



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

RESTAURACIÓN, MEDICIÓN Y ALTERACIÓN DE
LA MOJABILIDAD DE LA ROCA PARA EVALUAR
TECNOLOGÍAS DE RECUPERACIÓN MEJORADA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Ingeniero Petrolero

PRESENTA:

Elliot Arana Morales
Geovani Santiago Flores Martínez



DIRECTOR DE TESIS:
Dr. Simón López Ramírez

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2019

Agradecimientos Generales

Al proyecto SENER-CONACYT-Hidrocarburos 185183, por darnos la oportunidad de poner en practica nuestros conocimientos, así como de adquirir experiencia para nuestra formación de ingenieros. Se agradece de igual forma la disposición de las herramientas necesarias para el desarrollo de este trabajo de investigación para aportar beneficios a la industria petrolera mexicana.

Al Dr. Simón López Ramírez y a la Dra. Cecilia Duran Valencia (QEPD) por el interés y la motivación para realizar este trabajo, así como su interés incondicional para el crecimiento profesional y personal de nosotros.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ingeniería por concedernos la mejor educación que se puede recibir en el país, así como el sin fin de oportunidades para complementar nuestra educación profesional. A todos los profesores que nos apoyaron en el camino por sus consejos y por sus experiencias, no hay duda de que todo nos ha inspirado de alguna manera a ser mejores ingenieros para el país.

A la Unidad de Servicios para la Industria Petrolera en especial a Rodrigo Galicia y la Facultad de Química, por la oportunidad de colaborar en un proyecto multidisciplinario de gran impacto con la intención de desarrollar tecnologías que beneficias a la industria petrolera mexicana y al país mismo.

A nuestros sinodales Dr. Erick Emanuel Luna Rojero, Dra. Silvia María Chávez Morales, Ing. Héctor Erick Gallardo Ferrera, Ing. Oswaldo David López Hernández por el apoyo e interés para la revisión de este trabajo de tesis y por su interés en la formación de ingenieros aptos para la industria y el país.

Reconocimientos

Este arduo trabajo de investigación se lo dedico a mis padres, Víctor Hugo Arana Ortiz y Dalia Virginia Morales López, por su apoyo, amor, sabiduría, paciencia y confianza, por siempre estar conmigo en todo momento y por todos los valores que me han otorgado y forjar a la persona que soy ahora, espero seguir orgulleciendo los cada día de mi vida.

A mi hermano Irvin Arana por su cariño, espero ser un gran ejemplo y modelo a seguir. A todos mis tios y primos por sus sabios consejos y apoyo emocional e intelectual.

A la mas noble y hermosa mujer, Karen Arias Medina, por estar siempre conmigo en las buenas y las malas, por tu confianza, apoyo, sabiduría y consejos, no habría terminado si no fuera por ti.

A todos aquellos que han estado a lo largo de mi formación académica; a mis amigos de la preparatoria: Xime Galicia, Xime Quiroz, Rodrigo Ortega, Carlos Baez “Satan”, Pablo GQI, Ochoa, El tocayo Juan Carlos; a los de la universidad: David “el Chisto”, Rombert, Alonso Martinez “Pan”, Sara Sandoval, Ernesto “Roy”, Jesus Escamilla “Chuchi”, “Menen” Manuel Carrillo, Lalo Suazo, al bebé Jorge ”Neymar”, Toño Rooney Berbatov, Javier Jimenez, Alejandro Quintin, Cesareo Gómez, Hugo Enríquez y a su primo Oliver Israel Hernández, Alan Alarcón, Damián Velázquez, Isaac Rodríguez, Berenice Villalanda, Abimael Avila, Enrique Avila, Cecilia Mendoza, Nayelli Montalvo, Anna Gallardo, Nely Serrano, Miguel ”Patch”, Carlos Alberto Arrieta, Laura Ximena Vargas, Omar Miranda, Oswaldo LR, Rafael Pérez Vázquez, Edgar Villegas, Raúl Guillaumin, Cristian Urruntia, Diego Cruz, Alejandra Aguila, a Alonso Membrillo Guevara por su apoyo dentro y fuera de la escuela, Jacob Huerta, Carlos Hernández, Erick Alejandro Gómez Pérez, Enrique León, Gabriela Escutia, Sarahi Maya, Ivan Frago, Miguel Á Linares, Andrea Leyda, Alonso Peña, Arely Chavez, Diana Domínguez, Noel Vargas, Rec Mújia, Valentín Corona. Gracias por todo amigos.

Al dream Team: Erick Corona, Alejandro Rojas y Santiago Martinez, siempre quedaré en deuda con ustedes, gracias por su amistad y apoyo en los grandes momentos de apuros. Enormes personas de gran corazón.

Al personal de la USIP y en especial a Rodrigo Galicia Pérez quien nos ayudo en los proyectos de este trabajo, a Enrique Díaz, Alan Solano, Luis Cervantes Montejano, Griselda Martínez Hidalgo, Luis Angulo Pérez, Rogelio Quiñones Martínez, Misael Alonso Pérez, Rodrigo Callejas Lemus, Gloria Vásquez Ceballos, Miguel Dorantes, Lalo Gerardo por su amistad, consejos y apoyo profesional, grandes ejemplos a seguir. Gracias amigos.

Elliot Arana Morales

A mis padres Martin y Francisca, por su apoyo, confianza, comprensión y cariño incondicional, por siempre estar ahí para mi y por los constantes consejos para formar a la persona que soy ahora, no hay duda de que sus sacrificios son valorados y espero que se sientan orgullosos de mí. Siempre estaré agradecido con ustedes por hacer de mí, alguien de bien.

A mi hermano Carlos J. por su apoyo de hermano y amigo, gracias por los consejos, por estar ahí en los momentos complicados. Espero poder ser ejemplo para ti.

A mi hermanita Jessica por su cariño, por siempre hacerme sonreír a pesar de los momentos difíciles, espero ser un gran ejemplo para ti. My little princess.

A mis abuelos Carlos Martínez y Gregoria López (QEPD) por su apoyo en una parte importante de mi vida, por los buenos ejemplos y consejos que ayudaron a formar al ser humano que soy.

Al resto de mi familia, mi tío Adolfo Martínez, Guadalupe Antonio, Carlos Martínez, Josefina Martínez, Lucy Martínez, Margarita Martínez y mis primos Karen Martínez, Alan Espinoza, Ricardo Espinoza, Itzel Espinoza, Ricardo Cruz, Emmanuel Cruz, los estimo a todos y con todos tuve momentos increíbles en determinados momentos de la vida.

A todo el personal de la USIP y en especial a Rodrigo Galicia Pérez, Enrique Díaz, Alan Solano, Luis Cervantes Montejano, Griselda Martínez Hidalgo, Luis Angulo Pérez, Rogelio Quiñones Martínez, Misael Alonso Pérez, Rodrigo Callejas Lemus, Gloria Vásquez Ceballos, Miguel Dorantes, Lalo Gerardo por su apoyo profesional en este trabajo, y sin lugar a dudas por su amistad, por sus consejos y por toda su buena vibra, ejemplos a seguir para mí. Gracias amigos.

A mis Top Friends Elliot Arana, Alejandro Rojas, Erick Corona, por los buenos y malos momentos y por su apoyo en ellos, gracias amigos, son los mejores.

A todos mis queridos amigos del Colegio de Ciencias y Humanidades Monzhe Hernández Ruiz, Carlos (Condor) Martínez, Artur Bravo, Pepe Solís, Gus Solís, Poncho Venegas, Gaby Paniagua, Jessica Aparicio, Bubu Pérez, Alan Torres, Axel Turner, Miguel Quintana, Aleli Flores, Libni Jared, Lizbeth González, Toño de Jesús Gómez, Karlita Amaya, Ricardo (tata), Erick Arreaga, Ramon Bravo, Alberto Rio Campos, Sussie Mariscal, Andres de Anda por todas las experiencias y momentos que hemos pasado juntos.

A mis amigos de la Facultad de Ingeniería Jimena Guerrero, Javis Jimenez, Jesus Escamilla, Robert Flores, Alonso (Pan) Martinez, Vic Hernández, El Manu Carrillo, Roy Diaz, Rooney Bervatov, Alejandro Quintin, Alan Alarcón, Valentín Corona, Isaac

Rodríguez, Berenice Villalanda, Damián Velázquez, Anaid Campos, Jacob David, Alonso Membrillo, Hugo Enriquez, Diegro Cruz, Carlos Lira, Cesar Alejandro, Luis Farfan, Anna Gallardo, Raul Zavala, Omar Miranda, Humberto Monroy, Jorge Saga, Edgar Villegas, Cecilia Mendoza, Alejandra Águila, Nayely Montalvo, Nelly G. Serrano, Eduardo L. Suazo, David Chisto, Erick Alejandro Gómez Pérez, Carlos Suarez, Raul Guillaumín, Jimmy López, Gaby Escutia, Beto García G, Arely Chavez. gracias por su amistad.

Por último, a mis amigos Carolina Cruz, Rose Silence, Sandy Sanchez, Jessica Celis, Carmen Garcia, Alondra García, Jocelyn Elisa, Héctor Valdo, Ricardo Soto, Martin Muñoz, y a todas las personas y amigos que han estado en algún momento de mi vida, de todos me llevo algo.

Santiago Martínez

Declaración de autenticidad

Por la presente declaro que, salvo cuando se haga referencia específica al trabajo de otras personas, el contenido de esta tesis es original y no se ha presentado total o parcialmente para su consideración para cualquier otro título o grado en esta o cualquier otra Universidad. Esta tesis es resultado de nuestro propio trabajo y no incluye nada que sea el resultado de algún trabajo realizado en colaboración, salvo que se indique específicamente en el texto.

Elliot Arana Morales
Geovani Santiago Flores Martínez
. Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2019

Resumen

Se tiene un gran volumen de reservas remanentes de petróleo en yacimientos carbonatados con mojabilidad mixta o al aceite, esto ha generado gran interés al estudio de procesos de Recuperación Mejorada en los que se adicionan productos químicos que al interactuar con el yacimiento hacen que estos cambien sus propiedades, en el caso de este trabajo la mojabilidad, con la finalidad de recuperar un mayor volumen de aceite. Para este trabajo se estudia el comportamiento de la roca al entrar en contacto con ácidos carboxílicos naturales.

En el capítulo 2 se hace una revisión a la literatura en cuanto al estudio de los mecanismos que hacen que se altere la mojabilidad por medio de agua de baja salinidad, diversos autores tienen en común los resultados de que alterando la composición del agua se pueden modificar las propiedades de la roca.

Algunas propiedades del aceite y de la roca son necesarios de comprender para entender los fenómenos que ocurren en las mediciones de ángulo de contacto y en las pruebas de desplazamiento, por lo que, en el capítulo 3, se revisarán conceptos como mojabilidad, sus tipos y algunos métodos para medirla, la presión capilar, permeabilidad relativa, la movilización de la fase atrapada y la curva capilar de desaturación, este último concepto muy importante.

En el capítulo 4, se habla de la parte experimental de este trabajo, en el cual se pretende encontrar un material carboxílico natural que pueda hacer cambiar la mojabilidad al agua de una roca limpia a mojabilidad al aceite, para esto se estudió un trabajo previo en que se caracteriza aceite y se determinan los componentes de este, se evalúa que tipo de material es que se podría usar para añejar rocas carbonatadas.

Con ayuda de experimentos para medir el ángulo de contacto en placas de roca se determinó el material carboxílico óptimo para modificar la mojabilidad de dichas rocas. En esta tesis se estudian tres materiales carboxílicos, butirato de sodio, octanoato de sodio y laurato de sodio. Obteniéndose de estos el laurato como mejor modificador de la mojabilidad.

Una vez que se determinó el material carboxílico óptimo, se pasó a pruebas de desplazamiento, esto para corroborar el cambio de mojabilidad en dichas pruebas, también se usó sulfato de sodio para restaurar la mojabilidad de la roca e incrementar el factor de recuperación en núcleos de rocas carbonatadas.

Para el capítulo 5 de análisis de los resultados, se mostrarán las mediciones de ángulo de contacto con cada material carboxílico natural usado en la prueba, y los respectivos análisis de cada uno, también los valores de las permeabilidades relativas del agua y aceite obtenidos de las pruebas de desplazamiento.

Índice general

Índice de figuras	xv
Índice de tablas	xvii
1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Objetivo	6
1.3. Motivación	6
1.4. Planteamiento del problema	7
1.5. Metodología	7
1.6. Contribuciones	8
2. Revisión de Literatura	9
2.1. Investigación de la mojabilidad y su impacto en la EOR.	9
2.2. Restauración de la mojabilidad usando ácidos carboxílicos	10
2.3. Alteración de la mojabilidad por Inyección de Agua de Baja Salinidad (LSW injection)	10
3. Desplazamiento de Fluidos en un Yacimiento	20
3.1. Tensión Interfacial	20
3.2. Mojabilidad	23
3.2.1. Tipos de Mojabilidad	23
3.2.2. Metodos para Determinar Mojabilidad	23
3.2.2.1. Métodos Cuantitativos	24
3.2.2.2. Métodos Cualitativos	30
3.2.3. Técnicas para Alterar la Mojabilidad	31
3.3. Presión Capilar	32
3.4. Permeabilidad Relativa	33
3.5. Mobilización de la Fase Entrampada	34
3.6. Curva Capilar de Desaturación	36

ÍNDICE GENERAL

4. Descripción de Experimentos	39
4.1. Medición del ángulo de contacto	41
4.2. Elaboración de Carboxilato	44
4.3. Agua de baja salinidad o agua inteligente	51
4.4. Evaluación de la mojabilidad mediante pruebas de desplazamiento	52
5. Discusión de Resultados	57
5.1. Añejamiento de las muestras	57
5.2. Medición del Ángulo de Contacto	58
5.3. Pruebas de desplazamiento	61
6. Conclusiones y Recomendaciones	65
7. Nomenclatura	67
7.1. Nomenclatura	67
A. Apéndice	70
A.1. Material de laboratorio	70
B. Apéndice	75
B.1. Reporte interno de resultados	75
Bibliografía	110

Índice de figuras

1.1. Mecanismos de Recuperación durante la vida de un yacimiento de aceite, Lake ²⁵ (1989)	2
1.2. Proceso de Implementación de un Proyecto de Recuperación Mejorada, Apuntes de Clase Simulación Matemática de Yacimientos	4
1.3. Curva de Maduración para Tecnologías de Recuperación Mejorada, Apuntes de Clase Simulación Matemática de Yacimientos	5
2.1. modelo esquemático de los mecanismos sugeridos para la alteración de la mojabilidad inducida por agua de mar. mecanismo propuesto cuando el principal Ca^{2+} y SO_4^{2-} son activos a temperatura baja (a) y el mecanismo propuesto cuando Mg^{2+} y SO_4^{2-} son activos a temperaturas altas (b). Zhang ²⁹	12
3.1. Membrana en tensión ⁶⁷	21
3.2. Estimación de la Tensión Superficial ⁶⁵	21
3.3. Medición de Tensión Superficial ⁶⁵	22
3.4. Relación entre el ángulo de Contacto y la tensión interfacial ⁶⁵	24
3.5. Método para la determinación del índice de mojabilidad USBM ⁶⁵	26
3.6. Medición de ángulos de contacto en sistemas de agua-aceite ⁶⁵	27
3.7. Método usado para medir el avance y retroceso del ángulo de contacto ⁶⁵	28
3.8. Método de Wilhelmy para medir el ángulo de contacto ⁶⁵	29
3.9. Estimación de Presión Capilar	32
3.10. Curva de permeabilidad relativa aceite - agua ⁶⁵	34
3.11. Eficiencia Volumétrica ⁶⁵	35
3.12. Curva Capilar de Desaturación ⁶⁵	37
4.1. Flujo de trabajo de actividades experimentales	39
4.2. Diagrama para la medición del ángulo de contacto, imagen proporcionada por la USIP	41
4.3. Núcleo de roca Edwards White	43
4.4. Goniómetro para el ángulo de contacto entre placa y gota de aceite (imagen proporcionada por la USIP)	44

ÍNDICE DE FIGURAS

4.5. Estructuras moleculares encontradas en las muestras analizadas que contienen hidroxilo como grupo funcional.USIP 2016	46
4.6. Estructuras moleculares de los ácidos carboxílicos.USIP 2016	46
4.7. Estructuras moleculares correspondientes a los alcanos y alquenos.USIP 2016	47
4.8. Estructuras moleculares de ésteres metílicos de ácidos carboxílicos.	47
4.9. Permeámetro, Imagen proporcionada por la USIP	53
4.10. Diagrama para medir la permeabilidad relativa, imagen proporcionada por la USIP	54
4.11. Núcleo Indiana Limestone (M516)	56
5.1. Curvas de Kr de la roca Indiana limestone, sin alterar (amarilla) y alterada la mojabilidad (roja)	62
5.2. Factor de Recuperación empleando Sulfato	64
B.1. Lavados en SPE-SAX con Hexano.	78
B.2. Lavados en SPE-SAX con Diclorometano.	79
B.3. Lavados en SPE-SAX con Éter etílico acidificado.	80
B.4. Cartuchos SPE-SAX después de la extracción con éter etílico acidificado.	81
B.5. Purificación de las muestras derivatizadas por SPE-Sílica con Hexano: DMC (6 : 4).	82
B.6. Muestras reconstituidas para análisis por GS-MS.	83
B.7. Reacción de derivatización de ácidos carboxílicos.	86
B.8. Cromatogramas del benzoato de metilo usado en la adecuabilidad.	87
B.9. Superposición de los cromatogramas de las muestras de adecuabilidad.	88
B.10. Estructuras del ácido 1-adamantenocarboxílico y su éster metílico.	88
B.11. Cromatograma del compuesto de metil éster del ácido 1-adamantenocarboxílico.	89
B.12. Espectro de masas del ácido 1-adamantenocarboxílico.	89
B.13. Cromatograma correspondiente a la muestra MI1.	90
B.14. Cromatograma correspondiente a la muestra MI2.	92
B.15. Cromatograma correspondiente a la muestra MI3.	94
B.16. Cromatograma correspondiente a la muestra MII1.	97
B.17. Cromatograma correspondiente a la muestra MII2.	100
B.18. Cromatograma correspondiente a la muestra MII3.	103
B.19. Formulas generales de los grupos funcionales encontrados en el análisis.	105
B.20. Estructuras moleculares probables encontradas en las muestras analizadas que contienen hidroxilo.	106
B.21. Estructuras moleculares de ácidos carboxílicos.	106
B.22. Estructuras moleculares correspondientes al alcanos y alquenos.	107
B.23. Estructuras moleculares de ésteres metílicos de ácidos carboxílicos encontradas en las muestras procesadas.	107
B.24.a. Espectro de masas del estándar derivatizado por separado. b. Espectro de masas del pico a 15.748 min de la muestra MII1	108

Índice de tablas

3.1. Efecto de tecnologías de Recuperación Mejorada en el Número Capilar .	38
4.2. Propiedades del n-Decano	42
4.3. Propiedades de la roca: Edwards White	42
4.4. Ácidos carboxílicos utilizados	49
4.5. Propiedades Sulfato de sodio	52
4.6. Propiedades de los fluidos	55
4.7. Propiedades de la roca: Indiana Limestone	55
5.1. Ángulos de contacto con butirato de sodio	59
5.2. Ángulos de Contacto con Octanoato de Sodio	60
5.3. Ángulos de contacto con Laurato de Sodio	61
5.4. Ángulos de contacto con Laurato de Sodio	63
A.1. Componentes del Aceite Caracterizado	71
A.2. Continuación Componentes del Aceite Caracterizado	72
A.3. Continuación Componentes del Aceite Caracterizado (Anexo A)	73
A.4. Continuación Componentes del Aceite Caracterizado	74
B.6. Ácidos carboxílicos utilizados	90
B.7. Estructuras moleculares probables de acuerdo al espectro de masas obtenidos de cada señal a tiempos de retención del cromatograma de la MI2	93
B.8. Estructuras moleculares probables de acuerdo al espectro de masas obtenidos de cada señal a tiempos de retención del cromatograma de la MI3	95
B.9. Estructuras moleculares probables de acuerdo al espectro de masas obtenidos de cada señal a tiempos de retención del cromatograma de la MII1	98
B.10. Estructuras moleculares probables de acuerdo al espectro de masas obtenidos de cada señal a tiempos de retención del cromatograma de la MII2	101

B.11. Estructuras moleculares probables de acuerdo al espectro de masas obtenidos de cada señal a tiempos de retención del cromatograma de la MII3 104

Introducción

1.1. Antecedentes

Los hidrocarburos fósiles, es decir, aceite y gas, se encuentran almacenados en dos tipos de litologías, siliciclásticas y carbonatos. A nivel mundial, la estadística arroja que el 60 % de las reservas probadas de aceite y un 40 % de las reservas de gas se encuentran almacenadas en formaciones carbonatadas, WOE¹(2007). En México, 60 % del volumen remanente, es decir, 90 MMM de barriles, se encuentra en yacimientos que presentan como litología rocas carbonatadas, PEP²(2016).

Una característica importante de los yacimientos carbonatados es su alta y compleja heterogeneidad geológica, complicando su entendimiento y estudio. El porcentaje de recuperación de aceite en un yacimiento, al finalizar su etapa de producción primaria, es aproximadamente del 30 % del volumen original. El aceite remanente, esto es, el 70 % del volumen original debe de ser recuperado aplicando tecnologías mas efectivas que logren incrementar la recuperación final de aceite. En nuestro país, la condición de explotación de muchos yacimientos carbonatados, la mayoría en la cuenca del sureste mexicano, se encuentra en su etapa final de recuperación primaria, lo cual hace necesario implementar Tecnologías de Recuperación Mejorada que contribuyan en aumentar la recuperación final de hidrocarburos.

Actualmente, las Tecnologías de Recuperación Mejorada que pudieran contribuir al aumento del factor de recuperación de aceite después del termino de la etapa de recuperación primaria son las tecnologías de recuperación secundaria y mejorada. La Fig. (1.1) , muestra una clasificación de estas tecnologías. Los métodos de recuperación secundaria incluye la inyección de agua y la inyección de gas como mantenimiento de presión. Los métodos de recuperación mejorada se clasifican en métodos químicos, miscibles, térmicos y otros. La diferencia entre la tecnología de recuperación secundaria y recuperación mejorada es que el fluido que se inyecta en la primera no afecta las propiedades de la roca ni del fluido en el yacimiento. En cambio en las tecnologías de

1. INTRODUCCIÓN

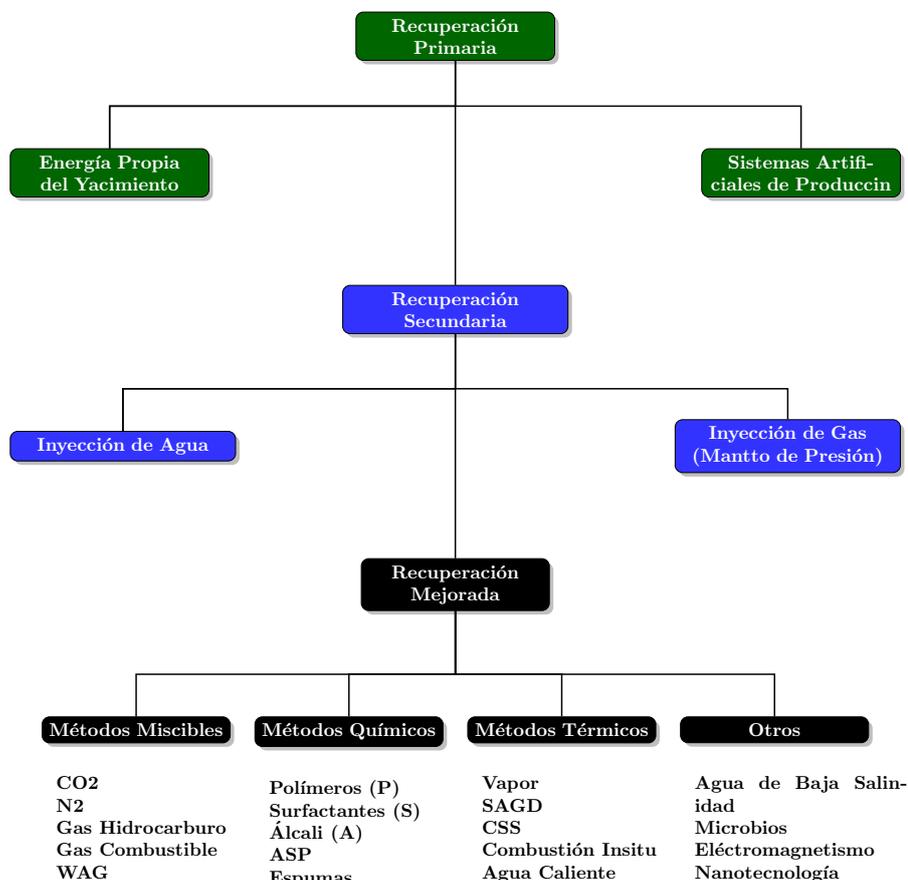


Figura 1.1: Mecanismos de Recuperación durante la vida de un yacimiento de aceite, Lake²⁵(1989)

recuperación mejorada, los fluidos inyectados afectan las propiedades de la roca y del fluido en el yacimiento. Esta distinción es importante cuando se recurre a financiamiento de proyectos por parte de alguna entidad gubernamental.

La mayoría de las TRM son, por naturaleza, costosos y presentan alto riesgo tanto geológico como técnico, Donaldson⁶⁴(1985). Por esta razón, el diseño e implementación de una TRM debe seguir un procedimiento bien definido y estructurado. La Fig (1.2) muestra una alternativa para su diseño e implementación, donde las etapas sustantivas incluyen:

- Escrutinio
- Estudios y Análisis

- Prueba Piloto
- Ecalamiento a Campo
- Evaluación de la TRM

Una parte importante y crítica en el diseño de cualquier TRM es la etapa de estudios y análisis, específicamente las pruebas de laboratorio. En el laboratorio, restaurando la mojabilidad del núcleo y usando fluidos del yacimiento, es donde los fenómenos estáticos y dinámicos de cualquier proceso en el yacimiento pueden ser reproducidos, estudiados, y analizados, Fig (1.2). Los datos y resultados que se obtienen en el laboratorio son usados para alimentar modelos, ya sean matemáticos o numéricos, para estar en posición de identificar cuales son las variables que controlan el fenómeno y poder diseñar una prueba piloto y/o proyecto a escala de campo y este sea exitoso.

Para el diseño y aplicación de Tecnologías de Recuperación Mejorada, existen diferentes pruebas de laboratorio que se deben de realizar para corroborar la viabilidad de la tecnología⁶⁷. Algunas propiedades importantes roca-fluido que son necesarias conocer con certeza incluyen, presión capilar, permeabilidades relativas, saturación residual de fluidos, tensión superficial, y mojabilidad de la roca. Esta última propiedad, es decir, la mojabilidad afecta el resto de las propiedades mencionadas, y por lo tanto, controla el flujo multifásico y la distribución de los fluidos en el yacimiento, al inicio y al final de su vida productiva.

La mojabilidad, la cual describe la tendencia de un fluido a extenderse y adherirse a la superficie de la roca en presencia de otro fluido inmisible, debe de considerarse a las condiciones en el yacimiento, es decir, es necesario restaurarse en el laboratorio. Una correcta restauración de la mojabilidad en un núcleo de roca es muy importante, debido a que la mojabilidad incide en los resultados de presión capilar, permeabilidades relativas, pruebas de desplazamiento y recuperación de aceite⁶⁵. Asimismo, es importante tener certeza en conocerla para que sea posible estudiar, analizar, y predecir como esta propiedad afecta el flujo de fluidos en el medio poroso y como, alterándola, se podría aumentar la recuperación de aceite.

En general, las rocas compuestas de siliciclásticos presentan una mojabilidad al agua por la abundancia de cuarzo. Las rocas carbonatadas, por su composición mineralógica, esto es, $CaCO_3$ presentan una mojabilidad de intermedia a mojada por aceite. El propósito fundamental de algunos métodos de recuperación mejorada es alterar la mojabilidad de la roca, por lo tanto, los yacimientos de aceite en rocas carbonatadas son excelentes candidatos para ello. En la medida en que la mojabilidad de una roca mojada por aceite sea alterada y mejore la mojabilidad de la roca al agua, el proceso será efectivo y cumplirá con su objetivo.

