su adherencia a la roca y facilite su movilidad a través de los canales de flujo,

1.1.4.3 *Mojabilidad y ángulo de contacto*

La disolución de un surfactante en sistemas donde se tienen dos líquidos inmiscibles y un sólido, permite la variación del ángulo de contacto causando que

la mojabilidad del sólido cambie, puesto que el ángulo de contacto decrece a medida que se inyectan los tensoactivos.

1.1.5 Presión capilar

La presión capilar se define como la diferencia entre la presión del fluido de la fase no mojante y la mojante. Puede observarse que en un sistema poroso, las fuerzas que inducen la mojabilidad preferencial del medio con uno de los fluidos se extiende sobre toda la interfase, causando diferencias de presión entre los dos fluidos a través de la interfase, Figura 3.

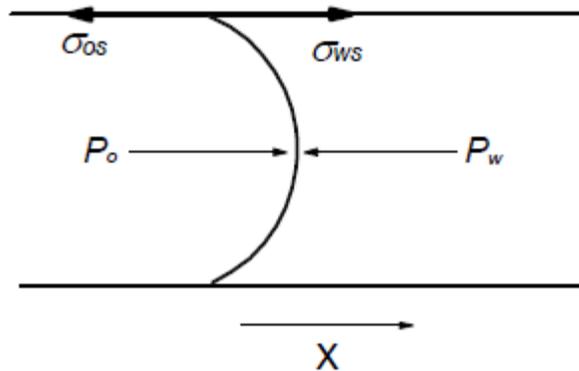


Figura 3: Fuerzas sobre la interfase. Fuente: Aspectos Fundamentales de Recobro Secundario y Terciario. Freddy Humberto Escobar, 2006.

1.1.6 Saturación residual de petróleo (S_{or})

La saturación residual de Petróleo (S_{or}) es la fracción de volumen poroso ocupado por el petróleo que queda atrapado en una roca después de un proceso de desplazamiento; ésta depende principalmente de la mojabilidad, de la distribución del tamaño de los poros, la heterogeneidad microscópica de la roca y las propiedades del fluido desplazante.

El S_{or} es importante para establecer la eficiencia máxima del desplazamiento de petróleo por agua, además es la saturación inicial en un proceso de recobro

mejorado en zonas de yacimientos que han sido previamente barridas por inyección de agua.

1.1.7 Número capilar

El número capilar (N_c) se define como la relación que hay entre las fuerzas viscosas y las fuerzas capilares (tensión interfacial y restricción al paso a través de un capilar); se relaciona mediante la siguiente expresión:

$$N_c = \frac{k\Delta P}{\sigma L} \quad \text{Ecuación 1.2}$$

Donde σ es la tensión interfacial entre los fluidos desplazantes y desplazados, k la permeabilidad efectiva del fluido desplazante, $\Delta P/L$ es el gradiente de presión por unidad de longitud. La ecuación 1.2 se puede expresar también como:

$$N_c = \frac{v\mu}{\sigma \cos \theta} \quad \text{Ecuación 1.3}$$

Donde:

- v : Velocidad del fluido desplazante
- μ : Viscosidad del fluido desplazante
- σ : Tensión interfacial
- θ : Ángulo de contacto

1.2. SURFACTANTES O TENSOACTIVOS

Los tensoactivos, también conocidos como surfactantes, son sustancias que contienen un segmento liposoluble (soluble en aceite) y otro hidrosoluble (soluble en agua) que influyen en la superficie de contacto entre dos fases por medio de la reducción de la tensión interfacial o superficial entre las fases, creando una emulsión entre ellas. Los surfactantes ayudan en el recobro de petróleo reduciendo las fuerzas capilares, las cuales causan que el petróleo quede atrapado entre los poros de las rocas. La estructura de los surfactantes se puede observar en la Figura 4.

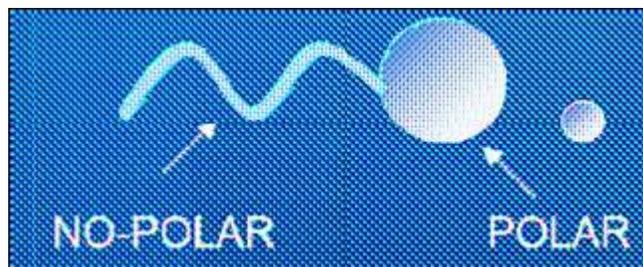


Figura 4: Estructura molecular de los surfactantes. Fuente: *Uso de los surfactantes en proyectos de recuperación terciaria*, Chuck Norman y Juan C. Trombetta, 2008.

1.2.1 Fenómenos fundamentales

1.2.1.1 Adsorción

La adsorción es el proceso por el cual un átomo de una sustancia se adhiere a la superficie de un sólido o a la interface entre dos fluidos. La adsorción de un surfactante en una interface produce en general la reducción de la tensión interfacial o superficial; esta disminución de la tensión favorece la deformación y la ruptura de la interface, la formación de sistemas dispersos como las emulsiones o las espumas, la movilización del petróleo residual, la limpieza industrial, entre otros.

1.2.1.2 Asociación

Cuando a una solución se le añade un surfactante, éste adsorbe las interfases existentes, su concentración en forma monomolecular aumenta y se empiezan a

formar las primeras micelas. La micela es un polímero de asociación en el cual el surfactante alcanza una posición favorable.

La micelización es una microprecipitación en la cual el surfactante se sustrae parcialmente de la fase acuosa. Las micelas son responsables del poder solubilizante de los surfactantes, una de sus propiedades fundamentales.

1.2.2 Clasificación de los surfactantes

Los surfactantes se clasifican de acuerdo a su estructura molecular, o más exactamente a su forma de disociación en el agua. En la Figura 5 se puede observar la estructura molecular de algunos de los surfactantes más comunes.

1.2.2.1 *Surfactantes aniónicos*

Son aquellos que en solución acuosa se disocian en un anión anfifilo y un catión metálico o ion amonio. A este grupo de surfactantes pertenecen los de mayor producción: detergentes como alquilbenceno, sulfonatos, sales de ácidos carboxílicos grasos, espumantes como el lauril éster, entre otros.

1.2.2.2 *Surfactantes no iónicos*

Son aquellos que en solución acuosa no forman iones, ya que su parte hidrofílica está formada por grupos polares no ionizados como alcohol, éter o éster. Los surfactantes que hacen parte de esta categoría son los alcoholes o fenoles etoxilados. La mayoría de estos surfactantes pueden tomarse como hidrofílicos ya que presentan una cadena poliéter del tipo polióxido de etileno. El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquilo o alquil benceno y en ocasiones una estructura de origen natural como un ácido graso.

1.2.2.1 *Surfactantes catiónicos*

Son aquellos que se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfifilo y un anión generalmente de tipo halogenuro. La mayoría de estos surfactantes son compuestos nitrogenados del tipo de sal de amina grasa o de amonio cuaternario. Estos surfactantes presentan propiedades bactericidas y facilidad de adsorción sobre sustratos biológicos o inertes que poseen una carga negativa, por lo cual

son excelentes agentes antiestáticos, hidrofobantes, así como inhibidores de corrosión y pueden ser utilizados en productos industriales y domésticos.

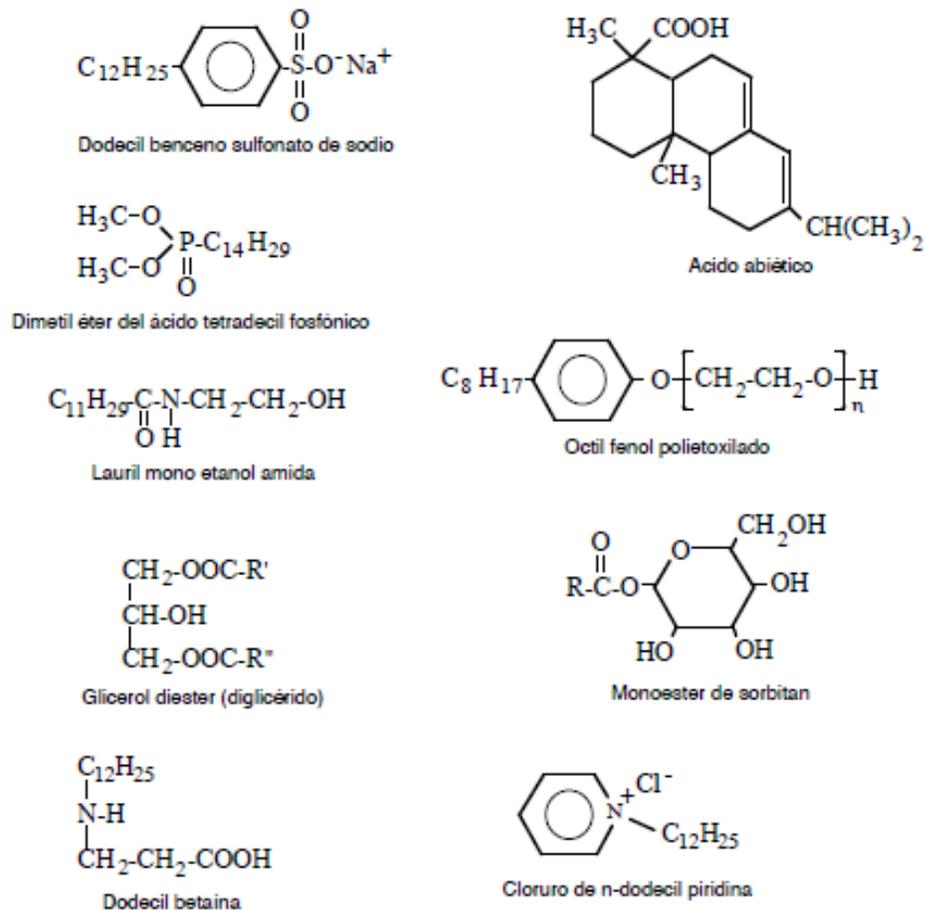


Figura 5: Estructura molecular de algunos surfactantes corrientes. Fuente: Surfactantes: Tipos y Usos. Jean Louis Salager, Mérida-Venezuela, 2002.

1.2.3 Comportamiento de fases en sistemas surfactantes

En 1954, Winsor desarrolló un diagrama para esquematizar el comportamiento de fases de solventes de compuestos anfílicos (figura 6). En la zona “Tipo I” coexisten 2 fases, donde el surfactante, agua y una pequeña porción de aceite forman una sola fase y la otra fase es solo aceite; en la zona “Tipo II”, coexisten 2

fases, donde el surfactante, el aceite y una pequeña parte de agua forman una sola fase y la otra fase es solo agua; en la zona “Tipo III” coexisten 3 fases, donde hay una fase 100% agua, otra fase 100% aceite, y una tercera fase intermedia entre las dos anteriores, con surfactante, aceite, y agua; en la zona “Tipo IV”, coexiste una sola fase. Una característica importante de las zonas del diagrama de fases, es que en la zona “Tipo III” se presentan tensiones interfaciales muy bajas (1000 veces menores que en las zonas “Tipo I” y “Tipo II”).

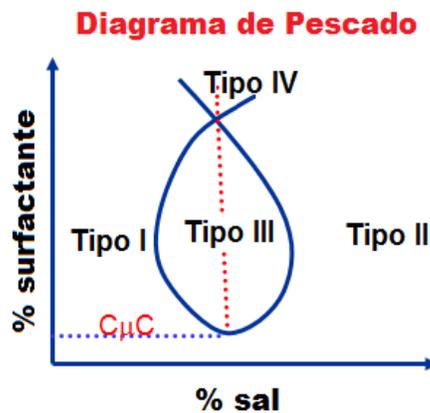


Figura 6: Diagrama de pescado de Winsor. Fuente: PPT presentation “Enhanced Oil Recovery Chemical Flooding”; Shiau, B.J., Petroleum Engineering Department, University of Oklahoma, Norman Ok. 2009.

La concentración de surfactante más baja a la cual la microemulsión Tipo III se forma, es conocida como concentración crítica de microemulsión ($C_{\mu C}$), como se observa en la figura 6; en este punto, el volumen de la fase intermedia es muy pequeño para ser observado visualmente, pero tiene la concentración de surfactante necesaria para producir tensiones interfaciales ultra bajas, que solo se logran cuando hay una microemulsión tipo III presente.

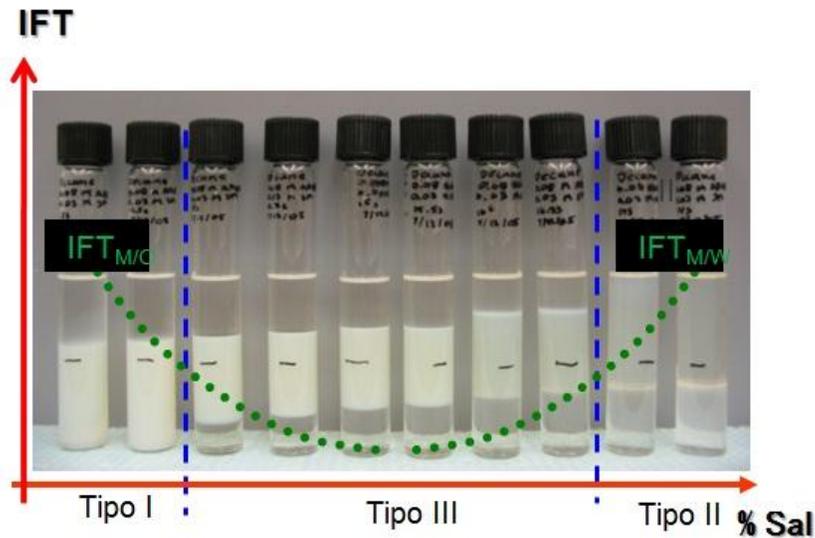


Figura 7: Variación de la IFT en las fases Winsor. Fuente: PPT presentation “Enhanced Oil Recovery Chemical Flooding”; Shiao, B.J., Petroleum Engineering Department, University of Oklahoma, Norman Ok. 2009.

1.3. RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO

La recuperación mejorada de petróleo se basa principalmente en la recuperación del petróleo “residual” que ha quedado a lo largo del yacimiento después de cualquier método que aplique una recuperación secundaria por inyección de agua. Se logra mejorando el desplazamiento microscópico del petróleo y la eficiencia de barrido volumétrico. La eficiencia en el barrido aumenta reduciendo la viscosidad del petróleo (Ej. inyección térmica), o reduciendo las fuerzas capilares o la tensión interfacial (Ej. inyección química), o decreciendo la movilidad del agua inyectada (Ej. inyección de polímeros).

Un factor importante en el recobro de petróleo es el número capilar (N_c), si éste se incrementa, la saturación residual de crudo disminuye. El N_c puede aumentarse, incrementando el gradiente de presión, reduciendo la viscosidad del petróleo, o reduciendo la tensión interfacial.

Otro factor importante es la movilidad (k/u), ésta se puede disminuir incrementando la viscosidad de la fase desplazante, reduciendo la viscosidad del

crudo, incrementando la permeabilidad del crudo o reduciendo la permeabilidad de la fase desplazante.

1.3.1 Métodos térmicos

Estos métodos consisten en inyectar energía y agua al yacimiento con el fin de reducir notablemente la viscosidad del crudo. Se utilizan principalmente en yacimientos de crudos pesados y extrapesados.

1.3.1.1 *Inyección de vapor*

Este método involucra la inyección continua de vapor con una calidad aproximada de 80%. La práctica normal es preceder y acompañar el empuje con estimulación de vapor en los pozos productores, por medio del calentamiento del crudo y reducción de su viscosidad o suministrando presión para empujar el crudo.

1.3.1.2 *Combustión in-situ*

Consiste en iniciar fuego en el yacimiento o inyectar aire para sostener la combustión de alguna cantidad de crudo. La técnica más común es combustión directa; en el yacimiento se coloca un pozo inyector y se inyecta aire para propagar la combustión desde dicho pozo. Otra técnica es la combustión reversa, en ésta se inicia fuego en un pozo que eventualmente se convertirá en productor.

1.3.2 Métodos químicos

Estos métodos consisten en inyectar sustancias químicas al yacimiento con el fin de reducir la tensión interfacial entre los hidrocarburos presentes en el yacimiento y permitir la recuperación del crudo.

1.3.2.1 *Polímeros*

El objetivo es proporcionar un mejor desplazamiento y eficiencia de barrido volumétrico. Consiste en adicionar polímeros al agua antes de inyectarla al yacimiento.



Figura 8: Proceso de inyección de polímeros. Fuente: Polímeros utilizados en la industria de petróleo, Erik Chacón y Celinda Hernández.

1.3.2.2 Inyección de surfactantes

El objetivo principal de este método es disminuir la tensión interfacial entre el crudo y el agua para desplazar volúmenes discontinuos de crudo atrapado. Generalmente este método se aplica en yacimientos donde ya se ha hecho recuperación por inyección de agua. Sin embargo, también puede ser implementado en reservorios que han sido producidos inicialmente por inyección de vapor. En la Figura 9 se puede observar el proceso de inyección de surfactantes.

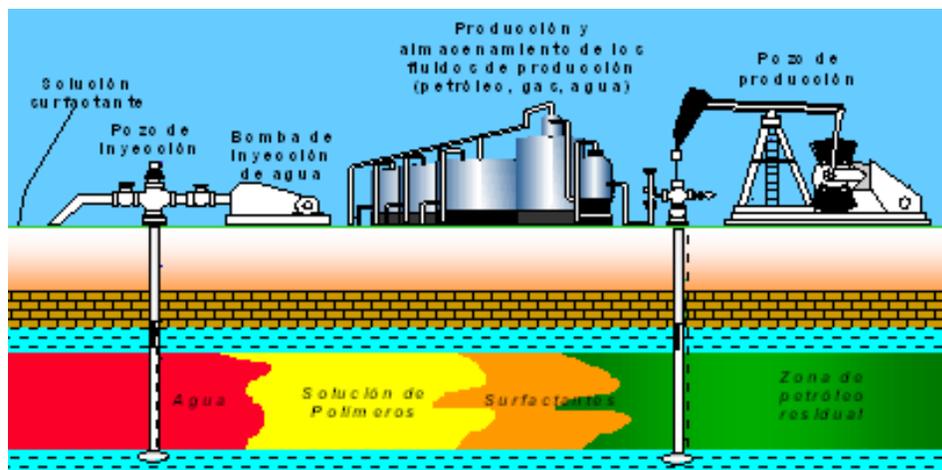


Figura 9: Proceso de inyección de surfactantes. Fuente: PDVSA-CIED, 1998.

Esta tecnología se basa fundamentalmente en la aplicación de un tapón de tensoactivos, los cuales tienden a disminuir la tensión interfacial entre el agua y el crudo, la cual oscila generalmente entre 20-30 mN/m, hasta valores de 10^{-3} - 10^4 mN/m. Ésta se logra gracias a la creación de una microemulsión donde se busca establecer miscibilidad entre ambos fluidos dentro del medio acuoso, generando un banco de petróleo, es decir, una fase continua del crudo atrapado en los poros de la roca. Seguidamente se inyecta una píldora de polímeros, con el objetivo de incrementar la viscosidad del agua e impedir que su movilidad sea mayor que la del crudo. Esto ocasiona un aumento de la resistencia al flujo en zonas de alta permeabilidad, así como mayor empuje al banco de petróleo, lo cual incrementa la eficiencia de barrido dentro del yacimiento. Por otra parte, el sistema de coalescencia producido por la aplicación de surfactantes reduce la saturación de petróleo residual, incrementando el recobro de hidrocarburos.

En muchas de las operaciones con este método se aplica un “preflush” o salmuera antes de inyectar los surfactantes, con el objetivo de equilibrar las concentraciones salinas de ambos fluidos dentro del medio de poroso.

1.3.2.2.1 Parámetros que se deben cumplir en la aplicación de este método

Para un recobro óptimo mediante la utilización de esta tecnología se debe tener en cuenta el cumplimiento de varios parámetros, ya que una inadecuada inyección de surfactantes puede ocasionar grandes pérdidas económicas. Para el uso de este método, el yacimiento debe presentar una profundidad menor a 9000 ft, debido a que los cambios de presión y temperatura pueden afectar la adsorción del tensoactivo.

Por otra parte, la heterogeneidad del yacimiento hace que el rango de permeabilidad sea mayor a 20 md, la saturación residual del petróleo mayor a 30%, con el objeto de aumentar la eficiencia de recobro a partir de la implementación de este mecanismo. El tipo de formación preferiblemente debe ser arenisca, con crudos con viscosidad menor a 30 cp y API mayor de 25, puesto que hidrocarburos con cadenas de compuestos más livianas tienden a disminuir con mayor facilidad su tensión interfacial.

1.3.2.3 Inyección de soluciones alcalinas

Este método consiste en la inyección en el yacimiento de soluciones alcalinas como hidróxido de sodio, silicato de sodio o carbonato de sodio. Estos compuestos reaccionan con los ácidos orgánicos presentes en los crudos creando surfactantes in-situ; al reaccionar con la roca del reservorio puede cambiar la humectabilidad, mejorando la mojabilidad del crudo a través del yacimiento. La Figura 10 muestra un esquema de este proceso.

1.3.3 Métodos miscibles

1.3.3.1 Inyección miscible de hidrocarburos.

Este método consiste en la inyección de hidrocarburos livianos para formar un flujo miscible. Generalmente se usan 3 métodos, uno de ellos usa 5% de volumen poroso de una mezcla de LPG seguido por gas natural y agua, el otro llamado empuje de gas condensado consiste en inyectar 10-20 % de volumen poroso de gas natural enriquecido con etano – hexano, seguido por gas limpio; el último método utiliza un empuje de gas a alta presión, que consiste en inyectar gas limpio a alta presión para vaporizar C₂-C₆ del crudo.

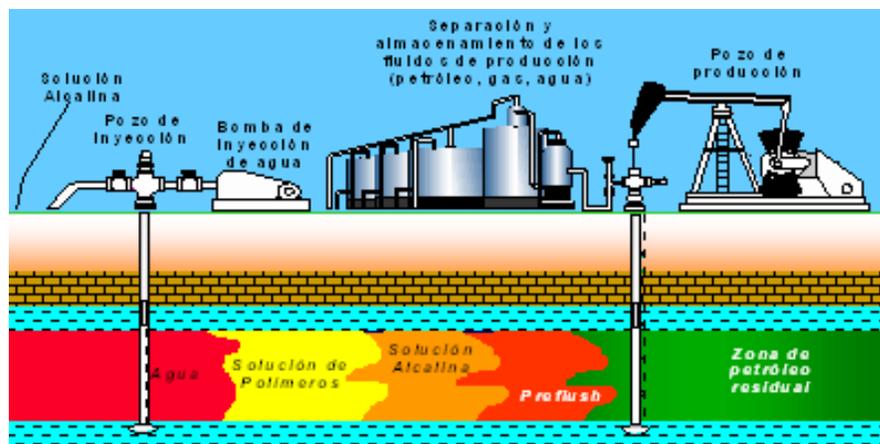


Figura 10: Proceso de inyección de soluciones alcalinas. Fuente: PDVSA-CIED, 1998.

1.3.3.2 Inyección de CO₂

Este método implica la inyección en el yacimiento de grandes cantidades de CO₂. A pesar de que el CO₂ no es verdaderamente miscible en el crudo, le extrae los componentes livianos e intermedios y si la presión es suficientemente alta, el CO₂ se vuelve miscible en el crudo ayudando a su desplazamiento.

1.3.3.3 Nitrógeno y gases inertes

Estos métodos consideran la inyección de gases inertes como el nitrógeno para desplazar crudo en sistemas que pueden ser miscibles o no dependiendo de la presión y la temperatura. El mecanismo consiste en la vaporización de los componentes más livianos del crudo y generación de miscibilidad cuando la presión sea lo suficientemente alta.

1.4. RECOBRO MEJORADO TERCIARIO POR SURFACTANTES

El uso de surfactantes con fines de recobro mejorado de petróleo ha sido bien estudiado por más de 80 años. Los surfactantes solubles en agua como los sulfonatos policíclicos fueron descritos como una ayuda para mejorar el recobro en algunos campos a finales de 1920^{[1][2]}. Años después, en 1942, *Blair y Lehmann*^[3] inventaron un proceso de estimulación de pozos, en el cual la inyección de emulsiones transparentes fue usada para remover sólidos cerosos. En 1958 *Holbrook*^[4] sugirió el uso de ácidos grasos jabonosos, poliglicol éter y sal de ácidos grasos para crear un fluido surfactante que basara su acción en la reducción de la tensión interfacial y mejorar el recobro de aceite en pruebas de laboratorio. Uno de los inconvenientes con los que se vieron enfrentados fueron los problemas por retención de surfactantes al ser usados sin ninguna otra sustancia. En 1956, *Reisberg y Doscher*^[5] usaron una solución surfactante que contenía NaOH, y demostraron en el laboratorio que la adición del álcali produjo una actividad interfacial al contacto con un crudo de California, debido a algunos componentes en el crudo, que en contacto con el surfactante pudieron generar esta actividad. *Nelson et al*, en 1984^[6] propusieron la inyección de una solución que contenía tanto surfactante como álcali con propósitos de recobro mejorado; tal

proceso mostró que los tratamientos con surfactantes alcalinos eran atractivos y siguen despertando considerable interés.

Los surfactantes usados en los 1960's ^[7] fueron hechos por sulfonación directa de grupos aromáticos de vapores de refinación o de crudo, o por síntesis orgánica de sulfonatos de alquilo/arilo. A través de los años 70's y cerca a los 80's, se llevaron a cabo investigaciones extensivas, pruebas de campo e implementación de nuevas tecnologías que se activaron debido a la expectativa de altos costos del crudo y especialmente en Estados Unidos, por un decremento en la producción general de crudo. Los sulfonatos de petróleo (unidos en la mayoría de los casos con un cosolvente alcohol) ganaron gran popularidad durante este tiempo. Una serie de estudios sistemáticos realizados por *Taber*^[8] en 1969, *Foster*^[9] en 1973, *Melrose*^[10] en 1974 y *Stegemeier*^[11] en 1977, permitió reconocer que el número capilar controla la cantidad de aceite residual remanente después del flujo, en un núcleo con aceite. Estos estudios mostraron que a las velocidades típicas de los fluidos en los reservorios, en el sistema crudo – salmuera, la IFT se reduce desde 20 – 30 mN/m (o dinas/cm) a valores de 0.001 – 0.01 mN/m, para lograr bajos valores de saturación de aceite residual (Sor).

Gale y Sandvik^[12] propusieron en 1973 cuatro criterios para la selección de un surfactante para un proceso de recobro terciario:

- Baja IFT entre el sistema aceite – agua.
- Baja adsorción.
- Compatibilidad con los fluidos del yacimiento.
- Bajos costos.

En 1991, *D.J. Miller et al*^[13], al observar que los sistemas tensoactivos se volvían muy inestables a altas concentraciones de sal, desarrollaron surfactantes para procesos de recobro mejorado en yacimientos de alta salinidad. Dados los bajos precios del aceite a finales de los 80's hasta comienzos de los 2000's, el número de proyectos de recobro mejorado químico mostró una declinación. Sin embargo, los precios actuales del crudo permiten la evolución de avances tecnológicos y la actual perspectiva en el pronóstico de la oferta y la demanda ha permitido que se

adelanten investigaciones para mejorar el factor de recobro usando procesos de EOR, incluyendo varios procesos con surfactantes. En el 2005, *Kun Yang et al*^[14] desarrollaron sistemas de surfactantes con mezclas en proporciones adecuadas entre surfactantes aniónicos y no iónicos para reducir las pérdidas por adsorción de los mismos en la roca, y en el 2008, *Mujerci* logra perfeccionar los estudios previos para ser usadas las mezclas de los sistemas de surfactantes aniónicos y no iónicos en yacimientos con alta salinidad. Los trabajos llevados a cabo en la *University of Texas* en Austin, han conducido investigaciones extensivas y productivas entre el 2006 y el 2008^{[15][16][17][18][19][20]}, probando las nuevas generaciones de gran rendimiento y bajo costo de sistemas químicos y diseñando protocolos sistemáticos de proyección de resultados en el laboratorio para probar estos sistemas. Debido a que muchos de los anteriores investigadores agregaban co-solventes, sales y demás sustancias para darle estabilidad a los surfactantes en reservorios de alta salinidad, *Wang D. et al*^[21] desarrolló una nueva generación de surfactantes que no contienen álcali, sal, co-surfactantes, alcoholes ni solventes, que logran IFT ultrabajas en yacimientos de alta salinidad. En el 2012, *Xiao-Hong Cui et al*^[22], desarrollan un gel de partículas preformado, con polímeros y surfactantes, que son altamente estables en yacimientos de alta temperatura y alta salinidad y que además mejoran significativamente la eficiencia de barrido. Entre el 2010 y 2012, *B.J. Ben Shiau*^[23] desarrollaron nuevas formulaciones de surfactantes con polímeros que no son afectadas por los iones divalentes del crudo, ni por la presencia de hierro en las salmueras, incorporando co-surfactantes y co-solventes en sus formulaciones, logrando recobros de 87% de la S_{or} . A comienzos del 2013, *Fan Zhang*^[24] desarrolló una nueva generación de surfactantes de hidroxipropilsulfobetaina, que tienen las características ideales para ser usados en yacimientos de alta salinidad.

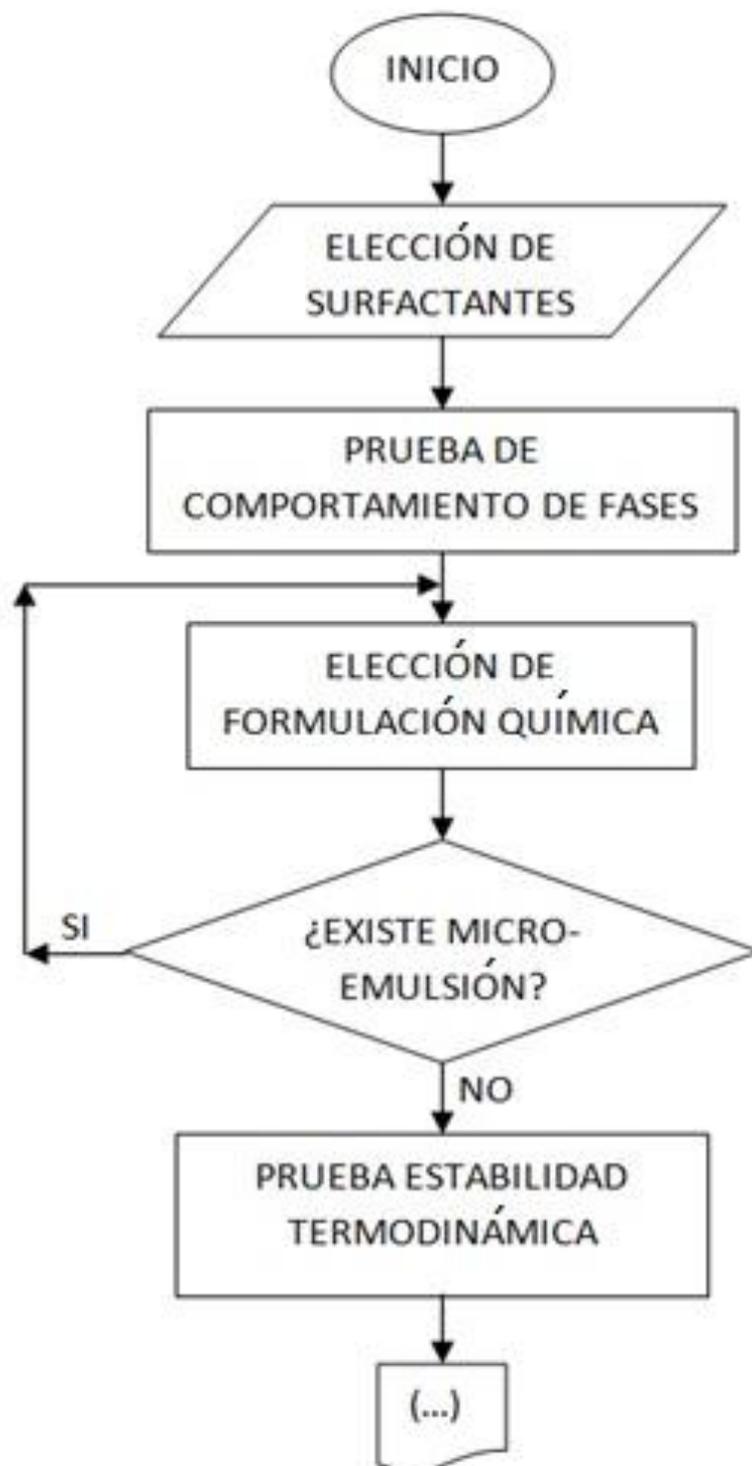
2. PROCESO EXPERIMENTAL

2.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para la realización de este trabajo se realizaron 320 pruebas divididas en 5 grupos: prueba de comportamiento de fases: 110; prueba de estabilidad termodinámica: 78; prueba de tensión interfacial 128; prueba de columna: 2; prueba de cromatografía: 2; todos los experimentos fueron llevados a cabo en el *Applied Surfactant Laboratory* ubicado en el campus de la *University of Oklahoma* en el *Sarkeys Energy Center*. Cada una de las pruebas se realizaron en un tiempo específico; los cambios que las muestras experimentaron con el tiempo fueron registrados, varios de ellos con fotografías, para mostrar las variaciones ocurridas y los tiempos.

La metodología experimental de esta investigación se esquematiza en el diagrama de flujo que se muestra en la Figura 11.

Para el caso particular de la búsqueda de un surfactante que mostrara buenos resultados en un medio con una alta concentración de salinidad, se modificó un poco la metodología, al cambiar la concentración de sal para ver el efecto que ésta tenía, y de la misma manera probar los sistemas con alcanos entre el heptano y el hexadecano, para relacionar el efecto de la IFT con el número de carbonos de un crudo.



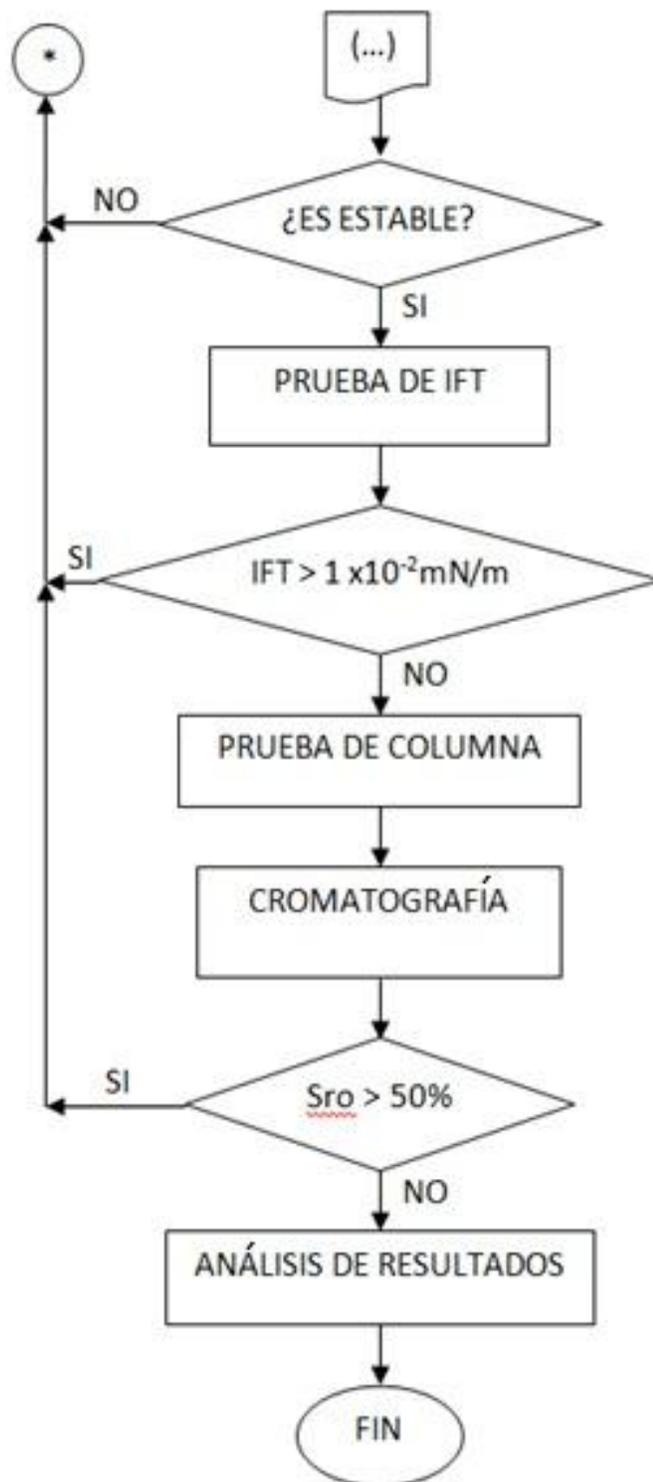
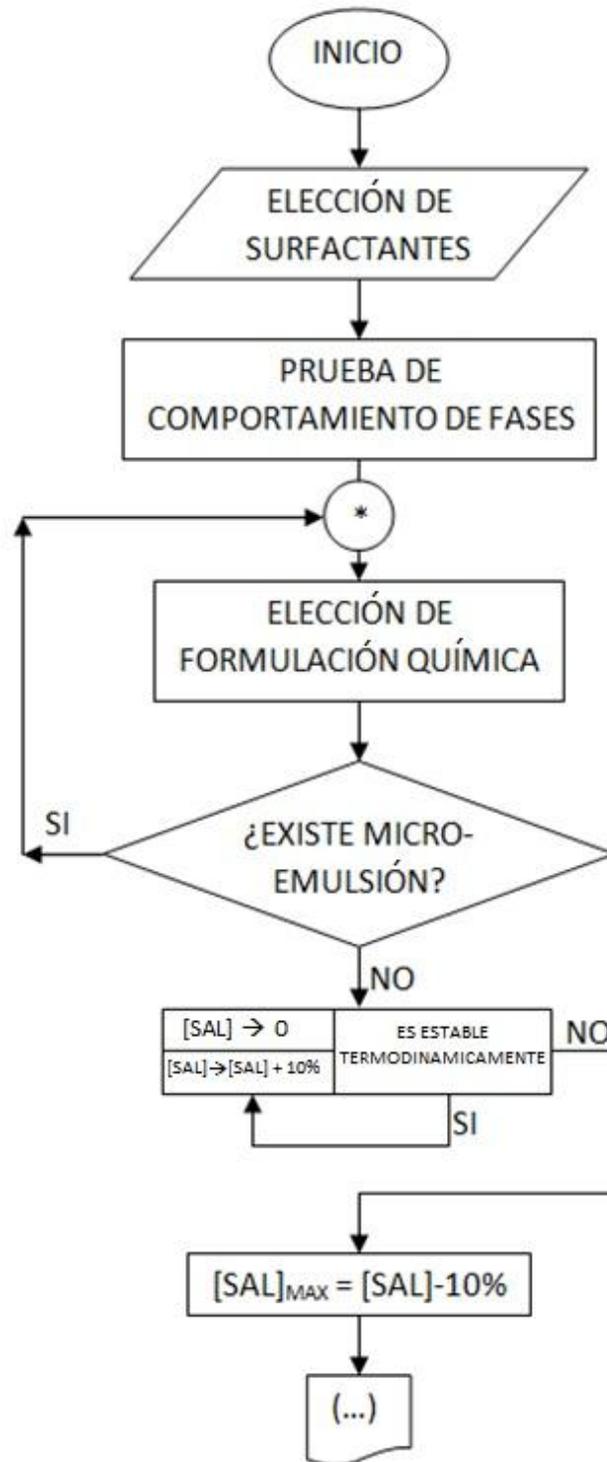


Figura 11: Metodología para la obtención de mezclas surfactantes sin la obtención de fases intermedias surfactante – crudo

Introduciendo los cambios en la metodología experimental anteriormente expuesta, el diagrama de flujo que se siguió se muestra a continuación:



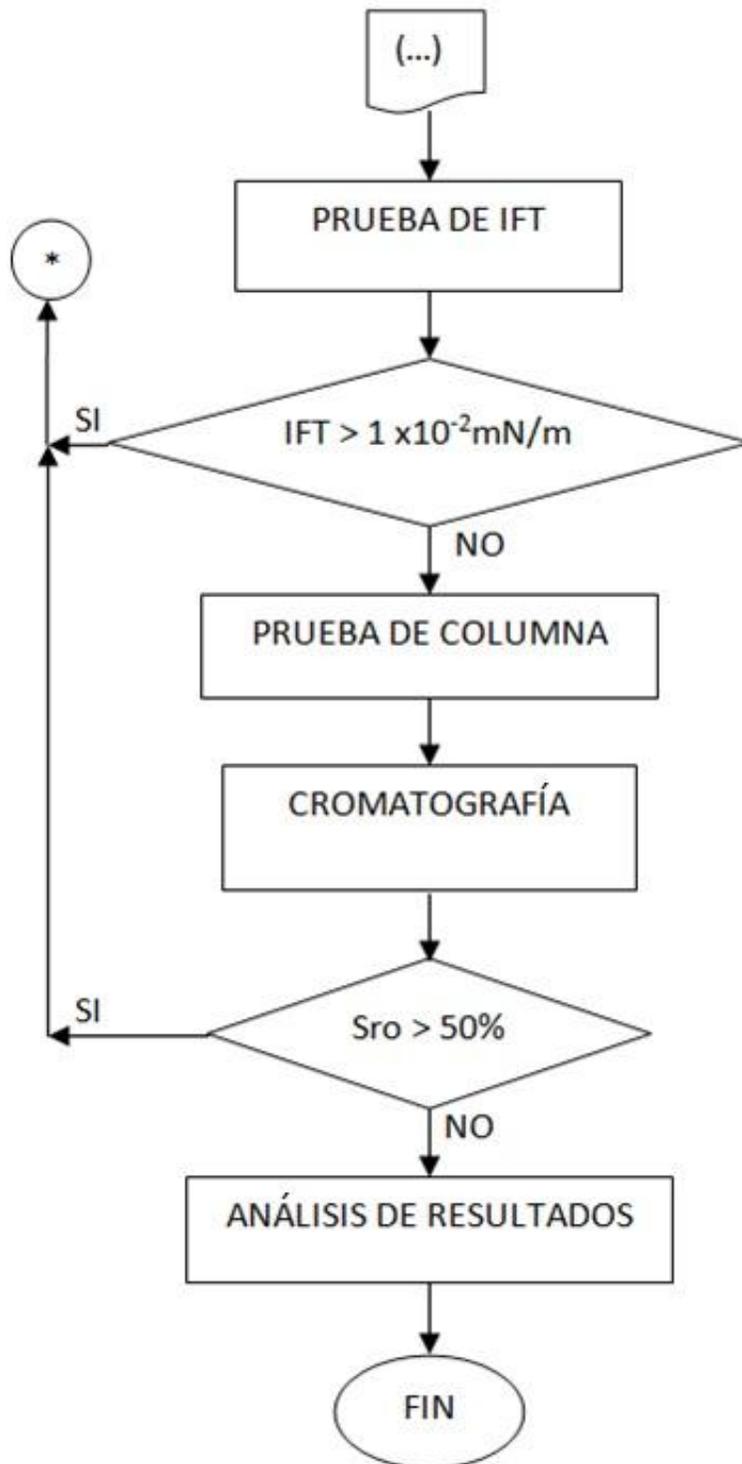


Figura 12: Metodología modificada para la obtención de mezclas surfactantes sin la obtención de fases intermedias surfactante - crudo para evaluar el efecto de la concentración de la sal.