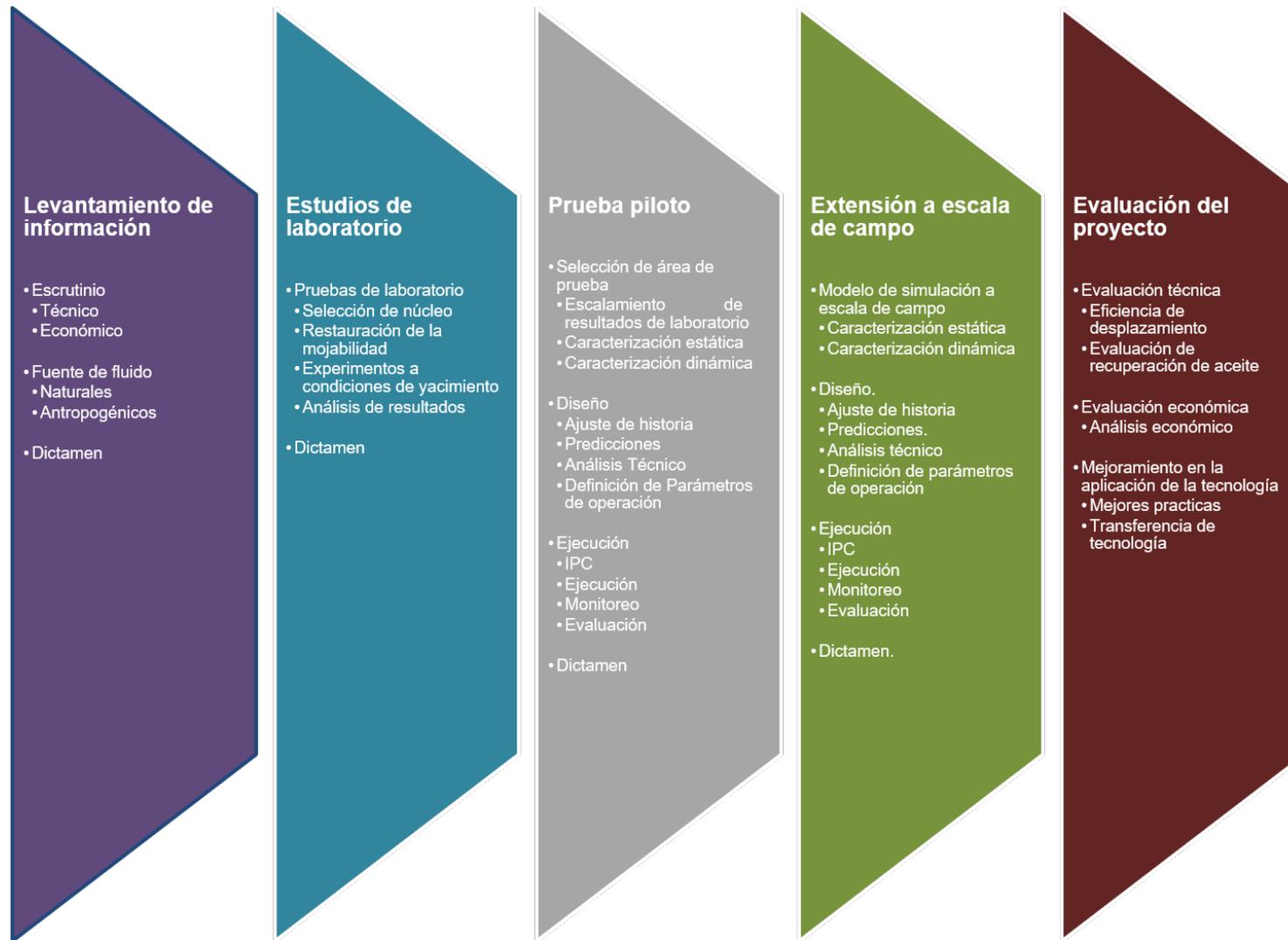


Figura 1.2: Proceso de Implementación de un Proyecto de Recuperación Mejorada, Apuntes de Clase Simulación Matemática de Yacimientos

Una intensa actividad de investigación ha sido hecha para desarrollar nuevas tecnologías y mejorar los métodos de recuperación mejorada existentes. Las tecnologías mostradas en la Fig. (1.1), presentan diferentes grados de madurez en su aplicación, es decir, no todas ellas son comerciales. La Fig (1.3) muestra una curva de la madurez de la tecnología y su cambio cualitativo con el tiempo de algunas de ellas. Actualmente, algunas son comerciales, otras están en etapa de optimización y otras están en Investigación y Desarrollo (I+D), Regtien⁶(2010). Aunque esta referencia fue escrita hace una década, aun es válida para la mayoría de tecnologías.

Entre las tecnologías en la etapa de optimización y demostración se encuentra la inyección de agua de baja salinidad. La inyección de agua de baja salinidad en un yacimiento carbonatado altera la mojabilidad entre otros efectos. Esta tecnología aun se encuentra en un intensa investigación. Hasta ahora todas las referencias publicadas coinciden que la inyección de agua de baja salinidad en un yacimiento carbonatado altera la mojabilidad haciendo que la roca mojada por aceite incremente su mojabilidad al agua.

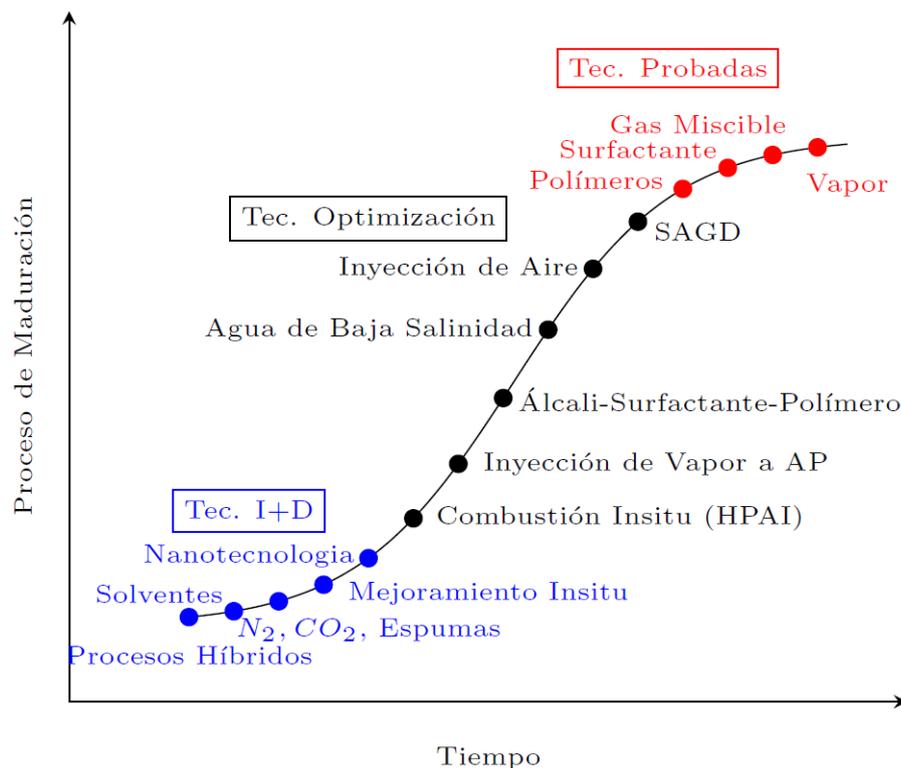


Figura 1.3: Curva de Maduración para Tecnologías de Recuperación Mejorada, Apuntes de Clase Simulación Matemática de Yacimientos

1.2. Objetivo

El principal propósito de este trabajo es presentar un procedimiento experimental que permita evaluar tecnologías de recuperación mejorada, como la inyección de agua de baja salinidad, mediante la restauración, medición y cambio de la mojabilidad de una roca carbonatada. Para conseguirlo se plantean tres objetivos:

1. El primer objetivo es establecer un proceso de restauración de la mojabilidad mediante el añejamiento, usando carboxilatos naturales, para asegurar que la condición de mojabilidad de la roca sea a la fase aceite.
2. El segundo objetivo es definir una metodología experimental para medir el ángulo de contacto a condiciones de alta presión y temperatura y contar con un dato cuantitativo que sea la referencia de mojabilidad. De esta manera, se estará en condiciones de determinar la eficiencia de cualquier tecnología de recuperación mejorada que altere la mojabilidad como principal mecanismo.
3. Con el finalidad de demostrar la utilidad del procedimiento, el tercer objetivo es diseñar un experimento que consiste en inyectar agua de baja salinidad, como tecnología de recuperación mejorada, para validar su capacidad de recuperar aceite mediante la alteración de la mojabilidad de la roca, es decir, liberar aceite adherido a la roca.

1.3. Motivación

Un proyecto de explotación que requiera la implementación de Tecnologías de Recuperación Mejorada (TRM), especialmente recuperación mejorada, puede resultar costosos y de alto riesgo. Para su implementación, se requiere demostrar que el proyecto es viable técnica y económicamente. La herramienta que se usa para diseñar Proyectos de Recuperación Mejorada (PRM), es un simulador numérico de yacimientos. La información que se alimenta al simulador de yacimientos proviene de varias fuentes, una de ellas son los experimentos de laboratorio, donde las funciones de saturación, es decir, presión capilar y permeabilidades relativas, son obtenidas. La restauración de la mojabilidad en laboratorio es crítica para poder reproducir las funciones de saturación. La propiedad de mojabilidad de la roca afecta ampliamente la forma de ambas funciones de saturación.

Por lo tanto, la caracterización de la mojabilidad de la roca es crítica para el diseño de un PRM, incluyendo la prueba piloto y su potencial extensión a escala de campo, Fig.(1.2) . Esta es la razón que nos impulsó a generar un procedimiento que mejore la restauración de la mojabilidad de la roca en el laboratorio y evaluar su cambio con un proceso de recuperación mejorada como es la inyección de agua de baja salinidad.

1.4. Planteamiento del problema

El planteamiento del problema es el siguiente:

- Para poder estudiar y analizar la inyección de agua de baja salinidad como una tecnología de recuperación mejorada de hidrocarburos se debe primero reproducir, en el laboratorio, las condiciones naturales del medio poroso de un yacimiento carbonatado.
- Existe la necesidad de resturar la mojabilidad en los núcleos, el tiempo de añejamiento del sistema roca-fluidos es un factor primordial para asegurar el cambio de mojabilidad en rocas carbonatadas, sin embargo, se ha observado que el tiempo necesario para alcanzar tal condición, implica en ocasiones varios meses de añejamiento, retrasando el desarrollo de investigaciones que se fundamentan en esta condición.
- Se propone el uso de ácidos carboxílicos apropiados para asegurar la restauración y cambio de mojabilidad al aceite en un tiempo mínimo de añejamiento.
- De esta manera, habiendo medido la mojabilidad al aceite mediante la técnica del ángulo de contacto, estaremos en posición de evaluar algún método de recuperación mejorada que se base en el cambio de mojabilidad con el propósito de mejorar la recuperación de aceite.
- La cantidad de aceite recuperado en los experimentos dictaminará la magnitud del éxito de la inyección de agua de baja salinidad como tecnología de recuperación mejorada.

1.5. Metodología

- En base a un estudio previo de caracterización de crudo en el cual se determinó la composición de ácidos carboxílicos, se determinó el material carboxílico natural apropiado para alterar la mojabilidad de la roca, de mojado al agua a mojada al aceite.
- Se prepararon distintos ácidos carboxílicos a distintas concentraciones. Se estableció una metodología para la medición del ángulo de contacto que forma el aceite con la superficie de una placa de roca, esto para obtener un dato de referencia de mojabilidad.
- Se evaluaron los resultados y se eligió el carboxilato apropiado para la validación en métodos de recuperación mejorada mediante pruebas de desplazamiento.
- Se evalúa el cambio de mojabilidad mediante el uso de material carboxílico utilizado además de validar la restauración de mojabilidad con agua de baja salinidad.

1.6. Contribuciones

Material carboxílico adecuado para acelerar el proceso de añejamiento para los proyectos de recuperación mejorada y análisis de factibilidad de agua de baja salinidad en procesos de recuperación mejorada en yacimientos carbonatados.

Revisión de Literatura

En esta sección agruparemos la revisión de literatura en 3 temas:

- Investigación de la mojabilidad y su impacto en la EOR.
- Restauración de la mojabilidad usando ácidos carboxílicos.
- Alteración de la mojabilidad por LSW injection.

2.1. Investigación de la mojabilidad y su impacto en la EOR.

Anderson⁷(1986) establece que la mojabilidad controla la posición, el flujo, y la distribución de las diferentes fases de los fluidos en un yacimiento; además de incidir en la mayoría de los análisis y experimentos, incluyendo presión capilar, permeabilidad relativa, propiedades eléctricas y mecanismos de recuperación mejorada. Menciona que los mejores resultados para restaurar la mojabilidad son obtenidos cuando en laboratorio se producen las mismas condiciones que en el yacimiento, es decir, salmuera y aceite de la misma formación a presión y temperatura de yacimiento,

Morrow⁸(1990) muestra el efecto de la mojabilidad en el flujo multifásico a través de medios porosos, establece que ésta afecta el flujo desde la migración hasta las etapas de implementación de tecnologías de recuperación mejorada. Define que el ángulo de contacto es la manera universal para medir la mojabilidad de superficies.

2.2. Restauración de la mojabilidad usando ácidos carboxílicos

Se ha comprobado, y es generalmente aceptado, que la mojabilidad de una roca de yacimiento puede ser cambiada por la adsorción de componentes polares.

Fathi et.al.⁹(2011) establece que una mojabilidad intermedia o completa al aceite en carbonatos puede ser atribuida a la adsorción de material carboxílico del crudo con la parte positiva del calcio en la superficie del carbonato. El principal mecanismo que causa la adsorción son interacciones electrostáticas debido a la polaridad de aceite-agua-roca e interacción entre cationes. Menciona que la precipitación de asfaltenos puede alterar la mojabilidad de la superficie y que la estructura del ácido carboxílico es más importante que la concentración en el aceite. Afirma que el material carboxílico medido como el Número ácido total (AN) es el parámetro más importante que causa la mojabilidad de los carbonatos al aceite.

Hopkins¹⁰(2015) presenta un procedimiento experimental para restaurar la mojabilidad en rocas carbonatadas usando material carboxílico. Establece que la mojabilidad, debido a las características polares del ácido carboxílico, es por la adsorción del material en la superficie de la roca. También establece que el número ácido es una medida de la cantidad de material carboxílico, que a su vez es el parámetro más importante que dicta la mojabilidad inicial en una roca carbonatada.

2.3. Alteración de la mojabilidad por Inyección de Agua de Baja Salinidad (LSW injection)

Desde hace tiempo se sabe que hay un equilibrio termodinámico entre el sistema roca-fluidos en un yacimiento, este equilibrio no siempre favorece a fenómenos internos del yacimiento como la mojabilidad, especialmente en yacimientos carbonatados. Algunos investigadores como Standnes y Austad,²⁷(2000); Hognesen et al.,²⁸(2005); Zhang et al.,²⁹(2006); Puntervold et al.,³⁰(2007); plantearon la posibilidad de mejorar la recuperación de aceite en yacimientos carbonatados modificando la composición iónica del agua que se inyecta. El fenómeno de alteración de la mojabilidad en rocas carbonatadas es actualmente el mecanismo más aceptado para la recuperación mejorada de petróleo, este fenómeno ocurre debido al cambio en la carga superficial de la roca por desorción de material orgánico o disolución. Investigadores relacionaron la alteración de la mojabilidad con agua de baja salinidad y la adsorción de sulfato en la superficie de la roca para el caso de cambiar la carga superficial de la roca.

Strand et. al.³¹(2003) investigaron la concentración de sulfato en la alteración de la mojabilidad con y sin solución de tensoactivos catiónicos usando cretas, núcleos de dolomitas y diferentes cristales de rocas carbonatadas para las pruebas de imbibición espontánea, ellos descubrieron que el efecto del sulfato como catalizador para la velocidad de imbibición en presencia de tensoactivos es más eficiente a alta temperatura y por debajo de una concentración de 1 gr/L. La adherencia del sulfato sobre la superficie de la roca es principal catalizador para mejorar la velocidad de imbibición. La superficie de la roca se carga parcialmente negativo debido a la presencia de otros iones metálicos cargados positivamente. También concluyeron que los sulfatos y tensoactivos catiónicos afectan la mojabilidad, haciendo a la roca más mojada al agua en diferentes grados con respecto al tipo de roca carbonatada (calcita, dolomita, magnesita)

Hognesen et. al.²⁸(2005) realizaron experimentos en núcleos de yeso y roca caliza e investigaron el efecto de tensoactivos catiónicos, así como sulfatos como modificadores de mojabilidad usando agua de mar. Descubrieron que con el incremento de la temperatura, en un rango de 90 a 130°C, el sulfato actúa como un catalizador que provoca el aumento en la recuperación de petróleo por imbibición en presencia de tensoactivos. La concentración que usaron de sulfato fue de 2.31 gr/L que es incluso mayor a la concentración del trabajo antes mencionado, Strand et. al.³¹(2003), lo que resultó en un incremento en la recuperación debido a una mayor adsorción de sulfato en la superficie de la roca. Se comprobó que el aumento de la afinidad a sulfato a la superficie de la roca carbonatada con el aumento de la temperatura era la razón de dicho comportamiento catalítico. El incremento de la afinidad al sulfato cambia la carga de la superficie del carbonato de positivo a negativo, este fenómeno hace que se repulse al grupo carboxílico, por lo que el sistema se hace mojado al agua. El uso de surfactantes catiónicos y sulfatos hace que disminuya la tensión interfacial y cambie la mojabilidad. El aumento en la temperatura descompone los grupos carboxílicos, aumenta la adsorción de sulfatos sobre la superficie de la roca lo que favorece que se mantenga la mojabilidad al agua. También afirman que el beneficio de usar sulfato como modificador de la mojabilidad tiene algunas limitaciones que dependen de la salinidad inicial de la salmuera y de la temperatura, ya que se debe conocer la concentración de Ca^{2+} en el agua de formación se debe conocer para evitar precipitación de $CaSO_4$.

La modificación de la mojabilidad en rocas carbonatadas usando tecnología de baja salinidad en el agua puede lograrse por la inyección de agua que contiene SO_4^{2-} y Ca^{2+} o Mg^{2+} o incluso ambos a una temperatura alta (90°C). Ambos mecanismos propuestos de muestran en la siguiente figura (Fig.2.1). Se propone que al incrementar la temperatura la afinidad de sulfato a la superficie de la roca aumenta y se produce la adsorción del sulfato, al mismo tiempo, la adsorción de Ca^{2+} aumenta al mismo tiempo que la carga positiva inicial de superficie rocosa disminuye, por lo tanto, habrá un exceso de iones de Ca^{2+} en la superficie y estos reaccionaran con el material carboxílico y se liberaran algunos de ellos. Si se incrementa más la temperatura los iones de Mg^{2+} se volverán más activos y sustituirán a los iones Ca^{2+} , además el sulfato se vuelve menos activo

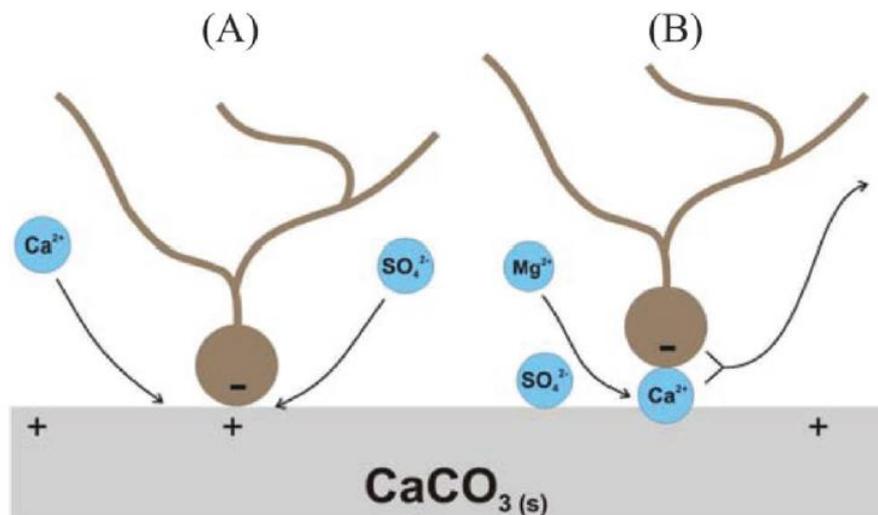


Figura 2.1: modelo esquemático de los mecanismos sugeridos para la alteración de la mojabilidad inducida por agua de mar. mecanismo propuesto cuando el principal Ca^{2+} y SO_4^{2-} son activos a temperatura baja (a) y el mecanismo propuesto cuando Mg^{2+} y SO_4^{2-} son activos a temperaturas altas (b). Zhang²⁹

cuando reacciona con Mg^{2+} , de lo contrario una precipitación de $CaSO_4$ puede ocurrir y como consecuencia da problemas de inyección. Por otra parte, si se tiene temperatura baja ($< 100^\circ C$) el ion Mg^{2+} se vuelve menos activo y al contrario del caso anterior el Ca^{2+} y SO_4^{2-} son más activos y la precipitación de $CaSO_4$ ocurre (Zhang et..al.²⁹2006).

En los estudios previos se indica que la alteración de la mojabilidad está relacionada con la presencia de iones activos de Ca^{2+} , Mg^{2+} y SO_4^{2-} y el incremento de temperatura. También, se mencionó un mecanismo químico que implica interacciones entre Ca^{2+} y SO_4^{2-} y entre Mg^{2+} y SO_4^{2-} en la parte superficial de la roca carbonatada cargada positivamente, estos son los causantes del desplazamiento de los materiales carboxílicos cargados negativamente.

La clave en la recuperación adicional de aceite en yacimientos de rocas carbonatadas usando agua de mar está en los iones presentes en esta (Ca^{2+} , Mg^{2+} y SO_4^{2-}), los cuales tiene la capacidad de cambiar las cargas de la superficie de la roca, liberando el material carboxílico de la superficie de la roca, alterando la mojabilidad de la roca y en consecuencia mejorar la recuperación de aceite.

Yausef et. al.³⁷(2011) confirmaron que el aumento en la recuperación de petróleo se debe a dos factores, a la alteración de la mojabilidad y a la inyección de agua de baja salinidad y no a la reducción de la tensión interfacial. La manera de comprobarlo

fue haciendo mediciones de tensión interfacial y mediciones de ángulo de contacto. Los resultados indican que tensión interfacial tiene un efecto insignificante en la recuperación mejorada de aceite y el principal mecanismo es la alteración de la mojabilidad. Concluyen que el incremento en la recuperación de aceite con agua de baja salinidad es causada por la alteración de la mojabilidad, interacción del sistema roca-fluido, en vez de la reducción de la tensión interfacial, interacción fluido-fluido, también proponen que la alteración de la mojabilidad ocurre debido al cambio en carga de la superficie de la roca y los procesos de disolución. Analizando una gráfica obtenida de las pruebas antes y después de los experimentos de invasión de núcleos se puede apreciar un desplazamiento hacia la izquierda de las amplitudes obtenidas, así como sobre posición de amplitudes, lo que da lugar al cambio de carga en la superficie de la roca y una mejora en la porosidad debido a la disolución. Este experimento es diferente a estudios de roca marga e inyección de agua de mar diluida, ya que no cuenta con los iones clave como SO_4^{2-} , Ca^{2+} y Mg^{2+} .

En el caso de la disolución de la roca, el colapso de algunos de los espacios de los poros se produce y, por lo tanto, el aceite es expulsado. La presión, la temperatura, la química del agua en los poros y el aceite juegan un papel en la alteración de la mojabilidad y en la recuperación del aceite por disolución de rocas (Hiorth et al.,³³2010).

Schembre et al.³⁴(2006) observaron la migración de finos como un mecanismo para la alteración de la mojabilidad de sus pruebas de imbibición en agua. Evje y Hiorth³⁵(2009) proponen que los iones que son clave (SO_4^{2-} , Ca^{2+} y Mg^{2+}) ingresan a la matriz de roca por difusión molecular, por lo que se crea un estado de no equilibrio, esto da lugar a interacciones químicas en las fases acuosas, así como interacciones entre agua y roca en términos de precipitación/disolución de minerales de roca y/o cambio en la carga superficial de roca y, por lo tanto, alteración de mojabilidad.

En el caso de la inyección de agua que contiene iones de Mg^{2+} y SO_4^{2-} , el ion Mg^{2+} tiene la capacidad de sustituir los iones Ca^{2+} de la superficie de la roca carbonatada (marga). La presencia de SO_4^{2-} desempeña un papel de catalizador para el proceso de sustitución (Zhang et al., 2007).

Strand et al.³⁹(2008); observó que al desplazar agua de mar a través de un núcleo de piedra caliza a 130 °C, la concentración de iones Ca^{2+} aumentaba, que la concentración de iones Mg^{2+} disminuía y que la concentración de iones SO_4^{2-} no era muy afectada ya que la precipitación de $CaSO_4$ era escasa. El efecto diluido del agua en las rocas carbonatadas según se informó, fue añadiendo iones de SO_4^{2-} y Mg^{2+} al fluido de imbibición, causando una disminución en el límite de elasticidad de la roca marga y compactación a altas temperaturas. Esto significa que la interacción química entre los componentes del agua de mar y la roca marga afecta la resistencia mecánica de la marga. El efecto de debilitamiento del agua imbebida está relacionado con la solubilidad de $CaCO_3$ y la sustitución de Ca^{2+} por Mg^{2+} . La presencia de Mg^{2+} junto

2. REVISIÓN DE LITERATURA

con SO_4^{2-} mejora la sustitución de Ca^{2+} por Mg^{2+} . La diferencia de tamaños entre Ca^{2+} y Mg^{2+} provoca cambios de tensión y reducción en la resistencia mecánica de la roca de magra. Esto se añade al $MgCO_3$ formado que es más soluble en agua en comparación con $CaCO_3$ Austad et al.,⁴⁰(2008).

Yousef et al.⁴²(2012a) realizaron trabajos usando resonancia magnética nuclear (RMN), se hizo medición de ángulos de contacto y se hicieron estudios de potencial zeta para demostrar que la alteración de la mojabilidad es la razón detrás de LSWI. Los resultados mostraron que la alteración de la mojabilidad se produce a través del cambio de la carga superficial de las mediciones del potencial zeta y la disolución de $CaSO_4$ de las pruebas de RMN. Por otra parte, el estudio abordó la importancia de los iones multivalentes en la mejora de la alteración de la mojabilidad. También estudiaron la química de la superficie de la roca midiendo el potencial zeta, que describe la magnitud de la carga presente en una partícula de carga. Las partículas de carga con alto potencial zeta son auto estabilizantes. El cambio en la carga superficial de las rocas carbonatadas es apoyado por pruebas de RMN que muestran relajación superficial rápida y mediciones del potencial zeta mostrando el cambio hacia un estado más negativo con la inyección sucesiva de diluciones de agua de mar.

Yousef et al.⁴³(2012b) investigaron la aplicación de LSWI en recuperación secundaria y recuperación terciaria. Los resultados confirmaron el efecto de LSWI en la recuperación terciaria ya que aproximadamente 14 % del volumen original in-situ se obtuvo por inyección de agua de mar, diluida un par de veces, diluida 10 veces y diluida 100 veces sucesivamente. También se descubrió el potencial de LSWI en la recuperación secundaria ya que se obtuvo un 10 % adicional de la recuperación, utilizando agua de mar diluida 10 veces. Además, se resaltó el efecto de la temperatura sobre la alteración de la mojabilidad comparando los resultados de este estudio con su trabajo anterior Yousef et al.,³⁷(2011).

Romanuka et al.³⁸(2012) encontraron dos maneras de modificar la mojabilidad de las rocas carbonatadas usando LSWI: aumentando la concentración de iones SO_4^{2-} , BO_3^{3-} o PO_4^{3-} que interactúan con la superficie de la roca y la salmuera inyectada, y disminuyendo la fuerza iónica de la salmuera inyectada. Se realizaron experimentos de imbibición espontánea en este último estudio en muestras de carbonato de yacimiento y de Stevns Klint. Los resultados mostraron que se obtuvo un aumento en la recuperación de aceite de 4-20 % del volumen original in-situ a partir de muestras de carbonato de depósito al reducir la fuerza iónica del agua inyectada. Se obtuvo recuperación adicional de aceite a partir de muestras de Stevns Klint aumentando la concentración de iones de sulfato ya que no se observó respuesta con la reducción de la fuerza iónica del agua inyectada.

Al-Shalabi⁴⁴(2014) realizó un extenso trabajo numérico en el área de LSWI, especialmente en carbonatos, incluyendo la comparación histórica de los núcleos publicados

2.3 Alteración de la mojabilidad por Inyección de Agua de Baja Salinidad (LSWI injection)

(Yousef et al., 2011 y 2012b, Chandrasekhar y Mohanty, 2013), modelado del proceso, predicciones a escala de campo, análisis de sensibilidad y optimización.

Al-Shalabi et al.⁴⁴(2015) interpretaron el mecanismo que controla el efecto LSWI sobre la recuperación de petróleo de los carbonatos basado en sus hallazgos. Informaron el incremento en la recuperación de petróleo por LSWI en carbonatos podría ser mejor explicada por la alteración de la mojabilidad causada por cambios en la carga superficial y la disolución (Figuras 4.8 y 4.9).

Al-Shalabi et al.⁴⁴(2015) enfatizó la mojabilidad inducida por el pH, donde el pH de la solución excede el punto de carga cero (PZC), la carga superficial de la roca cambia, la doble capa eléctrica (EDL) se expande, la mojabilidad de la roca se altera y la recuperación del aceite aumenta. Además, presentaron un diagrama de flujo que describe el mecanismo LSWI en carbonatos (Fig. 4.10).

Alameri et al.⁴⁵(2015) experimentaron con diferentes núcleos a condiciones de yacimiento para investigar el mecanismo que controla el incremento de la recuperación de petróleo por LSWI en yacimientos carbonatados. También realizaron mediciones de ángulo de contacto y de la tensión interfacial. Los resultados mostraron que con el uso de LSWI, la mojabilidad de las rocas se altera de mojabilidad al aceite a mojabilidad mixta. Por otra parte, el uso de tensoactivos cambia adicionalmente la mojabilidad de mixta a mojabilidad al agua, dependiendo de la salinidad del agua que se inyecta. Las mediciones de la tensión interfacial mostraron una tendencia creciente con la disminución de la salinidad de agua inyectada, que no es coherente con la tendencia observada por LSWI. Se midió la concentración iónica del fluido para uno de los experimentos, que mostró una disminución de los iones Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^{-} y SO_4^{2-} que podrían estar relacionados con un posible intercambio multi-iónico.

Austad et al.⁴⁶(2015) demostraron que los carbonatos que contienen anhidrita tienen un efecto de baja salinidad, que es similar al informado anteriormente para el agua de mar (Zhang et al., 2006); sin embargo, en este caso, el sulfato se encuentra in situ a través de la disolución de anhidrita. Además, afirmaron que la eficiencia de la alteración de la mojabilidad en este caso está relacionada principalmente con el aumento de la concertación de sulfato y la disminución de la concentración de $NaCl$ a una temperatura dada.

Mahani et al.⁴⁸(2015) investigó si la disolución de calcita es la principal razón para el aumento en la recuperación de aceite por LSWI, utilizaron el potencial zeta, así como las mediciones de ángulos de contacto en superficies planas recubiertas con piedra caliza triturada y rocas dolomíticas silurianas. Se observó disminución en el ángulo de contacto al cambiar el agua inyectada del agua de formación al agua de mar diluida. De forma similar, se observó una tendencia decreciente del potencial zeta con la dilución del agua inyectada. Sin embargo, una respuesta fuerte por LSWI se informó para la caliza en

2. REVISIÓN DE LITERATURA

comparación con la de dolomita, que se debió a las mayores fuerzas de adhesión entre el petróleo y la superficie de la roca en dolomita en comparación con la piedra caliza. Por otra parte, los autores creen que el cambio de la carga superficial de la roca es el principal mecanismo para la técnica de baja salinidad, mientras que la disolución es un mecanismo secundario, lo cual es consistente con las observaciones a escala de campo.

Mahani et al.⁴⁸(2016) presentó un estudio detallado midiendo el potencial zeta para diferentes tipos de rocas carbonatadas (calcita, piedra caliza, tiza y dolomita) en un amplio rango de salinidad, composición de la salmuera y pH.