Tal como se ve en el diagrama de flujo de la Figura12, se buscó una concentración de sal máxima que fuera termodinámicamente estable y con ésta se trabajó; en algunos casos se analizó la tasa de coalescencia entre el surfactante y la salmuera para concentraciones cercanas al 1%, pero en estos casos usando como solvente del sistema surfactante el agua del yacimiento (salmuera propia del crudo a probar), y la sal pasa a ser un soluto más, al igual que los surfactantes.

Se trabajó con una salinidad del 20% pues fue la más estable sin que se precipitara la sal ni la mezcla tensoactiva. Cabe resaltar que esta salmuera preparada en el laboratorio con 20% de NaCl en agua desionizada, se usó para trabajar con los alcanos, debido a que también se corrieron pruebas con crudo, y en estos casos se usó la salmuera del yacimiento.

Este estudio fue realizado con los siguientes surfactantes:

- OCT-681
- OCT-682
- OCT-782
- Surfactant Blenda-2, (SB-2)
- Steol-460

Y mezclas de dos surfactantes de los mencionados anteriormente. Los alcanos usados fueron:

- heptano, C₇
- octano, C₈
- decano, C₁₀
- dodecano, C₁₂
- hexadecano, C₁₆

Algunos de los primeros experimentos, tales como el comportamiento de fases, fueron realizados con crudo y salmuera de los siguientes yacimientos de la región:

- Fox Creek
- East Norman

Lo anterior se hizo, debido a los resultados que se muestran en las pruebas de tensión interfacial, donde se evidencian los cambios en la IFT usando la misma mezcla surfactante con cada uno de los dos crudos nombrados anteriormente. Esto es debido a las diferentes propiedades de los crudos, como la alta salinidad de la salmuera de East Norman.

2.1.1 Comportamiento de fases

Para estos experimentos se estudió el efecto del surfactante en el aceite. La razón de esta prueba es observar la tasa de coalescencia sin la formación de una microemulsión como una pseudo fase intermedia. Para esta prueba fueron usados los surfactantes OCT (OCT-681, OCT-682 y OCT-782), SB-2y Steol-460. Esta prueba fue llevada a cabo con los crudos y salmueras (crudo de los yacimientos East Norman y de Fox Creek con sus respectivas salmueras.); esta prueba no se llevó a cabo con ninguno de los alcanos previamente anunciados.

2.1.2 Separación y precipitación de fases

En este paso fue estudiado el comportamiento entre el sistema surfactante y el agua del yacimiento usado, para saber si el nuevo sistema formado era homogéneo y termodinámicamente estable, para ser aplicable a las diferentes condiciones extremas en el yacimiento. Para esta investigación se definió un sistema estable cuando una muestra, después de mezclarse el sistema surfactante y el agua del yacimiento se dejan reposar, y al final del quinto (5to) día, la muestra no se separa o se precipita. Los cambios son registrados a diario mediante toma fotográfica para tener un mejor control de ellos.

2.1.3 Prueba de tensión interfacial

Con esta prueba se analizó si los sistemas que fueron probados a lo largo de los últimos experimentos cumplieron su meta, que es reducir la tensión interfacial entre

el aceite y el agua del yacimiento. Para llevar a cabo este experimento se usó un tensiómetro de gota giratoria M6500 (Grace Instruments, Houston, Tx). El equipo se muestra en la Figura 13. La IFT se evalúa basada en el principio, que la rotación de un tubo horizontal crea una fuerza centrífuga a lo largo de las paredes del tubo, las gotas de líquido comienzan a elongarse, y esta elongación es proporcional a la tensión interfacial, por lo que ésta y las fuerzas centrífugas se balancean^[28]. Para el uso del tensiómetro, fue necesario el uso de los siguientes implementos:

- Tubos capilares del tensiómetro correspondientes al tipo de aceite usado (crudo pesado o liviano)
- Líquido de mayor densidad (para este caso el agua del yacimiento o salmuera con NaCl al 20%)
- Líquido de menor densidad (para este caso: crudo del yacimiento E.N., F.C. o cualquiera de los hidrocarburos C7, C8, C10, C12 y C16)



Figura 13: Tensiómetro M6500 Grace Instruments

Los tubos deben estar limpios y sin ningún rastro de otra sustancia química que pueda tener impacto en los resultados de la prueba. Para asegurar la limpieza de

los tubos capilares se usó agua desionizada, clorometano y metanol en ese orden, enjuagando cada tubo 3 veces con cada uno de estos líquidos, y teniendo cuidado de no contaminar los frascos que contenían los líquidos de limpieza; posteriormente, cada tubo se deja en un horno por un tiempo aproximado de 15 minutos para asegurar que cada tubo esté sin ningún rastro de agua, clorometano, metanol u otra sustancia contaminante. Las muestras a las cuales se les hizo la prueba debían ser previamente preparadas lo suficiente, para que las fases estuvieran completamente definidas, pero no tanto para que se ocasionara un falso valor de la tensión interfacial. Además de los implementos anteriormente mencionados, también se utilizó:

- Pipetas de boca larga y delgada
- Jeringa capilar de $50 \mu\text{m}^3$
- Toallas de papel

Las muestras fueron preparadas aproximadamente entre 24 y 36 horas de antelación; el procedimiento que se siguió fue:

1. Encender el tensiómetro y ajustar la temperatura al valor a la cual se va a medir la IFT; usualmente se utiliza la temperatura del yacimiento (para el crudo de Fox Creek se ajustó una temperatura de 100°F , para el crudo de East Norman se usó 130°F al igual que para el C7, C8, C10, C12 y C16)
2. Con una jeringa de $50 \mu\text{m}^3$, se toma una muestra de $20 \mu\text{m}^3$ del líquido de menor densidad (aceite), asegurándose que no tenga aire en la fase líquida.
3. Se prueban las pipetas delgadas para asegurarse de que lleguen al fondo del tubo capilar del tensiómetro; estas pipetas inyectan el agua del yacimiento desde el fondo del tubo para evitar que quede aire atrapado.
4. Usando la misma pipeta delgada del paso anterior, tomar cuidadosamente una muestra del líquido de mayor densidad (para este caso salmuera con el sistema de surfactante probado), de aproximadamente 2 cm^3 para asegurar que se llene completamente el tubo del tensiómetro.

5. Introducir la pipeta anterior en el líquido de mayor densidad hasta el fondo del tubo del tensiómetro, y cuidadosamente ir llenando dicho tubo desde el fondo, hasta que se llene completamente, asegurando que no quede la más mínima burbuja de aire en su interior.
6. Colocar el tubo capilar del tensiómetro en la ranura del cilindro giratorio del mismo, pero sin introducirlo en su totalidad, hasta que se coloque la gota de aceite a analizar.
7. En el tubo lleno de salmuera se introduce la punta de la jeringa capilar que contiene $20 \mu\text{m}^3$ de aceite. La punta de la jeringa debe llegar hasta la mitad del tubo del tensiómetro, y en este punto se inyecta una gota de aceite de aproximadamente $5 \mu\text{m}^3$ en la solución de salmuera con surfactante.
8. Remover la jeringa y cuidadosamente introducir el tubo en el cilindro giratorio y colocarle la tapa al cilindro.
9. Cuando la temperatura se estabiliza (la temperatura en el cilindro giratorio debe ser la establecida para la prueba), se procede a encender el motor del tensiómetro a una velocidad por debajo de las 1000 RPM
10. Usando la mira del tensiómetro, asegurar de que la gota giratoria de aceite se ubique en la mitad del tubo capilar, o en un punto visible y asegurarse de que no se mueva en ninguna dirección.
11. Incrementar la velocidad del motor entre 300 - 8000 RPM, teniendo en cuenta que el largo de la gota giratoria de aceite sea aproximadamente 4 veces el diámetro de la misma, como se muestra en la Figura 14:

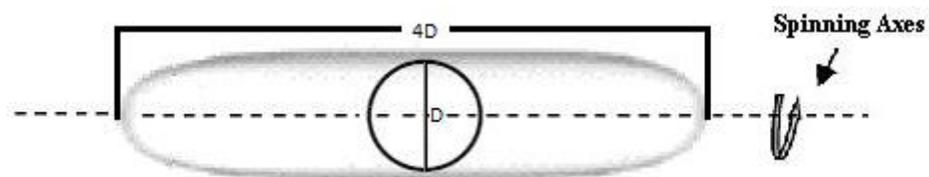


Figura 14: Longitud mínima de la gota de aceite en forma cilíndrica (Ovinuchi I. Anwuri et al, 2010); figura modificada.

12. Tomar registro del diámetro aproximado del cilindro de la gota giratoria y de la velocidad del motor a los 1, 5, 10, 15 y 20 minutos

13. Calcular la tensión interfacial entre el aceite y su salmuera con la ecuación 2.1:

$$IFT = \frac{1.456}{1 \cdot 10^7} * (\rho_{brine} - \rho_{oil}) * D^3 * RPM^2 \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde:

- **ρ_{brine}** : Densidad de la salmuera (fase más densa), g/mL
- **ρ_{oil}** : Densidad del aceite (fase menos densa), g/mL
- **D**: Diámetro del cilindro de la gota de aceite (mm)
- **RPM**: Velocidad del motor (RPM)

Con la anterior metodología se calculó la tensión interfacial para el crudo de los yacimientos East Norman y Fox Creek y los alcanos C7, C8, C10, C12 y C16, usando diferentes sistemas surfactantes.

2.1.4 Prueba de columna

Con esta prueba se simula el flujo en una dimensión a través del yacimiento. En esta prueba se evidencia la acción de los mejores agentes surfactantes preparados a través de las pruebas anteriores, en un empaquetamiento de areniscas tipo berea.

Se utilizó un equipo especial de empaquetamiento para desplazamiento positivo, el cual permitió simular las condiciones de desplazamiento positivo del crudo a temperatura constante, a una rata de caudal designada. El equipo usado fue proveído por el laboratorio de recobro mejorado de la Universidad de Oklahoma

(Ver Figura 15). El equipo usado en esta prueba consistía de los siguientes componentes:

- Columna de 8 pulgadas, especializada para simulación de pruebas de desplazamiento
- Bomba centrífuga
- Válvulas para el control del paso del fluido
- Mangueras
- Surfactante preparado en las pruebas anteriores
- Salmuera de los yacimientos probados
- Aceite del yacimiento Fox Creek, East Norman y decano
- Vasos de precipitados
- Tubos de ensayo
- Equipo recolector de muestras
- Equipo para mantener la temperatura del empaquetamiento constante
- Jeringas

Después de realizar el armado del equipo, se procedió a llenar la columna con 12.7 cm^3 de arenisca berea previamente acondicionada para ser empaquetada; con este volumen de arenisca, el empaquetamiento alcanzó una longitud de 1 pulgada.



Figura 15: Equipo usado para realizar la prueba de columna.

Inicialmente se comienza a fluir salmuera del yacimiento probado, o para el caso de probar el decano, se fluye una salmuera preparada en el laboratorio; para todo el proceso se utiliza un caudal de inyección de $0.3 \text{ cm}^3/\text{min}$. Una vez que la arenisca ha sido mojada con la salmuera, se procede a inyectar el aceite. El volumen de aceite a ser inyectado fue medio volumen poroso (PV). Para calcular el volumen poroso del empaquetamiento se usó la ecuación 2.2:

$$PV = BV * \Phi$$

Ecuación 2.2

Donde:

- PV: Volumen poroso
- BV: (Bulk Volume) volumen bruto
- Φ : Porosidad

El paso siguiente a la inyección del medio PV de aceite, fue hacer fluir entre tres y cuatro PV de salmuera para simular un recobro secundario, y garantizar que el

aceite disponible para ser extraído sin usar métodos de recobro mejorado, fuera desplazado del empaquetamiento de arenisca, y entonces tener una saturación de aceite residual. El objetivo de la mezcla surfactante que se venía preparando a lo largo de toda esta investigación fue reducir dicha S_{or} . La saturación de aceite residual se calculó con la ecuación 3.3:

$$S_{or} = S_{oi} - \frac{V_e}{V_{iny}} * S_{oi} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Donde:

- S_{or} : Saturación de aceite residual.
- S_{oi} : Saturación de aceite inicial.
- V_e : Volumen de aceite extraído (en el transcurso del flujo de la salmuera).
- V_{iny} : Volumen total de aceite inyectado.

Conocido el objetivo de extracción (S_{or}), la etapa siguiente fue la inyección de la mezcla surfactante; se inyectó un PV de surfactante en el empaquetamiento de areniscas usando la jeringa y la válvula de paso ubicada entre la bomba de inyección y el tubo de empaquetamiento. Una vez se terminó de inyectar el PV de tensoactivo, se procedió a continuar con la inyección de salmuera.

Desde el inicio de esta prueba, la producción se iba almacenando en unos tubos de ensayo ubicados en un recolector de muestras marca (Figura 16), el cual tomaba en cada tubo de ensayo medio PV para observar cómo se extraía el petróleo con el tiempo, desde el inicio de la prueba, hasta que ya no se veía cambio significativo en el recobro de crudo.

Una vez la prueba finalizaba, se procedió a medir el aceite recuperado, reuniendo todas las muestras en un solo recipiente graduado, además de esto, la arenisca empaquetada se llevó a un cromatógrafo paracalcular la concentración de aceite en la roca, en ppm (mg de aceite / Kg de arenisca).



Figura 16: Recolector de muestras LKB Bromma.

El recobro final se calculó a partir de la saturación residual que tenía al terminar la fase de EOR (después de que se inyectara el tensoactivo en la columna). La saturación final se puede calcular de dos maneras, una se define como saturación real y otra como calculada. La saturación remanente real del crudo en la arenisca (S_{or}^*), se despejó de la ecuación 2.4:

$$X = \frac{(S_{oi}^* - S_{or}^*) [ml] * \rho_o [g/ml] * 1000 [mg/g]}{m_{soil} [g] * 10^{-3} [kg/g]} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Donde:

x = Concentración de crudo en la arenisca en mg/Kg

S_{oi}^* = Saturación inicial (mL), al inicio de la fase de EOR

S_{or}^* = Saturación residual de aceite en el empaquetamiento al final de la prueba (mL)

ρ_o = Densidad del crudo (g/mL)

m_{soil} = Masa de la arenisca en el empaquetamiento (Kg)

Para este caso, se diferencia S_{or}^* de S_{or} , siendo S_{or} la saturación remanente de aceite cuando se simula la fase de recobro primario sin ninguna acción de surfactantes; al final de esa fase, el $S_{or} = S_{oi}^*$, y S_{or}^* es la saturación remanente de aceite al final de la fase EOR del tensoactivo. El dato de la concentración de crudo en la arenisca es tomado de la cromatografía que se le realizó a la muestra de la arena del empaquetamiento.

La saturación remanente de crudo calculada en la arenisca, se obtiene de la ecuación 2.5:

$$S_{or}^* = S_{oi}^* - \frac{V_e^*}{V_{iny} - V_e} * S_{oi}^* \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Donde,

S_{or}^* : Saturación residual de aceite en el empaquetamiento al final de la prueba (mL)

S_{oi}^* : Saturación inicial (mL), al inicio de la fase de EOR

V_e^* : Volumen de aceite extraído en la fase EOR

V_{iny} : Volumen de aceite inyectado inicialmente

V_e : Volumen de aceite extraído en la fase de recobro primario

El porcentaje de recobro se calcula como sigue:

$$\% \text{ recobro} = S_{or} - S_{or}^* = S_{oi}^* - S_{or}^* \quad \text{Ecuación 2.6}$$

2.1.5 Cromatografía

La última fase de la investigación consistió en calcular el porcentaje de saturación residual de crudo remanente en la roca con la información obtenida mediante cromatografía líquida HPLC (*High performance liquid chromatography*), donde el compuesto pasa por la columna cromatográfica a través de la fase estacionaria

mediante el bombeo de líquido (fase móvil) a alta presión. La muestra a analizar es introducida en pequeñas cantidades y sus componentes se retrasan diferencialmente dependiendo de las interacciones químicas o físicas con la fase estacionaria a medida que fluyen por la columna. El grado de retención de los componentes de la muestra depende de la naturaleza del compuesto, de la composición de la fase estacionaria y de la fase móvil. El tiempo que tarda un compuesto en ser eluido de la columna se denomina tiempo de retención y se considera una propiedad característica en una determinada fase móvil y estacionaria. La utilización de presión en este tipo de cromatografía incrementa la velocidad lineal de los compuestos dentro de la columna y reduce su difusión, mejorando la resolución de la cromatografía. Los disolventes más utilizados son el agua, el metanol y el acetonitrilo. El agua puede contener tapones, sales, o compuestos como el ácido trifluoroacético, que ayudan a la separación de los compuestos. El equipo utilizado permite la separación, cuantificación e identificación de constituyentes de una mezcla mediante un inyector automático y un detector UV de alto índice de refracción. Trabaja en un rango de longitudes de onda comprendidas entre 190 y 800 nm.

La Figura17 muestra el cromatógrafo HPLC:



Figura 17: Cromatógrafo HPLC.

2.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

2.2.1 Comportamiento de fases

Cada uno de los surfactantes OCT se preparó a concentraciones de 0.01%, 0.05%, 0.1%, 0.25%, 0.5%, 0.75% y 1% en agua desionizada; ninguno mostró fase intermedia entre ellos, usando crudo y salmuera de East Norman, y el mismo resultado se obtuvo al usar crudo y salmuera Fox Creek. Con estos resultados fue posible proceder con los siguientes experimentos para estos surfactantes.

Usando el surfactante SB-2 con los anteriores crudos y salmueras, para concentraciones menores al 1% de surfactante total, no se encontró fase intermedia, pero usando SB-2 al 0.5% fueron observados mejores resultados que con otras concentraciones (menos probables a tener la pseudofase intermedia); con los resultados previos se procedió a establecer una concentración de SB-2 al 0.5% pero usando NaCl y variando su concentración desde 0.1% hasta 1% con adiciones de 0.1%, en una solución de salmuera de East Norman (E.N.) y probada para el mismo crudo (aceite E.N.); en este caso no se observó fase intermedia entre ellos, pero se obtuvieron mejores resultados la más baja concentración de NaCl, por tal razón, en los siguientes experimentos no se usó NaCl.

Para las siguientes muestras se usó la misma previa concentración de SB-2 de 0.5%, pero usando Steol-460, variando su concentración (para 5 muestras comenzando con 0.1% y continuando con 0.2%, 0.3%, 0.4% y 0.5%, todas ellas con SB-2 al 0.5%). Fue observada una tendencia a formar la pseudofase para altas concentraciones de surfactante total, por tal razón, fueron realizadas pruebas con una concentración total de surfactante de 0.5%, cambiando la concentración de ambos surfactantes. Las muestras diseñadas se observan en la Tabla 1.

Para las muestras anteriores se usó crudo E.N. y salmuera filtrada del mismo yacimiento. Los resultados obtenidos no muestran coalescencia entre los sistemas de surfactantes y el aceite; esta prueba mostró un resultado particular; cuando la relación de las concentraciones entre surfactantes se acerca a 1, la coalescencia aumenta. La Figura 18 muestra la tasa de coalescencia entre los sistemas de surfactantes y el aceite en 5 muestras diferentes.

Tabla 1: Concentraciones de SB-2 y Steol-460 con concentración total de surfactante de 0.5%

# de muestra	% SB-2	% Steol-460
1.	0.1	0.4
2.	0.2	0.3
3.	0.25	0.25
4.	0.3	0.2
5.	0.4	0.1

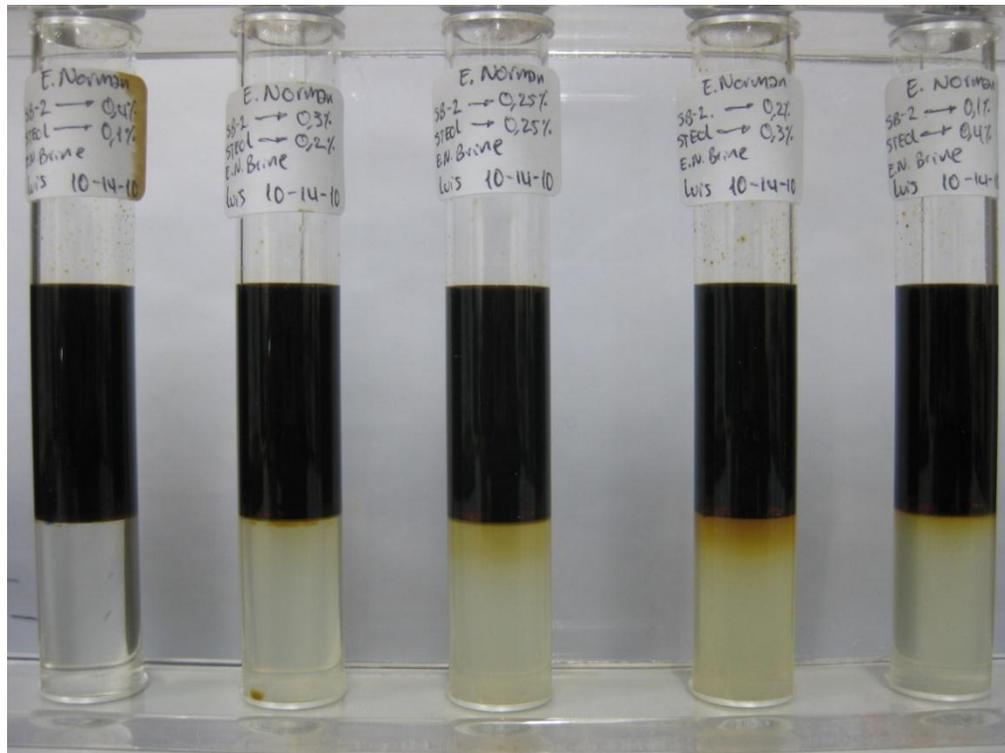


Figura 18: Comportamiento de fases del crudo East Norman con SB-2 y Steol-460 a diferentes concentraciones.

Debido a los resultados obtenidos, algunos de los siguientes experimentos como la prueba de separación y precipitación de fases y la prueba de IFT fueron llevados a cabo con estos mismos sistemas de surfactantes.

2.2.2 Separación y precipitación de fases

Igual que la prueba de comportamiento de fases, esta prueba se realizó usando agua del yacimiento East Norman y del Fox Creek; en otros casos fue usada una salmuera preparada en agua desionizada con NaCl al 20% (P/P). Debido a los resultados obtenidos de la prueba IFT de las muestras con los surfactantes OCT, donde se encontró que los mejores resultados usando estos tres surfactantes (OCT-681, OCT-682 y OCT-782) fueron obtenidos con el OCT-682 (estos resultados se discutirán y explicarán en la sección de la prueba de IFT), los experimentos para esta prueba (separación y precipitación de fases) se llevaron a cabo con los surfactantes OCT-682 y SB-2 con Steol-460, a diferentes concentraciones.

El proceso para esta prueba se describe a continuación, comenzando con el proceso hecho para el surfactante OCT-682; después se describirá el proceso para los sistemas conformados por SB-2 con Steol-460.

Para el surfactante OCT-682 se diseñaron 18 muestras en las cuales se usó una concentración de 0.5% (P/P) de surfactante, 6 muestras con agua del yacimiento East Norman, 6 muestras con agua del yacimiento Fox Creek y 6 muestras con salmuera preparada en el laboratorio, con NaCl al 20% en agua desionizada. Se analizó el efecto que estos sistemas podían tener con altas concentraciones de sales, para lo cual también se agregó una baja concentración de CaCl_2 (menos de 0.1%), a 5 de las 6 muestras, con la misma concentración de surfactante OCT y la misma salmuera, a diferentes concentraciones, y en la sexta muestra no se agregó CaCl_2 , para analizar el comportamiento del OCT-682 con dicha sal. Los resultados de estas pruebas se muestran en las tablas 2, 3, y 4 para las muestras con salmuera de East Norman, de Fox Creek y NaCl al 20% respectivamente.

Tal como lo indican los resultados, en las muestras con salmuera de E.N, desde el primer día mostró una baja tasa de coalescencia y estabilidad entre el sistema surfactante y la salmuera, ésto puede ser posible debido a la alta salinidad de la salmuera del E.N.; en las otras muestras que tenían salmuera de F.C y NaCl al 20%, los resultados mostraron una muy buena tasa de coalescencia y no hubo precipitación ni separación al final de los 5 días.

Tabla 2: Prueba de precipitación - separación en muestras con OCT-682 0.5% con diferentes concentraciones de CaCl₂, en solución de salmuera East Norman

MUESTRAS \ EFECTO	día 1		día 2		día 3		día 4		día 5	
	precipitación	separación								
OCT-682 0.5%, CaCl ₂ 0%, SALMUERAEAST NORMAN	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	SI
OCT-682 0.5%, CaCl ₂ 0.01%,SALMUERAEAST NORMAN	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	SI
OCT-682 0.5%, CaCl ₂ 0.03%,SALMUERAEAST NORMAN	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	SI
OCT-682 0.5%, CaCl ₂ 0.05%,SALMUERA EAST NORMAN	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	SI
OCT-682 0.5%, CaCl ₂ 0.08%,SALMUERAEAST NORMAN	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	SI
OCT-682 0.5%, CaCl ₂ 0.1%,SALMUERAEAST NORMAN	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	SI

Tabla 3: Prueba de precipitación - separación en muestras con OCT-682 0.5% con diferentes concentraciones de CaCl₂, en solución de salmuera Fox Creek.

MUESTRAS \ EFECTO	día 1		día 2		día 3		día 4		día 5	
	precipitación	separación								
OCT-682 0.5%, CaCl ₂ 0%,SALMUERAFOX CREEK	NO	NO								
OCT-682 0.5%, CaCl ₂ 0.01%,SALMUERAFOX CREEK	NO	NO								
OCT-682 0.5%, CaCl ₂ 0.03%,SALMUERAFOX CREEK	NO	NO								
OCT-682 0.5%, CaCl ₂ 0.05%,SALMUERAFOX CREEK	NO	NO								
OCT-682 0.5%, CaCl ₂ 0.08%,SALMUERAFOX CREEK	NO	NO								
OCT-682 0.5%, CaCl ₂ 0.1%,SALMUERAFOX CREEK	NO	NO								

Tabla 4: Prueba de precipitación - separación en muestras con OCT-682 0.5% con diferentes concentraciones de CaCl₂, en solución de NaCl al 20%

MUESTRAS \ EFECTO	día 1		día 2		día 3		día 4		día 5	
	precipitación	separación								
OCT-682 0.5%, CaCl ₂ 0%, NaCl al 20%	NO	NO								
OCT-682 0.5%, CaCl ₂ 0.01%, NaCl al 20%	NO	NO								
OCT-682 0.5%, CaCl ₂ 0.03%, NaCl al 20%	NO	NO								
OCT-682 0.5%, CaCl ₂ 0.05%, NaCl al 20%	NO	NO								
OCT-682 0.5%, CaCl ₂ 0.08%, NaCl al 20%	NO	NO								
OCT-682 0.5%, CaCl ₂ 0.1%, NaCl al 20%	NO	NO								

A pesar de los resultados obtenidos con el surfactante OCT-682 al 0.5% con salmuera E.N. (ver tabla 2), el sistema funcionó como referencia a través de toda la investigación debido a los resultados obtenidos usando salmuera del F.C y los otros resultados obtenidos en las otras pruebas como la de IFT y la prueba de columna (estos resultados se discutirán en sus respectivas secciones).

Con los sistemas constituidos por SB-2 y Steol-460, se obtuvieron buenos resultados en la prueba de tensión interfacial que hicieron probar la rata de coalescencia en el mejor sistema encontrado. Las concentraciones de SB-2 y Steol-460, donde fueron observados los mejores resultados se muestran en la tabla 5.

Para estas muestras se usó una concentración total de surfactante de 0.5%, y se usaron 6 tubos de prueba para cada sistema de surfactantes, donde uno de ellos solo tenía surfactantes con agua del yacimiento usado, y los otros 5 tubos de ensayo tenían surfactante con una pequeña concentración de CaCl₂ de 100 ppm, 300 ppm, 500 ppm, 800 ppm y 1000 ppm respectivamente.

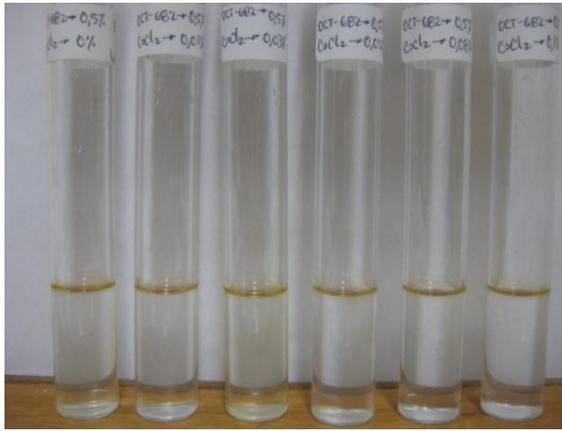


Figura 19: Prueba de precipitación y separación de fases usando OCT-682 al 0.5% y CaCl_2 en salmuera de East Norman al 5to día; la precipitación es observada al igual que la separación entre el sistema surfactante y la salmuera.

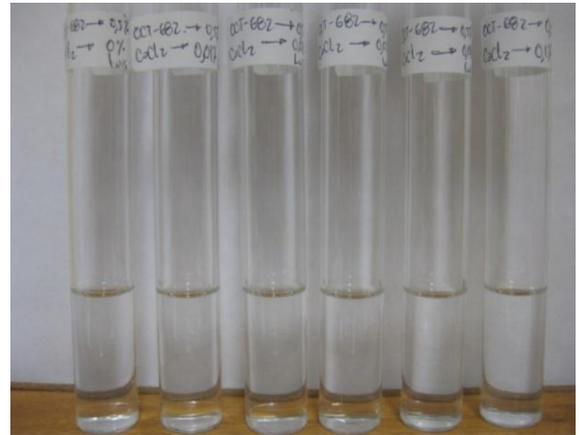


Figura 20: OCT-682 al 0.5% y CaCl_2 en salmuera de Fox Creek al 5to día sin ninguna muestra de precipitación o separación en lo absoluto.

Tabla 5: Concentración de los sistemas de SB-2 & Steol-460 probados para la prueba de precipitación y separación de fases

# de Sistema	% SB-2	% Steol-460	Surfactante Total
1.	0.2%	0.3%	0.5%
2.	0.3%	0.2%	0.5%
3.	0.35%	0.15%	0.5%
4.	0.4%	0.1%	0.5%

Estas pruebas fueron llevadas a cabo usando salmuera de E.N. y alternadamente con las mismas concentraciones de surfactante pero con salmuera de NaCl al 20% para todos los 4 sistemas expuestos en la Tabla 5; adicional a estos sistemas, se probó el efecto de adicionar una baja concentración adicional de sal. La sal usada fue cloruro de calcio (CaCl_2) desde una concentración de 0% hasta

una concentración máxima de 0.1%, observando los cambios con 0%, 0.01%, 0.03%, 0.05%, 0.08% y 0.1%, así que en total fueron 24 pruebas diferentes usando el mismo método. Las tablas con los resultados se agregan, donde se observa que la coalescencia incrementa cuando la relación entre la concentración de SB-2 sobre la concentración de Steol-460 aumenta, y mejor aun cuando la concentración de CaCl₂ es mayor.

Tabla 6: Prueba de precipitación - separación a muestras con SB-2 0.2% y STEOL 0.3% con diferentes concentraciones de CaCl₂, en solución de NaCl al 20%

MUESTRAS	EFECTO	día 1		día 2		día 3		día 4		día 5	
		precipitación	separación								
SB-2 0.2% STEOL 0.3% CaCl ₂ 0% NaCl al 20 %		NO	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO
SB-2 0.2% STEOL 0.3% CaCl ₂ 0.01% NaCl al 20 %		NO	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO
SB-2 0.2% STEOL 0.3% CaCl ₂ 0.03% NaCl al 20 %		NO	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO
SB-2 0.2% STEOL 0.3% CaCl ₂ 0.05% NaCl al 20 %		NO	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO
SB-2 0.2% STEOL 0.3% CaCl ₂ 0.08% NaCl al 20 %		NO	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO
SB-2 0.2% STEOL 0.3% CaCl ₂ 0.1% NaCl al 20 %		NO	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO

Tabla 7: Prueba de precipitación - separación a muestras con SB-2 0.3% y STEOL 0.2% con diferentes concentraciones de CaCl₂, en solución de NaCl al 20%

MUESTRAS	EFECTO	día 1		día 2		día 3		día 4		día 5	
		precipitación	separación								
SB-2 0.3% STEOL 0.2% CaCl ₂ 0% NaCl al 20 %		NO	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO
SB-2 0.3% STEOL 0.2% CaCl ₂ 0.01% NaCl al 20 %		NO	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO
SB-2 0.3% STEOL 0.2% CaCl ₂ 0.03% NaCl al 20 %		NO	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO
SB-2 0.3% STEOL 0.2% CaCl ₂ 0.05% NaCl al 20 %		NO	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO
SB-2 0.3% STEOL 0.2% CaCl ₂ 0.08% NaCl al 20 %		NO	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO
SB-2 0.3% STEOL 0.2% CaCl ₂ 0.1% NaCl al 20 %		NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	SI	NO

Tabla 8: Prueba de precipitación - separación a muestras con SB-2 0.35% y STEOL 0.15% con diferentes concentraciones de CaCl₂, en solución de NaCl al 20%

MUESTRAS	EFECTO	día 1		día 2		día 3		día 4		día 5	
		precipitación	separación								
SB-2 0.35% STEOL 0.15% CaCl ₂ 0% NaCl al 20 %		NO	NO	NO	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO
SB-2 0.35% STEOL 0.15% CaCl ₂ 0.01% NaCl al 20 %		NO	NO	NO	NO	NO	NO	SI	NO	SI	NO
SB-2 0.35% STEOL 0.15% CaCl ₂ 0.03% NaCl al 20 %		NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	SI	NO
SB-2 0.35% STEOL 0.15% CaCl ₂ 0.05% NaCl al 20 %		NO	NO								
SB-2 0.35% STEOL 0.15% CaCl ₂ 0.08% NaCl al 20 %		NO	NO								
SB-2 0.35% STEOL 0.15% CaCl ₂ 0.1% NaCl al 20 %		NO	NO								

Tabla 9: Prueba de precipitación - separación a muestras con SB-2 0.4% y STEOL 0.1% con diferentes concentraciones de CaCl₂, en solución de NaCl al 20%

MUESTRAS \ EFECTO	día 1		día 2		día 3		día 4		día 5	
	precipitación	separación								
SB-2 0.4% STEOL 0.1% CaCl ₂ 0% NaCl al 20 %	NO	NO								
SB-2 0.4% STEOL 0.1% CaCl ₂ 0.01% NaCl al 20 %	NO	NO								
SB-2 0.4% STEOL 0.1% CaCl ₂ 0.03% NaCl al 20 %	NO	NO								
SB-2 0.4% STEOL 0.1% CaCl ₂ 0.05% NaCl al 20 %	NO	NO								
SB-2 0.4% STEOL 0.1% CaCl ₂ 0.08% NaCl al 20 %	NO	NO								
SB-2 0.4% STEOL 0.1% CaCl ₂ 0.1% NaCl al 20 %	NO	NO								

De acuerdo con los resultados obtenidos, es posible establecer la siguiente relación:

$$\begin{aligned}
 & \textit{coalescencia del sistema \#4} > \textit{coalescencia del sistema \#3} \\
 & > \textit{coalescencia del sistema \#2} \\
 & > \textit{coalescencia del sistema \#1}
 \end{aligned}$$

Donde la precipitación fue observada en el sistema #1 y el sistema #2 en el segundo y tercer día de la prueba respectivamente, y el sistema #3 y #4 mostraron buena coalescencia al final del quinto día.

En conclusión, de acuerdo con los resultados de esta prueba, el sistema que reúne los requerimientos esperados sería el sistema con OCT-682 al 0.5% y el sistema con SB-2 y Steol-460 etiquetados como sistema #3 y sistema #4, los cuales se usarán en la prueba de tensión interfacial para determinar su potencial para disminuir la tensión interfacial entre el aceite y el agua, el cual, en este caso

se aplicó a 5 diferentes tipos de alcanos (heptano, octano, decano, dodecano y hexadecano).

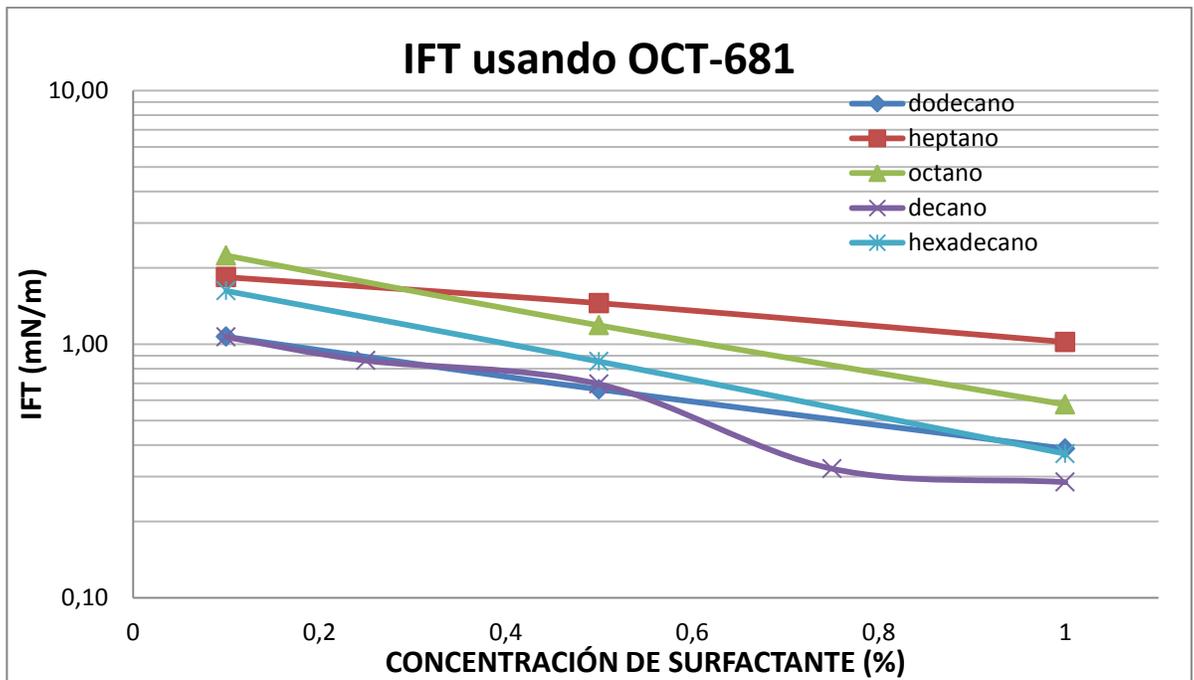
2.2.3 Prueba de tensión interfacial

Los resultados se muestran en las gráficas 1 al 10. Las lecturas fueron tomadas a los minutos 1, 5, 10 y 20; solo la lectura a los 20 minutos es graficada puesto que los resultados a este tiempo; después de 20 min la variación de la IFT con el tiempo no es significativa. Las tablas con los resultados se encuentran en el apéndice de este documento.

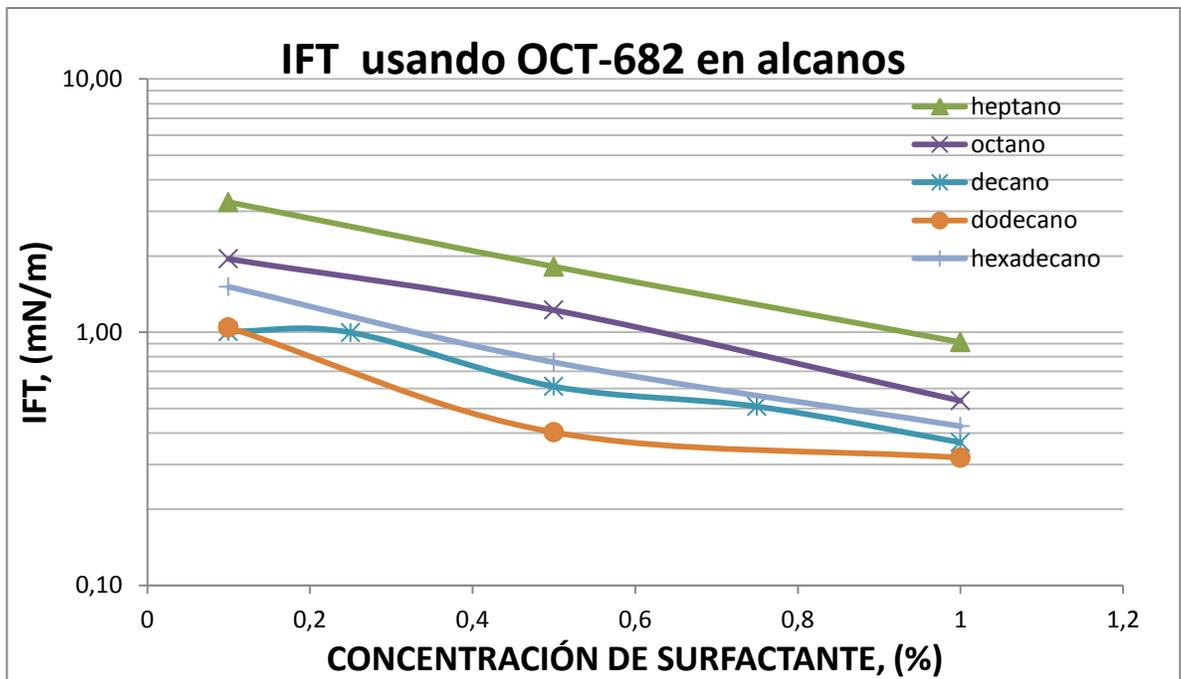
Las gráficas 1 a 5 muestran los resultados obtenidos en la prueba de IFT realizadas usando OCT-681, OCT-682 y OCT-782 en diferentes hidrocarburos (alcanos, crudo East Norman y crudo Fox Creek). Los resultados más favorables fueron obtenidos usando OCT-682, usando este mismo surfactante, se corre una prueba de columna y una cromatografía.