Jackson et al.⁴⁹(2016) investigaron el mecanismo que controlaba la recuperación avanzada de petróleo por inyección de agua de baja salinidad en carbonatos mediante mediciones de potencial zeta. Ellos mostraron que el incremento en la recuperación de petróleo por LSWI está fuertemente correlacionada con los cambios del potencial zeta de las interfaces de agua mineral y aceite-agua. A través de su trabajo experimental, destacaron que el potencial zeta en la interface aceite-agua puede ser positivo en condiciones relevantes para los yacimientos de carbonato. La composición de salmuera debe cambiarse de manera que produzca un potencial zeta en cada interfaz que tenga la misma polaridad, de manera que una fuerza electrostática repulsiva actúe entre las interfaces y estabilice la película de agua sobre la superficie mineral. Los autores hicieron hincapié en la necesidad de medir el potencial zeta en la roca intacta en presencia de condiciones del yacimiento, incluyendo temperatura, presión, salmuera de formación de fuerza iónica inicialmente alta y aceite.

Los distintos estudios que se han hecho han aportado diferentes puntos de vista sobre el mecanismo que hace que la inyección de agua de baja salinidad como método de recuperación mejorada sea muy beneficiosa, el argumento principal de los autores es el cambio de mojabilidad, para los experimentos de inyección de baja salinidad se requiere de una correcta simulación del medio carbonatado, este trabajo tiene como objetivo principal encontrar un material carboxílico que haga que una roca pueda ser mojada al aceite y que no sature el medio.

Hognesen et. al.²⁸(2005) hablan en su trabajo de experimentos sobre núcleos de yacimientos de lutitas, núcleos de afloramientos de creta, agua de mar y agua de formación, que el incremento en la concentración de iones sulfato a alta temperatura favorecen a una recuperación de aceite, esto debido a la importancia del ion sulfato como agente que modifica la mojabilidad en rocas carbonatadas.

Webb et. al.⁵⁰(2005) investigaron el efecto de sulfato sobre la recuperación de aceite en núcleos carbonatados del Mar de Norte con experimentos de imbibición espontánea. Encontraron que el agua de mar tiene la habilidad de alterar la mojabilidad del sistema carbonatado a un estado de mayor mojabilidad al agua comparada con el agua libre de sulfato.

Zhang et. al.³⁶(2007) estudiaron el cambio de mojabilidad de los yacimientos carbonatados del Mar del Norte, es específico del campo Ekofisk, el estudio se realizó con aceite de numero acido de 2.07 mg KOH/g y salmuera $NaCl$ con diferentes concentraciones de sulfato. También se investigó el efecto de agregar iones de calcio y magnesio a temperatura variable, se concluye de estas pruebas que el cambio en la mojabilidad ocurre si el agua de imbibición contiene Ca^{2+} y SO_4^{2-} o Mg^{2+} y SO_4^{2-} .

Strand et. al.³⁹(2008) realizaron ensayos de desplazamiento espontaneo y forzado utilizando un aceite con numero acido de 1.9 mg KOH/g , verificaron la mejora en la mojabilidad del agua en rocas carbonatadas utilizando agua de mar a altas temperaturas, en consecuencia, aumento la recuperación de aceite.

Por otra parte, Strand et.al.⁴⁰(2008) también hicieron estudios experimentales sobre el mecanismo químico para la alteración de la mojabilidad en rocas de caliza fracturada después de la inyección de agua de mar. En el estudio se mostró un incremento del 15 % en la recuperación de aceite con la inyección de agua de mar en núcleos de roca caliza. El agua de mar fue la salmuera con menor salinidad que se probó en dicho experimento. En el estudio también se puede verificar mediante pruebas de mojabilidad cromatográfica que el efecto de cambio de mojabilidad y la adsorción de sulfato es la misma para rocas calizas y tizas.

Fjelde⁵¹(2008) observó un incremento en la recuperación de aceite mediante la inyección de agua de baja salinidad en formaciones de roca caliza, los resultados muestran una recuperación similar de aceite por imbibición espontanea de agua de baja salinidad en comparación con experimentos donde se inyecta agua de mar.

Bagci et. al. (2001) informaron una recuperación de petróleo de 35.5 % del volumen original in situ usando KCl al 2 % peso en núcleos de roca caliza y alto pH en la salmuera afluyente, esto debido a las reacciones de intercambio de iones con la arcilla de la roca. Ellos consideraron que la alteración de la mojabilidad es la principal razón para mejorar la recuperación de petróleo.

Yousef et. al.³⁷(2011) estudiaron la aplicación del agua de baja salinidad en yacimientos carbonatados con el fin de incrementar la recuperación de hidrocarburos, usaron agua de mar y disoluciones distintas de dicha agua. Los resultados mostraron un incremento en la recuperación de aceite de 18 % con una disolución gradual del agua de mar. En un segundo experimento de confirmación se obtuvieron resultados similares.

Gupta⁵² et.al. (2011) desarrollaron experimentos de desplazamiento en núcleos de dolomita del Oeste de Texas y núcleos de caliza del Medio Este, los resultados muestran un aumento en la recuperación de petróleo entre un 5 y 9 % de la recuperación original in situ, en ambos núcleos debido a la adición de iones de sulfato. Para los núcleos de

2. REVISIÓN DE LITERATURA

caliza, de un 7 a 9 % de aceite original en sitio se obtuvo debido a la reducción de la salinidad del agua. Mediante el uso de borato y fosfatos como iones modificados, obtuvo un 15 % y un 20 % de aceite original en sitio, respectivamente. Concluyeron que, al suavizar la inyección de la salmuera, este contribuye a la disolución y al cambio de carga en la superficie, el cual se necesita para la alteración de la mojabilidad en las rocas carbonatadas. Se observó un aumento del pH a través de su núcleo en carbonatos usando agua modificada con sales de PO_4^{3-} , BO_3^{3-} y $NaOH$.

Zahid⁵³ et.al. (2012) realizaron experimentos en yacimientos y tapones de rocas carbonatadas, inyectando agua de mar y posteriormente disoluciones de la misma agua en varias sucesiones. Los resultados mostraron que no hubo recuperación adicional en los núcleos a alta y baja temperatura, sin embargo, en núcleos de yacimiento carbonatado se obtuvo una mayor recuperación con temperaturas altas y una caída de presión debido a la disolución o migración de finos. Los cálculos mostraron que el número capilar crítico fue excedido en el experimento, ya que el cambiar la velocidad de gasto se recuperó más aceite.

Chandrasekhar and Mohanty⁵⁴ (2013) estudiaron las salmueras que mejoran la recuperación de aceite y los mecanismos asociados a esto, por medio de medición del ángulo de contacto, imbibición espontánea, inyección en núcleos y análisis de iones de rocas calizas a alta temperatura de $248^\circ F$. Los resultados mostraron que el agua de mar modificada con contenido de Mg^{2+} y SO_4^{2-} y agua de mar diluida altera la mojabilidad de la roca a un estado más mojado al agua. La saturación de aceite residual fue de 20 % con la inyección de la salmuera modificada. Además, con el intercambio multi-iónico y la disolución mineral son responsables de la desorción de los grupos de ácidos orgánicos y en consecuencia de la alteración de la mojabilidad.

Al-Attar⁵⁵ et. al. (2013) evaluaron el efecto de aplicar la inyección de agua de baja salinidad en núcleos de carbonato del campo Bu Hasa en Abu Dhabi usando agua de mar y dos tipos de agua de inyección de campo. Para la evaluación se usaron mediciones de ángulo de contacto, inyección de núcleos, tensión interfacial y pH, en ellas se encontró una mejora en la recuperación de aceite de 63 a 84.5 % del volumen original in-situ, diluyendo el agua de mar de 197,362 ppm a 5,000 ppm.

También, concluyeron que el cambio de la mojabilidad de la roca de mojabilidad al agua a mojabilidad mixta es la principal razón para la recuperación de petróleo. Además, reportaron que el pH y la tensión interfacial no justifican el incremento en la recuperación de aceite por inyección de agua de baja salinidad. También, encontraron que hasta cierto nivel el incremento en la concentración de sulfato mejora la recuperación de hidrocarburos y la concentración de calcio tiene un efecto negativo en dicha recuperación.

Awolayo et. al. (2014) Investigaron el impacto del ion sulfato en la recuperación

mejorada de petróleo mediante la extracción del agua en los carbonatos, concluyeron de sus pruebas con núcleos, medición de ángulo de contacto, pruebas de potencial zeta y un análisis iónico que una alta concentración de iones sulfato se tiene una mayor recuperación de aceite. También, sugirieron que el agua inteligente con cuatro concentraciones de sulfato es la óptima.

El primer registro de aplicación de inyección agua de baja salinidad en yacimientos carbonatados es de Yousef⁴² et. al. (2012). Se probaron dos pruebas de trazadores químicos en un solo pozo en un yacimiento carbonatado del jurásico superior utilizando agua de mar diluida como la de Qurayyah. Los resultados muestran una disminución de la saturación de aceite residual en 7 unidades. Se seleccionaron dos pozos A y B, en el pozo A las pruebas tenían por objetivo confirmar los efectos de la inyección de agua de baja salinidad en un modo de recuperación terciaria inyectando tres slugs de dicha agua: dos slugs de agua de mar para mejorar las condiciones de saturación de aceite residual, un slug de agua de baja salinidad. Después de cada bache se inyectaron tres trazadores para determinar la reducción de la saturación de aceite residual. La prueba de trazador químico para el pozo B se realizó para ver efecto de varias disoluciones de agua inteligente en la saturación de aceite residual, en esta prueba se inyectaron tres bache : un bache de agua de mar, seguido de un bache de agua inteligente diluida un par de ocasiones y finalmente un bache de agua inteligente diluida 10 veces. Los resultados obtenidos concuerdan con el trabajo previo de Yousef et. al. 2011 por lo que se tienen altas expectativas para la planificación de una prueba piloto de pozos múltiples.

Desplazamiento de Fluidos en un Yacimiento

El flujo de fluidos a través de medios porosos es controlado por diferentes fuerzas incluyendo fuerzas capilares, viscosas y de gravedad. El desplazamiento de fluidos, las fases móviles, fases atrapada en los poros y saturaciones de fluido residuales son gobernadas por estas fuerzas. Un preciso entendimiento de la magnitud de estas fuerzas es requerido para entender los mecanismos de recuperación que afectan las etapas primaria, secundaria y terciaria de explotación de un yacimiento de hidrocarburos, Green²⁴(1998)

Esta sección presenta, brevemente, conceptos de capilaridad incluyendo tensión superficial, mojabilidad, presión capilar, y permeabilidad relativa los cuales inciden y afectan el desplazamiento de fluidos en un yacimiento. También se describe la curva de desaturación para entender el término de fase atrapada en un medio poroso.

3.1. Tensión Interfacial

En las interfaces entre sólidos y fluidos y entre fluidos inmiscibles, existe una energía de superficie causada por fuerzas de naturaleza electrostáticas. Estas fuerzas causan que moléculas de la misma sustancia se atraigan debido a fuerzas de cohesión y moléculas de diferentes sustancias se atraigan debido a fuerzas de adhesión. Bajo estas circunstancias, debido a la interacción de estas fuerzas moleculares, una tensión interfacial resulta causando que la fase líquida adopte una forma con la menor área de superficie posible y actúe similar a una membrana en tensión, Fig 3.1. Considerando una interfase líquido-aire, donde A, B y C representan moléculas de líquido, Fig 3.2. Las moléculas que están en la posición de A, experimentan fuerzas de atracciones iguales en todas direcciones y se cancelan entre ellas. En el caso de moléculas en B y C, las cuales están

cerca o en la interface líquido-aire, las fuerzas estarán desbalanceadas. Esto causa que una fuerza resultante jale las moléculas hacia abajo, hacia el líquido, causando que la interface se encoga proporcional a la fuerza de tensión.

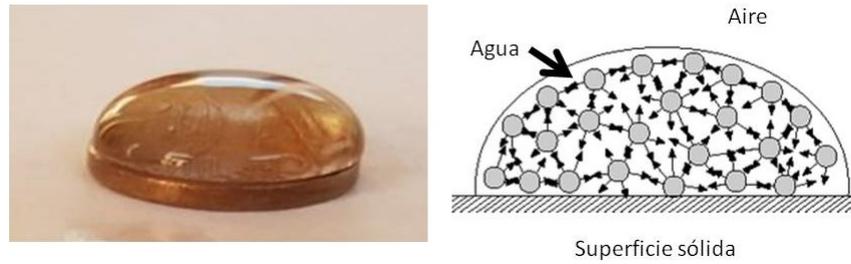


Figura 3.1: Membrana en tensión⁶⁷

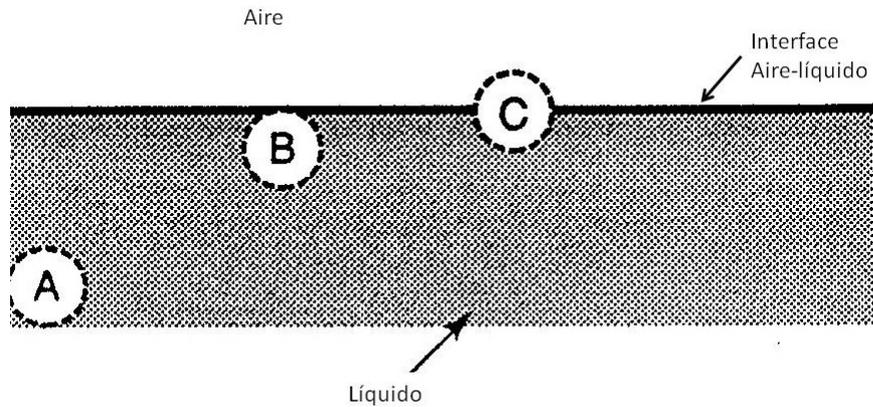


Figura 3.2: Estimación de la Tensión Superficial⁶⁵

Esta fuerza de tensión se cuantifica en términos de la tensión superficial, σ , la fuerza actuando en un plano de la superficie por unidad de longitud de la superficie. La tensión superficial es relacionada con el trabajo requerido para crear nueva área de superficie, es decir,

$$W = Fdx \tag{3.1}$$

o

$$W = \frac{F}{L}Ldx = \sigma dA \tag{3.2}$$

La tensión interfacial, σ , es la tensión que existe entre la interface de dos fluidos inmiscibles. Es una medida directa de la solubilidad, a medida que esta propiedad se hace menor se tiende más a la miscibilidad. En caso de un sistema gas-líquido, se aplica

3. DESPLAZAMIENTO DE FLUIDOS EN UN YACIMIENTO

el término de tensión superficial y en el caso de líquido-líquido se aplica el término tensión interfacial. La tensión interfacial es la energía libre de Gibbs por unidad de área y depende de las sustancias adsorbidas de la interface. Para el agua en equilibrio con el aceite, σ_{wo} oscila entre 10 a 30 mN/m (10 y 30 dinas/cm).

Existen numerosos métodos para la medición de la tensión superficial e interfacial incluyendo:

1. Gota Pendiente
2. Gota Sesil
3. Gota Cautiva
4. Ascenso Capilar. Es una de las más simples formas de medir la tensión superficial, σ , de un líquido es usando un tubo capilar, como se muestra en la Fig 3.3 . Bajo condiciones estáticas un balance de fuerzas se obtendrá lo siguiente:

$$\sigma \cos\theta 2\pi r = rh(\rho_w - \rho_a)g \quad (3.3)$$

Resolviendo para σ ,

$$\sigma = \frac{\pi r h (\rho_w - \rho_a) g}{2 \cos\theta} \quad (3.4)$$

5. Tensiómetro de Du Nouy

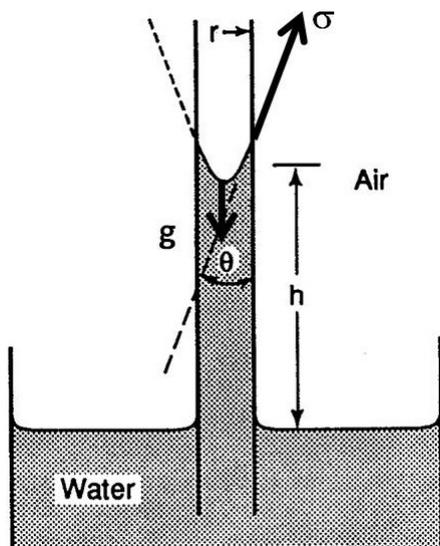


Figura 3.3: Medición de Tensión Superficial⁶⁵

3.2. Mojabilidad

El término Mojabilidad es definido como la tendencia de un fluido a extenderse o adherirse a una superficie sólida en presencia de otro fluido inmisible. En un yacimiento de hidrocarburos, la mojabilidad de una formación conteniendo aceite y agua es una medida de la preferencia que la roca tiene por el aceite o por el agua. (Tiab and Donaldson⁶⁵, 2004).

La mojabilidad es una propiedad que debe ser entendida y conocida con certeza debido a que controla el flujo y distribución de fluidos en un yacimiento. A continuación se describen los diferentes tipos de mojabilidad, Métodos para determinar la mojabilidad y algunas técnicas para alterar la mojabilidad en un medio poroso.

3.2.1. Tipos de Mojabilidad

Existen diferentes aspectos físicos, químicos y termodinámicos que interactúan simultáneamente y son los responsables de las condiciones de mojabilidad en un sistema roca-aceite-agua. La composición mineralógica de la roca, la composición del agua de formación, la cantidad y estructura de los ácidos carboxílicos en el aceite son algunos de los factores más importantes. La Figura 3.4 muestra, esquemáticamente, tres sistemas sólido-agua-aceite con diferentes estados de afinidad entre las fases. Un criterio para definir la mojabilidad es el ángulo que se forma entre las fases líquidas y la superficie sólida. En la Figura 3.4 la flecha representa la tangente del ángulo entre la fase de agua y la superficie sólida. El agua está rodeada de aceite. En forma pragmática los diferentes tipos de mojabilidad son:

1. La formación se dice mojada al agua cuando el ángulo es menor a 90° (Mojabilidad fraccional)
2. La formación se dice que presenta mojabilidad neutral o intermedia cuando el ángulo es aproximadamente 90°
3. La formación se dice mojada al aceite cuando el ángulo es mayor a 90° (Mojabilidad fraccional)

3.2.2. Métodos para Determinar Mojabilidad

Anteriormente se estableció la importancia de conocer de manera certera las características de mojabilidad de un yacimiento, esta propiedad afecta propiedades petrofísicas, incluyendo la permeabilidad relativa, la presión capilar, el flujo de fluidos a través del yacimiento incluyendo tecnologías de recuperación secundaria y mejorada. Por ende, es necesario determinar la mojabilidad de la roca de una manera sensata.

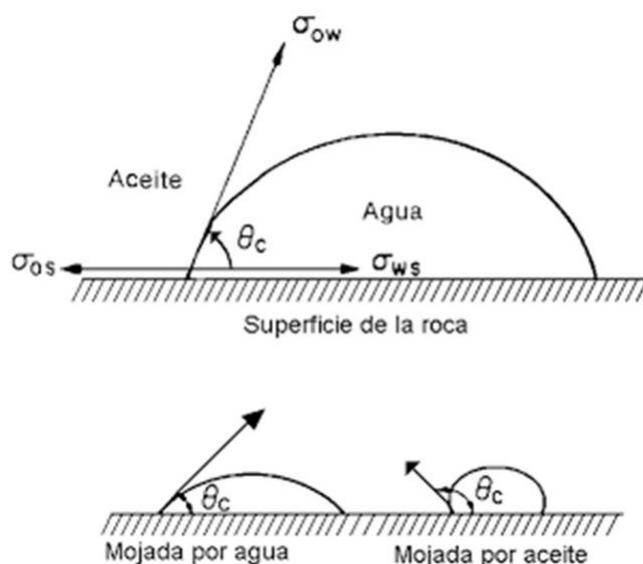


Figura 3.4: Relación entre el ángulo de Contacto y la tensión interfacial⁶⁵

Anderson⁷ 1986, presenta algunos métodos cuantitativos y cualitativos para evaluar la mojabilidad de un sistema roca - aceite- agua. Una breve descripción de algunos de ellos se presenta a continuación.

3.2.2.1. Métodos Cuantitativos

Los métodos cuantitativos son los más empleados para medir la mojabilidad de un medio poroso permeable (Lake, EOR, Anderson,²⁵ 1986). Estos incluyen los siguientes:

- Método de Amott (Imbibición y desplazamiento forzado).
La prueba de Amott para la mojabilidad se basa en la imbibición espontánea y desplazamiento forzado de petróleo y agua en núcleos, la prueba puede medir la mojabilidad promedio mediante 5 etapas (Amott, 1959):
 - La prueba comienza con la saturación de aceite residual, por lo que los fluidos se reducen a S_{or} por desplazamiento forzado de aceite.
 - El núcleo se sumerge en aceite durante 20 horas y la cantidad de agua desplazada por la imbibición espontánea de aceite, si la hay, se registra como V_{wsp}
 - El agua se desplaza a saturación de agua residual (S_{iw}) con petróleo y la cantidad total de agua desplazada (por imbibición de petróleo y por desplazamiento forzado) se registra como V_{wt} .

- El núcleo se sumerge en salmuera durante 20 horas y se registra el volumen de aceite desplazado, si lo hay, por la imbibición espontánea de agua como Vosp.
 - El petróleo se queda en el núcleo es desplazado por agua a Sor y la cantidad total de petróleo desplazado (por la imbibición de agua y por desplazamiento forzado) s registra como Vot.
- Método U.S.B.M. (United States Bureau of Mines).
(Donaldson⁶⁵, Lorenz, Thomas, 1969) desarrollaron un método para determinar un índice de mojabilidad a partir del ciclo de histéresis de las curvas de presión capilar. Las pruebas se conocen con el nombre de método del Departamento de Minas de los Estados Unidos (USBM, por sus siglas en inglés United States Bureau of Mines).

Las curvas de presión capilar se obtienen de desplazar alternadamente agua y aceite de pequeños núcleos usando una centrifugadora. Las áreas bajo la curva representan el trabajo termodinámico para los desplazamientos de fluidos. El desplazamiento de una fase no mojante por una mojante requiere de menos energía que el desplazamiento de una fase mojante por una no mojante, por lo que, la relación de las áreas bajo las curvas de presión capilar (entre $Swir$ y $Swor$) es un indicador directo del grado de mojabilidad. El logaritmo de la relación de área del agua que desplaza al aceite, A_1 (de Sor a $Swir$) a agua que desplaza el aceite, A_2 ($Swir$ a Sor) se usó como escala conveniente para el índice de mojabilidad (I_u):

$$I_u = \log \left(\frac{A_1}{A_2} \right) \quad (3.5)$$

Donde:

- El aumento de valores positivos a $+\infty$ indica un incremento en la mojabilidad preferencial al agua
- El valor de cero representa una mojabilidad por ambos fluidos en la roca.
- El aumento de los valores a $-\infty$ indica una mojabilidad preferencial al aceite.

El método USBM no depende de la imbibición espontánea, por lo tanto, es sensible a la mojabilidad en todo el rango, desde la mojabilidad total del agua ($+\infty$) hasta la mojabilidad del aceite ($-\infty$). Por ejemplo, si un sistema de agua-aceite-roca que se prueba repetidamente se moja progresivamente más, A_1 aumentará de tamaño, mientras que A_2 disminuirá. Eventualmente, A_2 desaparecerá cuando el ciclo de histéresis se eleve por encima de la línea que representa $P_c = 0$. En este caso, A_2 es cero y el índice de mojabilidad es infinito, lo que significa un 100 % de mojabilidad al agua en la superficie. La mojabilidad infinita del aceite también es posible, en cuyo caso $A_1 = 0$ y el ciclo de histéresis está por debajo de la línea donde $P_c = 0$.

3. DESPLAZAMIENTO DE FLUIDOS EN UN YACIMIENTO

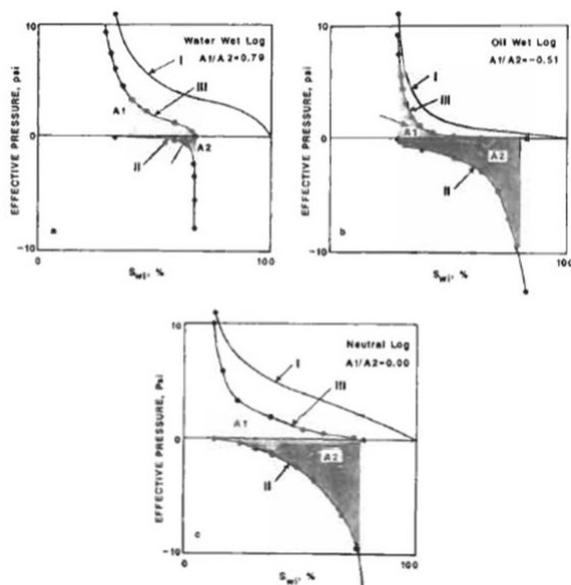


Figura 3.5: Método para la determinación del índice de mojabilidad USBM⁶⁵

■ Método Combinado de Amott/U.S.B.M

Un procedimiento ha sido desarrollado para combinar los métodos de Amott y USBN, de los cuales se determina el índice de mojabilidad USBN y la relación de Amott, el índice de mojabilidad USBN se mejora al poder explicar los cambios de saturación que ocurren a una presión capilar igual a cero, en cada punto donde la presión capilar es cero, la muestra se sumerge en el fluido de desplazamiento durante 20 horas y la cantidad de fluido absorbido se registra se registra y se usa para determinar la relación de Amott. Para la prueba combinada se trazan los datos de presión capilar y la saturación promedio del núcleo, por lo que el procedimiento consta de 6 pasos:

1. Saturación del núcleo con agua
2. Desplazamiento inicial de agua a S_{wi} (desplazando aceite)
3. Imbibición espontanea de salmuera
4. Desplazamiento de aceite por salmuera (desplazando salmuera)
5. Imbibición espontanea de aceite
6. Desplazamiento final de agua por aceite (desplazando aceite)

El índice de Amott es determinado de los desplazamientos espontáneos y totales del agua y el aceite, mientras que el índice de USBN se determina de las áreas debajo de las curvas.

- Método del Ángulo de Contacto.

El ángulo de contacto es una medida indirecta de la mojabilidad. Si $\theta < 90^\circ$ se dice que el sistema será mojado al agua y si $\theta > 90^\circ$ el sistema estará mojado por el aceite. El ángulo de contacto se describe con la ecuación de Young (1985), a continuación se presenta la ecuación y la Fig (3.4) que ilustra este fenómeno.

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{so} - \sigma_{sw}}{\sigma_{wo}} \quad (3.6)$$

- Método de la Gota Sésil.

El método de la gota sésil se usa para hacer mediciones directas del ángulo de contacto e interpretar para determinar la mojabilidad de un sólido en contacto con agua y petróleo. En esta prueba se necesita una superficie lisa y homogénea y se pueden usar dos procedimientos como se muestra en la Fig (3.6)

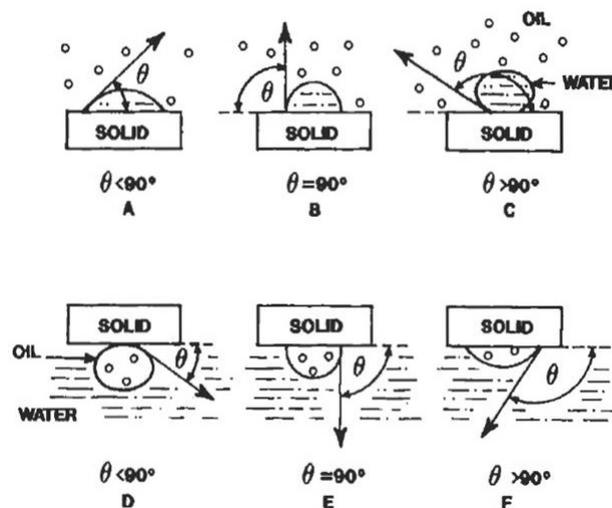


Figura 3.6: Medición de ángulos de contacto en sistemas de agua-aceite⁶⁵

En el primer procedimiento se tiene la parte sólida horizontalmente en un medio de aceite, se procede a poner en contacto una gota de agua con el sólido, se toma una fotografía para poder hacer la medición precisa del ángulo de contacto, por convención la medición se realiza a partir de la fase más densa. En el segundo método consiste en suspender la placa horizontalmente en el agua y colocar una gota de aceite en el fondo de la placa, el ángulo se mide a través de la fase de agua y se aplica el mismo análisis.

Una modificación del método de gota sésil fue introducida por Leach et al para

3. DESPLAZAMIENTO DE FLUIDOS EN UN YACIMIENTO

medir el ángulo de contacto de avance del agua. Dos placas minerales pulidas se montan horizontalmente con un pequeño espacio entre ellas; una placa es fija y la otra se puede mover suavemente con un tornillo como se muestra en la Fig (3.6)

Se coloca una gota de aceite entre las placas y se deja añejar hasta que el ángulo de contacto ya no cambie; luego la placa móvil se mueve, creando el ángulo de contacto de avance. Este ángulo cambia gradualmente y finalmente alcanza un valor estable después de unos días.

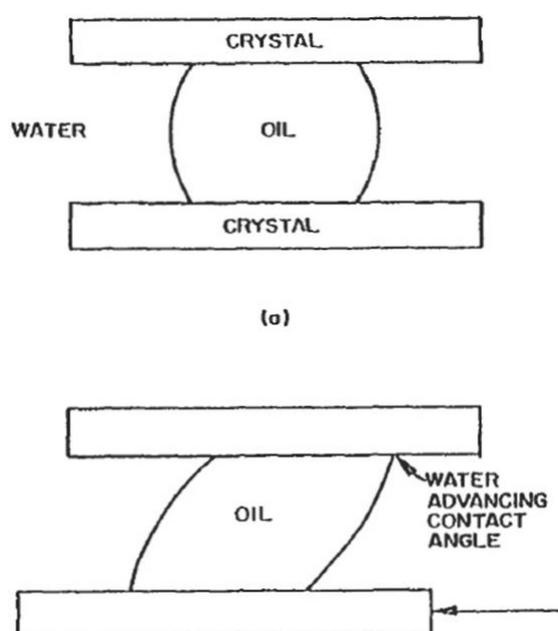


Figura 3.7: Método usado para medir el avance y retroceso del ángulo de contacto⁶⁵

El método de la gota sésil fue utilizado para determinar los mecanismos de la histéresis del ángulo de contacto. Las superficies de mica se equilibraron con petróleo crudo que se diluyó con heptano para disminuir la solvencia de los asfáltenos, estos exhibieron mayores ángulos de contacto (140 aprox.) que las superficies que se equilibraron con el petróleo crudo no diluido (75 aprox.). Por lo tanto, el ángulo de contacto aumenta, el sistema se moja más con el aceite, cuando los asfáltenos se depositan en las superficies. Esto es importante para la producción de petróleo porque indica que una cierta deposición de asfáltenos en las superficies rocosas alrededor de un pozo de producción hará que la zona se haga más mojada al aceite.