Los resultados obtenidos con el tensoactivo OCT-682 solo sirven como punto de comparación con respecto al sistema surfactante preparado paralelamente. Ninguno de los surfactantes de la empresa Oil Chemical Technology fue modificado, solo se buscó su concentración óptima.

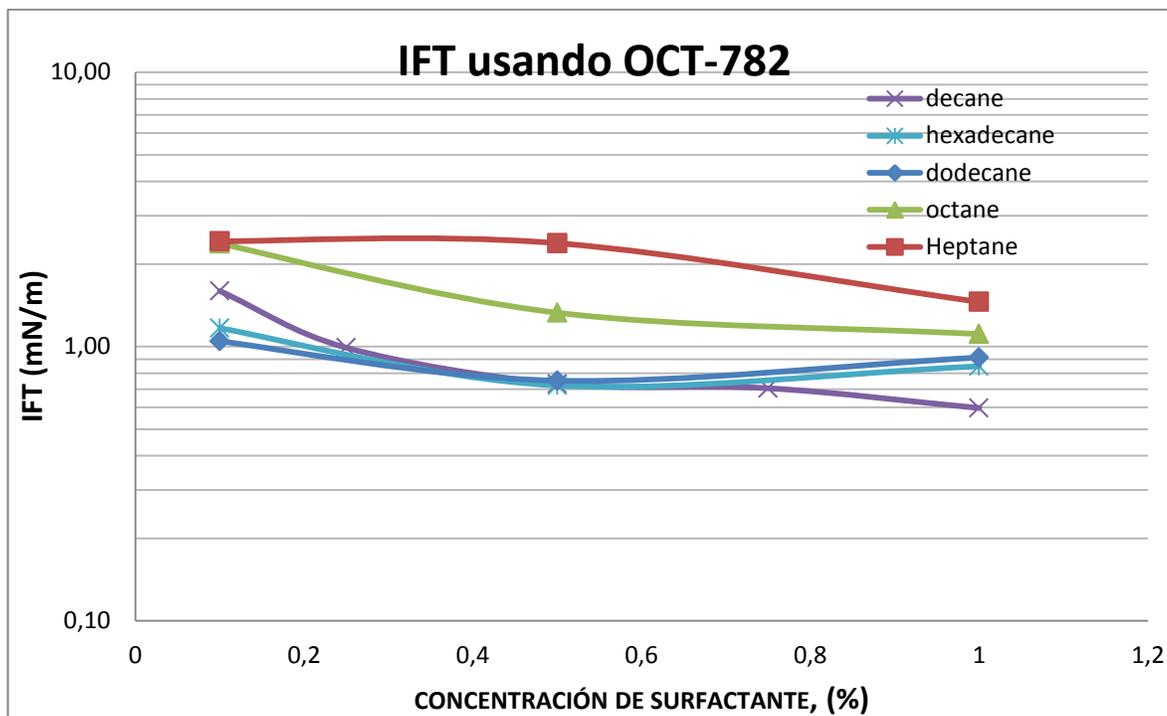
Como evidencian los gráficos, los mejores resultados (IFT más bajas) fueron obtenidos usando OCT-681 en contacto con decano, pero es necesario usar una concentración de surfactante del 1%, lo cual es elevado. Por otro lado, el OCT-682 obtuvo resultados muy cercanos al OCT-681, pero a diferencia de éste, sus resultados son mejores a menores concentraciones, por lo que se convierte en un buen candidato como punto de comparación, dando IFT muy bajas con concentraciones de surfactante total menores al 1%.



Gráfica1: Concentración de surfactante VS tensión interfacial para hidrocarburos usando OCT-681.



Gráfica2: Concentración de surfactante VS tensión interfacial para hidrocarburos usando OCT-682.



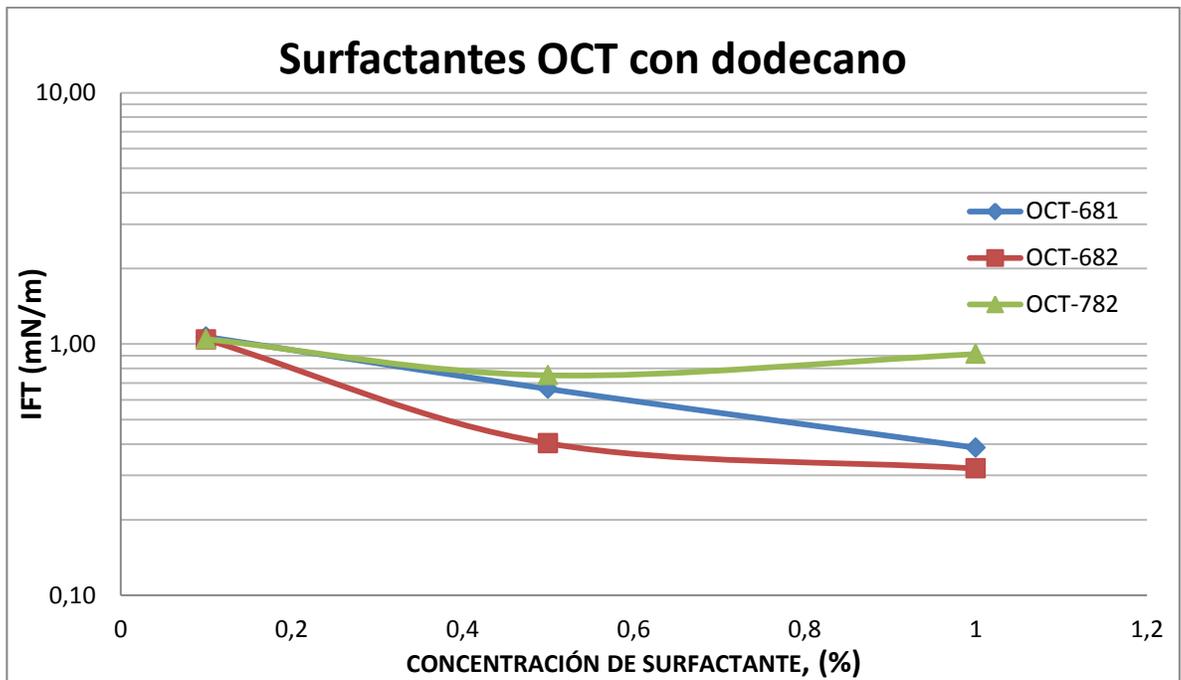
Gráfica3: Concentración de surfactante VS tensión interfacial para hidrocarburos usando OCT-782.

La gráfica4 compara los resultados obtenidos usando surfactantes OCT con dodecano, que fue el alcano con el que se obtuvieron los mejores resultados, cuando la concentración total de surfactante es 0.5%.

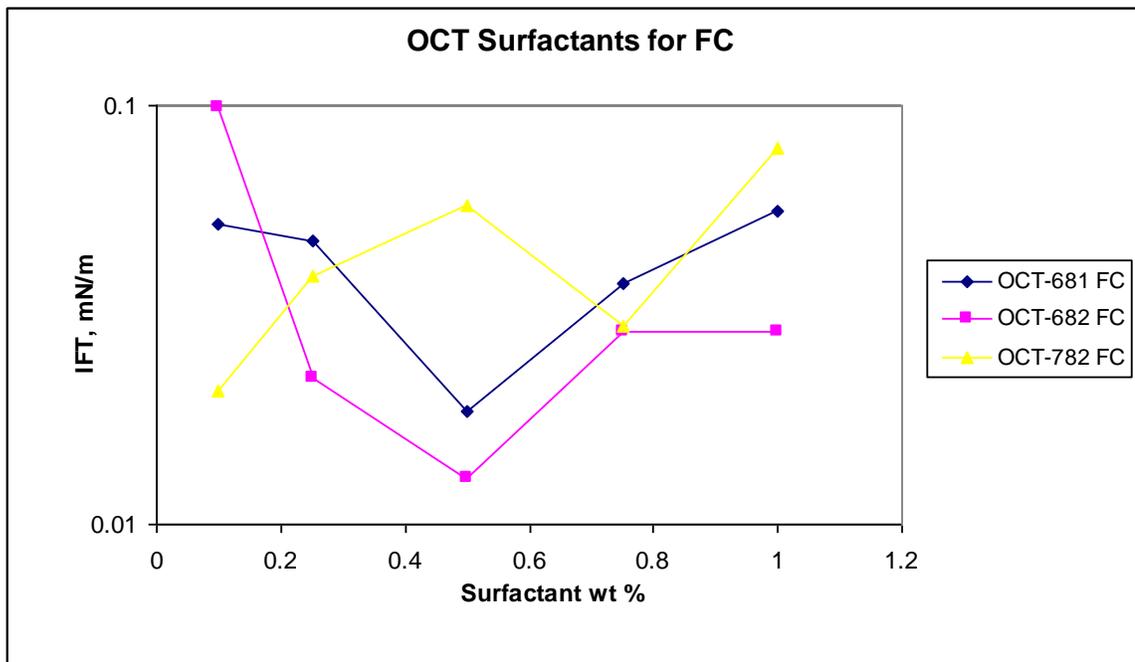
Se observa la tensión interfacial que existe en una muestra de crudo Fox Creek con su respectiva salmuera, al usar los tensoactivos OCT; los resultados se evidencian en la gráfica 5.

Para los diferentes sistemas de surfactantes usados, se midió la tensión interfacial con el objetivo de lograr tensiones interfaciales ultra bajas que pudieran entregar mejores resultados que los obtenidos usando los tensoactivos OCT; se desarrollaron varios sistemas, como se observó en las anteriores pruebas, y con ésto se escogieron algunos de ellos para ser probados.

En total se hicieron cerca de 150 pruebas de medición de la tensión interfacial; en la tabla 10 se muestran los 10 mejores sistemas desarrollados con sus respectivos resultados y aceites en los que fueron probados (solo en alcanos). Los demás resultados se encuentran en el apéndice de este documento.



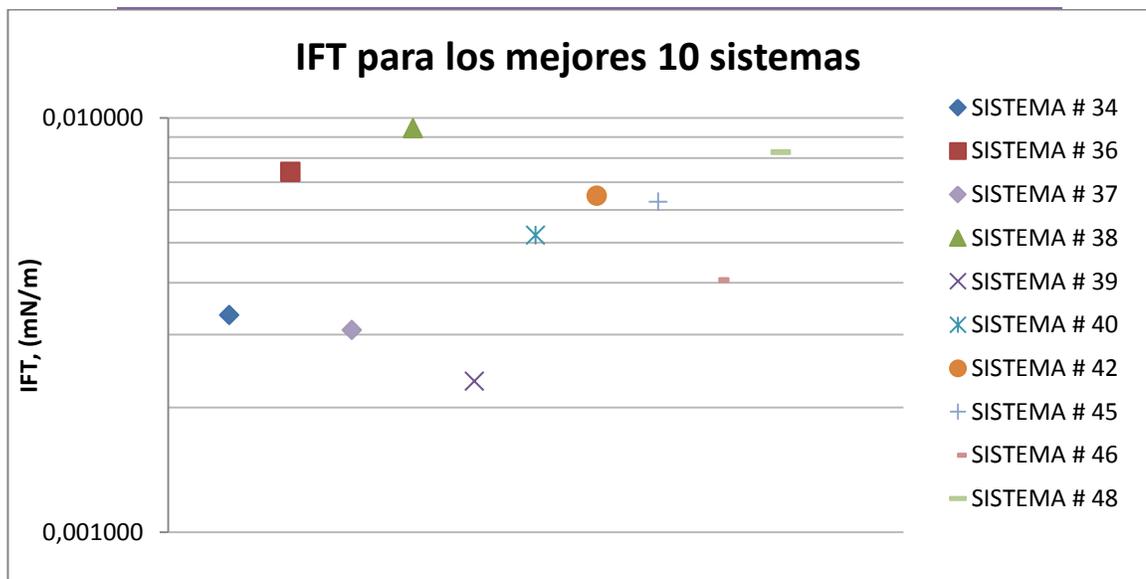
Gráfica4: Comparación IFT de surfactantes OCT en solución de NaCl al 20%, con dodecano.



Gráfica5: IFT para surfactantes OCT a diferentes concentraciones usando crudo y salmuera Fox Creek. Fuente: Ovinuchi I. Anwuri *et al*^[28], 2010.

Tabla 10: Los 10 mejores resultados obtenidos usando alcanos y salmuera de NaCl al 20%

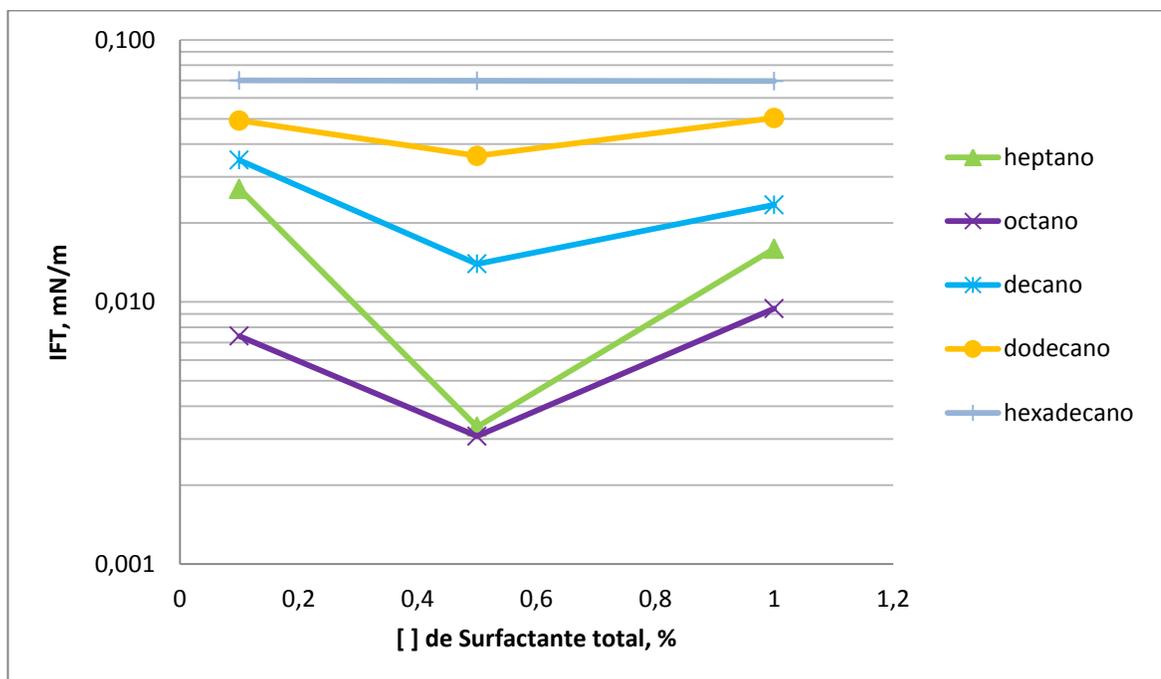
# SISTEMA	[SB-4]	[STEOL-460]	ACEITE	IFT, (mN/m)	PROPORCION [SB-2]/[STEOL-460]
34	0,35	0,15	heptano	0,003342	2,333
36	0,07	0,03	octano	0,007410	2,333
37	0,35	0,15	octano	0,003076	2,333
38	0,7	0,3	octano	0,009433	2,333
39	0,06	0,04	decano	0,002316	1,500
40	0,15	0,1	decano	0,005213	1,500
42	0,08	0,02	decano	0,006489	4,000
45	0,04	0,06	decano	0,006275	0,667
46	0,1	0,15	decano	0,004060	0,667
48	0,02	0,08	decano	0,008273	0,250



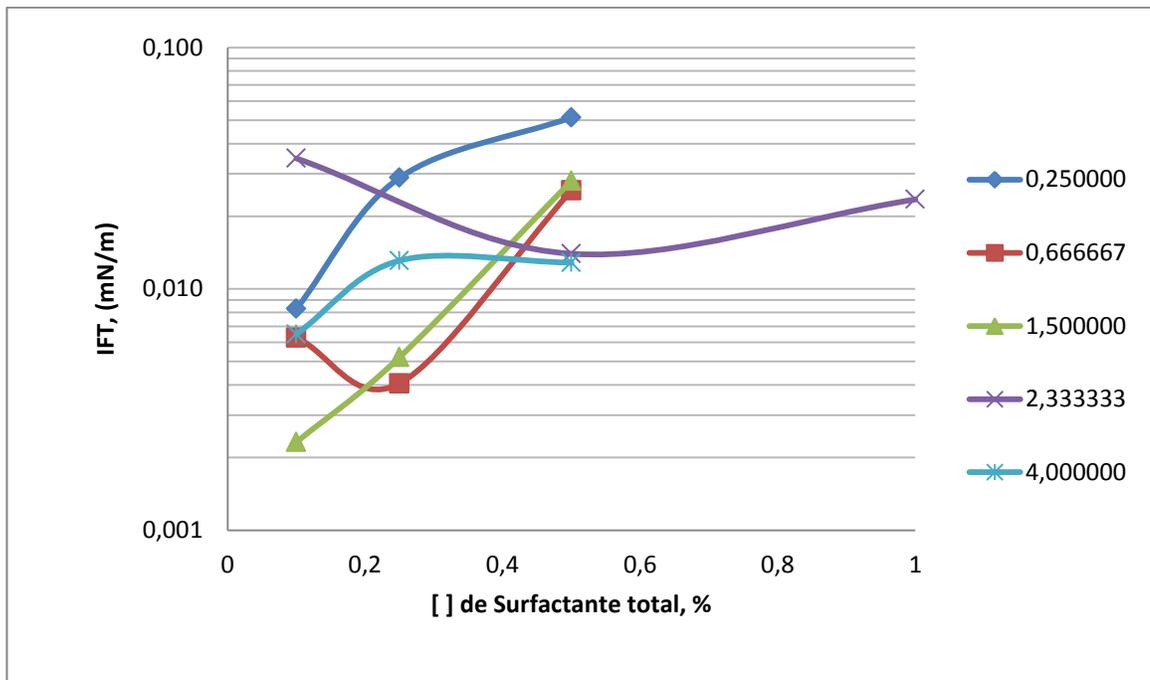
Gráfica 6: Los 10 mejores resultados obtenidos usando alcanos y salmuera de NaCl al 20%.

Como muestra la Gráfica 6, uno de los mejores resultados se logró con una muy baja concentración de surfactante total (0.1%) en una proporción Steol-460:SB-2 de 1:1.5 respectivamente; esta misma proporcionalidad dio muy buenos resultados en el sistema # 40. De igual manera los sistemas 34, 36, 37 y 38 tuvieron muy buenos resultados al manejarse en la proporción 1: 2.33, donde el que mejor resultados mostró de las 3 proporciones fueron las que tienen una concentración total de surfactante de 0.5%. Al igual que en las anteriores proporciones, la mezcla surfactante Steol-460: SB-2 de 1.5: 1 respectivamente, también dio IFT muy bajas en los sistemas 45 y 46. En la gráfica 7 se muestra la IFT de sistemas de tensoactivos en diferentes alcanos en la proporción Steol-460: SB-2 de 1: 2.33, a diferentes concentraciones de surfactante total.

Usando Sb-2 y Steol 460, en contacto con decano y NaCl al 20% se probaron otras proporciones a diferentes concentraciones de surfactante total; la gráfica 8 muestra los resultados obtenidos.



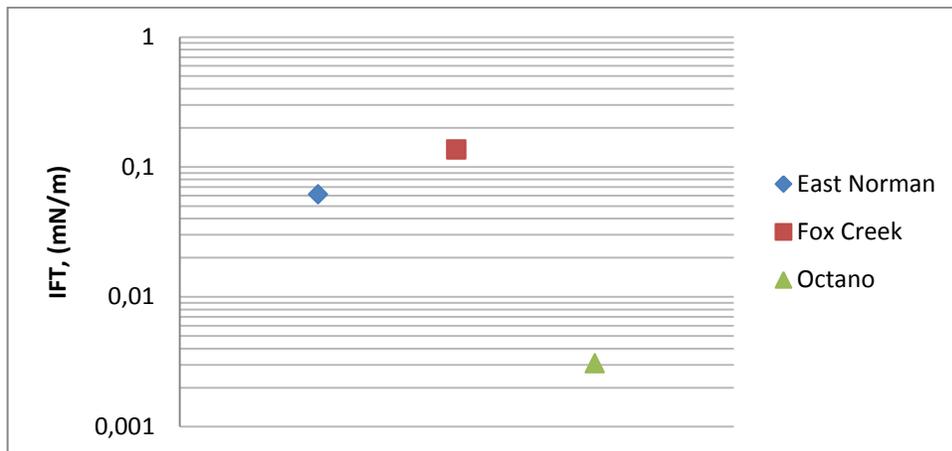
Gráfica7: IFT a diferentes concentraciones de surfactante total en proporción 1:2.33 de Steol 460 con SB-2 respectivamente.