- Medición del ángulos de contacto en placa tipo Wilhelmy,
Se utiliza una placa de geometría rectangular definida, suspendida verticalmente

a una balanza de precisión. El lado inferior de la placa se sumerge en la superficie del líquido para que se moje, se aplica una fuerza vertical para levantar la placa, creando una interface curva hasta que se produzca la separación de la placa y la tensión interfacial del fluido. En a Fig (3.8) se muestra el procedimiento

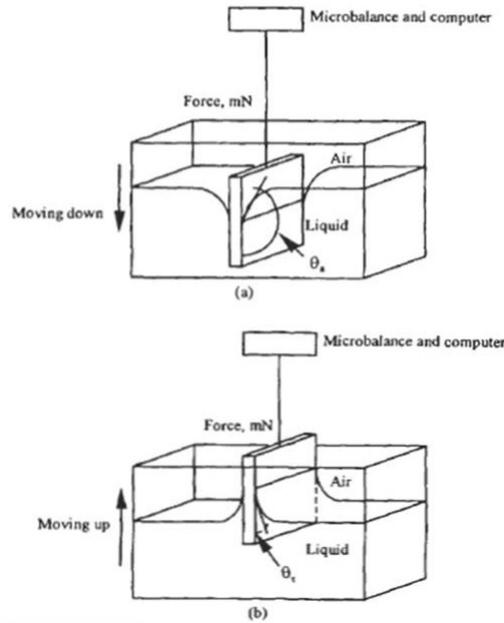


Figura 3.8: Método de Wilhelmy para medir el ángulo de contacto⁶⁵

La placa está unida a una micro balanza y la velocidad es controlada por una computadora que determina la medida del ángulo de contacto instantáneamente. El ángulo de avance se obtiene cuando la placa está en dirección al fluido y el ángulo de retroceso cuando la placa se extrae del fluido. A medida que la placa se mueve hacia adentro o hacia afuera de un fluido el cambio de fuerza debido a la adhesión es:

$$F = l\sigma\cos\theta \quad (3.7)$$

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{F}{l\sigma}\right) \quad (3.8)$$

Los componentes principales de areniscas y calizas son cuarzo y calcita, respectivamente. En consecuencia, las placas pulidas de cuarzo y calcita se utilizan como superficies representativas para la caída sésil y el avance de las mediciones del ángulo de contacto. Sin embargo, estos no son representativos de las rocas de

yacimiento porque las placas no representan la rugosidad de la superficie, la gran variedad de minerales o las capas delgadas de materiales orgánicos. La mojabilidad de estas superficies heterogéneas se puede medir solo mediante el uso de uno de los métodos que miden la mojabilidad media del núcleo, como los métodos de Amott y USBM. La caída sésil y el avance de las medidas del ángulo de contacto son cualitativas, proporcionando información sobre el comportamiento de los fluidos del yacimiento y la deposición gradual de compuestos interfacialmente activos sobre la superficie sólida.

3.2.2.2. Métodos Cualitativos

- Método de Imbibición. Las observaciones de imbibición espontánea llevaron a la conclusión de que la cantidad y el gasto de imbibición están relacionados con la mojabilidad del sistema poroso. La prueba de mojabilidad de Amott se basa en los desplazamientos de fluidos causados por la imbibición. Sin embargo, se reconoció que la velocidad de imbibición estaba afectada por varios parámetros como: viscosidad del fluido, forma y condiciones de contorno del núcleo, porosidad, permeabilidad y tensión interfacial. Zhang aplicó la ecuación de escala utilizada por Mattox y Kyte para la correlación de recuperación de aceite por imbibición en yacimientos fracturados para análisis de los gastos de imbibición de núcleos en estados controlados de mojabilidad. La ecuación de escala se generalizó utilizando el promedio geométrico de las viscosidades del fluido y una longitud de núcleo característica, L_c , que compensa el tamaño, la forma y las condiciones de contorno. Ma correlacionó la recuperación de aceite con el tiempo adimensional que se define como:

$$t_D = t \left(\frac{k}{\phi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\sigma}{\sqrt{\mu_w \mu_o}} \frac{1}{L_c^2} \quad (3.9)$$

A medida que el sistema se moja más con el aceite, la tasa de imbibición disminuye, por lo que, en una gráfica de recuperación de aceite contra el tiempo adimensional se puede apreciar las diferencias de mojabilidad desde una mojabilidad fuertemente al agua hasta una mojabilidad mixta o neutra.

Las curvas de recuperación de aceite contra el tiempo adimensional se pueden ajustar mediante la ecuación de Aronofsky.

$$\frac{R}{R_\infty} = 1 - e^{-0.05t_d} \quad (3.10)$$

La ecuación anterior se puede usar para obtener una curva promedio de varias pruebas repetidas para examinar el efecto de la saturación inicial en la

imbibición.

- Método de Flotación.
- Método de las Permeabilidades Relativas.
- Método de Adsorción de Tintes.
- Método de Relajación Magnético Nuclear.
- Método de Presiones Capilares.
- Método Capilarimétrico
- Método Capilar de Desplazamiento.

3.2.3. Técnicas para Alterar la Mojabilidad

A continuación se describen algunas técnicas para alterar la mojabilidad de un núcleo de roca con el propósito de restaurar la mojabilidad de un núcleo en el laboratorio.

La roca de un yacimiento de hidrocarburos inicialmente mojada por agua puede ser alterada por la adsorción de compuestos polares y/o la depositación de materia orgánica que estuvo originalmente en el aceite crudo. Además de la composición del aceite, la alteración de la mojabilidad es también determinado por la presión, la temperatura y la composición mineral del yacimiento, así como la química de la salmuera, incluyendo su composición iónica y su pH.

La mojabilidad de un núcleo afectará a casi todos los tipos de análisis de núcleos, incluyendo la presión capilar, la permeabilidad relativa, el comportamiento de la inyección de agua, las propiedades eléctricas y la recuperación mejorada. Los resultados más precisos se obtienen cuando se consideran núcleos en estado original o restaurado con petróleo crudo y salmuera nativos del yacimiento a la temperatura y presión original. Tales condiciones proporcionan núcleos que tienen la misma mojabilidad que el yacimiento.

La mojabilidad de la roca de yacimiento originalmente mojada al agua puede alterarse mediante la adsorción de compuestos polares y / o la deposición de material orgánico que originalmente estaba en el petróleo crudo. El grado de alteración está determinado por la interacción de los constituyentes del aceite, la superficie del mineral y la química de la salmuera.

3.3. Presión Capilar

En un sistema roca-aceite-agua, las interfaces que se crean se encuentran en tensión, es decir, una diferencia de presiones existe a través de la interface. Esta diferencia de presión se conoce como presión capilar, P_c . A partir de una experimento en un tubo capilar Fig 3.9, puede visualizarse este concepto como resultado de una balance de fuerzas interfaciales. El fluido en la parte superior es aceite, y debido a que el agua moja preferentemente la superficie del capilar, se genera un levantamiento capilar. La presiones de la fase aceite, p_o y fase agua, p_w estan identificadas en la interface agua-aceite, dentro del tubo capilar.

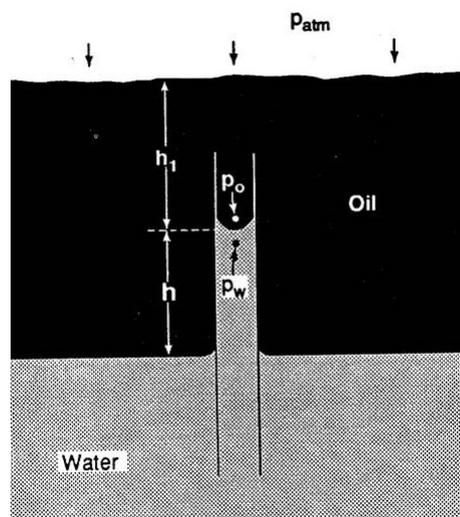


Figura 3.9: Estimación de Presión Capilar

Un balance de fuerzas arroja lo siguiente:

$$p_o = p_{atm} + \rho_o g h_1 \quad (3.11)$$

y

$$p_w = p_{atm} + \rho_o g (h_1 + h) - \rho_w g h \quad (3.12)$$

La diferencia de presiones, en la interface agua-aceite es,

$$p_o - p_w = g h (\rho_w - \rho_o) \quad (3.13)$$

El resultado indica que existe una diferencia de presiones a través de la interface, la cual es la presión capilar agua-aceite. Nótese que la presión mayor existe en la

fase no mojante, esto es, en la fase aceite.

Recordando que la tension interfacial entre el agua y aceite es

$$\sigma_{ow} = \frac{\pi r h (\rho_w - \rho_a) g}{2 \cos \theta} \quad (3.14)$$

Considerando la expresión para presión capilar,

$$\sigma_{ow} = \frac{r P_c}{2 \cos \theta} \quad (3.15)$$

o

$$P_c = \frac{2 \sigma_{ow} \cos \theta}{r} \quad (3.16)$$

Notese que la presión capilar es directamente proporcional a la tensión interfacial y al ángulo de contacto que refleja la mojabilidad y es inversamente proporcional al radio del poro. Es decir, si el radio del poro disminue (la permeabilidad) la presión capilar aumenta.

3.4. Permeabilidad Relativa

La permeabilidad relativa es la relación entre la permeabilidad efectiva para un fluido en particular, k_α y la permeabilidad absoluta de la roca, k . Generalmente, se denotan tres tipos de permeabilidad relativa, $k_{r\alpha}$, donde el subíndice α denota la fase aceite, agua, o gas:

$$\begin{aligned} k_{ro} &= \frac{k_o}{k} \\ k_{rw} &= \frac{k_w}{k} \\ k_{rg} &= \frac{k_g}{k} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Debido a que la permeabilidad efectiva k_α , es siempre menor a las permeabilidad absoluta k , la permeabilidad relativa $k_{r\alpha}$, varia entre 0 y 1 y la suma de todas las permeabilidades absolutas es menor a 1, esto es,

$$\sum_{\alpha} k_{r\alpha} < 1.0 \quad (3.18)$$

Aunque en algunas referencias reportan permeabilidades relativas iguales a 1.0 a 100 % de su saturación, en condiciones reales, no es el caso. La Fig 3.10 muestra curvas de típicas para un sistema aceite - agua.

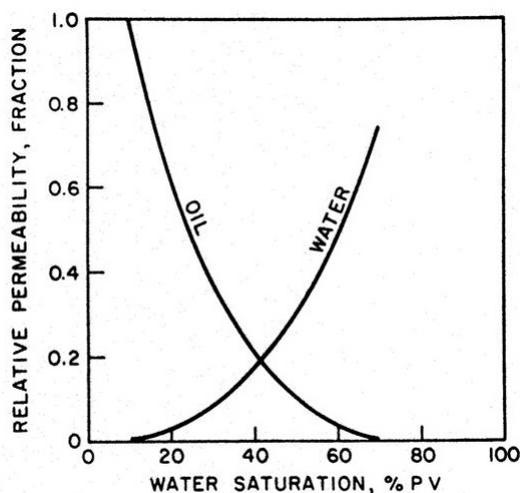


Figura 3.10: Curva de permeabilidad relativa aceite - agua⁶⁵

3.5. Mobilización de la Fase Entrampada

La eficiencia total de recuperación para un proceso de desplazamiento en un medio poroso es

$$E = E_V E_D \quad (3.19)$$

donde E es la eficiencia total de barrido, E_V es la eficiencia volumétrica o macroscópica y E_D es la eficiencia microscópica, Lake²⁵(1989). Para la recuperación de aceite es de igual importancia la estimación de ambas eficiencias, nótese que los dos términos de eficiencia están multiplicándose. El propósito de todas las tecnologías de recuperación adicional es el de incrementar las eficiencias de barrido microscópica y macroscópica. Una tecnología de recuperación mejorada efectiva y eficiente, es aquella que arroja una E cercana a la unidad. Sin embargo, en la realidad la eficiencia de recuperación total es mucho menor que la unidad.

La magnitud del contacto entre el fluido desplazante y el fluido desplazado, es decir, el aceite es la eficiencia macroscópica. El desplazamiento del aceite, es decir, su movilidad, y la estabilidad del frente es controlado por la eficiencia microscópica o volumétrica. Esta también puede ser expresada como

$$E_V = E_a E_v \quad (3.20)$$

donde E_a es la eficiencia de barrido areal, es decir, el área del yacimiento que es barrido por el fluido desplazante dividida por el área total del yacimiento. Esta es

controlada por la geometría de inyección, el arreglo de los pozos, la heterogeneidad de la formación y el radio de movilidades.

La eficiencia de barrido vertical E_v es la fracción vertical que el fluido desplazante ha barrido o contactado con respecto al espesor total. Esta eficiencia es controlada por la heterogeneidad y la relación de movilidades. En la Fig 3.11 se muestra es esquema donde se observan estas definiciones.

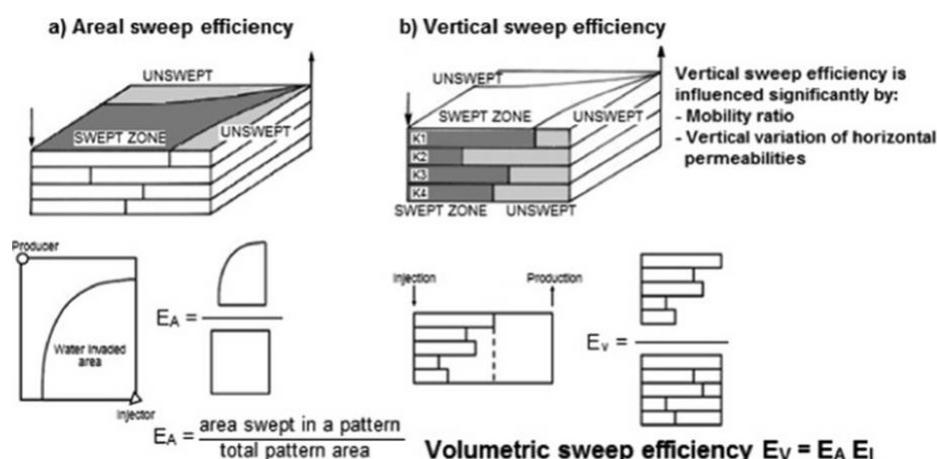


Figura 3.11: Eficiencia Volumetrica⁶⁵

La eficiencia microscópica describe la magnitud con la que el aceite es movilizado por el fluido desplazante. El aceite se encuentra entrampado en los poros de la formación como una consecuencia de la interacción de diferentes fuerzas existentes al nivel de poro. Las fuerzas controlando la movilización del aceite entrampado son las fuerzas capilares, fuerzas viscosas y fuerzas de gravedad. Estas fuerzas controlan el movimiento y la distribución de los fluidos en el yacimiento. Para producir el aceite entrampado, las fuerzas que actúan para evitar el desplazamiento hacia los pozos deben de ser mitigadas, es decir, disminuidas, y las fuerzas que contribuyen a la movilización del aceite deben ser fortalecidas.

Como se estableció anteriormente, las fuerzas capilares son el resultado de la combinación de tensiones superficiales e interfaciales entre el aceite, agua y roca. Estas pueden contribuir a entrampar o liberar el aceite del medio poroso. En otras palabras, las fuerzas capilares pueden disminuir o incrementar la recuperación de aceite.

Las fuerzas viscosas refieren a la magnitud del gradiente de presión asociado al flujo de fluidos en el yacimiento y se describe con la Ley de Darcy. Las fuerzas vis-

cosas son controladas por la viscosidad del fluido, la permeabilidad, la velocidad, y la longitud donde se desarrolla el gradiente, esto es, para un sistema horizontal:

$$\Delta p = -\frac{v\mu\Delta L\phi}{k} \quad (3.21)$$

En un medio poroso las fuerzas capilares pueden ser mayores que la fuerzas viscosas, evitando la movilización de las fases. Para que las fases del fluido fuyan en una capa horizontal, las fuerzas viscosas deben de vencer a las fuerzas capilares.

Las fuerzas de gravedad son importantes cuando la magnitud de densidad entre fluido entrampado y el fluido desplazante es importante. El efecto de flotación causa que la fase lms densa se segregue hacia la parte inferior de la formación. Esta fuerza es importante en yacimientos de alta permeabilidad vertical o fracturados, donde la fuerzas capilares pueden ser vencidas por las fuerzas de flotación.

Habiendo discutido las fuerzas que controlan el entrampamiento de aceite en un medio poroso, a continuación se presentará el papel que juegan la combinación de las fuerzas capilares y viscosas en la movilización y entrampamiento de aceite en un medio poroso.

Después de una aplicación de una tecnología de recuperación secundaria, por ejemplo, inyección de agua, considerable aceite permanece en la formación, este aceite es conocido como aceite residual. Este aceite residual, permanece entrampado en la formación debido a la interacción roca - aceite - agua y a la configuración de estructura del medio poroso que causan una pobre eficiencia de barrido. Aplicando una tecnología de recuperación mejorada ese aceite residual puede ser recuperado.

Lake²⁵(1989) muestra que el Número Capilar, definido como la relación entre fuerzas viscosas y fuerzas capilares, correlaciona con la saturación residual de aceite.

3.6. Curva Capilar de Desaturación

La Curva Capilar de Desaturación, CCD, describe la relación entre el Número Capilar y la saturación del aceite residual, S_{or} , esto es, la saturación de aceite dejado en una formación porosa y permeable después de una exhaustiva inyección de agua. La curva CCD es una curva fundamental para el análisis y estudio de tecnologías de recuperación mejorada de aceite, debido a que ella refleja las

condiciones requeridas para conseguir un buen desplazamiento de aceite residual.

La relación mas usada para representar el Número Capilar, N_c es,

$$N_c = \frac{v\mu}{\sigma \cos\theta} = \frac{k\Delta p}{\sigma \cos\theta} \quad (3.22)$$

Una gráfica del cambio de la saturación residual del fluido (mojante o no mojante) como función del Número Capilar, N_c , se muestra en la Fig.3.12. El valor del número capilar al cual la fase residual inicia a moverse, cuando este incrementa, se denomina Número Capilar Crítico, N_{cc} .

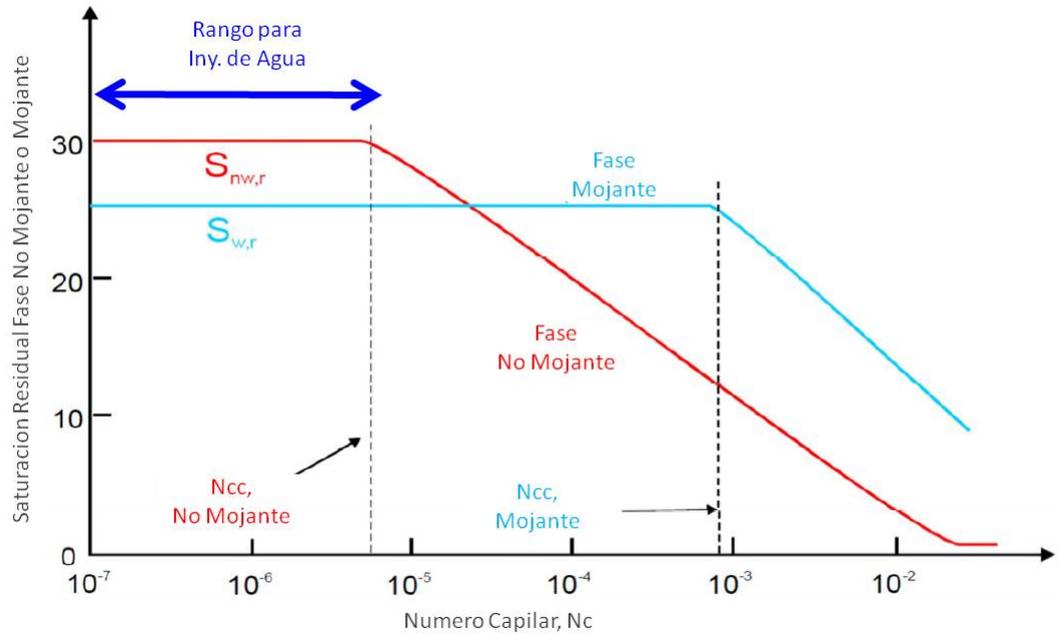


Figura 3.12: Curva Capilar de Desaturación⁶⁵

La correlación de la $S_{nw,r}$ o $S_{w,r}$ contra el Número Capilar, N_c muestra que números capilares mayores a $N_c > 10^{-5}$ son necesarios para movilizar la saturación residual de la fase no mojante. Para movilizar, el aceite residual como fase mojante es necesario $N_c > 10^{-3}$.

De acuerdo a la definición del N_c , incrementando la viscosidad, μ del fluido desplazante o el gasto de inyección (la velocidad) v del fluido, y/o la reduciendo la

3. DESPLAZAMIENTO DE FLUIDOS EN UN YACIMIENTO

tensión interfacial σ , entre el fluido desplazante y desplazado, y/o alterando la mojabilidad (ángulo de contacto, θ , se incrementa el Número Capilar N_c , y por lo tanto, moviliza el aceite residual.

En la tabla 3.1, se muestra como las diferentes términos en el Número Capilar son alterados dependiendo de la tecnología de recuperación mejorada utilizada

Tecnología de Rec. Mejorada	N_c	Propiedad Alterada	Comentario
Iny. de Químicos (Surfactante)	$\frac{v\mu}{\sigma \cos\theta}$	Tensión interfacial	Surfactante reduce la IFT
Iny. de Químicos (Polímeros)	$\frac{v\mu}{\sigma \cos\theta}$	Viscosidad	Polímeros aumenta la Viscosidad del fluido desplazante
Iny. de Agua de Baja Salinidad	$\frac{v\mu}{\sigma \cos\theta}$	Angulo de Contacto	Aumenta la mojabilidad al agua en rocas carbonatadas

Tabla 3.1: Efecto de tecnologías de Recuperación Mejorada en el Número Capilar

Descripción de Experimentos

Para llevar a cabo la parte experimental se usó el equipo de la Unidad de Servicios para la Industria Petrolera (USIP) de la Facultad de Química-UNAM; como se estableció anteriormente, el propósito de éste trabajo es desarrollar una metodología experimental, para evaluar procesos de recuperación mejorada de aceite, donde la mojabilidad de la roca sea alterada para que sea mas mojada por agua.

La Fig. (4.1) muestra, en general, el flujo de trabajo para conseguir el objetivo de éste trabajo.



Figura 4.1: Flujo de trabajo de actividades experimentales

El material e insumos usados para las actividades experimentales, anteriormente mencionadas, se muestran en la tabla 4.1 , esta incluye roca, aceite, agua, material carboxílico y equipos de laboratorio.

4. DESCRIPCIÓN DE EXPERIMENTOS

Tabla 4.1: Material e insumos utilizados en los experimento

Material	Descripción
Roca	Para las pruebas de determinación del ángulo se usó roca Edwards White y para las pruebas de desplazamiento de usaron núcleos de roca Indiana Limestone.
Aceite	Para la prueba de ángulo de contacto se usó aceite n-Decano; y para las pruebas de desplazamiento aceite M224.
Agua	Para la medición de los ángulos de contacto se usó agua desionizada; y para el desplazamiento en núcleo, agua de formación M222.
Material Carboxílico	Para su selección se trabajó con ácido butírico, ácido octa-noico y ácido láurico.
Équipo de Laboratorio	Goniometro para medir el ángulo de contacto entre una placa de roca y permeámetro para las pruebas de desplazamiento

4.1. Medición del ángulo de contacto

Para medir el ángulo de contacto por método de gota en la roca se usó el equipo de laboratorio de la USIP. A continuación, se muestra una figura con el diagrama de instrumentación del equipo utilizado (Fig.4.2).

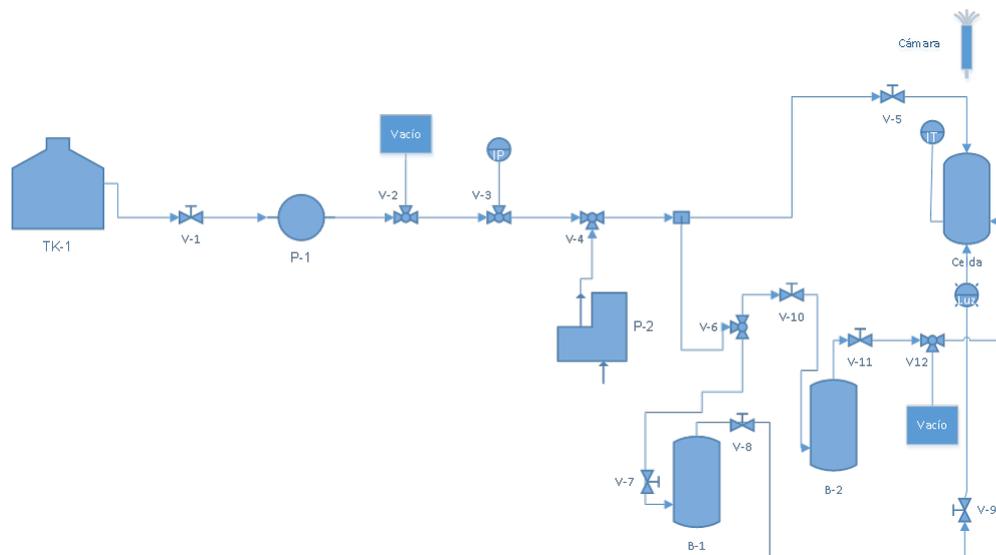


Figura 4.2: Diagrama para la medición del ángulo de contacto, imagen proporcionada por la USIP

Entre los principales componentes que se ocuparon se encuentran los siguientes equipos e instrumentos:

- Celda de presurización (máx. 5000 psi)
- Controlador de temperatura
- Bomba manual
- Bala de presión para confinamiento de la roca
- Bala para aceite

Para simular el sistema agua- aceite- roca, se utilizó agua desionizada (tipo I), aceite n-decano y roca Edwards White (Fig.4.3), a continuación, algunas de las propiedades de cada componente. (tabla 4.2, tabla 4.3 correspondientes)

Se usó el método de la gota de aceite para medir el ángulo de contacto de la gota con la superficie de roca. El experimento consiste en colocar un corte de núcleo de calcita en un medio de agua desionizada y simular el medio con presión y temperatura, para después inyectar una pequeña gota aceite y ponerla en contacto

4. DESCRIPCIÓN DE EXPERIMENTOS

Tabla 4.2: Propiedades del n-Decano

Decano	$CH_3(CH_2)_8CH_3$
Pureza	$\geq 95\%$
Presión de vapor	1 mmHg (16.5°C)
Temperatura de ignición	410°F
Densidad	0.730g/mL@20°C

Tabla 4.3: Propiedades de la roca: Eduards White

Eduards White	
ID	B-105
Formación	Edwards Plateau
Permeabilidad	10 mD- permeabilidad con salmuera
	15 mD- permeabilidad con gas
Porosidad	17 %
UCS	4,500
Dimensiones	L= 7cm
	D= 3.81cm
Porosidad	NO

con la superficie. (Fig.4.4)

La metodología para la medición del ángulo de contacto consistió en lo siguiente:

- Primero se midió la el ángulo de la roca limpia.
- Una vez hecha la medición de la mojabilidad original, se procede a añejar la roca en diferentes ácidos carboxílicos a distintas concentraciones por 24 horas.
- Al concluir el tiempo requerido de añejamiento se hace una nueva medición del ángulo de contacto de la mojabilidad para saber si hubo cambio en dicho parámetro.

Para la medición de la mojabilidad se siguieron los pasos de la metodología ME52



Figura 4.3: Núcleo de roca Edwards White

para la medición del ángulo de contacto. A continuación, breve reseña de la metodología empleada para dicha medición:

- Se añeja la roca con el material carboxílico previamente preparado por 24 horas.
- Pasado el tiempo requerido, se somete la roca a confinamiento en una bala pequeña elevando la presión y temperatura a 500 psi y 60 °C respectivamente.
- Cuando se consigue la presión y temperatura necesaria se inyecta la gota, con ayuda del micro bomba para dosificar.
- Una vez que se tiene la gota a las condiciones necesarias se mide el ángulo de contacto entre la gota de aceite y la superficie de la roca.
- Se deja por 24 horas a la misma presión y temperatura establecida.
- Trascorrido el tiempo se mide nuevamente el ángulo de contacto.



Figura 4.4: Goniómetro para el ángulo de contacto entre placa y gota de aceite (imagen proporcionada por la USIP)

4.2. Elaboración de Carboxilato

Se han hecho diversos estudios sobre la adsorción de moléculas orgánicas en calcita, los ácidos carboxílicos ($R - COOH$) se adsorben más fuertemente que el agua y los alcoholes ($R - OH$), que a su vez se adsorben más fuertemente que los aldehídos ($R - CHO$). La unión de un átomo de hidrógeno o un grupo lateral cambia el comportamiento de adsorción para grupos funcionales hidroxilo y aldehído, pero no afecta significativamente al grupo funcional carboxilo. Entre los compuestos inorgánicos, el carbonato de calcio ($CaCO_3$) ocupa un lugar prominente porque es de naturaleza omnipresente, es común en los procesos industriales y los organismos biológicos. El $CaCO_3$ es el principal constituyente de las rocas

sedimentarias como la caliza.

Para esta parte experimental se trabajó principalmente con la determinación del material carboxílico a utilizar. A los compuestos que contienen el grupo carboxilo, $R - COOH$, se les denomina ácidos carboxílicos. Los ácidos carboxílicos se encuentran presentes en la mayor parte de las rutas biológicas. En la naturaleza se pueden encontrar una gran cantidad de ácidos carboxílicos, por ejemplo, el ácido acético CH_3CO_2H , es el compuesto principal en el vinagre, el ácido butanoico $CH_3CH_2CH_2CO_2H$, que es responsable del olor rancio de la mantequilla.