Gráfica 8: IFT usando Decano con SB-2 y Steol 460 a diferentes concentraciones y proporciones en solución de NaCl al 20%.

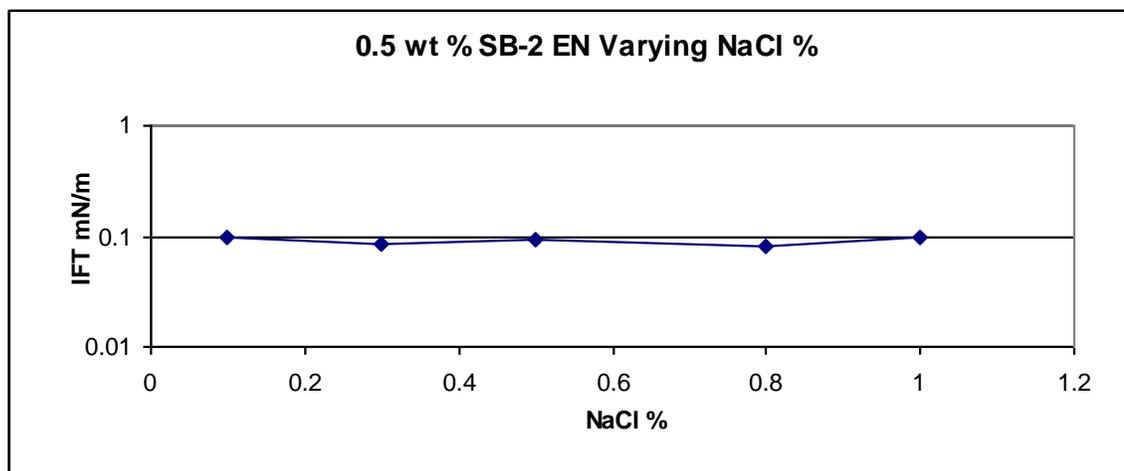
Usando el sistema SB-2 al 0.3% y Steol-460 al 0.2% con crudo de East Norman se obtuvo una IFT de $0.00592 \approx 6 \cdot 10^{-3}$ mN/m, lo que significa una IFT muy baja, resultados que se esperaban encontrar. Usando crudo de Fox Creek, con el mismo sistema de surfactantes fue obtenida una IFT de 0.16597 mN/m, lo cual es cerca de 28 veces mayor que la IFT obtenida con el mismo sistema surfactante pero con crudo y salmuera del yacimiento East Norman. Estos casos son comunes que se presenten debido a las diferentes propiedades entre estos dos crudos y sus respectivas salmueras.

Después de observar cuáles eran los sistemas que mejores resultados entregaban, se hicieron pruebas con crudo Fox Creek y East Norman con SB-2 al 0.35% y Steol 460 al 0.15%; los resultados se muestran en la gráfica 9.



Gráfica9: IFT para aceites diferentes usando SB-2 al 0.35% y Steol al 0.15%

Como se observó en la sección de estabilidad termodinámica de las muestras, la sal contribuye a la estabilidad de las muestras, pero es de suma importancia conocer el efecto que la misma sal podría generar en la IFT de los sistemas, por lo que de nada sirve tener una muestra que sea termodinámicamente estable si el sistema produce una IFT que no cumple las expectativas. La gráfica 10 muestra el efecto de la sal usando SB-2 al 0.5%, variando la cantidad de sal en contacto con crudo y salmuera East Norman.



Gráfica10: Variación de la IFT de SB-2 en crudo EN a diferentes concentraciones de NaCl Fuente: Ovinuchi I. Anwuri et al^[28], 2010. Se muestra una mínima variación con el incremento de la concentración de NaCl

2.2.4 Prueba de columna y cromatografía

En general se realizaron 2 pruebas de columna usando crudo East Norman y su salmuera. Las columnas se corrieron paralelamente y en ambas se evidenció la acción de los surfactantes. Cada una de ellas tuvo una concentración total de surfactante del 0.5%. La columna # 1 fue corrida con SB-2 al 0.35% y Steol-460 al 0.15%; la columna # 2 se llevó a cabo con OCT-682.

Los resultados obtenidos se analizaron por observación visual y por cromatografía y se muestran en la tabla 11:

Tabla 11: Resultados de la cromatografía y recobro de crudo en las prueba de columna

# Columna	Xgc	% Recobro
Columna 1	20,163	46,3 ± 5,6
Columna 2	23,231	38,1 ± 5,6

3. CONCLUSIONES

- ✓ A medida que aumenta la concentración de sal en las salmueras utilizadas (Fox Creek, East Norman y NaCl al 20% en peso), se pudo observar que las muestras presentaron una mejor estabilidad termodinámica.
- ✓ A medida que la relación entre los surfactantes SB-2 y Steol-460 se acercan a 1, la estabilidad termodinámica se reduce, pero la tensión interfacial mejora considerablemente (disminuye)
- ✓ Los cambios en la tensión interfacial (IFT) entre el aceite y la salmuera por efectos de la salinidad, para la formulación establecida (SB-2 0.35% - Steol-460 0.15%), no sufrieron una variación significativa, mientras que los cambios en el número de carbonos mostró una relación directamente proporcional con la IFT.
- ✓ Se estableció el punto óptimo de concentración de surfactante en la concentración SB-2 0.35% y Steol-460 0.15%, en el cual al aumentar la concentración de surfactante total no generaba cambios favorablemente significativos en la tensión interfacial, y al aumentar la concentración de sal en la salmuera, presento una mejor estabilidad termodinámica
- ✓ La concentración total de surfactantes no es un factor definitivo para obtener altos recobros. Una buena formulación estequiometrica entre tensoactivos puede mostrar altos recobros a muy bajas concentraciones de surfactante total
- ✓ La formulación SB-2 0.35% - Steol-460 0.15%, generó un porcentaje de recobro de 46.3% \pm 5.6% siendo este un 10% mayor que el que mostró el OCT-682 a las mismas condiciones de temperatura, presión y concentración de surfactante en la prueba de columna realizada.

4. RECOMENDACIONES

- ✓ Realizar las pruebas de precipitación y separación a la temperatura que será usado el surfactante para todos aquellos sistemas que presenten precipitación e inestabilidad para saber si dichas formulaciones pueden ser consideradas como estables a mayor temperatura.
- ✓ Incluir cambios de presión en la prueba de estabilidad termodinámica para analizar su efecto en la estabilidad de las muestras.
- ✓ Realizar pruebas de columna con crudos que tengan mayor porcentaje el número de carbonos que resultan ser más favorable en cada formulación.
- ✓ Construir una serie de gráficas con mayores relaciones entre surfactantes, variando la concentración de surfactante total para establecer relaciones matemáticas entre las mismas.
- ✓ Habiendo sido participes activos del convenio existente entre la Universidad Surcolombiana y la Universidad de Oklahoma, se recomienda fomentar el uso de estos intercambios para continuar con este tipo de investigaciones debido a que el recobro mejorado terciario por inyección química juega un papel muy importante en el futuro de la extracción de petróleo.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. De Groote M. Flooding Process for Recovering Fixed Oil From Subterranean Oil-Bearing Strata, US Patent 1823440, 1930.
2. De Groote M. Flooding Process for Recovering Oil From Subterranean Oil-Bearing Strata, US patente 1823429, 1929.
3. Blair, CM, and Lehman, Process for Increasing Productivity of Subterranean Oli-Bearing Strata, US Patent 2356205, 1942.
4. Holbrook, OC, Surfactant-Water Secondary Recovery Process, US Patent 3006411, 1958.
5. Reisberg, J, and Doscher, TM, Interfacial Phenomena in Crude-Oil-Water Systems, Producers Monthly, 20 (1956), 28-49.
6. Nelson, RC, Lawson, JB, Thigpen, DR, and Stegemeier, GL, Cosurfactant-Enhanced Alkaline Flooding, Paper SPE 12672-MS. Tulsa, OK. 15 – 18 April, 1984.
7. Hirasaki, G.J, Miller, C.A, and Puerto, M., Recent Advances in Surfactant EOR, SPE Journal, 16 (2011), 889-907.
8. Taber, J.J., Dynamic and Static Forces Required to Remove a Discontinuous Oil Phase from Porous Media Containing Both Oil and Water, Sper Journal, 9 (1969), 3-12.
9. Foster, W.R., A Low-Tension Waterflooding Process, Journal of Petroleum Technology, 25 (1973), 205-210.
10. Melrose, J.C., and Brandner, C.F., The Role of Capillary Forces in Determining Microscopic Displacement Efficiency for Oil Recovery by

Waterflooding, *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 13 (1974), 54-62.

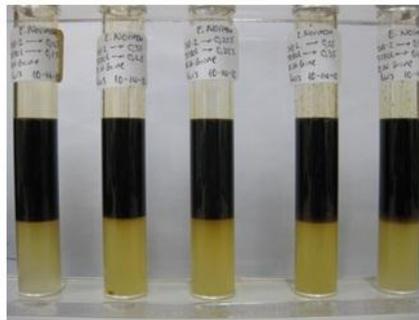
11. Stegemeier, G.L., Mechanisms of Entrapment and Mobilization of Oil in Porous Media, in *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*, Shah, D.O. and Schechter, R.S. (eds.), Academic Press, New York, 1977.
12. Gale, W.W., and Sandvik, E.I., Tertiary Surfactant Flooding: Petroleum Sulfonate Composition-Efficacy Studies, *SPE Journal*, 13 (1973), 191-199.
13. Miller, D. J., Von Halasz, S.P., Schmidt, M., Holst, A. and Pusch, G. "Dual Surfactant Systems for Enhanced Oil Recovery at High Salinities" *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 6(1991) 63-72.
14. Yang, K., Zhu L., and Zhao B. Minimizing losses of nonionic and anionic surfactant to a montmorillonite saturated with calcium using their mixtures. *J. Colloid Interface Sci.*, 291, 59-66. 2005.
15. Levitt, D.B., Experimental Evaluation of High Performance EOR Surfactants for a Dolomite Oil Reservoir, MS Thesis, The University of Texas at Austin, Austin, Texas, 2006.
16. Jackson, A.J., Experimental Study of the Benefits of Sodium Carbonate on Surfactants for Enhanced Oil Recovery, MS Thesis, The University of Texas at Austin, Austin, Texas, 2006.
17. Flaaten, A.K., Experimental Study of Microemulsion Characterization and Optimization in Enhanced Oil Recovery: A Design Approach for Reservoirs with High Salinity and Hardness, MS Thesis, The University of Texas at Austin, Austin, Texas, 2007.
18. Flatten, A.K., Nguyen, Q.P., Pope, G.A., and Zhang, J., A Systematic Laboratory Approach to Low-Cost, High-Performance Chemical Flooding, Paper SPE 113469, presented at the Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, 19-23 April, 2008.

19. Zhang, J., Nguyen, Q.P., Flatten, A.K., and Pope, G.A., Mechanisms of Enhanced Natural Imbibition with Novel Chemicals, Paper SPE 113453, presented at the Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, 19-23 April, 2008.
20. Zhao, P, Jackson, A.C., Britton, C., and Pope, G.A., Development of High-Performance Surfactants for Difficult Oils, Paper SPE 113432, presented at the Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, 19-23 April, 2008.
21. Wang, D., Liu, C., Wu, W., Wang, G., “Novel Surfactants that Attain Ultra-low Interfacial Tension between Oil and High Salinity Formation Water without Adding Alkali, Salts, Co-surfactants, Alcohol and Solvents” SPE 127452, 2010.
22. Xiao-hong Cui, *et al*; A Novel PPG Enhanced Surfactant-Polymer System for EOR, Paper SPE143506, presented at SPE Enhanced Oil Recovery Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, 19-21 July 2011.
23. B. J. Ben Shiau *et al*, Improved Oil Recovery by Chemical Flood from High Salinity Reservoirs, Paper SPE154838, presented at SPEEOR Conference at Oil and Gas West Asia, Muscat, Oman, 16-18 April 2012
24. Fan Zhan *et al*, A Novel Hydroxypropyl Sulfobetaine Surfactant for High Temperature and High Salinity Reservoirs, Paper ITPC 17022, presented at 6th International Petroleum Technology Conference, Beijing, China, Mar 26 - 28, 2013
25. Da Silva Á., Curso de Propiedades de la Roca Yacimiento, Universidad Central de Venezuela, 2011.
26. Escobar, F.H; Aspectos Fundamentales de Recobro Secundario y Terciario, 2006.
27. Norman, C., Trombetta J.C., Uso de los surfactantes en proyectos de recuperación terciaria, 2008.

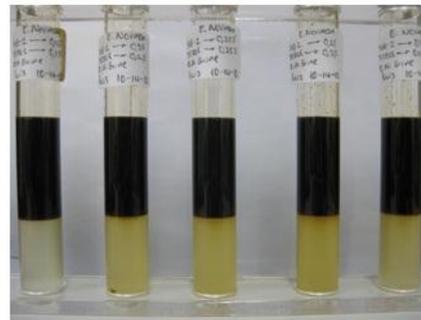
28. Ovinuchi I. Anwuri et al, Low Interfacial Tension (IFT) Surfactant System In High Salinity Reservoirs, Norman, Ok., 2010.
29. Salager J. L., Surfactantes: Tipos y Usos, Mérida-Venezuela, 2002.
30. Chacón E., Hernandez C., Polímeros utilizados en la industria de petróleo, 2000.
31. PDVSA-CIED, 1998.
32. Grace Instrument PDF Brochure “M 6500 Spinning Drop IFT Tensiometer”, Grace Instruments, Houston, Texas.
33. PPT presentation “Enhanced Oil Recovery Chemical Flooding”; Shiau, B.J., Petroleum Engineering Department, University of Oklahoma, Norman Ok. 2009.

APÉNDICE

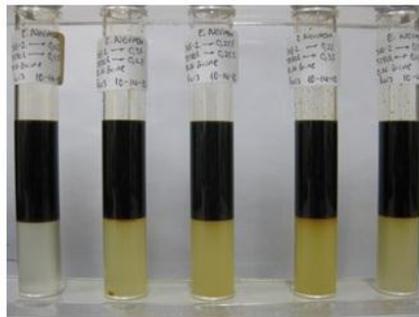
PRUEBA DE COMPORTAMIENTO DE FASES



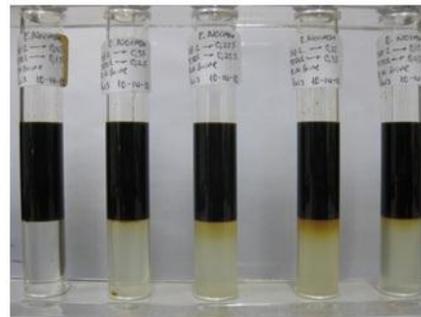
10 Min



30 Min

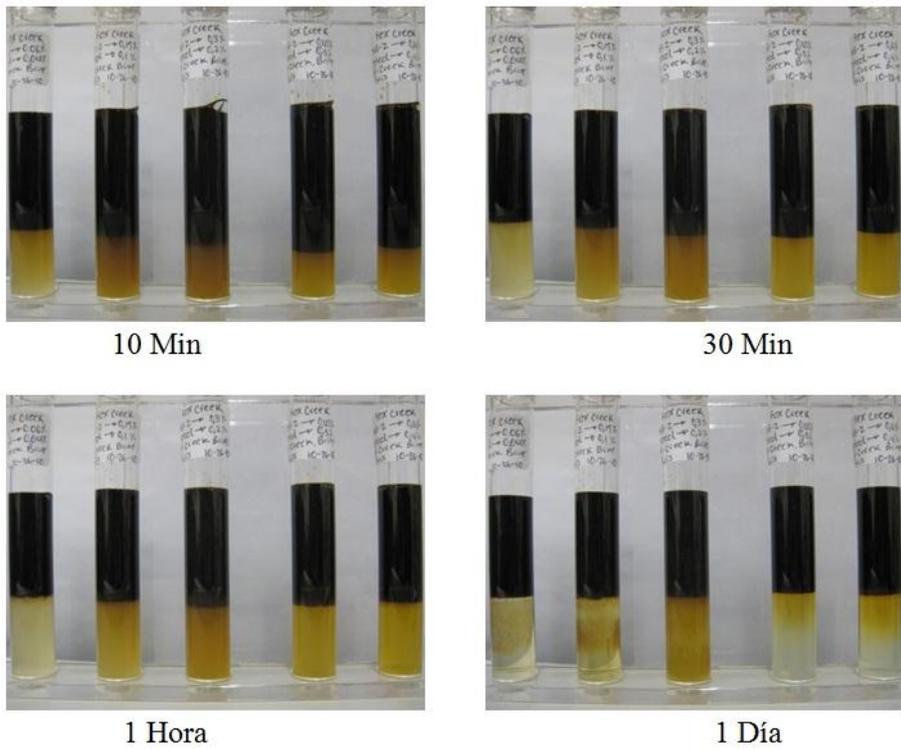


1 Hora



1 Día

A- 1: Prueba de comportamiento de fases para SB-2 con Steol-460 a diferentes proporciones con concentración de surfactante total de 0.5% (p/p), usando crudo y salmuera E.N.



A- 2: Prueba de comportamiento de fases para SB-2 con Steol-460 en proporción 1.5:1 respectivamente, a diferentes concentraciones de surfactante total, usando crudo y salmuera F.C.

PRUEBA DE PRECIPITACIÓN Y SEPARACIÓN

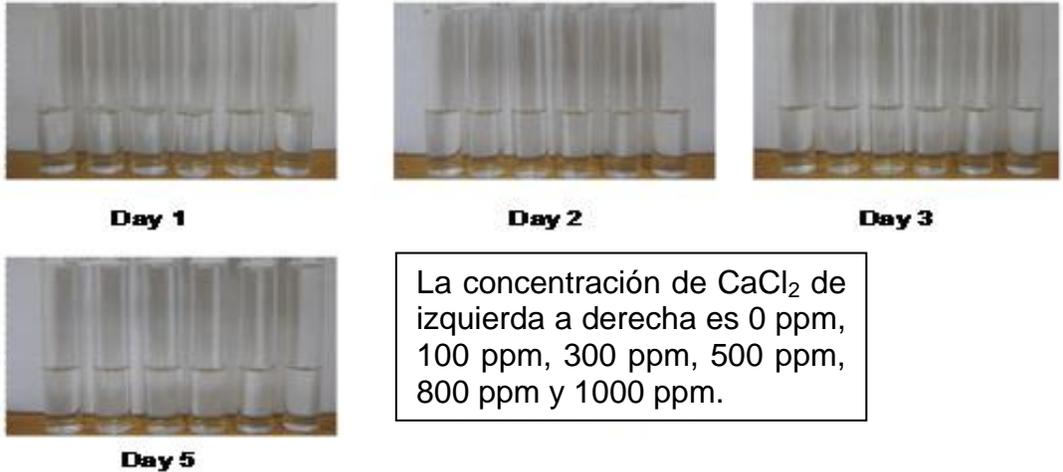


Figura A-1: Prueba de precipitación y separación de fases para OCT -682 al 0.5 %usando salmuera Fox Creek

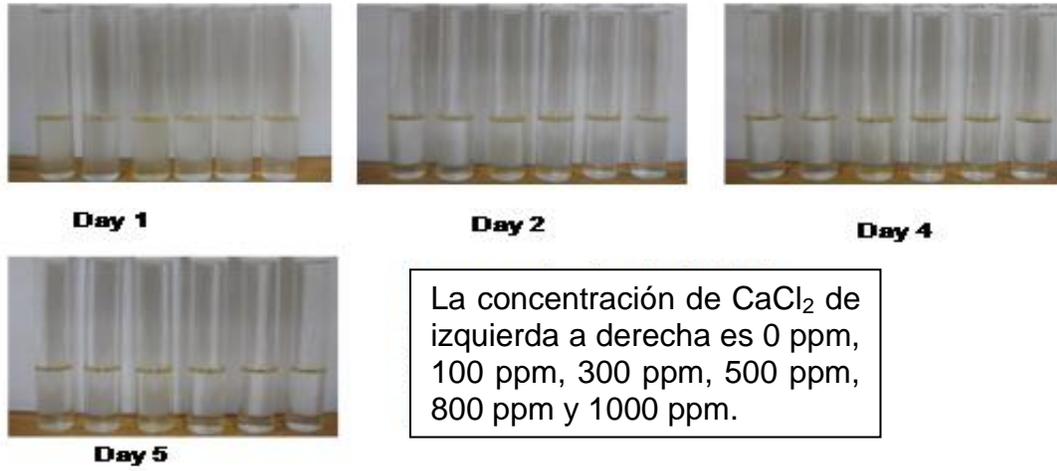


Figura A-2: Prueba de precipitación y separación de fases para OCT -682 al 0.5 % usando salmuera East Norman