La propiedad más evidente de los ácidos carboxílicos está implícita en su nombre: los ácidos carboxílicos son ácidos, por lo tanto, reaccionan con bases como hidróxido de sodio $NaOH$ o bicarbonato de sodio $NaHCO_3$ para dar sales metálicas de carboxilato, $RCO_2^- M^+$.

Los ácidos carboxílicos también forman parte de la composición química del aceite, por lo que al interactuar con un compuesto alcalino forman sales, y se transforman en surfactantes naturales que disminuyen la tensión interfacial entre el agua y aceite crudo hasta hacer que se movilizce el aceite. Las fracciones de ácidos carboxílicos presentes en el aceite crudo han sido identificadas con compuestos que incluyen ácidos grasos, ácidos monocíclicos, policíclicos y aromáticos. Los ácidos cíclicos han sido clasificados de acuerdo con su estructura, entre ellos se tiene a los ácidos nafténicos. Estudios muestran resultados que (REF), independientemente del grupo lateral, los ácidos carboxílicos se adsorben con mayor intensidad que los alcoholes.

Para la selección del material carboxílico natural se identificaron los compuestos presentes en el aceite, dentro de las cueles se encuentran compuestos con grupos funcionales como: alcanos, alquenos, alcoholes, ácidos carboxílicos y ésteres metálicos de ácidos carboxílicos. (Apéndice I). Los resultados de la caracterización se muestran a continuación en las figuras .

4. DESCRIPCIÓN DE EXPERIMENTOS

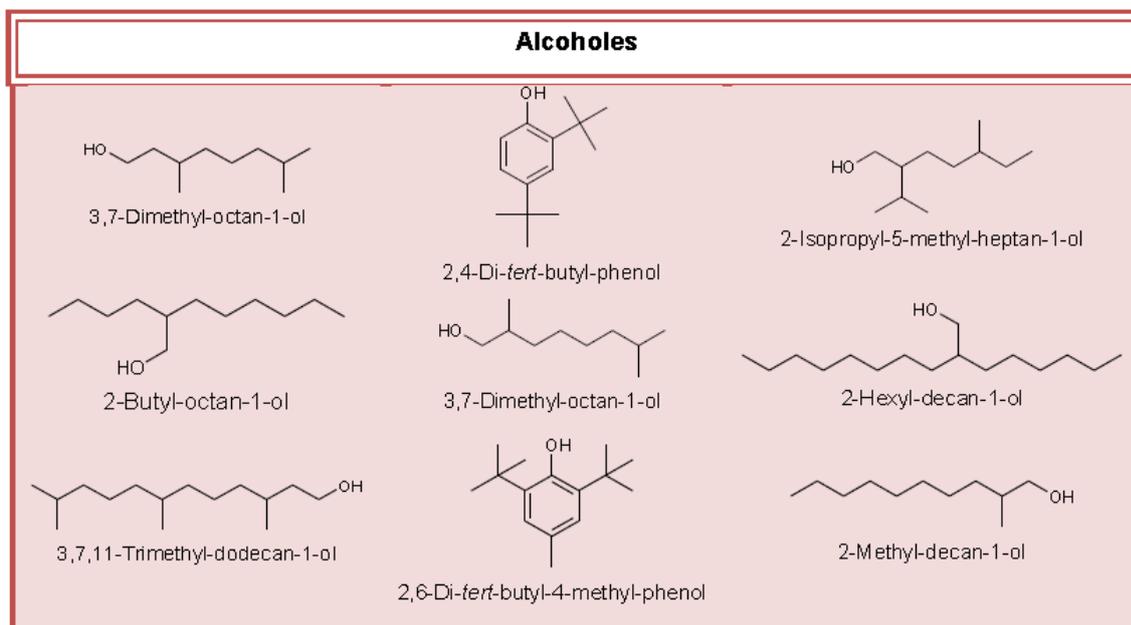


Figura 4.5: Estructuras moleculares encontradas en las muestras analizadas que contienen hidroxilo como grupo funcional.USIP 2016

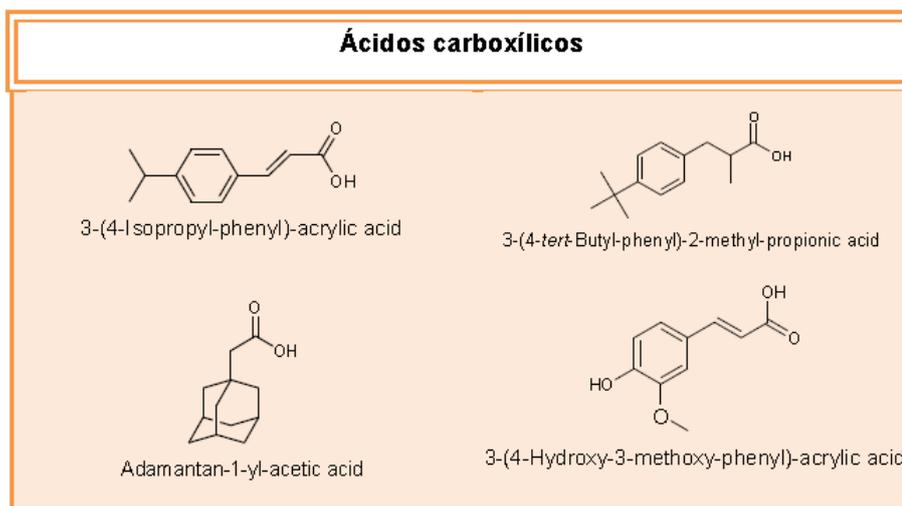


Figura 4.6: Estructuras moleculares de los ácidos carboxílicos.USIP 2016

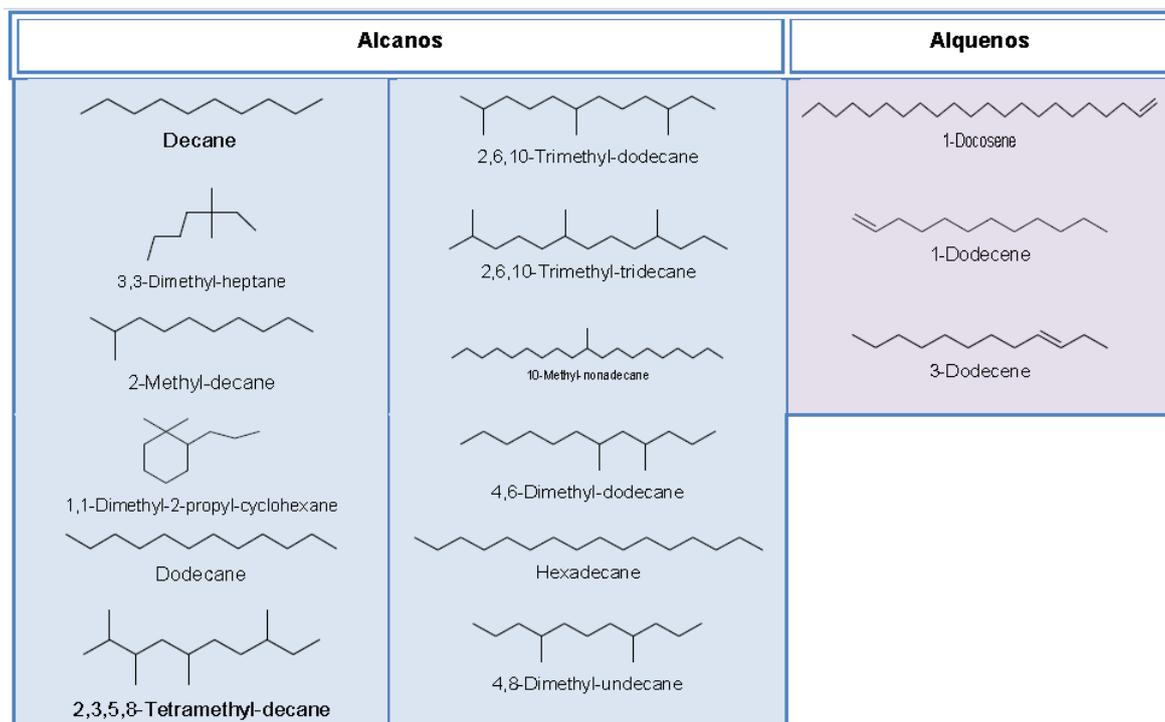


Figura 4.7: Estructuras moleculares correspondientes a los alcanos y alquenos.USIP 2016

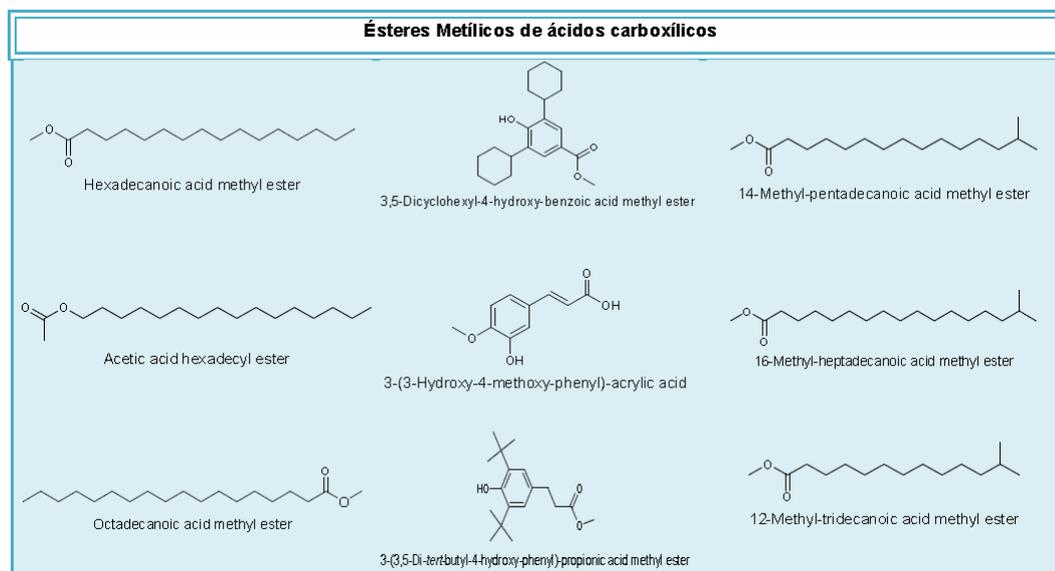


Figura 4.8: Estructuras moleculares de ésteres metílicos de ácidos carboxílicos.

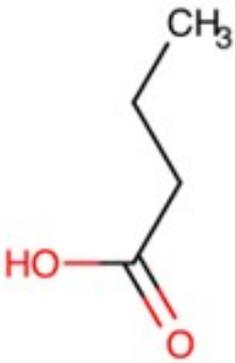
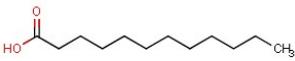
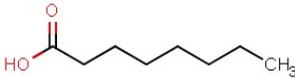
4. DESCRIPCIÓN DE EXPERIMENTOS

Entre los compuestos que se encuentran en el diagnóstico de yacimientos y la producción de petróleo, los ácidos grasos y los polímeros carboxilatos se adsorben con mayor intensidad en los minerales de carbonato. Los ácidos grasos hacen que las superficies de carbonato se mojen con aceite. El comportamiento de adsorción de las sales de ácidos carboxílicos en $CaCO_3$ está muy influenciado por el número de funciones carboxilato en una molécula. Un alto número de grupos carboxilato requiere cantidades molares más pequeñas del anión orgánico para lograr una compensación de carga en la superficie de $CaCO_3$.

Se decidió usar ácido butírico, ácido octanoico y ácido láurico (tabla 4.5) por sus valores de log D de cercanos al valor cero lo que indica que las moléculas de los ácidos carboxílicos se encuentran agrupados en la interfase lo cual permite el cambio de la mojabilidad, además de su estructura lineal, ya que de la caracterización hecha en un experimento previo se obtuvieron materiales de estructura similar, de esta manera se puede correlacionar el tipo de ácido carboxílico a utilizar. Se ha comprobado que la mojabilidad de una roca de yacimiento puede ser cambiada por la adsorción de componentes polares.

Para comenzar los experimentos se probó el ácido butírico, se prepararon disoluciones de butirato de sodio y se determinó con cada una el ángulo de contacto entre la roca de calcita y una gota de aceite decano, a continuación se indicará procedimiento para la elaboración del mismo.

Tabla 4.4: Ácidos carboxílicos utilizados

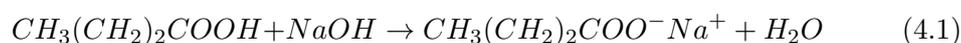
ID	Reactivo	Estructura	$\log D@pH = 8$
Q677-I	Ácido Butírico Reactivo		-2.04
Q618-I	Ácido Láurico (Dodeca- noico)		1.55
-	Ácido Octa- noico		-0.03

Para el **butirato de sodio**:

- Se preparó una solución de butirato de sodio, usando agua desionizada (M473), a concentraciones de 5 %, 15 %, 25 % y 35 % peso.
- Para la preparación del butirato de sodio se utilizaron 80 ml de M473 donde se disolvieron 28 g de hidróxido de sodio.
- El hidróxido de sodio se dosificó en pequeñas porciones para que este se pueda disolver por completo.
- Al ser una reacción exotérmica se requiere hielo para poder reducir la liberación de calor.
- Ya completa la reacción, se colocó en un matraz aforado de 100 ml donde se llenó por completo con M473.
- A continuación, se pesó 33.61 g de ácido butírico y 56 g de hidróxido de sodio.

4. DESCRIPCIÓN DE EXPERIMENTOS

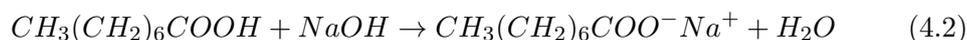
- En un vaso de precipitado se agrega porciones de 5 ml de ácido butírico en agua desionizada, evitando en todo momento, que el pH no sobrepase el valor de 8 y la temperatura se mantenga entre 22 y 45 °C. Como resultado final se obtiene una sustancia completamente solubilizada con concentración de 35 % peso.
- Para la concentración de 5 % peso se pesaron 7.08 g del butirato de sodio original y se aforo a 50 ml con M473.
- Para la concentración de 15 % peso se pesó 21.39 g de butirato de sodio y se aforo a 50 ml con M473.
- Para la concentración de 25 % peso se pesaron 35.7 g de butirato de sodio y se aforo a 50 ml con M473.



Una vez terminadas las pruebas con butirato de sodio, se escogió el ácido octanoico, para obtener octanoato de sodio, de igual forma se prepararon distintas disoluciones y se determinó el ángulo de contacto entre la roca y una gota de aceite.

Para la elaboración del **octanato de sodio**

- Se prepararon 230 ml de una solución de octanoato de sodio, usando agua desionizada (M473), a una concentración de 2.5 % peso.
- Como base fuerte se utilizó hidróxido de sodio NaOH, por lo que se pesaron 4.0666 g de NaOH y se aforó a 100 ml con M473.
- En un vaso de precipitado se mezclaron 4.3230 g de ácido octanoico y 195.6 g de M473, se mantuvo en agitación para lograr solubilidad, se agregaron 30 ml de NaOH 1 M, hasta alcanzar un valor de pH de 8.
- Para la disolución de 1 % peso se aforaron 20 ml de octanoato de sodio y M473 en un matraz aforado de 50 ml.
- Para la disolución de 0.1 % peso se aforaron 2 ml de octanoato de sodio y M473 en un matraz aforado de 50 ml.

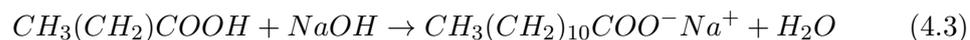


Por último, se decidió probar el laurato de sodio, esto porque al tener una estructura lineal más larga, se cree que sea más fácil que la parte de los carbonos de adhiera a la superficie de la roca.

Para la elaboración del **laurato de sodio**

- Se preparó una solución de laurato de sodio con la metodología ME55 de la USIP, utilizando Agua Tipo I, a una concentración de 1.66 % peso, realizando una mezcla de ácido láurico e hidróxido de sodio (NaOH).

- Se pesaron 15 gramos de ácido láurico, y se mezcló con Agua tipo I en un vaso de precipitado, y se mantuvo en agitación sin calentamiento durante todo el proceso para lograr la solubilidad.
- Se monitoreó el valor de pH durante todo el procedimiento y se fue agregando el hidróxido de sodio en pequeños volúmenes, con la intención de aumentar su pH a un valor de 10, pero con la precaución de sobrepasar ese valor.
- Conforme aumenta la concentración de hidróxido de sodio, el valor de pH registrado aumentaba, así como su solubilidad. Al final del proceso, se inyectaron 149 mL de hidróxido de sodio, logrando una solución con pH 10.
- Se deja enfriar para posteriormente aforar la solución en un matraz de 1000 mL.
- Se prepararon 4 disoluciones de laurato de sodio a 1.5, 1, 0.1 y 0.05 % peso.



4.3. Agua de baja salinidad o agua inteligente

La solución se realizó con agua desionizada tipo I, el sulfato de sodio (Na₂SO₄) se utilizó para observar el efecto que tiene en la recuperación adicional de aceite en un núcleo, el cual ha sido previamente añejado con laurato de sodio a una concentración de 0.05 %w. A continuación se presentan las propiedades de dicha solución.

Tabla 4.5: Propiedades Sulfato de Sodio (Na_2SO_4)

Sulfato de Sodio Anhidro	Na_2SO_4
Peso molecular	142.04g/mol
Apariencia típica	Cristales
Punto de fusión	884°C
Solubilidad acuosa	20 g en 100 ml a 20°C

4.4. Evaluación de la mojabilidad mediante pruebas de desplazamiento

El objetivo de las pruebas de desplazamiento es obtener la permeabilidad relativa de los fluidos en un tapón de roca, y así poder interpretar la mojabilidad por medio de las curvas de permeabilidad relativa del aceite y el agua.

Esta prueba se realiza en un permeámetro (Fig.4.9) en donde se acondiciona la roca a determinada presión y temperatura, la metodología para las pruebas de desplazamiento fue el siguiente:

- Primero se inyecta agua desionizada para obtener las propiedades de la roca limpia: porosidad y permeabilidad. El tapón se encuentra saturado de agua.
- Como segunda actividad se inyectó laurato a 0.05 % peso, para poder cambiar la mojabilidad original de la roca.
- Después, se inyecta agua Tipo de nueva cuenta para remover el laurato del tapón de roca y saturarlo de agua.
- Posteriormente se inyectó n-Decano para poder obtener la saturación de agua irreductible, y saturar el tapón de roca con aceite.



Figura 4.9: Permeámetro, Imagen proporcionada por la USIP

- A continuación, se obtuvo la saturación de aceite irreductible por medio de la inyección de agua desionizada.
- Por último, se inyectó sulfato de sodio (agua inteligente) para cambiar la mojabilidad de aceite a agua e incrementar el factor de recuperación, por medio del desplazamiento forzado del aceite remanente que se quedó.

Una vez que se determinó el material carboxílico, se validaron los resultados de cambio de mojabilidad por medio de curvas de k_r obtenidas de pruebas de desplazamiento en núcleos (Fig.4.10). Para esta parte experimental se utilizaron los siguientes dispositivos:

- • Dispositivo para el desplazamiento de fluidos en el medio poroso (Permeámetro).
- Cilindro porta-muestra (bala) con agua para controlar la presión de confinamiento.
- Cilindro porta-muestra (bala) para el desplazamiento de fluidos.
- Bomba Quizix.

4. DESCRIPCIÓN DE EXPERIMENTOS

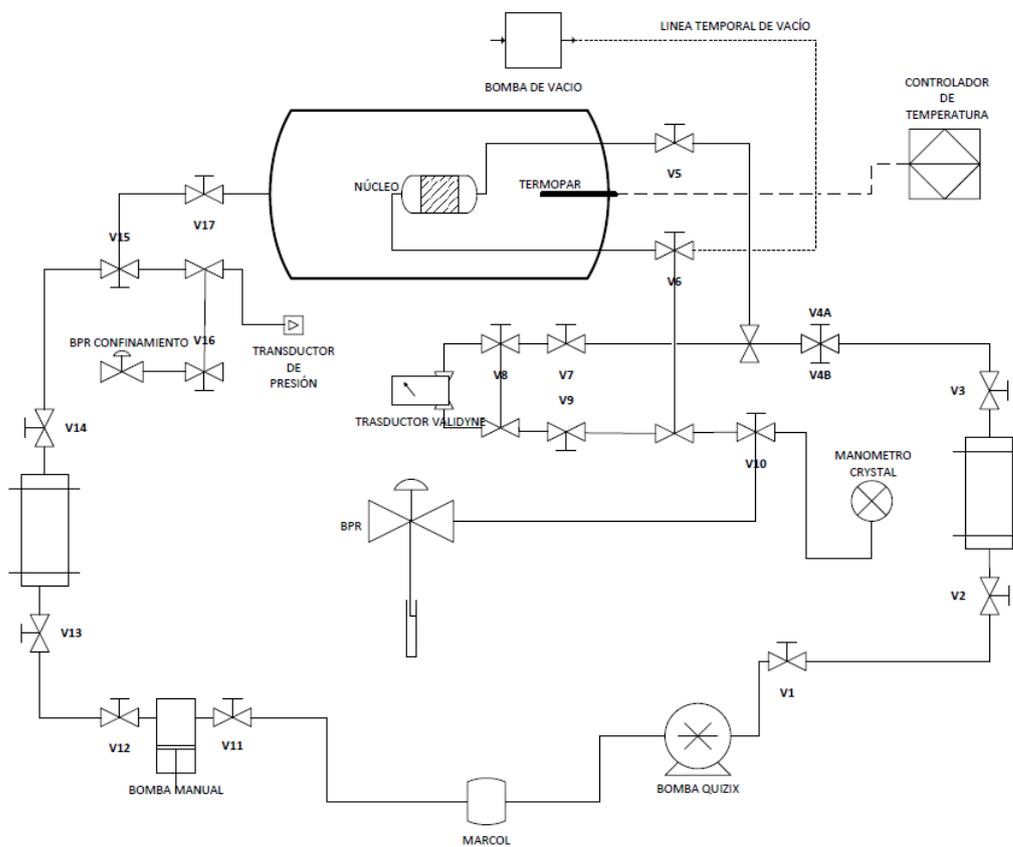


Figura 4.10: Diagrama para medir la permeabilidad relativa, imagen proporcionada por la USIP

Los fluidos utilizados para simular el medio poroso en las pruebas de desplazamiento son el aceite M224 y el agua de formación M222, de las cuales se pueden ver algunas propiedades en la tabla 4.6, el núcleo elegido para la prueba es una roca Indiana Limestone (M516) (Fig.4.11) con sus respectivas propiedades enlistadas en la tabla 4.7

Tabla 4.6: Propiedades de los fluidos

Indiana Limestone		
Aceite M224	22°C y 0 PSI	100°C y 100 PSI
<i>m</i>	23.335cp	2.8457cp
<i>p</i>	0.8788g/cm ³	0.001175g/cm ³
Agua M222	22°C y 0 PSI	100°C y 100 PSI
<i>m</i>	1.06cp	0.3728cp
<i>p</i>	-	0.00153g/cm ³

Tabla 4.7: Propiedades de la roca: Indiana Limestone

Indiana Limestone	
ID	B-101b
Formación	Bedford
Permeabilidad	40 mD- permeabilidad con salmuera
	90 mD- permeabilidad con gas
Porosidad	18 %
UCS	5,000
Dimensiones	L= 7cm
	D= 3.81cm
Porosidad	SI



Figura 4.11: Núcleo Indiana Limestone (M516)

Discusión de Resultados

Se realizaron pruebas para determinar la mojabilidad de rocas carbonatadas, lo cual se consiguió por añejamiento de roca de calcita en distintas concentraciones de butirato de sodio, octanoato de sodio y laurato de sodio, por medio de la medición del ángulo de contacto. Se eligió la que mejor resultado arrojó y posteriormente se validó con pruebas de desplazamiento en núcleos y se determinaron las curvas de permeabilidad relativa. Por último, se desplazó sulfato de sodio para incrementar la recuperación de aceite en la roca, haciendo que cambie la mojabilidad. El análisis se hará tomando en cuenta el tiempo de añejamiento, los materiales carboxílicos usados, y los datos de las curvas de permeabilidad relativa con ayuda de las pruebas de desplazamiento. Se analizarán los ángulos de contacto y las curvas de permeabilidad, con especial atención en la producción y recuperación de aceite.

5.1. Añejamiento de las muestras

Para la medición del ángulo de contacto el tiempo de añejamiento de las placas de roca fue de 24 horas para cada muestra de material carboxílico, el tiempo es considerablemente bajo tomando en cuenta el tiempo que se requiere para añejar una roca con aceite crudo. Para las pruebas de desplazamiento bastó con desplazar el material carboxílico hasta la saturación y dejarlo por 24 horas.

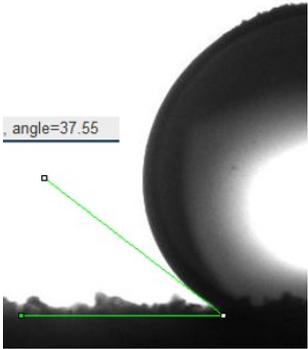
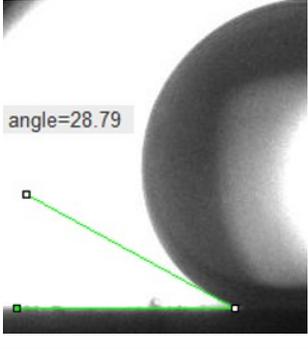
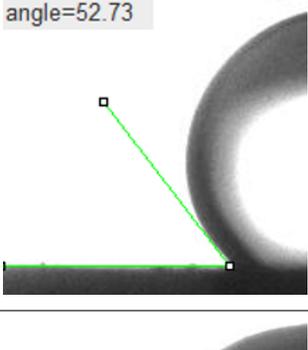
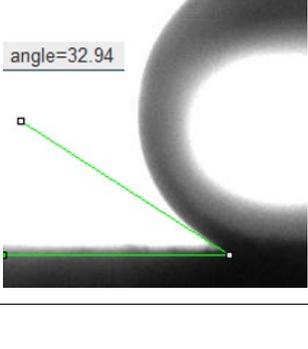
5.2. Medición del Ángulo de Contacto

Se hicieron mediciones con los distintos materiales elegidos, a continuación, se muestran los resultados. En las mediciones con butirato de sodio (Tabla.5.1) no se aprecia un cambio de la mojabilidad, y que sigue mostrando una tendencia al agua, con ángulos medidos de entre 28° y 52° . Esto debe a que la cadena del butirato pequeña, esto hace que no haya mucha adherencia del material carboxilo y la roca, y por consiguiente el aceite no moja a la roca.

Con el octanoato de sodio (Tabla.5.2) se pudieron medir ángulos de 25° a 31° , por lo que no hubo cambio en la mojabilidad. El octanoato al tener una cadena con más carbonos se consideró que lograría cambiar la mojabilidad de la roca.

Por último, se midieron ángulos de contacto con laurato de sodio (Tabla.A.1), primero a concentración de 1.5 % peso y se obtuvo un valor de 177.38° al ser un ángulo un tanto mayor, se buscó hacer más visible el ángulo entre la roca y la gota de aceite, por lo que se disminuyó el valor de la concentración a 1 % peso. Para la medición con laurato de sodio a 1 % peso, la gota literalmente atravesó la roca, por lo que no fue posible hacer una medición del ángulo de contacto. Se hizo una dilución mas a 0.1 % peso en la cual se obtuvo un ángulo de 166° . Por último, se decidió usar laurato de sodio a 0.05 % peso, con el fin de obtener un ángulo más apreciable y poder medirlo, con este material se obtuvo un ángulo de 156° , por lo que se decidió usar este material a esta concentración para las pruebas de desplazamiento en núcleos. Se cree que el laurato al tener una cadena más larga de carbonos, los carbonos son más afines al aceite, este hace que cambie la mojabilidad del agua al aceite.

Tabla 5.1: Ángulos de contacto con butirato de sodio

Foto	Material	Ángulo°	Mojabilidad
	Butirato de sodio a 5 % peso	37.55	Agua
	Butirato de sodio a 15 % peso	28.79	Agua
	Butirato de sodio a 25 % peso	52.73	Agua
	Butirato de sodio a 35 % peso	32.945	Agua

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 5.2: Ángulos de Contacto con Octanoato de Sodio

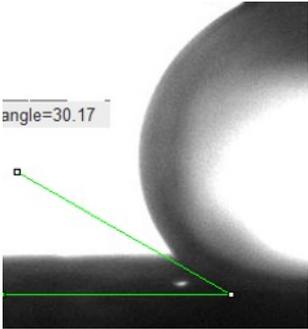
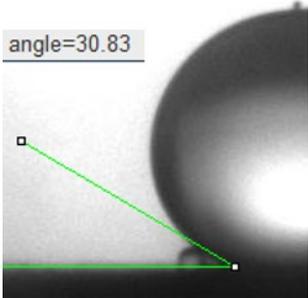
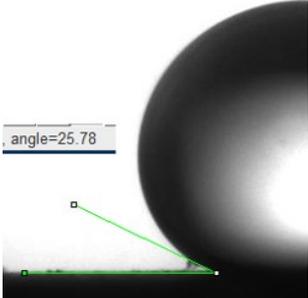
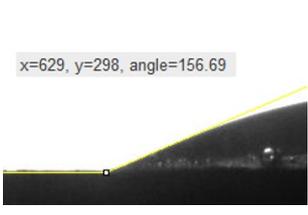
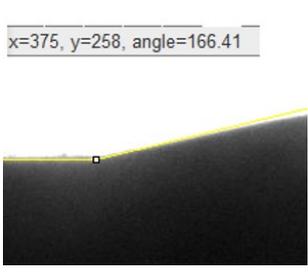
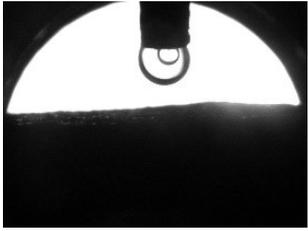
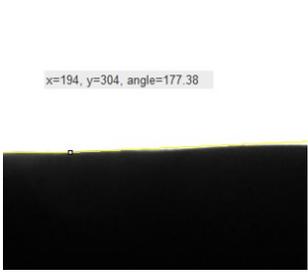
Foto	Material	Ángulo[°]	Mojabilidad
	Octanoato de Sodio a 0.1 % peso	30.17	Agua
	Octanoato de Sodio a 1 % peso	30.83	Agua
	Octanoato de Sodio a 2.5 % peso	25.78	Agua

Tabla 5.3: Ángulos de contacto con Laurato de Sodio

Foto	Material	Ángulo°	Mojabilidad
	Laurato de Sodio a 0.05 % peso	156.69	Aceite
	Laurato de Sodio a 0.1 % peso	166.41	Aceite
	Laurato de Sodio a 1 % peso	-	Aceite
	Laurato de Sodio a 1.5 % peso	117.38	Aceite

5.3. Pruebas de desplazamiento

La mojabilidad, es un fenómeno que afecta directamente, a la saturación de aceite residual, saturación de agua irreductible y las permeabilidades relativas. En el caso de un yacimiento mojado por agua, la S_{wir} es mayor al 20 %, mientras que la S_{or} no suele alcanzar el 20 %, y las curvas de permeabilidad relativa se cargan hacia la derecha en una gráfica “ S_w vs k_r ”. Si se tiene un yacimiento mojado por aceite

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

tenemos que la Swir es menor al 15 %, y la Sor puede llegar a rebasar el 30 %, mientras que las curvas de permeabilidad relativa se cargan hacia la izquierda. La mojabilidad, al afectar las permeabilidades relativas hace que la producción varíe, aumentando o disminuyendo la producción de aceite dependiendo de que fluido moje a la roca.