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE IFT

Surfactante: **OCT-681**

Crudo	% Concentración del Surfactante	IFT a los 20 min
heptano	0,1	1,835436
	0,5	1,450084
	1	1,019031
octano	0,1	2,233698
	0,5	1,184902
	1	0,577665
decano	0,1	1,064848
	0,25	0,860877
	0,5	0,694741
	0,75	0,322330
	1	0,285295
dodecano	0,1	1,068639
	0,5	0,662612
	1	0,386573
hexadecano	0,1	1,620383
	0,5	0,853382
	1	0,369534

Surfactante: **OCT-782**

Crudo	% Concentración del Surfactante	IFT a los 20 min
heptano	0,1	2,419944
	0,5	2,381462
	1	1,454575
octano	0,1	2,373895
	0,5	1,328225
	1	1,110478
decano	0,1	1,593195
	0,25	0,990100
	0,5	0,730897
	0,75	0,704561
	1	0,596755
dodecano	0,1	1,045810
	0,5	0,751039
	1	0,912558
hexadecano	0,1	1,166775
	0,5	0,720889
	1	0,847511

Surfactante: OCT-682

Crudo	% Concentración del Surfactante	IFT a los 20 min
East Norman	0,1	0,791909
	0,25	1,668174
	0,5	0,030747
	0,75	0,311158
	1	0,097488
	1,5	0,023480
Fox Creek	0,01	1,508747
	0,05	0,196350
	0,1	0,180507
	0,25	0,022388
	0,5	0,012883
	0,75	0,024121
	1	0,032714
heptano	0,1	3,264063
	0,5	1,815435
	1	0,912331
octano	0,1	1,946180
	0,5	1,222294
	1	0,535849
decano	0,1	1,005951
	0,25	0,997192
	0,5	0,610367

	0,75	0,508410
	1	0,366971
dodecano	0,1	1,042924
	0,5	0,402369
	1	0,319530
hexadecano	0,1	1,511357
	0,5	0,760659
	1	0,425338

Surfactante: SB-2 con NaCl

Crudo	% [SB-2]	% [NaCl]	IFT a los 20 min
East Norman	0,5	0,1	0,098403
	0,5	0,3	0,086347
	0,5	0,5	0,094236
	0,5	0,8	0,079618
	0,5	1	0,099755

Surfactante: SB-2

Crudo	% Concentración del Surfactante	IFT a los 20 min
decano	0,01	0,030654
	0,05	0,023314
	0,1	0,029420
	0,25	0,024289
	0,5	0,032792
	0,75	0,032182
	1	0,025893

Surfactante: SB-2 con Steol-460

Crudo	% [SB-2]	% [Steol - 460]	IFT a los 20 min
East Norman	0,5	0,1	0,068708
	0,5	0,2	0,065736
	0,5	0,3	0,034542
	0,5	0,4	0,004435
	0,5	0,5	N/A
	0,1	0,4	0,004284
	0,2	0,3	0,001296
	0,25	0,25	N/A
	0,3	0,2	0,005924
	0,4	0,1	0,118793
Fox Creek	0,06	0,04	0,120924
	0,15	0,1	0,134819

	0,3	0,2	0,165973
	0,45	0,3	0,182811
	0,6	0,4	0,198738
	0,04	0,06	0,147022
	0,1	0,15	0,191529
	0,2	0,3	0,224595
	0,3	0,45	0,242947
	0,4	0,6	0,303666
heptano	0,07	0,03	0,026965
	0,35	0,15	0,003342
	0,7	0,3	0,015947
octano	0,07	0,03	0,007410
	0,35	0,15	0,003076
	0,7	0,3	0,009433
decano	0,06	0,04	0,002316
	0,07	0,03	0,034738
	0,15	0,1	0,005213
	0,3	0,2	0,028053
	0,08	0,02	0,006489
	0,2	0,05	0,013102
	0,04	0,06	0,006275
	0,1	0,15	0,004060
	0,2	0,3	0,052357
	0,02	0,08	0,008273
	0,05	0,2	0,028878

	0,1	0,4	0,051349
	0,4	0,1	0,012843
	0,1	0,4	0,110509
	0,3	0,2	0,000000
	0,2	0,3	0,025592
	0,35	0,15	0,013982
	0,15	0,35	0,070023
	0,25	0,25	0,000000
	0,7	0,3	0,023481
dodecano	0,07	0,03	0,049218
	0,35	0,15	0,036103
	0,7	0,3	0,050351
hexadecano	0,07	0,03	0,069991
	0,35	0,15	0,069753
	0,7	0,3	0,069569

LOW INTERFACIAL TENSION (IFT) SURFACTANT SYSTEMS IN HIGH SALINITY RESERVOIRS

Ovinuchi I. Anwuri, SPE, B. J. Ben Shiao, SPE, Jeffrey H. Harwell, Prapas Lohateeraparp, Luis A. Cardenas Chacon, Applied Surfactant Lab, University of Oklahoma

ABSTRACT

This study shows steps that can be carried out to develop surfactant formulations for chemical flooding without the formation of traditional middle-phase Winsor type III microemulsion systems. Phase behavior tests were first carried out at reservoir temperatures to check for coalescence rates without the formation of the middle-phase microemulsions. Surfactants precipitation and phase separation tests were carried out on the optimum formulations to ensure solution stability at reservoir temperatures, before the interfacial tension (IFT) was measured. The IFT was measured using a spinning drop tensiometer, taking into consideration, the different reservoir temperatures of the two targeted sites. The results showed ultra-low IFT values of the order of 10^{-3} dyne/cm even at very low total surfactant concentrations (0.1 – 0.5 wt %). One-dimension (1-D) sand pack column tests were then carried out using the various surfactant systems to simulate reservoir temperatures and flow through conditions. Crushed Berea sandstone was used for all 1-D sand pack column tests carried out. One PV of surfactant slug was injected for each test for comparison purposes. For both test reservoirs, optimal ternary systems formulated in the Applied Surfactant Laboratory were compared with proprietary industrial surfactant systems provided by Oil Chem Technologies, Sugarland, Texas. Oil recovery results from the 1-D sand pack column tests typically ranged from 30-50 % of the residual oil saturation. It should be noted that all tests were carried out without the addition of alkalines and polymers (as polymers might plug formation in low perm reservoirs).

INTRODUCTION

There are growing interests in EOR technologies with the recent stability of oil prices and the continual depletion of reserves. Chemical EOR provides several technologies capable of recovering oil from primarily produced or water-flooded reservoirs. Previously, when evaluating surfactant chemical EOR systems as viable candidates for boosting oil recovery we look for surfactants or surfactant systems that can generate Winsor type III microemulsion with the crude oil in question and automatically select them as good candidates. Usually, the ultra-low IFT is realized when a Winsor type III microemulsion is generated in an oil/water/surfactant mixture. In this study, we are able to develop the surfactant candidates with characteristic of ultra-low IFT and consequently good oil recovery without relying on the formation of type III microemulsion. Previous studies showed that at higher surfactant concentrations some observed a three-phase system (oil/middle-phase/brine) and in lower surfactant concentrations some observed a two-phase system^{6,7}.

It is common knowledge that on the average about 60 - 70 % of the oil present in reservoirs will still be left behind after primary and secondary recovery mechanisms, providing a huge incentive for EOR mechanisms in general.¹ Previously, surfactant flooding was thought to be suited to only reservoirs characterized by low temperature and salinity, but further research has shown that surfactant flooding techniques can be applied across a wide variety of reservoirs. Previous studies have shown that the phase behavior when surfactant, brine and oil are equilibrated in lab sample vials are pretty much the same as in the pores of the reservoir rocks during chemical flooding operations.⁸ This explains why so much studies of this nature are carried out in the lab, giving us an idea of the behavior of the surfactant system in contact with oil in the reservoir.

It has been suggested that the most important factor in boosting oil recovery by surfactant flooding candidates are the ability of the surfactants or surfactant systems to give ultralow IFT ($< 10^{-2}$ mN/m) between the immiscible phases.^{1,9} It is also important to note that ideal surfactant flooding candidates should possess negligible surfactant precipitation and phase separation. Surfactant precipitation may plug reservoirs, while phase separation creates a more viscous, slower moving surfactant-rich slug, resulting in poor contact with the oil and consequently less recovery.⁷

Overall, it is clearly evident that choice of surfactant is of utmost importance for a successful surfactant-based chemical flood. Previous research showed that surfactants with branched-chain hydrophobic groups in the molecule give lower IFT values than straight-chain surfactants or those with a single hydrophobic group in the molecule. Mixtures of the favorable surfactant at certain surfactant ratios are usually the best candidates to yield ultra-low IFT values.¹ For this study, anionic surfactants were utilized in forming the ternary systems for both sites to give ultralow IFT as well as satisfy other criteria for optimal surfactant system formation. Initially, non-ionic surfactants were also explored, but they tended to have a negative impact on the IFT values.

EXPERIMENTAL METHODOLOGY

Soil samples were obtained from two independent reservoir sites, Fox Creek (FC) and East Norman, (EN). The brine sample of Fox creek was analyzed, and it showed the following composition: Na^+ – 120,000 ppm, Ca^{2+} – 12, 000 ppm, Mg^{2+} – 3,000 ppm. The East Norman brine showed higher salt concentrations. There was also the presence of iron in the brine, and the brine samples were filtered with a filter paper to remove the brown precipitates formed due to exposure to air, before being used for any of the batch tests. The very high TDS (Total dissolved solids) in the East Norman brine made it very difficult to attain viable surfactant systems.

Several batch laboratory tests were carried out to help in choosing viable surfactant systems. Brines and crude oils were obtained from two different independent reservoirs (Fox creek and East Norman). The batch tests carried out include; phase behavior tests, surfactant precipitation and phase separation tests, IFT and 1-D sand pack column tests. The detailed procedures for these batch tests are briefly described as follows:

Phase Behavior

Phase behavior studies were carried out using site brine and site crude oil. The studies were carried out in 20 mL vials, 5 mL of the thoroughly mixed solution of site brine and surfactants, and 5 mL of site crude oil. The vials were put in specially designed rack, and were mildly shaken for a few minutes and allowed to separate. Pictures were taken at regular intervals to observe the coalescence rates. For this particular study unlike most, the occurrence of middle-phase microemulsion was not the objective. The interfacial tension was then measured after equilibrium was attained (after one day). The vials were then observed for about a week to check for phase separation, precipitation and gelation issues.



Figure 1: Specially designed rack used for phase behavior studies

Phase Separation and Precipitation

The surfactant systems with different calcium chloride concentrations were prepared to investigate the effect of the site brine on the surfactant system. The samples were observed for a 5 day period, to check for phase separation and precipitation. Phase separation and precipitation were observed visually through the clear vials. The presence of precipitates were determined due to the fact that the surfactant crystals can reflect light, and the phase separation was observed when two layers were formed in the solution^{2,13}.

Interfacial Tension (IFT)

The interfacial tensions (IFT) of the samples were determined using the M6500 spinning drop tensiometer (Grace Instruments, Houston, Tx). Basically, measurements are carried out in a rotating horizontal tube which contains the denser fluid (in our case, the site brine). One or two drops of the less dense liquid (site crude oil) are placed inside the fluid. The brine is put into the horizontal tube with the use of a thin glass-pipette. The glass pipette is carefully inserted into the vial containing the oil-brine mixture. We go as carefully as we can so as not to take in the crude oil in the pipette. On the other hand, a micro-liter syringe is used to take the crude oil, since we only require a drop or two to be inserted into the horizontal tube.



Figure 2: Picture showing the M6500 spinning drop tensiometer used¹⁵

The IFT is measured based on the principle that the rotation of the horizontal tube creates a centrifugal force towards the tube walls, the liquid drop starts to be elongated, and this elongation stops when the interfacial tension and the centrifugal forces are balanced.

This usually takes about twenty to twenty-five minutes, at which time, the readings are expected to have stabilized. Values (cylindrical diameter = $2 \cdot R$ in Figure 2)) obtained at this equilibrium point are used to estimate surface tension of the particular liquid by using appropriate correlations. The horizontal tube is cleaned after each run using de-ionized water, methyl chloride and methanol, in that order. The tube is then placed in an incubator to dry. Two or more tubes were used to reduce experiment time, that is, when one is being cleaned, another one is being used in the tensiometer to determine the interfacial tension of the next sample.

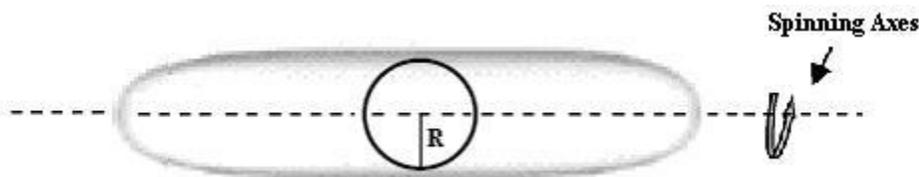


Figure 3: Shape of the elongated oil droplet^{3,4,5}

1-Dimension Sand Pack Column Studies

Column tests were used to simulate one-dimensional flow through the reservoir. Tightly packed crushed Berea sandstone was used to simulate actual field conditions. It was important to minimize air spaces in the column to avoid creating channeling, crevices or sinkholes. The column was weighed empty, and with crushed Berea sandstone to determine the mass of the crushed Berea sandstone packed. The pre-determined height of the sand used in the 1-D sand pack columns for this study was 1 inch ($\approx 2.5\text{cm}$).

After the column was packed tightly with the crushed Berea sandstone, with the appropriate flow adaptor (comprising of a rubber seal), it was saturated with reservoir brine. Oil was then injected into the column (0.5 PV). The pore volume of the sand pack was calculated by multiplying the volume of the column packed with sand (12.7 cm^3) by the porosity of the sand (0.32). After the oil injection, the sand pack was then flooded with site brine for about 3-4 PV, until there was no more oil coming out, to simulate the waterflood and give us a residual oil saturation (S_{or}). The residual oil saturation was calculated by subtracting the quantity of the oil gotten out after the waterflood from the amount injected. The surfactant solution was then injected to obtain more oil, which is the chemical EOR stage. The column effluent samples were collected using a universal fraction collector (LKB Bromma). The amount of oil left in the sand pack was then obtained using pentane extraction, with a Gas Chromatography (GC) used to measure the concentration of oil left in mg/kg. Below is the laboratory set-up for the 1-dimensional sand pack studies.

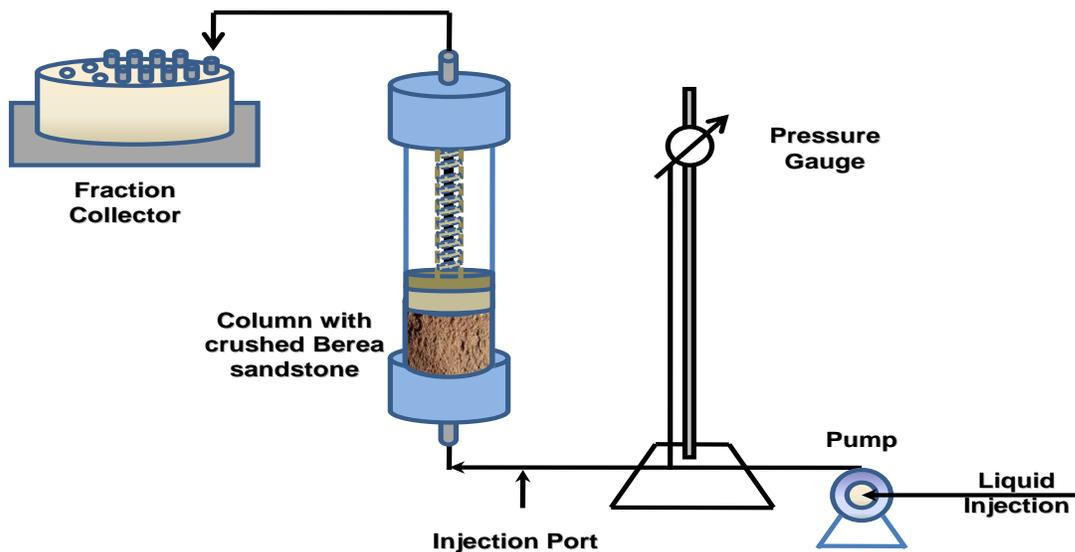


Figure 4: Column Study Set-up Configuration in ASL

Gas Chromatography (GC) Extraction

The crude oil samples were analyzed using an HP 5890 Series GC. Calibration curves were made by diluting the crude oil samples with pentane to different concentrations (for example, 100, 200, 500, 1000, 2000 mg/kg). After the 1-D sand pack columns tests have been run, a specific mass of the soil was taken and extracted with pentane. The liquid part of the mixture now containing oil obtained from the soil is then analyzed in the GC to determine the concentration of oil still left behind in the sand pack in mg/kg. The result obtained is then used to compute the oil recovery as shown in the results and discussions.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Reservoir Characteristics

Table 1: Table showing reservoir sites properties

Component	Density	Viscosity (at 25°C)	Viscosity (at Res. Temp)	TDS	Porosity
	g/cm ³	cp	cp	g/ml	
EN crude oil	0.86632	4.1	2.557	N/A	N/A
FC crude oil	0.84395			N/A	N/A
EN brine	1.15846	N/A	N/A	≈ 0.239	N/A
FC brine	1.0830	N/A	N/A	≈ 0.14	N/A
Crushed Berea sandstone	N/A	N/A	N/A	N/A	0.32

Phase Behavior

Equal volumes of crude oil and surfactant/brine systems (5 mL each) were mixed and allowed to equilibrate for analysis.

FC Phase Behavior

Several ternary systems were explored for the phase behavior tests, as well as the three surfactants provided by OCT. The ternary surfactant system with the lowest IFT (M1) was run parallel with the OCT-682 surfactant because it gave the lowest IFT when compared with the other OCT surfactants. The M1 surfactant system comprises of anionic surfactants M11, M12 and M13. It should be noted that although coalescent rate can sometimes be a good indicator for optimal system, in this study, optimal surfactant systems were selected based on the ultra-low IFT criteria.

M1 FC

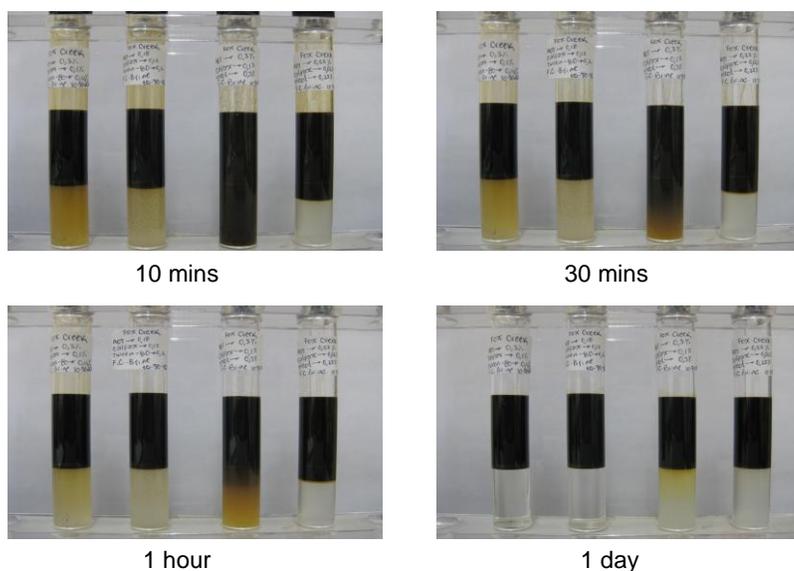


Figure 5: Phase behavior of M1 ternary surfactant system for FC site

Vial #4 was the ternary system chosen. From the 1 hour picture it is evident that it did not have the fastest coalescence rate of the ternary systems explored, but it gave the lowest IFT values. The first two vials comprised of a system with two anionic surfactants and one non-ionic surfactant, while vials # 3 and 4 had three anionic surfactants.

EN Phase Behavior

Several surfactants and surfactant systems were also explored for the EN site, as well as the three surfactants provided by OCT. The ternary system selected here was K1. To make K1, a surfactant blend (SB-2) was made, comprising of surfactants K11 and K12. About 7 wt % of Iso-propyl alcohol (IPA) was also added to aid forming the SB-2 (48 % active) blend. At reduced total surfactant ratio (< 0.5 wt %), the wt % of the IPA drops two orders of magnitude. K13 was then added to SB-2 varying their ratios, while keeping the total surfactant concentration at 0.5 wt %. Lowest IFT values were used to select the optimal ternary and OCT surfactant systems for further batch tests.

Figure 7: Phase behavior of OCT surfactants for EN site

The first three vials above are at 0.1 wt %, while the last three vials on the right are at 0.5 wt %. As previously done, vial #5 (0.5 % OCT-682) was chosen because it had the lowest IFT value.

Phase Separation and Precipitation

As earlier stated in this work, we are dealing with reservoir brines with high concentration of cations (both mono-valent and divalent). Usually, when divalent ions like calcium and magnesium are present in brine, they cause the precipitation of anionic surfactants (Shiau et al 2010). Precipitation and phase separation tests were carried out on the optimal systems to check their robustness with increasing concentrations of Ca²⁺ divalent ions. The results are tabulated below.