Siguiendo la metodología para las pruebas de desplazamiento primero se validó la información de la porosidad y permeabilidad de la roca M516. La prueba arrojó un valor de 18.21 % para la porosidad y una permeabilidad de 257.6 mD.

Una vez obtenidos los datos de porosidad y permeabilidad se inyectó laurato en el núcleo, para lograr que se modificara la mojabilidad. Para comprobar se inyecta agua de formación M222 hasta la saturación del núcleo, después se desplaza el aceite M224 hasta determinar Swir, se desplazó nuevamente agua de formación para determinar Sor.

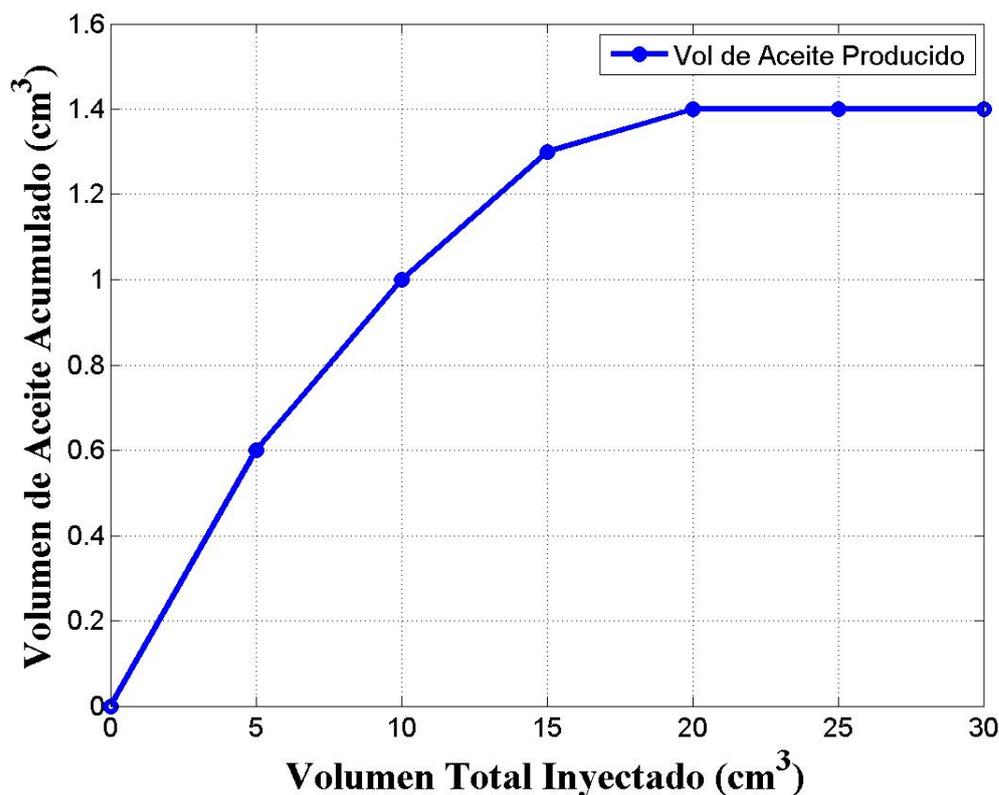


Figura 5.1: Curvas de Kr de la roca Indiana limestone, sin alterar (amarilla) y alterada la mojabilidad (roja)

Con la prueba de desplazamiento, al momento de obtener Swir, se obtiene el

volumen de aceite atrapado en el medio poroso de 6.24cm^3 . Al obtener los datos de Sor, se desplazó 1.39cm^3 del volumen de aceite atrapado en la prueba Swir (Fig.5.1)dejando 4.85cm^3 de aceite en el nucleo y obteniendo un factor de recuperación del 22 %.

Tabla 5.4: Ángulos de contacto con Laurato de Sodio

Componente	Krw	Kro
Roca Limpia	0.0804	0.3610
Laurato de Sodio	0.1987	0.3405

De la tabla se pueden apreciar los valores de permeabilidad relativa al agua y al aceite en una roca limpia y en una roca tratada con laurato de sodio a 0.05 % peso. Se aprecia un incremento de 0.0804 a 0.1987 en la permeabilidad relativa al agua, lo cual significa que hay una preferencia a fluir del agua, resultado del efecto de cambio de la mojabilidad, el agua puede fluir libremente, por otro lado tenemos una leve disminución de la permeabilidad relativa del aceite de 0.3610 a 0.3405, al ser la roca mojada al aceite, la capacidad de fluir disminuye. Los resultados son satisfactorios para concluir un cambio en la mojabilidad de la roca. de una mojabilidad al agua a una mojabilidad al aceite. Cabe señalar que el experimento se realizó a condiciones de temperatura ambiente, por lo que al tratar de generar las curvas de permeabilidad relativa, las curvas tienen un comportamiento ambiguo, también se debe a que la roca es de porosidad y permeabilidad baja, por lo que al hacer las pruebas de desplazamiento se tiene que trabajar a un gasto bajo para evitar que la roca se fracturara y el transductor de presión pudiera hacer las mediciones de presión diferencial, trabajando con temperatura de yacimiento y con un rango mas grande de la presión diferencial se pudieran obtener las curvas de permeabilidad relativa referentes a una roca mojada al aceite.

El factor de recuperación de las pruebas de Swir y Sor con laurato fue del 22 % es decir que se pudo desplazar 1.39ml de los 6.24ml inyectados en la prueba.

Los siguientes resultados (Fig.5.2) son con la inyección del agua sulfatada (Agua inteligente) con el que se intentó recuperar más aceite, restableciendo la mojabilidad al agua de la roca, con el sulfato de sodio se pudo recuperar 0.8601ml de aceite más, es decir, un 14 % del total de aceite original en el núcleo. Se tiene una recuperación del 36 % contando el aceite recuperado en la prueba inicial y la prueba con sulfato de sodio.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

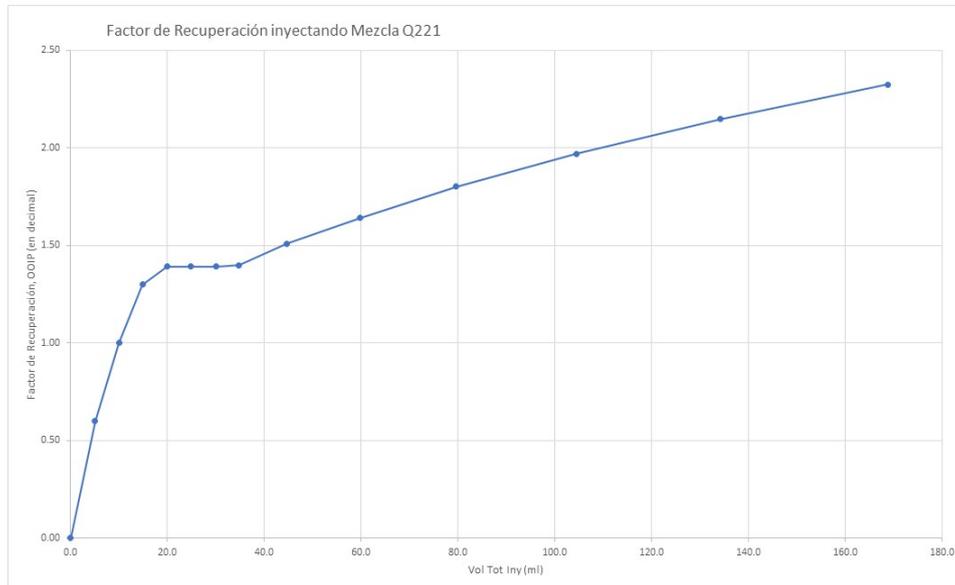


Figura 5.2: Factor de Recuperación empleando Sulfato

Los resultados de este trabajo muestran la importancia de hacer un análisis de la mojabilidad en proyectos de recuperación mejorada de aceite. Como lo muestran los casos, se tiene una mayor producción y una mejor recuperación de aceite, si el yacimiento se encuentra mojado por agua.

Conclusiones y Recomendaciones

El propósito fundamental de la tesis ha sido demostrar la mojabilidad al aceite en rocas carbonatadas (Eduards White) con ayuda de material carboxílico (Laurato de Sodio a 0.05 % peso), se propuso una metodología experimental para medir el ángulo de contacto en una placa de roca y se validó el cambio de la mojabilidad con pruebas de desplazamiento en el laboratorio. También se probó un agua inteligente, Smart Water o agua de baja salinidad (Sulfato de Sodio) para restaurar la mojabilidad al agua y probar que existe una mayor recuperación de aceite. De los resultados obtenidos se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- El cambio de la mojabilidad en la roca Eduard White se pudo probar satisfactoriamente ya que los ángulos de contacto determinados con laurato varían de ángulos de 150° a 170° , por lo que es evidente la adhesión del material a la superficie de la roca.
- En la prueba de desplazamiento con núcleo de roca Indiana Limestone, se pudo validar el cambio de mojabilidad al aceite, determinado en las pruebas de ángulo de contacto.
- Los datos de la curva de permeabilidad relativa obtenida de las pruebas de desplazamiento expresan los efectos de la mojabilidad, la geometría de poros y la saturación de los fluidos.
- Con la inyección de agua de baja salinidad se pudo restaurar la mojabilidad original de la roca, en consecuencia, se pudo aumentar el factor de recuperación.
- Un fluido de composición iónica modificada puede cambiar la mojabilidad la una roca debido a la interacción de los componentes del material carboxílico y los minerales de la roca, por esta razón se puede simular el cambio de mojabilidad al aceite y al agua.
- Se puede concluir que hay cambio en la carga superficial de la roca que está en contacto con el laurato de sodio o con el sulfato de sodio, por lo cual cambia la mojabilidad la roca.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- El cambio en carga superficial de la roca inyectando el agua sulfatada se debe a la adsorción del ion sulfato (SO_4^-) en la superficie de la roca, esta adsorción hace posible que cambien las cargas en la superficie de la roca y en consecuencia pueda desplazar el aceite de la paredes y se pueda extraer más aceite.
- La importancia de las pruebas de mojabilidad radica en las curvas de permeabilidad relativa ya que son un dato importante a la hora de decidir la aprobación de un proyecto, ya que la relación costo beneficio es rentable siempre y cuando se obtengan resultados representativos que describan el comportamiento de yacimientos carbonatados.

Nomenclatura

7.1. Nomenclatura

TRM - Tecnologías de Recuperación Mejorada

PEP - Pemex Exploración y Producción

PRM - Proyectos de Recuperación Mejorada

EOR Enhanced Oil Recovery - Recuperación Mejorada de aceite

IOR Improved Oil Recovery - Recuperación Adicional de Aceite

LSW Low Salinity Water - Agua de Baja Salinidad

NA - Numero Acido

RMN - Resonancia Magnética Nuclear

LSWI Low Salinity Water Inflow- Inyección de agua de baja salinidad

W - trabajo [J]

F - fuerza [N] dL - diferencial de longitud [m]

σ - tensión interfacial [N/m]

r - radio. [m]

h - altura [m]

ρ_a - densidad del aceite [kg/m³]

ρ_w - densidad del agua [kg/m³]

g - constante de gravedad universal [9.81m/s²]

θ - ángulo [°]

A - área [m²]

l - longitud [m]

7. NOMENCLATURA

- Sor - Saturación de aceite irreductible [fracción]
Vwsp - Agua desplazada por la imbibición espontanea [Método de Amott]
Swir - Saturación de agua irreductible [fracción]
Vwt - Volumen total de agua desplazada por imbibición de aceite en el método de Amott
Vosp - Volumen de aceite desplazado por imbibición de agua en el método de Amott
Vot - Volumen total de aceite desplazado por imbibición de agua en el método de Amott
USBN - United States Bureau of Mines
Iu - Índice de mojabilidad [adimensional]
Pc - Presión Capilar [Pa]
 σ_{ow} - tensión interfacial entre el aceite y el agua [N/m]
 σ_{os} - tensión interfacial entre el aceite y el sólido [N/m]
 σ_{ws} - tensión interfacial entre el agua y el sólido [N/m]
 θ_c - Angulo de contacto [°]
tD - tiempo adimensional [adimensional]
t - tiempo [s]
k - permeabilidad [darcy]
 \emptyset - porosidad [fracción]
Lc - Longitud de núcleo característico [m]
 μ - viscosidad [cP]
 μ_o - viscosidad del aceite
 μ_w - viscosidad del agua
R - recuperación de aceite [% del volumen original in-situ]
 R_{∞} - última recuperación de aceite por imbibición de la inyección de agua
Patm - Presión atmosférica
po - presión de la fase aceite
pw - presión de la fase agua
kro - permeabilidad relativa al aceite [darcy]
krw - permeabilidad relativa al agua [darcy]
krG - permeabilidad relativa al gas [darcy]
E - eficiencia total de barrido [fracción]
EV - Eficiencia volumétrica o macroscópica [fracción]

ED - Eficiencia microscópica [fracción]
Ea - Eficiencia de barrido areal [fracción]
Ev - Eficiencia de barrido vertical [fracción]
 Δp - gradiente o diferencial de presión [psi]
v - velocidad de flujo [m/s]
Nc - Numero Capilar
Ncc - Numero capilar critico
CCD - Curva Capilar de Desaturación
log D - coeficiente de partición [adimensional]
%w - por ciento peso

Apéndice A

Apéndice

A.1. Material de laboratorio

El material disponible en la USIP es el siguiente.

Tabla A.1: Componentes del Aceite Caracterizado)

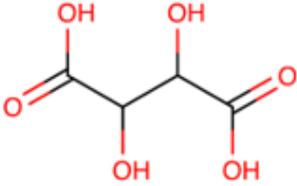
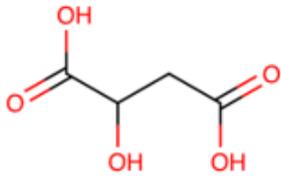
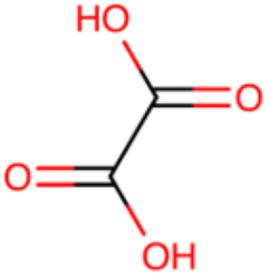
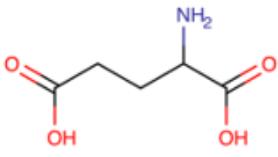
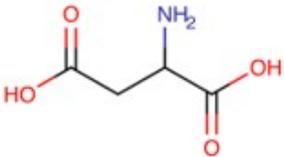
ID	Reactivo	Estructura	$\log D @ pH = 8$
Q669-I	Ácido Tartárico A.C.S		-8.39
Q673-I	Ácido Málico DL Reactivo		-7.41
Q668-I	Ácido Oxálico		-7.17
Q675-I	Ácido Glutámico L Reactivo		-6.52
Q679-I	Ácido Aspártico L Reactivo		-6.29
Q670-I	Ácido Succínico A.C.S.	-	-6.17

Tabla A.2: Continuación Componentes del Aceite Caracterizado

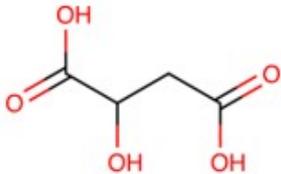
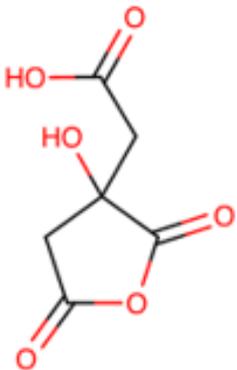
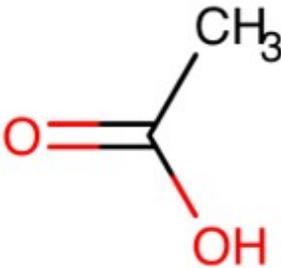
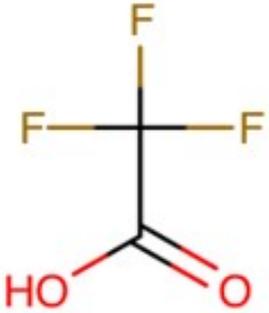
ID	Reactivo	Estructura	$\log D@pH = 8$
Q674-I	Ácido Málico Reactivo		-5.63
Q676-I	Ácido Cítrico Anhidrido A.C.S.		-4.68
Q157-I	Ácido Acético Glacial		-3.41
Q164-I	Ácido Trifluoroacético		-2.62

Tabla A.3: Continuación Componentes del Aceite Caracterizado (Ángulos de contacto con Laurato de Sodio(Anexo A))

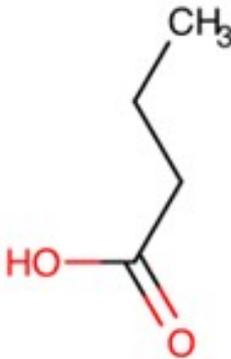
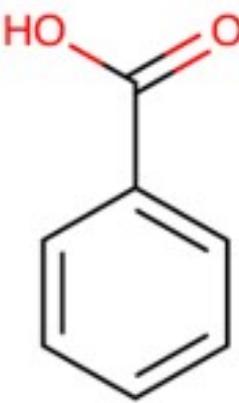
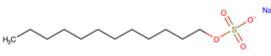
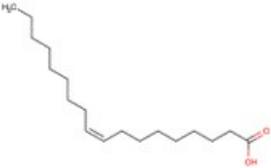
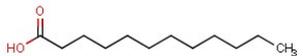
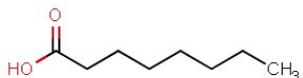
ID	Reactivo	Estructura	$\log D@pH = 8$
Q677-I	Ácido Butírico Reactivo		-2.04
Q678-I	Ácido Benzoico A.C.S.		-1.75
Q672-I	Lauril Sulfato de Sodio Reactivo.		2.04

Tabla A.4: Continuación Componentes del Aceite Caracterizado

ID	Reactivo	Estructura	$\log D@pH = 8$
Q671-I	Ácido Oléico Reactivo		3.89
Q618-I	Ácido Láurico (Dodeca- noico)		1.55
-	Ácido Octa- noico		-0.03

B.1. Reporte interno de resultados



TITULO	Desarrollo de la metodología analítica para la determinación de ácidos carboxílicos en muestras de crudo a través de SPE-GC-MS
Participantes	IMA, RCA
Solicitud interna	S204a

Fecha: 03/Octubre/2016 **Folio de reporte:** S204a-RA-007F

OBJETIVO: Caracterizar los ácidos carboxílicos presentes en la muestra de aceite M094.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL: Material/Equipo

- Tubos falcón de 15mL y 50mL.
- Combitips de 10mL.
- Mega Bond Elut-SAX (10g).
- Mega BE-SI, (1g).
- Pipetas pasteur de vidrio.

- Llaves de paso.
- Multipeta M4.
- Vortex.
- Micropipeta Pipet-Lite XLS, Rainin de 2-20, 20-200 y 100-1000 μL .
- Puntas para pipeta.
- Probeta graduada de 50mL y 10mL.
- Sistema de extracción fase sólida.
- Sistema concentrador Plus, Eppendorf Vacufuge plus 5305, USIP-EI040.
- Embudos de separación de 60mL.
- Tubos de vidrio.
- Estufa de vacío.
- Viales de 2mL.
- Cromatógrafo de gases, Agilent Technologies 7890B, USIP-EI056.
- Espectrómetro de masas, Agilent Technologies 577A MSD, USIP-II210.

Disolventes/Reactivos

- Diclorometano (HPLC, MACRON)
- Hexanos (HPLC, J. T. Baker).
- Benzoato de metilo.
- BF₃ en metanol al 10
- Éter Etílico.
- Ácido Fórmico.
- Ácido 1-adamantenocarboxílico.
- Disolución saturada de NaCl.
- Sulfato de sodio anhidro.

Preparación de las muestras

Se realizó por triplicado la reacción de derivatización del ácido 1-adamantenocarboxílico (M1-M3), para conocer el tiempo de retención dentro de la columna. Se tomaron 2 ml de la muestra de aceite M094 por triplicado para la muestra blanco (MI). Tres muestras de 2 ml de M094 se cargaron con ácido 1-adamantenocarboxílico a una concentración final de 75 $\mu\text{g}/\text{mL}$, cada una (MII). Las muestras fueron colocadas en tubos falcon de 15 mL y se agitaron en vortex por 1 min.

Tabla B.1: Preparación de muestras

Muestra	Aceite M094	Ácido 1-adamantancarboxílico	Agua Tipo I
M1-M3	—	✓	✓
MI1-MI3	✓	—	—
MII1-MII3	✓	✓	—

Desarrollo de la metodología.

Adecuabilidad del sistema.

Con la finalidad de verificar que el sistema instrumental estuviera adecuado, antes de cada corrida cromatográfica se verificó la adecuabilidad del sistema al inyectar 7 veces un compuesto de naturaleza y concentración conocida (benzoato de metilo a una concentración de 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$) utilizando el método previamente desarrollado y reportado en los informes parciales: S204/RA-002, S204a2-RA-004 y S204a2-RA-006. El porcentaje de coeficiente de variación no debe ser mayor al 10 %.

Extracción.

Las muestras de aceite (MI1- MI3; MII1- MII3) se colocaron con ayuda de pipeta pasteur en los cartuchos de extracción en fase sólida del tipo SAX (10g) (previamente acondicionados con 40 ml de Hexano, se lavaron con 80 ml de hexano y posteriormente con 80 ml de DMC, finalmente se eluyeron con 55 mL de éter acidificado con ácido fórmico al 2 %. Las muestras se concentraron en el concentrador vacufuge plus, por una hora a 45 °C. Ésta técnica se implemento después de las pruebas realizadas previamente que se reportan en el informe S204a2-RA-005.

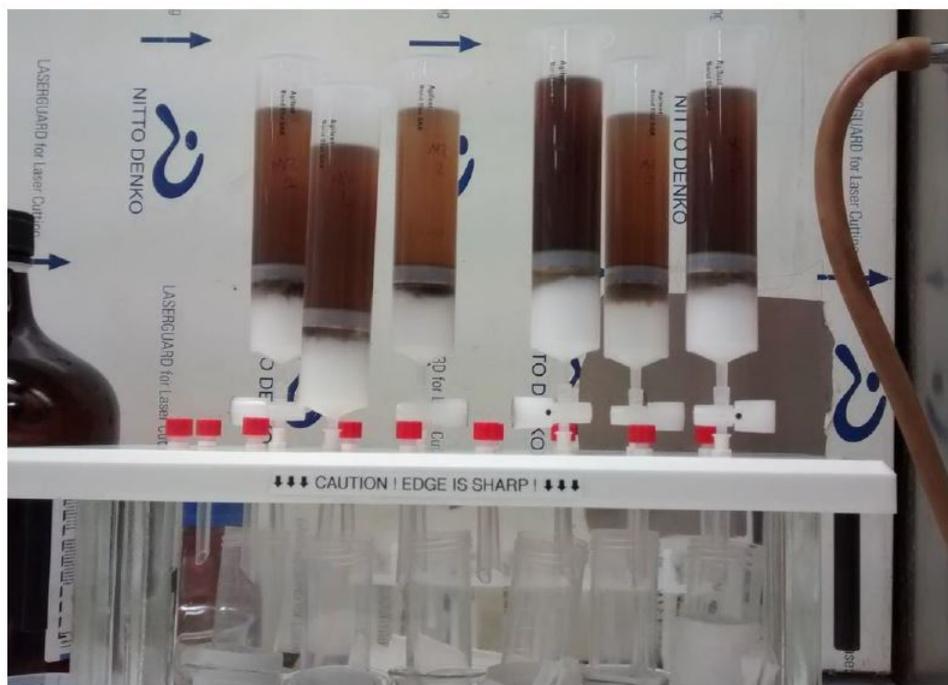


Figura B.1: Lavados en SPE-SAX con Hexano.

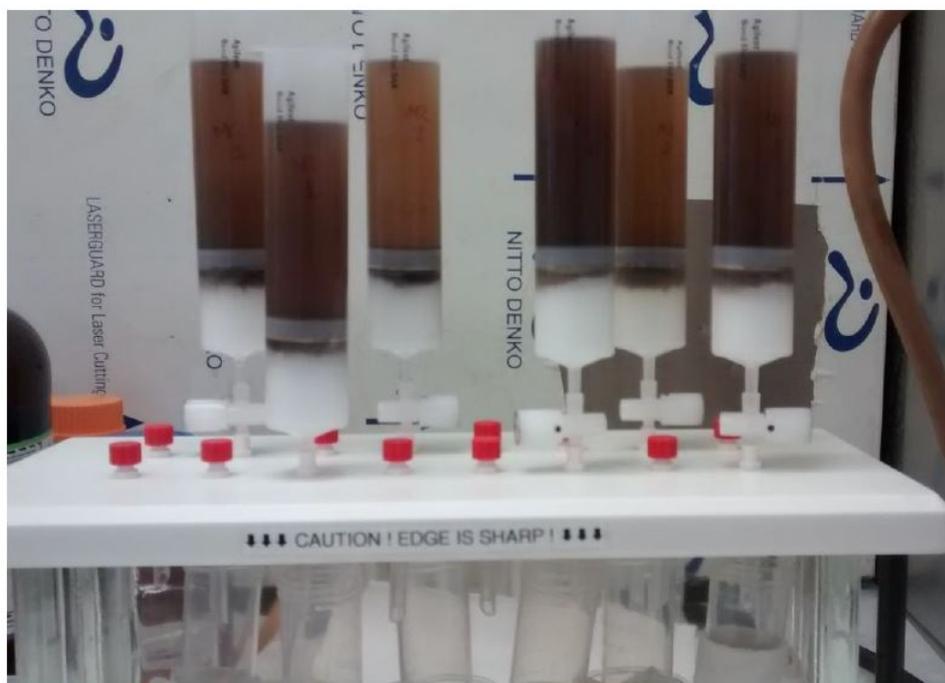


Figura B.2: Lavados en SPE-SAX con Diclorometano.

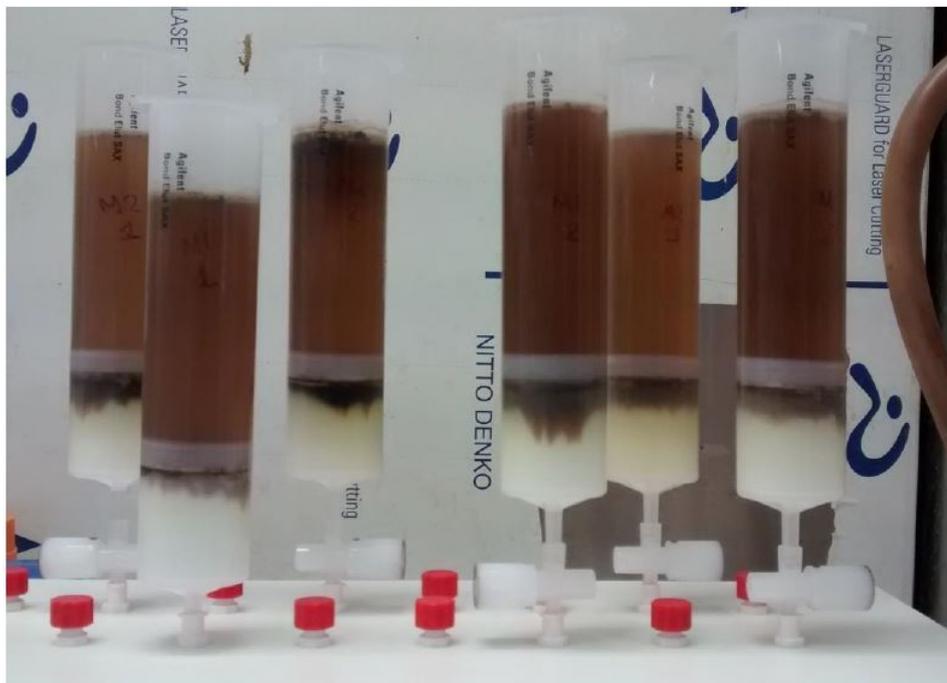


Figura B.3: Lavados en SPE-SAX con Éter etílico acidificado.

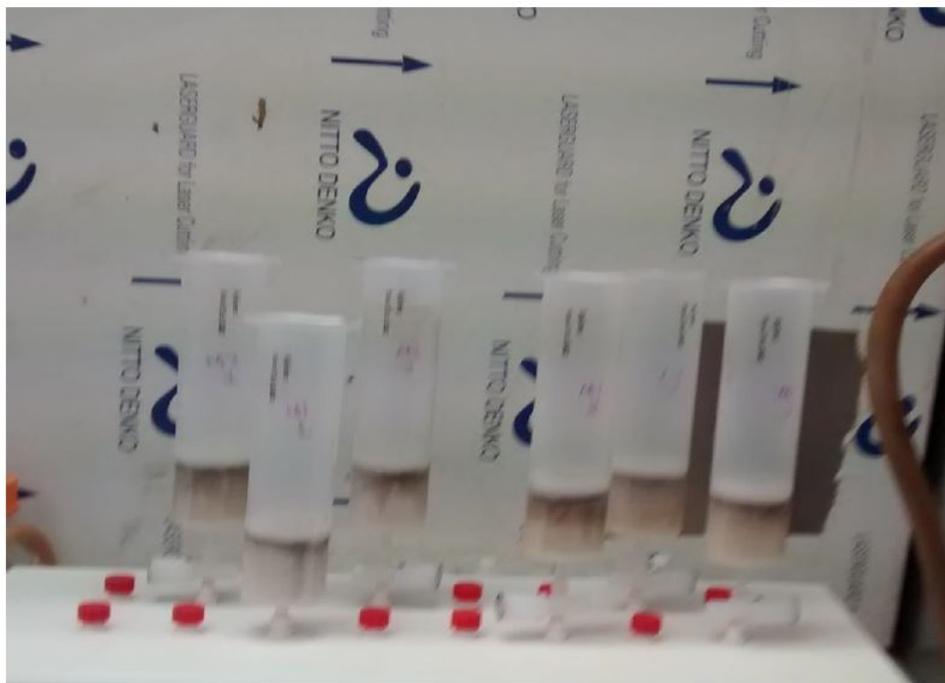


Figura B.4: Cartuchos SPE-SAX después de la extracción con éter etílico acidificado.