Table 2: Table showing phase separation and precipitation results using OCT-682 and M1 for FC

FC	OCT-682 & M1					
	Day 1		Day 3		Day 5	
	P	S	P	S	P	S
0 ppm	No	No	No	No	No	No
100 ppm	No	No	No	No	No	No
CaCl ₂ 300 ppm	No	No	No	No	No	No
500 ppm	No	No	No	No	No	No
800 ppm	No	No	No	No	No	No
1,000 ppm	No	No	No	No	No	No

The above tables show that over a 5 day investigation period, there was no phase separation, and no precipitates formed.

** In general, the coalescence rates for the ternary surfactant systems were faster than those for the OCT surfactants, even when they had comparable IFT values. It should also be noted that all calculations carried out on the OCT surfactants were based on the assumption that they were 100 % active.

Table 3: Table showing phase separation and precipitation results using K1 for EN

EN	K1					
	Day 1		Day 3		Day 5	
	P	S	P	S	P	S
0 ppm	No	No	No	No	Yes	No
100 ppm	No	No	No	No	Yes	No
CaCl ₂ 300 ppm	No	No	No	No	Yes	No
500 ppm	No	No	No	No	Yes	No
800 ppm	No	No	No	No	Yes	No
1,000 ppm	No	No	No	No	Yes	No

The above table shows that even though we do not have precipitation and phase behavior issues within the first three days, the presence of precipitates was seen on the fifth day.

Table 4: Table showing phase separation and precipitation results using OCT-682 for EN

	EN	OCT-682					
		Day 1		Day 3		Day 5	
		P	S	P	S	P	S
CaCl ₂	0 ppm	Yes	No	Yes	No	Yes	Yes
	100 ppm	Yes	No	Yes	No	Yes	Yes
	300 ppm	Yes	No	Yes	No	Yes	Yes
	500 ppm	Yes	No	Yes	No	Yes	Yes
	800 ppm	Yes	No	Yes	No	Yes	Yes
	1,000 ppm	Yes	No	Yes	No	Yes	Yes

** P = precipitation, S = separation

Using the OCT-682 for the EN site, we saw precipitates being formed from the first day of investigation, and evidence of phase separation was seen on the fifth day.

Interfacial Tension (IFT)

During the course of this study, a lot of surfactant systems were analyzed varying different parameters like salt concentration, total surfactant concentration, addition of alcohol (IPA), and different surfactants, mainly anionic surfactants (non-ionic surfactants were also explored). The IFT of these systems were obtained using the spinning drop tensiometer, and the equation used to calculate the IFT is shown below:

$$\gamma = 1.456 * 10^{-7} * \Delta\rho * d^3 * \Phi^2$$

Table 5: Table showing the density difference between the reservoir brines and their respective crude oils

	ρ_{brine}	$\rho_{\text{crude oil}}$	ρ difference
EN	1.15846	0.86332	0.29514
FC	1.083	0.84395	0.23905

Fox Creek IFT Results

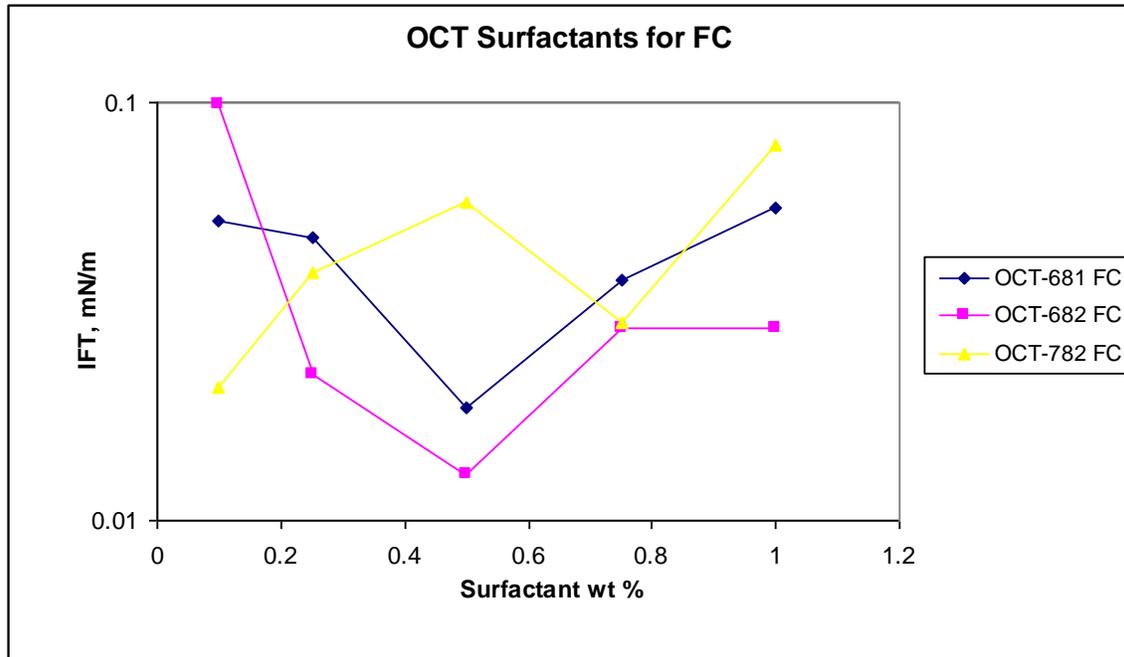


Figure 8: IFT of OCT surfactants using FC crude oil and brine varying total Surfactant concentration

From the above plot, the OCT-682 surfactant showed lower IFT than the other surfactants and was selected for further batch tests.

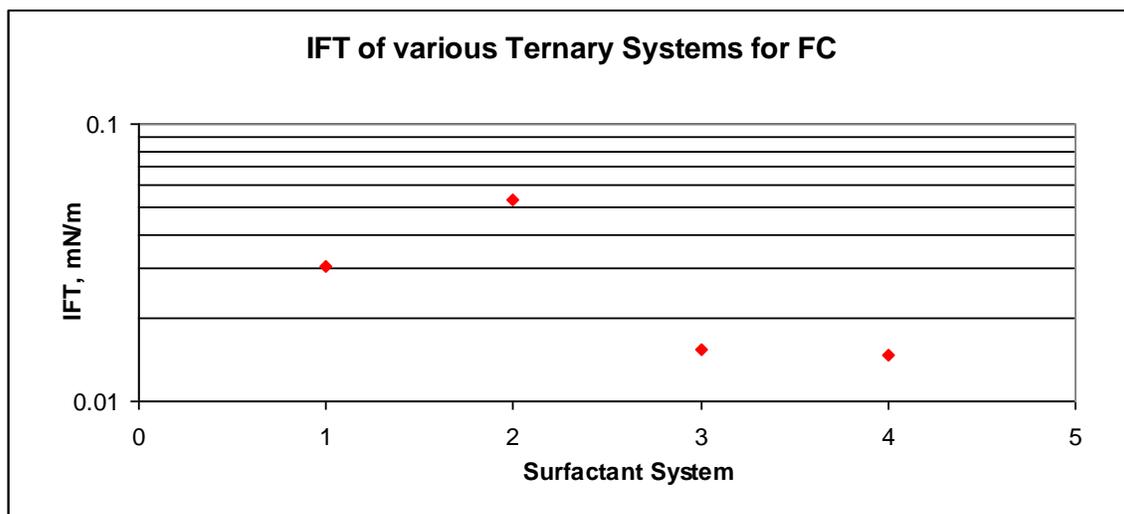


Figure 9: IFT of the some ternary systems explored for FC site

All the ternary surfactant systems in showed relatively low IFT (of the order of 10^{-2} mN/m), but system #4 was selected for the EN site because it had the lowest IFT.

East Norman IFT

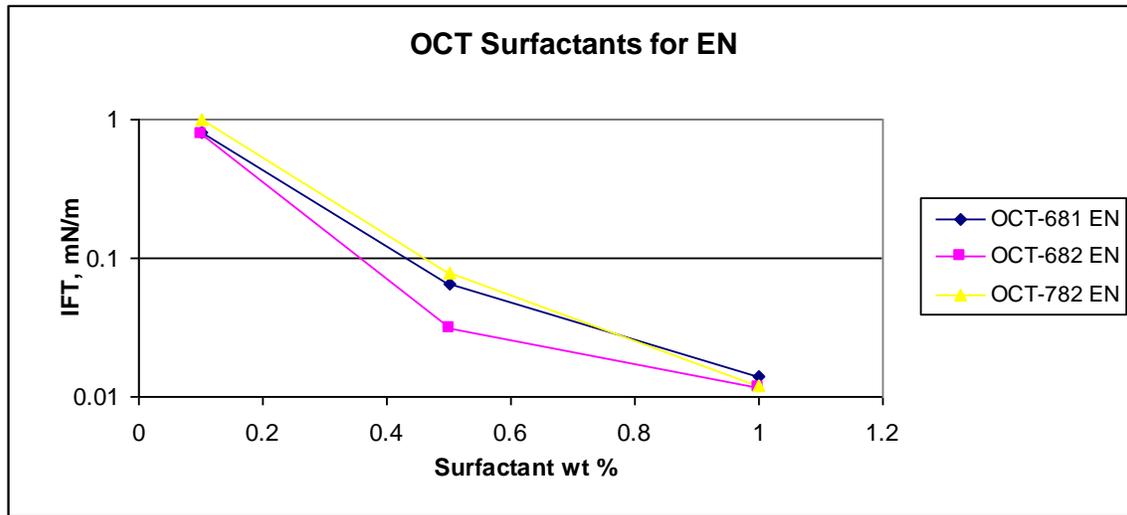


Figure 10: IFT of OCT surfactants using EN crude oil and brine varying total surfactant concentration

In the plot above, it is obvious that all the surfactant systems showed the lowest IFT values at increased surfactant concentration of 1%. But for direct comparison purposes, it was determined that all 1-D sand pack columns be run at 0.5% total surfactant concentration.

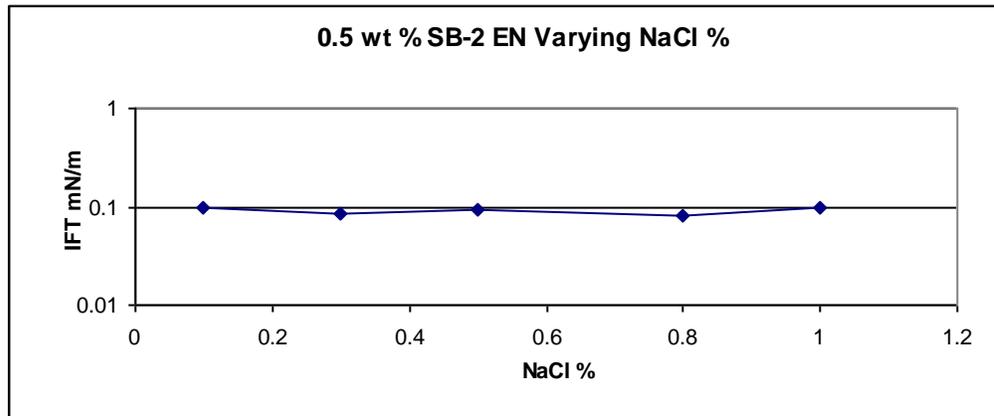


Figure 11: IFT of surfactant blend for EN showing minimal variation with increasing NaCl concentration

The above plot shows that addition of incremental concentrations of NaCl to the surfactant system for the EN site showed little effect on the IFT values. Surfactant K13 was then added to the surfactant blend to give the ternary system K1.

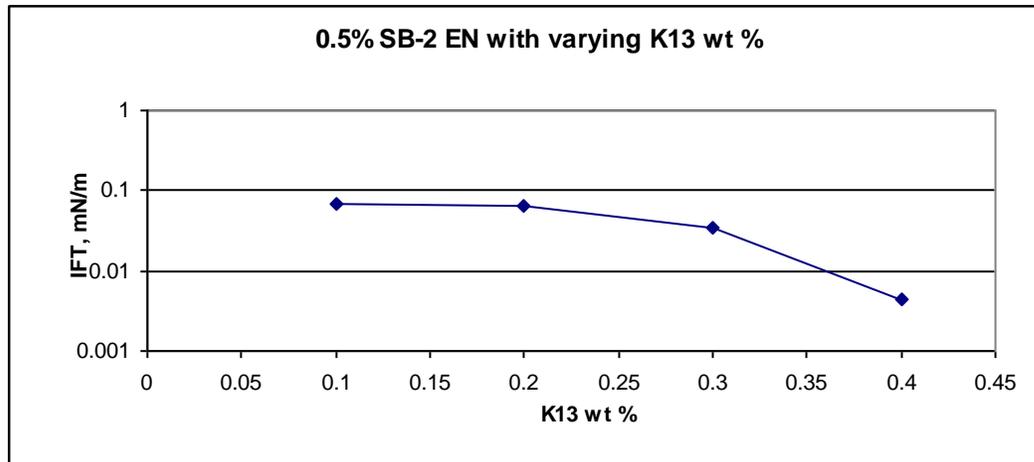


Figure 12: IFT of 0.5% SB-2 with EN crude varying the additional concentration of K13

From figure 8, we can see that with increasing K13 wt % concentration we have ultra-low IFT. But for the lowest IFT value, we have a total surfactant concentration of 0.9 wt %. New surfactant systems were then made by altering the ratios between SB-2 and K13 while keeping the total surfactant concentration at 0.5 wt %. The IFT for these systems are shown in Figure 9, and the system with the lowest IFT (SB-2 = 0.2 wt % / K13 = 0.3 wt %) was selected as the ternary system for the EN site, and was then used to run the 1-D sand pack column.

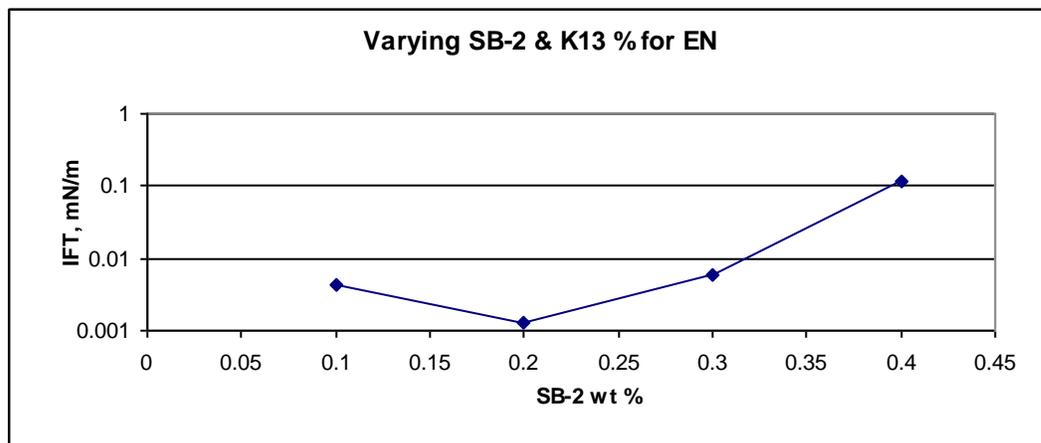


Figure 13: IFT of SB-2 and K13, keeping the total surfactant concentration at 0.5% for EN

1-Dimension Column Studies

The final oil concentration in the soil, x ($\text{mg}_{\text{oil}} / \text{kg}_{\text{soil}}$) was calculated as thus:

$$x = \{(S_{oi} - S_{orw}) [\text{ml}] * \rho_o [\text{g/ml}] * 1000 [\text{mg/g}]\} / \{m_{\text{soil}} [\text{g}] * 10^{-3} [\text{kg/g}]\}$$

The definitions of these parameters are provided in the nomenclature. Percentage recovery was then calculated as thus:

$$\% \text{ recovery} = [(x - x_{gc}) / x] * 100\%$$

The concentrations of the oil obtained from the GC and the respective percentage recovery for each of the columns is tabulated below:

Table 6: Summary of 1-D sand pack results

Column Number	x_{GC} (mg/kg)	% Recovery
Column 1	25,874	29.5 ± 5.6
Column 2	19,164	47.8 ± 5.7
Column 3	20,163	46.3 ± 5.9
Column 4	23,231	38.1 ± 5.6

1-D Sand Pack Column Test Details

Column Tests #1 & #2 (FC)

Columns #1 and #2 were run at 38 °C with crushed Berea sandstone using Fox Creek site crude oil and brine. 1 PV of 0.5% OCT-682, and M1 ternary surfactant system respectively were injected after the waterflood, and more oil was recovered from the next pore volume in slugs. Column #1 and #2 were run parallel with each other, and column #2 showed more oil recovered by mobilization mechanism in the effluent samples both by visual observation and GC extraction.

Column Test #3 & #4 (EN)

Columns #3 and #4 were run at 60 °C with crushed Berea sandstone using East Norman site crude oil and brine. 1 PV of 0.5% K1 ternary surfactant system and OCT-682 respectively were injected after the waterflood. In both columns, the oil exited the column in little chunks, and the amounts of oil exiting both columns were almost the same by visual observation, and slightly higher in column #3 using GC extraction.

SUMMARIES / CONCLUSIONS

During the course of this work, the following can be summarized

- Ternary surfactants formulations were formulated for both sites without relying on Winsor type III microemulsion, but on low IFT formulations
- Even though coalescence rates serves as an indicator to determine ultralow IFT surfactant systems, it is not the paramount parameter to be considered

- When running the 1-D sand packs, the ternary systems as well as the surfactants gotten from OCT were all at a total surfactant concentration of 0.5%, and the recovery on the average was more than 40% of the S_{or}
- All 1-D sand packs had a total of 1PV injected surfactant solution, and were run without adding polymers, and without altering the pH of the site properties
- Reservoir temperature was factored in when running batch tests for both sites

NOMENCLATURE

Φ = Rotational speed of spinning drop IFT tensiometer (rev/min)

$\Delta\rho$ = Density difference (g/cm^3)

d = Cylindrical diameter of droplet

S_{oi} = Initial oil saturation (mL)

S_{or} = Residual oil saturation (mL)

ρ_o = Density of oil (g/mL)

m_{soil} = Mass of soil in 1-D column (kg)

x = Oil recovery

x_{gc} = Oil recovered from Gas Chromatography (GC) extraction of soil

R = Cylindrical radius of droplet

ACKNOWLEDGEMENTS

We want to thank all the members of the Applied Surfactant Laboratory (ASL) for their collaborative efforts in carrying out the treatability studies.

REFERENCES

1. Rosen, M. J., Wang, H., Shen, P. and Zhu, Y. "Ultralow Interfacial Tension for Enhanced Oil Recovery at Very Low Surfactant Concentrations" ACS 2005.
2. Shiau, B. J., Harwell, J. H., Lohateeraparp, P., Anh, D. V., Roberts, B. L., Hsu, T. P., Anwuri, O. I. "Designing Alcohol-Free Surfactant Chemical Flood for Oil Recovery" SPE 129254, 2010.
3. Cayias, J. L., Schechter R. S., Wade W. H. The measurement of low interfacial tension via the spinning drop technique. In "Adsorption at Interfaces" ACS Symposium Series N° 8: Paper 17, 234-247 (1975).
4. B. Vonnegut, Rev. Science Instrument. 13 (6) (1942) 6–9.
5. H.H. Hu, D.D. Joseph, J. Colloid Interface Science. 162 (1994) 331–339.
6. Chan, K. S. and Shah, D. O. "The Physico-Chemical Conditions Necessary to Produce Ultralow Interfacial Tension at the Oil/Brine Interface, Improved Oil recovery, Academic Press NYC, 1997.

7. Miller, D. J., Von Halasz, S.P., Schmidt, M., Holst, A. and Pusch, G. "Dual Surfactant Systems for Enhanced Oil Recovery at High Salinities" *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 6(1991) 63-72.
8. Nelson, R.C., Shell Development Company "The Salinity-Requirement Diagram – A Useful Tool in Chemical Flooding Research and development" SPE April, 1982.
9. Carmona, I., Schechter, R. S., Wade, W.H. and Weerasooriya, U., "Ethoxylated Olyel Sulfonates as Model Compounds for Enhanced Oil Recovery" SPE June, 1985.
10. Wang, Y., Li, J., and Zhao, F., "Surfactants oil displacement system in high salinity formations" SPE 68770, 2001.
11. Mehmet, C. G., Fuseni, A. B., Al-Hashim, H. S., and Menouar, H. "Existence of a Secondary Optimal Salinity in Microemulsion Systems" SPE 16726, 1987.
12. Wang, D., Liu, C., Wu, W., Wang, G., "Novel Surfactants that Attain Ultra-low Interfacial Tension between Oil and High Salinity Formation Water without Adding Alkali, Salts, Co-surfactants, Alcohol and Solvents" SPE 127452, 2010.
13. Shiau, B. J., Sabatini, D. A., Harwell, J. H., "Properties of Food Grade (Edible) Surfactants Affecting Subsurface Remediation of Chlorinated Solvents." *Environmental Science Technology*, Volume 29, Number 12 pp 2929-2935, 1995.
14. Grace Instrument PDF Brochure "M 6500 Spinning Drop IFT Tensiometer", Grace Instruments, Houston, Texas.
15. Grieve field report, compiled by the Applied Surfactant Lab (ASL).