Derivatización.

La muestra se redisolvió con 2 ml de DMC y se le añadieron 1.4 ml de BF_3 en metanol al 10 %, se colocaron en la estufa de vacío a 90°C por una hora. Las muestras se dejaron enfriar y se extrajeron con 10 mL de Hexano, se recuperó la fase orgánica y se extrajo con 4 mL de una disolución saturada de NaCl, por duplicado, se recuperó la fase orgánica, se secó con Na_2SO_4 anhidro y se decantó, por último la fase orgánica se concentró en el vacufuge plus a 45°C por una hora. La técnica empleada se optimizó después de algunas pruebas reportadas en los informes: S204a2/RA-001 y S204a2/RA-003.

Purificación.

Las muestras se cargaron en cartuchos de sílica (1g) para SPE (previamente acondicionados con 10ml de Hexano), se lavaron con 4ml de Hexano y se eluyeron con 10mL de una mezcla Hexano:DMC (6:4), se concentraron en vacufuge a 45°C por una hora. Las muestras se reconstituyeron en 2 ml de DMC para su posterior análisis en el cromatógrafo de gases (USIP-EI056) acoplado al detector de masas (USIP-II210).

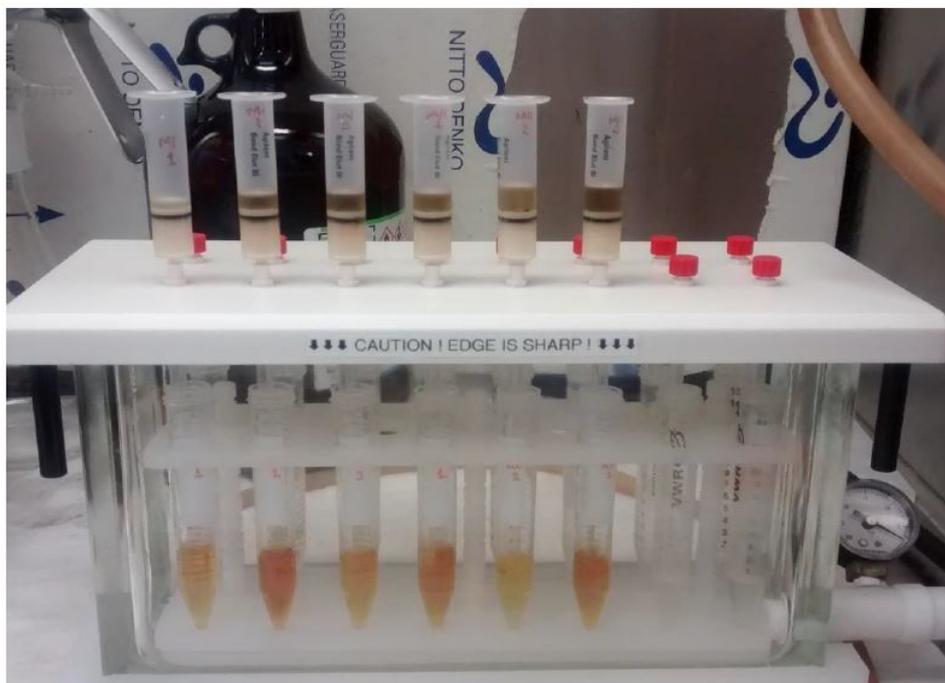


Figura B.5: Purificación de las muestras derivatizadas por SPE-Sílica con Hexano: DMC (6 : 4).

Caracterización.

Las muestras se traspasaron a viales de vidrio de 2ml, y se analizaron según la secuencia mostrada en la tabla B.2. Y fueron analizadas según el método descrito en la tabla B.3, el cuál fue optimizado según los informes: S204/RA-002, S204a2-RA-004 y S204a2-RA-006.

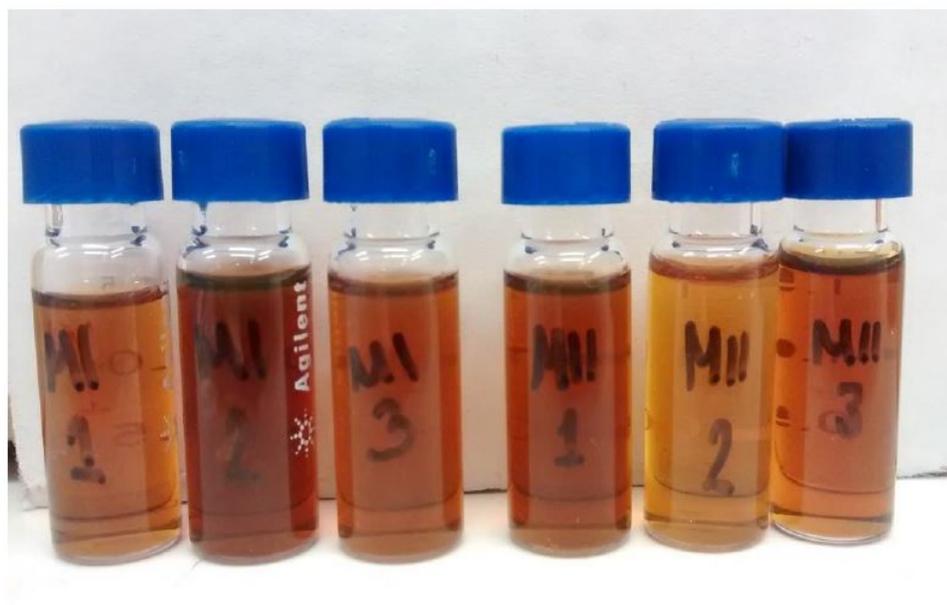


Figura B.6: Muestras reconstituidas para análisis por GS-MS.

B. APÉNDICE

Tabla B.2: Secuencia de inyecciones

No. de análisis	Lugar en el rack	Tipo de muestra	Nombre de la muestra	Observaciones
1	1	Blanco	Blanco	Diclorometano
2	2	Adecuabilidad	Adecuabilidad	Bensoato de metilo 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$
3	2	Adecuabilidad	Adecuabilidad	Bensoato de metilo 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$
4	2	Adecuabilidad	Adecuabilidad	Bensoato de metilo 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$
5	2	Adecuabilidad	Adecuabilidad	Bensoato de metilo 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$
6	2	Adecuabilidad	Adecuabilidad	Bensoato de metilo 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$
7	2	Adecuabilidad	Adecuabilidad	Bensoato de metilo 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$
8	2	Adecuabilidad	Adecuabilidad	Bensoato de metilo 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$
9	3	Muestra	MI1	M094
10	4	Muestra	MI2	M094
11	5	Muestra	MI3	M094
12	6	Muestra	MII1	M094+ADM
13	7	Muestra	MII2	M094+ADM
14	8	Muestra	MII3	M094+ADM

Tabla B.3: Parámetros optimizados del Cromatógrafo de gases acoplada a un analizador de masas para la determinación de ácidos carboxílicos en muestras de aceite.

Parámetro	Valores
Liner	Agilent 5190-3171: 900 μL (<i>Splitless, single taper ultraliner</i>)
Heater (<i>inlet</i>)	60 °C
Pressure	11.279 psi
Septum purge flow	3 ml/min
Gas Saver	20 ml/min
Hold Time	1.3141
Columna	Agilent 1901S-433UI, USF126734H, HP-5ms ultra inert, -60°C-325°C, 30X250 μm X 0.25 (<i>Splitless, single taper ultraliner</i>)
Calibración de columna a través de MS	SI
Presión	11.279 psi
Average Velocity	25.228 cm/s
MS	SCAN
MS Range	5-600 m/z
MS Solvent delay	2.5 min

Tabla B.4: Continuación Parámetros optimizados del Cromatografo

Rampa	Rate °C/min	Value (°C)	Hold Time	Run Time (min)
	-	40	3	3
	10	175	1	17.5
	6	225	1	26.83
	4	300	18	63.58

RESULTADOS:

La reacción de derivatización del ácido 1-adamantenocarboxílico se llevó a cabo con 20 mg del ácido carboxílico y 700 μ l del BF₃, desarrollándose como se encuentra descrita en la metodología, y se analizó con los valores de los parámetros cromatográficos antes mencionados.

**Figura B.7:** Reacción de derivatización de ácidos carboxílicos.

El coeficiente de variación que se obtuvo en la adecuabilidad de este análisis fue de un 0.029% para el RT (tiempo de retención) y de 5.187% para el área, lo que indica que los resultados obtenidos durante el experimento son confiables (Tabla B.5).

Tabla B.5: Continuación Parámetros optimizados del Cromatografo

Adecuabilidad	RT	Área
1	10.467	6362269.78
2	10.467	6708332.65
3	10.461	6580307.79
4	10.461	6380186.54
5	10.461	7044447.67
6	10.461	7197543.15
7	10.460	7122167.73
promedio	10.463	677075.72
DE	0.003	351216.35
CV	0.029	5.187

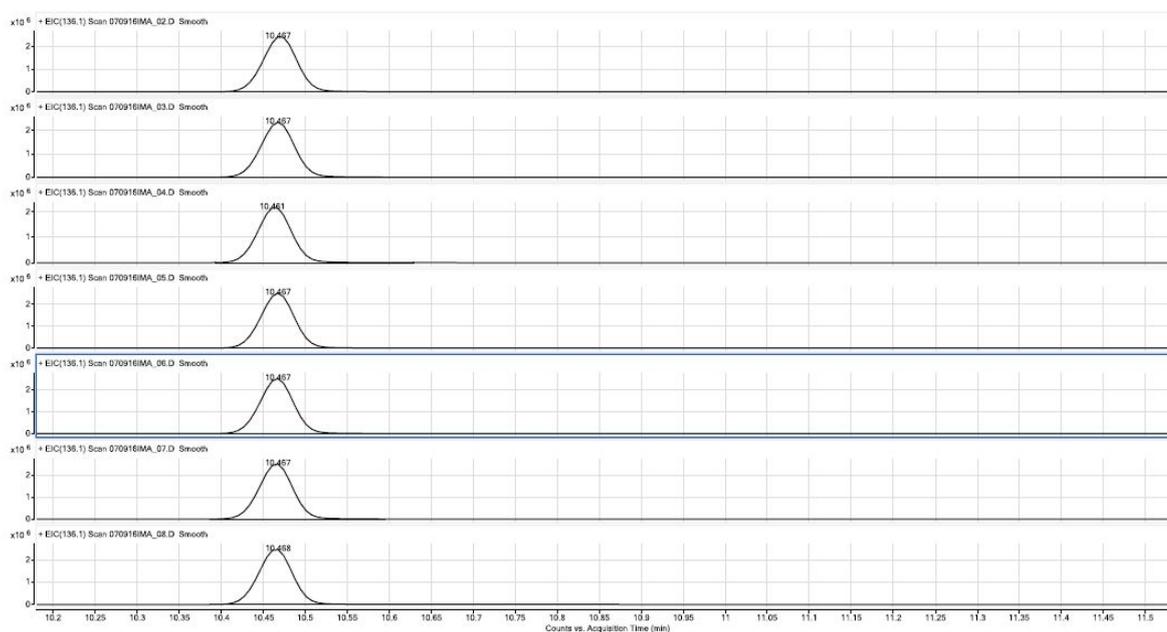


Figura B.8: Cromatogramas del benzoato de metilo usado en la adecuabilidad.

B. APÉNDICE

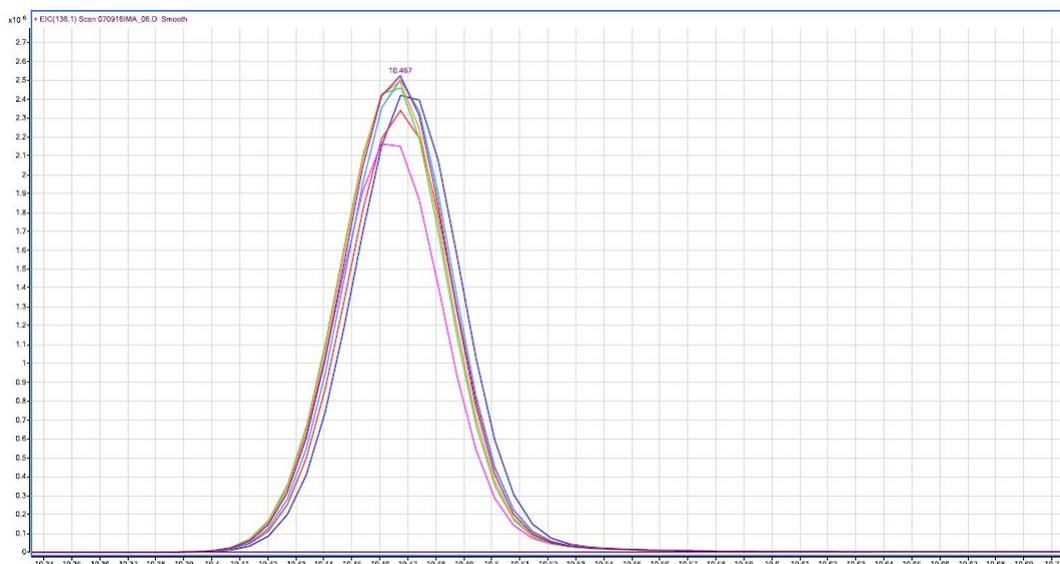


Figura B.9: Superposición de los cromatogramas de las muestras de adecuabilidad.

En la figura B.11 se muestran los cromatogramas del análisis de las muestras del ácido 1 - adamantenocarboxílico obtenidas después de la reacción de derivatización, en los cuales se observa que el tiempo de retención promedio del metil éster del ácido es de 15.775 min, lo cual se comprueba con el espectro de masas que se presenta en la figura B.12, ya que se encuentra presente el ion molecular con la masa exacta de 194.1 m/z, como se describe en la figura B.10.

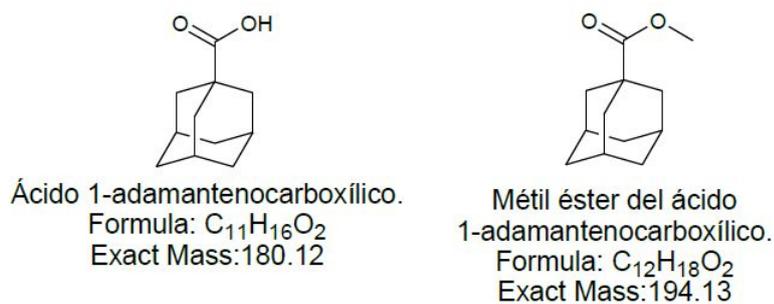


Figura B.10: Estructuras del ácido 1-adamantenocarboxílico y su éster métilico.

B.1 Reporte interno de resultados

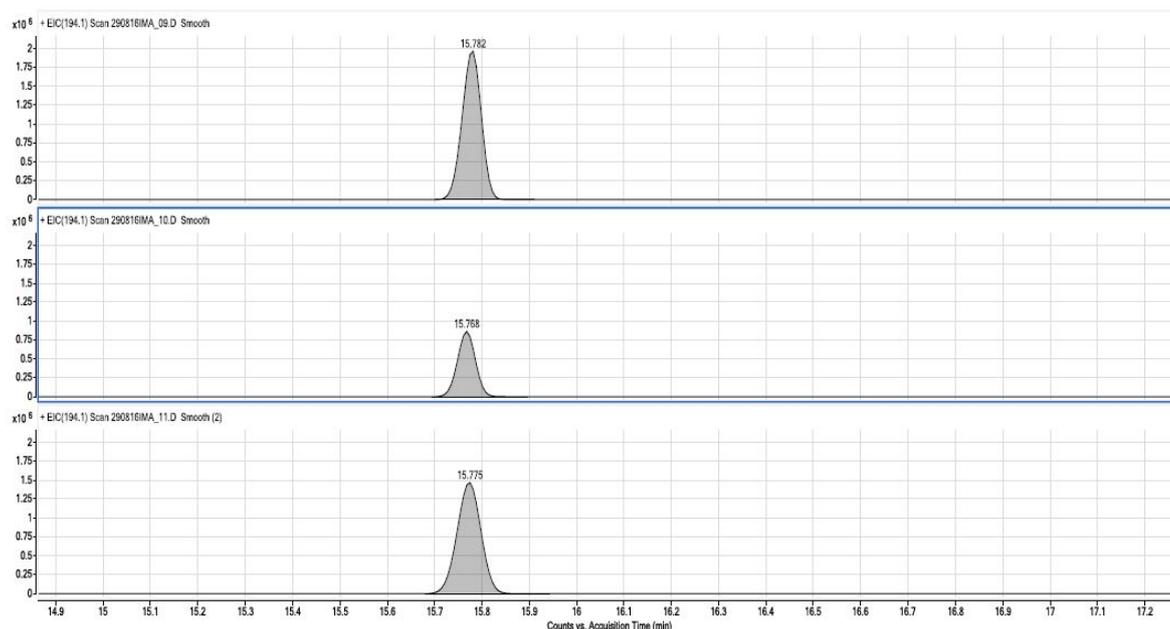


Figura B.11: Cromatograma del compuesto de metil éster del ácido 1-adamantenocarboxílico.

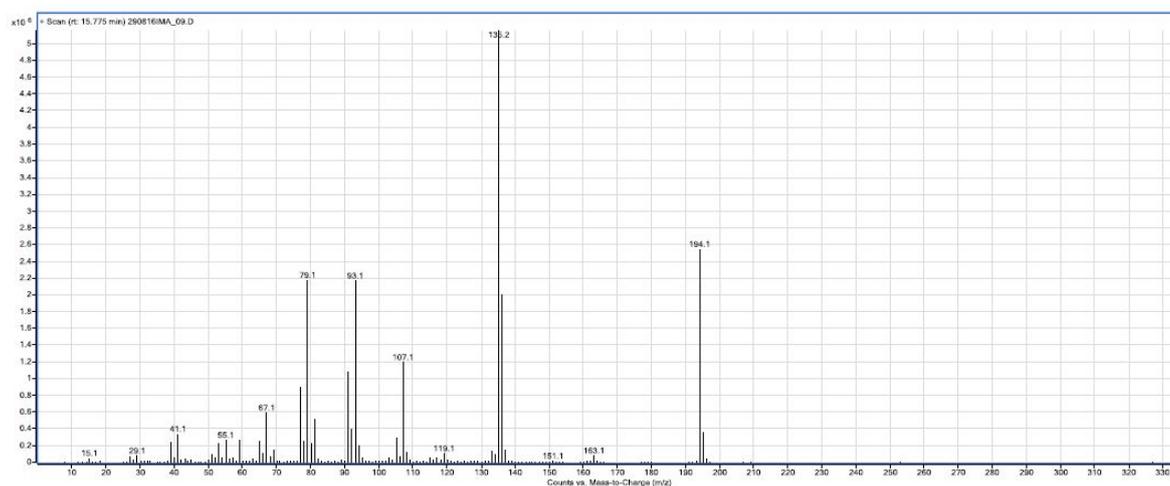


Figura B.12: Espectro de masas del ácido 1-adamantenocarboxílico.

En la figura B.13 se muestra el cromatograma correspondiente a la muestra MI1, donde cada uno de los picos está asociado a una molécula en particular las cuales son retenidas por la columna y se separan según sus propiedades fisicoquímicas, en la tabla B.6 se presentan las estructuras moleculares más probables según la

B. APÉNDICE

biblioteca NIST asociada al software WorkStation MassHunter.

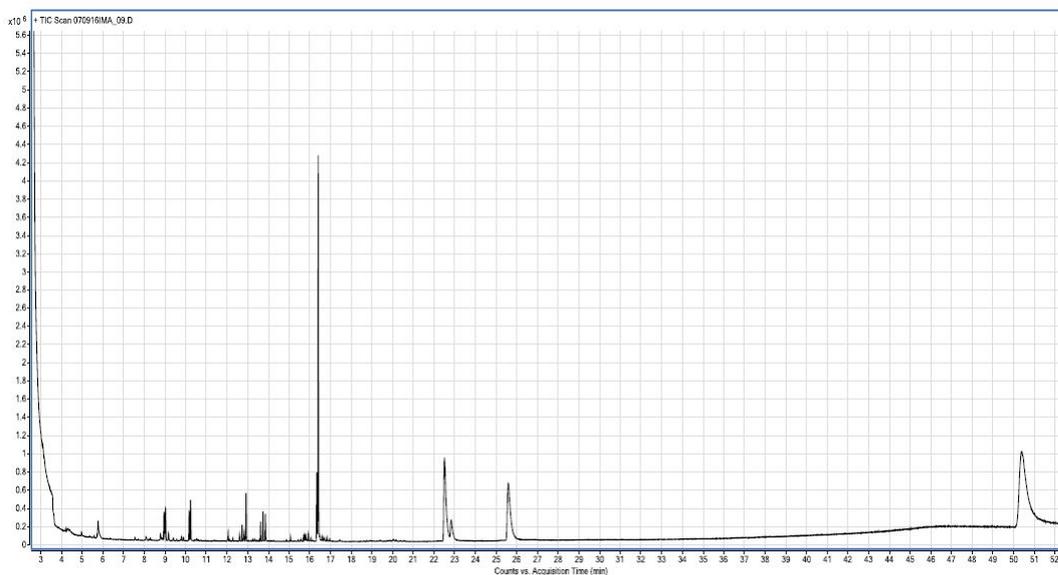
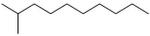
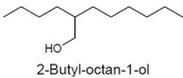
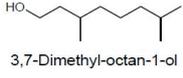
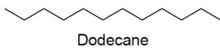
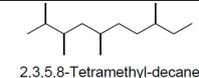
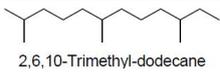
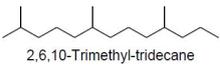
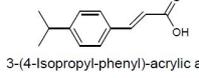
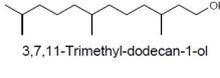
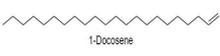
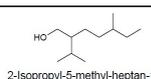
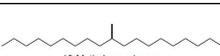
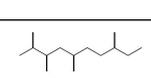
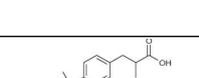


Figura B.13: Cromatograma correspondiente a la muestra MI1.

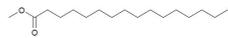
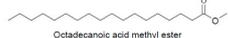
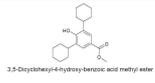
Tabla B.6: Ácidos carboxílicos utilizados

RT	Estructura Molecular	Descripción
8,090	 Decane	Exact. Mass: 142.17
		Formula: C ₁₀ H ₂₂
8,959	 3,3-Dimethyl-heptane	Exact. Mass: 128.16
		Formula: C ₉ H ₂₀
9,033	 2-Methyl-decane	Exact. Mass: 156.19
		Formula: C ₁₁ H ₂₄
9,181	 1,1-Dimethyl-2-propyl-cyclohexane	Exact. Mass: 154.17
		Formula: C ₁₁ H ₂₂

B.1 Reporte interno de resultados

RT	Estructura Molecular	Descripción
10,171	 2-Butyl-octan-1-ol	Exact. Mass: 186.20
		Formula: C ₁₂ H ₂₆ O
10,245	 3,7-Dimethyl-octan-1-ol	Exact. Mass: 158.17
		Formula: C ₁₀ H ₂₂ O
12,064	 Dodecane	Exact. Mass: 170.20
		Formula: C ₁₂ H ₂₆
12,609	 2,3,5,8-Tetramethyl-decane	Exact. Mass: 198.23
		Formula: C ₁₄ H ₃₀
12,730	 2,6,10-Trimethyl-dodecane	Exact. Mass: 212.25
		Formula: C ₁₅ H ₃₂
12,838	 2,6,10-Trimethyl-tridecane	Exact. Mass: 226.27
		Formula: C ₁₆ H ₃₄
12,926	 3-(4-Isopropyl-phenyl)-acrylic acid	Exact. Mass: 190.10
		Formula: C ₁₂ H ₁₄ O ₂
13,626	 3,7,11-Trimethyl-dodecan-1-ol	Exact. Mass: 228.25
		Formula: C ₁₅ H ₃₂ O
13,741	 1-Docosene	Exact. Mass: 308.34
		Formula: C ₂₂ H ₄₄
13,862	 2-Isopropyl-5-methyl-heptan-1-ol	Exact. Mass: 172.18
		Formula: C ₁₁ H ₂₄ O
15,701	 10-Methyl-nonadecane	Exact. Mass: 282.33
		Formula: C ₂₀ H ₄₂
15,748	 Adamantan-1-yl-acetic acid	Exact. Mass: 194.13
		Formula: C ₁₂ H ₁₈ O ₂
15,815	 2,3,5,8-Tetramethyl-decane	Exact. Mass: 198.23
		Formula: C ₁₄ H ₃₀
15,936	 Nonadecane	Exact. Mass: 268.31
		Formula: C ₁₉ H ₄₀
16,408	 3-(4-tert-Butyl-phenyl)-2-methyl-propionic acid	Exact. Mass: 220.15
		Formula: C ₁₄ H ₃₄ O ₂

B. APÉNDICE

22,537	 Hexadecanoic acid methyl ester	Exact. Mass: 270.26
		Formula: C ₁₇ H ₃₄ O ₂
25,602	 Octadecanoic acid methyl ester	Exact. Mass: 298.29
		Formula: C ₁₉ H ₂₈ O ₃
50,415	 3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxybenzoic acid methyl ester	Exact. Mass: 316.20
		Formula: C ₂₀ H ₂₈ O ₃

En la figura B.14 se muestra el cromatograma correspondiente a la muestra MI2, donde cada uno de los picos está asociado a una molécula en particular las cuales son retenidas por la columna y se separan según sus propiedades fisicoquímicas, en la tabla B.7 se presentan las estructuras moleculares más probables según la biblioteca NIST asociada al software WorkStation MassHunter.

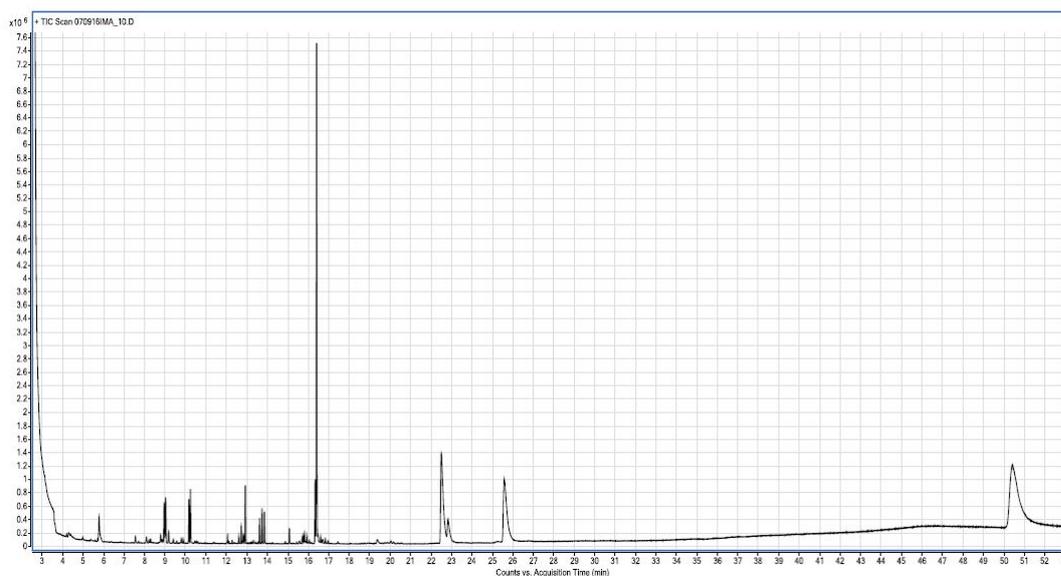
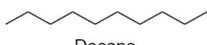
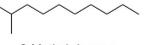
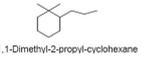
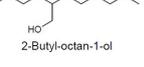
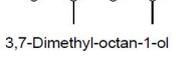
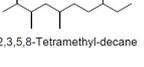
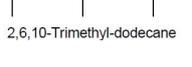
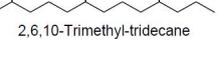
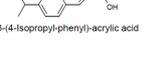
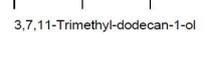
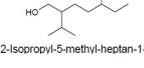
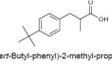
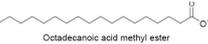


Figura B.14: Cromatograma correspondiente a la muestra MI2.

Tabla B.7: Estructuras moleculares probables de acuerdo al espectro de masas obtenidos de cada señal a tiempos de retención del cromatograma de la MI2

RT	Estructura Molecular Probable	Descripción
8,790	 Decane	Exact. Mass: 142.17
		Formula: C ₁₀ H ₂₂
8,959	 3,3-Dimethyl-heptane	Exact. Mass: 128.16
		Formula: C ₉ H ₂₀
9,033	 2-Methyl-decane	Exact. Mass: 156.19
		Formula: C ₁₁ H ₂₄
9,181	 1,1-Dimethyl-2-propyl-cyclohexane	Exact. Mass: 154.17
		Formula: C ₁₁ H ₂₂
10,178	 2-Butyl-octan-1-ol	Exact. Mass: 186.20
		Formula: C ₁₂ H ₂₆ O
10,245	 3,7-Dimethyl-octan-1-ol	Exact. Mass: 158.17
		Formula: C ₁₀ H ₂₂ O
12,609	 2,3,5,8-Tetramethyl-decane	Exact. Mass: 198.23
		Formula: C ₁₄ H ₃₀
12,730	 2,6,10-Trimethyl-dodecane	Exact. Mass: 212.25
		Formula: C ₁₅ H ₃₂
12,838	 2,6,10-Trimethyl-tridecane	Exact. Mass: 226.27
		Formula: C ₁₆ H ₃₄
12,926	 3-(4-Isopropyl-phenyl)-acrylic acid	Exact. Mass: 190
		Formula: C ₁₂ H ₁₄ O ₂
13,626	 3,7,11-Trimethyl-dodecan-1-ol	Exact. Mass: 228.25
		Formula: C ₁₅ H ₃₂ O
13,741	 1-Docosane	Exact. Mass: 308.34
		Formula: C ₂₂ H ₄₄
13,862	 2-Isopropyl-5-methyl-heptan-1-ol	Exact. Mass: 172.18
		Formula: C ₁₁ H ₂₄ O

B. APÉNDICE

RT	Estructura Molecular Probale	Descripción
16,341	 2,4-Di-tert-butyl-phenol	Exact. Mass: 206.17
		Formula: C ₁₄ H ₂₂ O
16,408	 3-(4-tert-Butyl-phenyl)-2-methyl-propionic acid	Exact. Mass: 220.15
		Formula: C ₁₄ H ₂₀ O ₂
22,510	 Heptadecanoic acid methyl ester	Exact. Mass: 270.26
		Formula: C ₁₇ H ₃₄ O ₂
22,834	 3-(3,5-Di-tert-butyl-4-Hydroxyphenyl)propanoic acid methyl ester	Exact. Mass: 292.20
		Formula: C ₁₈ H ₃₈ O ₃
25,595	 Octadecanoic acid methyl ester	Exact. Mass: 298.29
		Formula: C ₁₉ H ₃₈ O ₂
50,435	 3,5-Dicyclohexyl-4-Hydroxybenzoic acid methyl ester	Exact. Mass: 316.20
		Formula: C ₂₀ H ₂₈ O ₃

En la figura B.15 se muestra el cromatograma correspondiente a la muestra MI3, donde cada uno de los picos está asociado a una molécula en particular las cuales son retenidas por la columna y se separan según sus propiedades fisicoquímicas, en la tabla B.8 se presentan las estructuras moleculares más probables según la biblioteca NIST asociada al software WorkStation MassHunter.

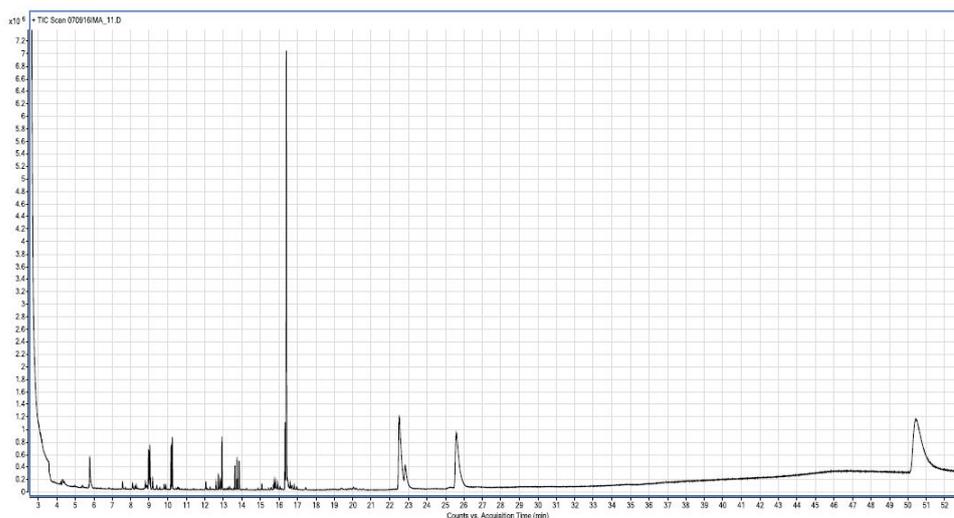
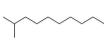
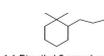
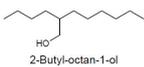
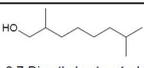
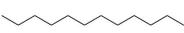
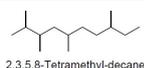
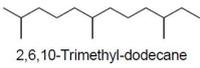
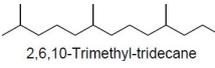
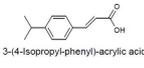
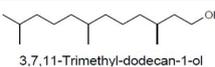
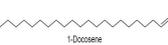
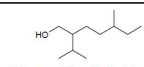
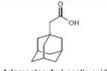
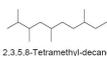
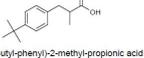
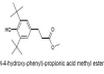
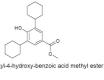


Figura B.15: Cromatograma correspondiente a la muestra MI3.

Tabla B.8: Estructuras moleculares probables de acuerdo al espectro de masas obtenidos de cada señal a tiempos de retención del cromatograma de la MI3

RT	Estructura Molecular Probable	Descripción
8,959	 3,3-Dimethyl-heptane	Exact. Mass: 128.16
		Formula: C ₉ H ₂₀
9,033	 2-Methyl-decane	Exact. Mass: 156.19
		Formula: C ₁₁ H ₂₄
9,181	 1,1-Dimethyl-2-propyl-cyclohexane	Exact. Mass: 154.17
		Formula: C ₁₁ H ₂₂
10,171	 2-Butyl-octan-1-ol	Exact. Mass: 186.20
		Formula: C ₁₂ H ₂₆
10,245	 3,7-Dimethyl-octan-1-ol	Exact. Mass: 158.17
		Formula: C ₁₀ H ₂₂ O
12,064	 Dodecane	Exact. Mass: 170.20
		Formula: C ₁₂ H ₂₆
12,609	 2,3,5,8-Tetramethyl-decane	Exact. Mass: 198.23
		Formula: C ₁₄ H ₃₀
12,737	 2,6,10-Trimethyl-dodecane	Exact. Mass: 212.25
		Formula: C ₁₅ H ₃₂
12,838	 2,6,10-Trimethyl-tridecane	Exact. Mass: 226.27
		Formula: C ₁₆ H ₃₄
12,926	 3-(4-Isopropyl-phenyl)-acrylic acid	Exact. Mass: 190.10
		Formula: C ₁₂ H ₁₄ O ₂
13,626	 3,7,11-Trimethyl-dodecan-1-ol	Exact. Mass: 228.25
		Formula: C ₁₅ H ₃₂ O
13,741	 1-Docosane	Exact. Mass: 308.34
		Formula: C ₂₂ H ₄₄
13,862	 2-Isopropyl-5-methyl-heptan-1-ol	Exact. Mass: 172.18
		Formula: C ₁₁ H ₂₄ O

B. APÉNDICE

RT	Estructura Molecular Probale	Descripción
15,701	 10-Methyl-nonadecane	Exact. Mass: 282.33
		Formula: C ₂₀ H ₄₂
15,748	 Adamantan-1-yl-acetic acid	Exact. Mass: 194.13
		Formula: C ₁₂ H ₁₈ O ₂
15,815	 2,3,5,9-Tetramethyl-decane	Exact. Mass: 198.23
		Formula: C ₁₄ H ₃₀
15,937	 Nonadecane	Exact. Mass: 268.31
		Formula: C ₁₉ H ₄₀
16,341	 2,4-Di-tert-butyl-phenol	Exact. Mass: 206.17
		Formula: C ₁₄ H ₂₂ O
16,408	 3-(4-Tert-Butyl-phenyl)-2-methyl-propionic acid	Exact. Mass: 220.15
		Formula: C ₁₄ H ₂₀ O ₂
22,537	 Hexadecanoic acid methyl ester	Exact. Mass: 270.26
		Formula: C ₁₇ H ₃₄ O ₂
22,847	 1,1,5,5-tetra-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-propionic acid methyl ester	Exact. Mass: 292.20
		Formula: C ₁₈ H ₃₈ O ₃
25,602	 Octadecanoic acid methyl ester	Exact. Mass: 298.29
		Formula: C ₁₉ H ₃₈ O ₂
50,469	 3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxy-benzoic acid methyl ester	Exact. Mass: 346.20
		Formula: C ₂₀ H ₂₈ O ₃

En la figura B.16 se muestra el cromatograma correspondiente a la muestra MIII1, donde cada uno de los picos está asociado a una molécula en particular las cuales son retenidas por la columna y se separan según sus propiedades fisicoquímicas, en la tabla B.9 se presentan las estructuras moleculares más probables según la biblioteca NIST asociada al software WorkStation MassHunter.

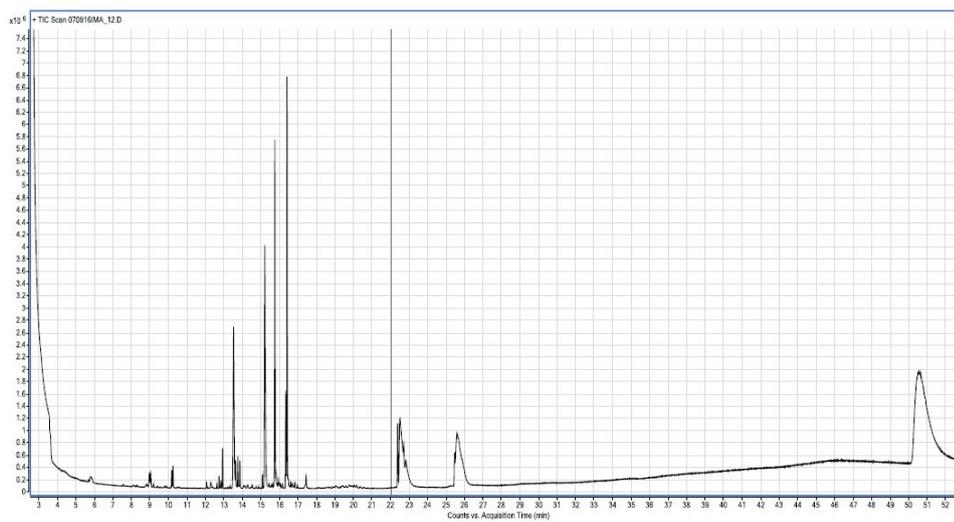
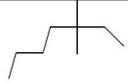
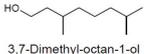
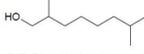
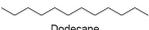
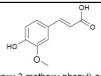
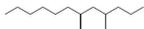
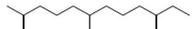
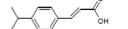
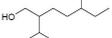
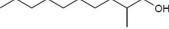


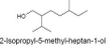
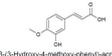
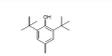
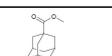
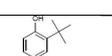
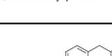
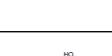
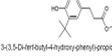
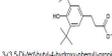
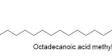
Figura B.16: Cromatograma correspondiente a la muestra MIII1.

B. APÉNDICE

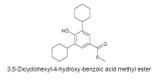
Tabla B.9: Estructuras moleculares probables de acuerdo al espectro de masas obtenidos de cada señal a tiempos de retención del cromatograma de la MII1

RT	Estructura Molecular Probale	Descripción
8,959	 3,3-Dimethyl-heptane	Exact. Mass: 128.16
		Formula: C ₉ H ₂₀
9,040	 3,3-Dimethyl-heptane	Exact. Mass: 128.16
		Formula: C ₉ H ₂₀
10,178	 3,7-Dimethyl-octan-1-ol	Exact. Mass: 158.17
		Formula: C ₁₀ H ₂₂ O
10,245	 3,7-Dimethyl-octan-1-ol	Exact. Mass: 158.17
		Formula: C ₁₀ H ₂₂ O
12,064	 Dodecane	Exact. Mass: 170.20
		Formula: C ₁₂ H ₂₆ O
12,293	 3-(4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl)-acrylic acid	Exact. Mass: 194.06
		Formula: C ₁₀ H ₁₀ O ₄
12,616	 4,6-Dimethyl-dodecane	Exact. Mass: 198.23
		Formula: C ₁₄ H ₃₀
12,737	 2,6,10-Trimethyl-dodecane	Exact. Mass: 212.25
		Formula: C ₁₅ H ₃₂
12,838	 2,6,10-Trimethyl-tridecane	Exact. Mass: 226.27
		Formula: C ₁₆ H ₃₄
12,926	 3-(4-Isopropyl-phenyl)-acrylic acid	Exact. Mass: 190.10
		Formula: C ₁₂ H ₁₈ O ₂
13,525	 Adamantan-1-yl-acetic acid	Exact. Mass: 194.13
		Formula: C ₁₂ H ₁₈ O ₂
13,626	 2-Isopropyl-5-methyl-heptan-1-ol	Exact. Mass: 172.18
		Formula: C ₁₁ H ₂₄ O
13,748	 2-Methyl-decan-1-ol	Exact. Mass: 172.18
		Formula: C ₁₁ H ₂₄ O

B.1 Reporte interno de resultados

RT	Estructura Molecular Probale	Descripción
13,862	 2-Isopropyl-5-methylheptan-1-ol	Exact. Mass: 172.18
		Formula: C ₁₁ H ₂₄ O
15,081	 3-(3-Hydroxy-4-methoxyphenyl)acrylic acid	Exact. Mass: 194.06
		Formula: C ₁₀ H ₁₀ O ₄
15,209	 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	Exact. Mass: 220.18
		Formula: C ₁₅ H ₂₄ O
15,748	 1-Adamantanecarboxylic acid methyl ester	Exact. Mass: 194.13
		Formula: C ₁₂ H ₁₈ O
16,341	 2,4-Di-tert-butyl-phenol	Exact. Mass: 206.17
		Formula: C ₁₄ H ₂₂ O
16,415	 3-(4-tert-Butyl-phenyl)-2-methyl-propionic acid	Exact. Mass: 220.15
		Formula: C ₁₆ H ₃₄ O
16,832	 2-Hexyl-decan-1-ol	Exact. Mass: 242.26
		Formula: C ₁₆ H ₃₄ O
16,974	 Acetic acid hexadecyl ester	Exact. Mass: 284.27
		Formula: C ₁₈ H ₃₈ O ₂
17,445	 Hexadecane	Exact. Mass: 226.27
		Formula: C ₁₆ H ₃₄
22,389	 Hexadecanoic acid methyl ester	Exact. Mass: 270.26
		Formula: C ₁₇ H ₃₄ O ₂
22,510	 14-Methyl-pentadecanoic acid methyl ester	Exact. Mass: 270.26
		Formula: C ₁₇ H ₃₄ O ₂
22,712	 3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionic acid methyl ester	Exact. Mass: 292.20
		Formula: C ₁₈ H ₃₈ O ₃
22,834	 3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionic acid methyl ester	Exact. Mass: 292.20
		Formula: C ₁₈ H ₃₈ O ₃
25,467	 Octadecanoic acid methyl ester	Exact. Mass: 270.26
		Formula: C ₁₉ H ₃₈ O ₂
22,629	 16-Methyl-heptadecanoic acid methyl ester	Exact. Mass: 298.29
		Formula: C ₁₉ H ₃₈ O ₂

B. APÉNDICE

RT	Estructura Molecular Probale	Descripción
50,597	 3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxybenzoic acid methyl ester	Exact. Mass: 316.20
		Formula: C ₂₀ H ₂₈ O ₃

En la figura B.17 se muestra el cromatograma correspondiente a la muestra MII2, donde cada uno de los picos está asociado a una molécula en particular las cuales son retenidas por la columna y se separan según sus propiedades fisicoquímicas, en la tabla B.10 se presentan las estructuras moleculares más probables según la biblioteca NIST asociada al software WorkStation MassHunter.

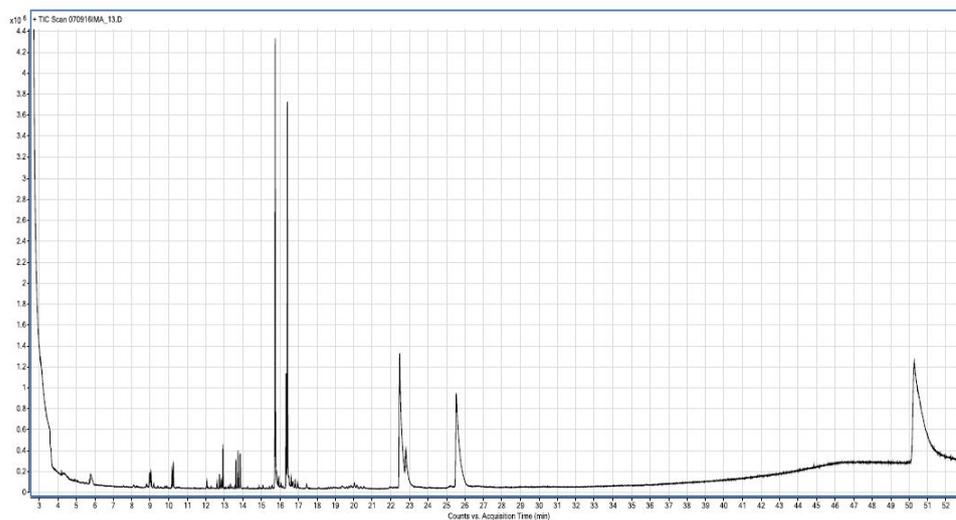
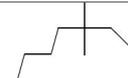
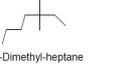
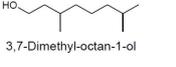
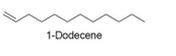
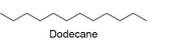
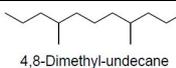
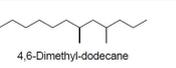
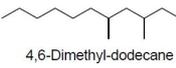
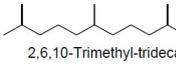
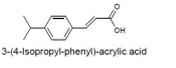
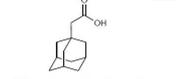
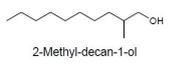
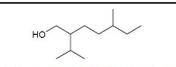


Figura B.17: Cromatograma correspondiente a la muestra MII2.

Tabla B.10: Estructuras moleculares probables de acuerdo al espectro de masas obtenidos de cada señal a tiempos de retención del cromatograma de la MII2

RT	Estructura Molecular Probable	Descripción
8,965	 3,3-Dimethyl-heptane	Exact. Mass: 128.16
		Formula: C ₉ H ₂₀
9,033	 3,3-Dimethyl-heptane	Exact. Mass: 128.16
		Formula: C ₉ H ₂₀
10,171	 3,7-Dimethyl-octan-1-ol	Exact. Mass: 158.17
		Formula: C ₁₀ H ₂₂ O
10,245	 1-Dodecene	Exact. Mass: 158.17
		Formula: C ₁₀ H ₂₂ O
12,064	 Dodecane	Exact. Mass: 170.20
		Formula: C ₁₂ H ₂₆
12,279	 4,8-Dimethyl-undecane	Exact. Mass: 184.22
		Formula: C ₁₃ H ₂₈
12,609	 4,6-Dimethyl-dodecane	Exact. Mass: 198.23
		Formula: C ₁₄ H ₃₀
12,730	 4,6-Dimethyl-dodecane	Exact. Mass: 198.23
		Formula: C ₁₄ H ₃₀
12,838	 2,6,10-Trimethyl-tridecane	Exact. Mass: 226.27
		Formula: C ₁₆ H ₃₄
12,926	 3-(4-isopropyl-phenyl)-acrylic acid	Exact. Mass: 190.10
		Formula: C ₁₂ H ₁₄ O ₂
13,620	 Adamantan-1-yl-acetic acid	Exact. Mass: 172.18
		Formula: C ₁₁ H ₂₄ O
13,741	 2-Methyl-decan-1-ol	Exact. Mass: 172.18
		Formula: C ₁₁ H ₂₄ O
13,862	 2-Isopropyl-5-methyl-heptan-1-ol	Exact. Mass: 172.18
		Formula: C ₁₁ H ₂₄ O

B. APÉNDICE

RT	Estructura Molecular Probale	Descripción
15,748	 1-Adamantanecarboxylic acid methyl ester	Exact. Mass: 194.13
		Formula: C ₁₂ H ₁₈ O ₂
16,341	 2,4-Di-tert-butyl-phenol	Exact. Mass: 206.17
		Formula: C ₁₄ H ₂₂ O
16,408	 2,6-Di-tert-butyl-4-methyl-phenol	Exact. Mass: 220.18
		Formula: C ₁₅ H ₂₄ O
22,483	 Hexadecanoic acid methyl ester	Exact. Mass: 194.13
		Formula: C ₁₇ H ₃₄ O ₂
22,807	 4-(2-hydroxy-2-propyl)oxo-oxalotriacetic acid	Exact. Mass: 206.17
		Formula: C ₁₈ H ₃₈ O ₃
25,555	 Octadecanoic acid methyl ester	Exact. Mass: 292.29
		Formula: C ₁₉ H ₃₈ O ₂
50,287	 3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxy-hexanoic acid methyl ester	Exact. Mass: 316.20
		Formula: C ₂₀ H ₂₈ O ₃

En la figura B.18 se muestra el cromatograma correspondiente a la muestra MII3, donde cada uno de los picos está asociado a una molécula en particular las cuales son retenidas por la columna y se separan según sus propiedades fisicoquímicas, en la tabla B.11 se presentan las estructuras moleculares más probables según la biblioteca NIST asociada al software WorkStation MassHunter.

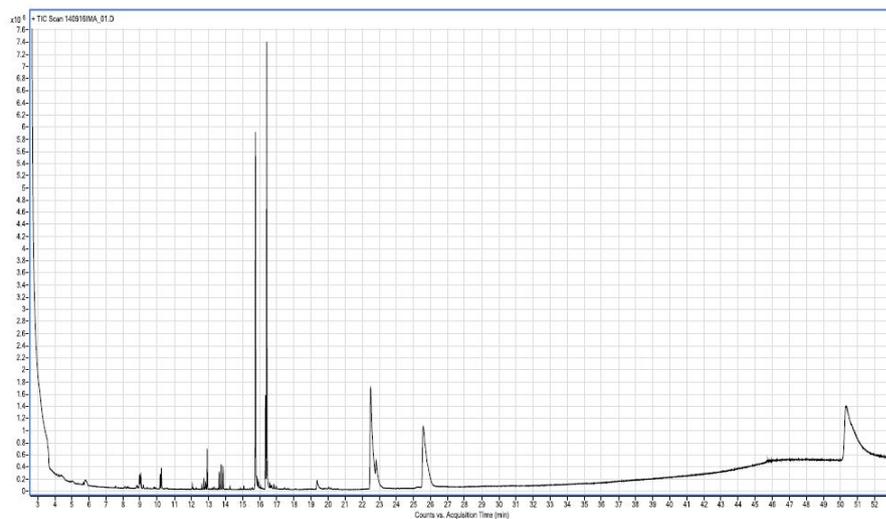
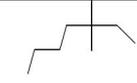
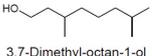
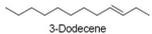
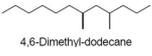
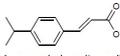
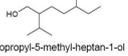
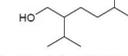
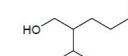
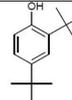
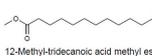
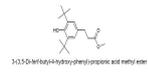
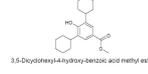


Figura B.18: Cromatograma correspondiente a la muestra MII3.

B. APÉNDICE

Tabla B.11: Estructuras moleculares probables de acuerdo al espectro de masas obtenidos de cada señal a tiempos de retención del cromatograma de la MII3

RT	Estructura Molecular Probale	Descripción
8,965	 3,3-Dimethyl-heptane	Exact. Mass: 128.16
		Formula: C ₉ H ₂₀
9,033	 3,3-Dimethyl-heptane	Exact. Mass: 128.16
		Formula: C ₉ H ₂₀
10,178	 3,7-Dimethyl-octan-1-ol	Exact. Mass: 158.17
		Formula: C ₁₀ H ₂₂ O
10,245	 3-Dodecene	Exact. Mass: 168.19
		Formula: C ₁₂ H ₂₄
12,737	 4,6-Dimethyl-dodecane	Exact. Mass: 198.23
		Formula: C ₁₄ H ₃₀
12,926	 3-(4-isopropyl-phenyl)-acrylic acid	Exact. Mass: 190.10
		Formula: C ₁₂ H ₁₄ O ₂
13,626	 2-isopropyl-5-methyl-heptan-1-ol	Exact. Mass: 172.18
		Formula: C ₁₁ H ₂₄ O
13,747	 2-isopropyl-5-methyl-heptan-1-ol	Exact. Mass: 172.18
		Formula: C ₁₁ H ₂₄ O
13,862	 2-isopropyl-5-methyl-heptan-1-ol	Exact. Mass: 172.18
		Formula: C ₁₁ H ₂₄ O
15,748	 1-Adamantanecarboxylic acid methyl ester	Exact. Mass: 194.13
		Formula: C ₁₂ H ₁₈ O ₂
16,340	 2,6-Di-tert-butyl-4-methyl-phenol	Exact. Mass: 206.17
		Formula: C ₁₄ H ₂₂ O
16,408	 2,6-Di-tert-butyl-4-methyl-phenol	Exact. Mass: 220.18
		Formula: C ₁₅ H ₂₄ O
19,398	 12-Methyl-tridecanoic acid methyl ester	Exact. Mass: 242.22
		Formula: C ₁₅ H ₃₀ O ₂

RT	Estructura Molecular Probale	Descripción
22,537		Exact. Mass: 270.26
		Formula: C ₁₇ H ₃₄ O ₂
22,854		Exact. Mass: 206.17
		Formula: C ₁₈ H ₃₈ O ₃
25,649		Exact. Mass: 220.18
		Formula: C ₁₉ H ₃₈ O ₂
50,570		Exact. Mass: 316.20
		Formula: C ₂₀ H ₂₈ O ₃

Las estructuras moleculares más probables que se encuentran representadas en las tablas B.6-B.11 son pertenecientes a grupos funcionales como ésteres metílicos de ácidos carboxílicos, ácidos carboxílicos, alcanos, alquenos y alcoholes. En las tablas B.20-B.23 se organizaron las estructuras por grupos funcionales.

Debido a que la fase estacionara es de intercambio iónico y cuenta con una amina cuaternaria como grupo funcional unido a la cadena de sílicie , se espera que las moléculas retenidas por estas sean aquellas que presentan una carga negativa en su estructura (figura B.19), como las que se presentan en las tablas B.20, B.21 y B.23.

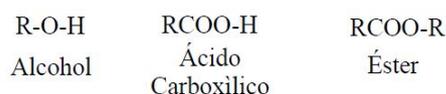


Figura B.19: Formulas generales de los grupos funcionales encontrados en el análisis.

La fase estacionaria también presenta una carga de carbono del 80%, el cuál es capaz de interactuar con compuestos con carácter hidrofóbico, propiciando su retención en estos dispositivos, lo que puede explicar la presencia de alcanos y alquenos que se muestran en la tabla B.22.

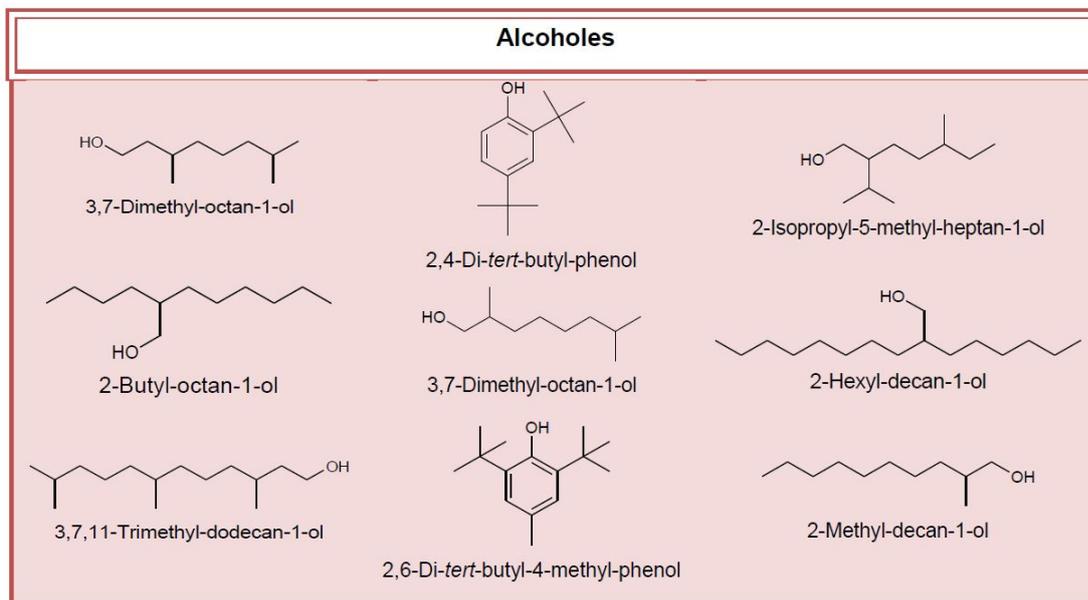


Figura B.20: Estructuras moleculares probables encontradas en las muestras analizadas que contienen hidroxilo.

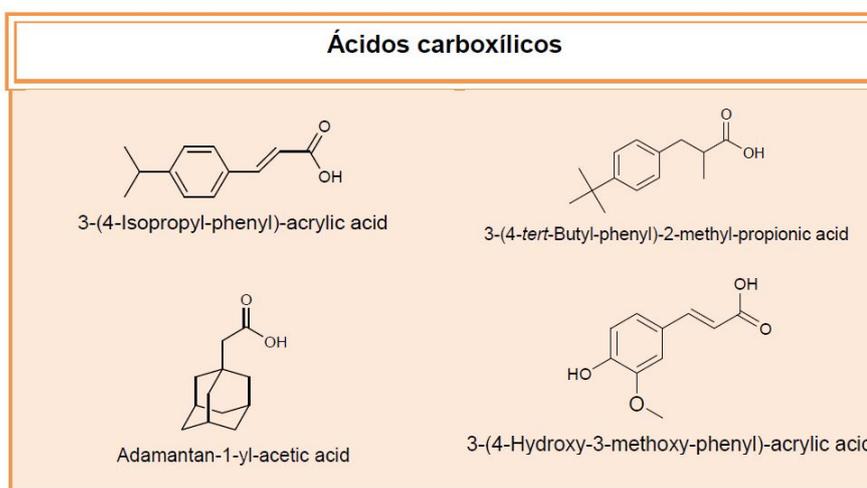


Figura B.21: Estructuras moleculares de ácidos carboxílicos.

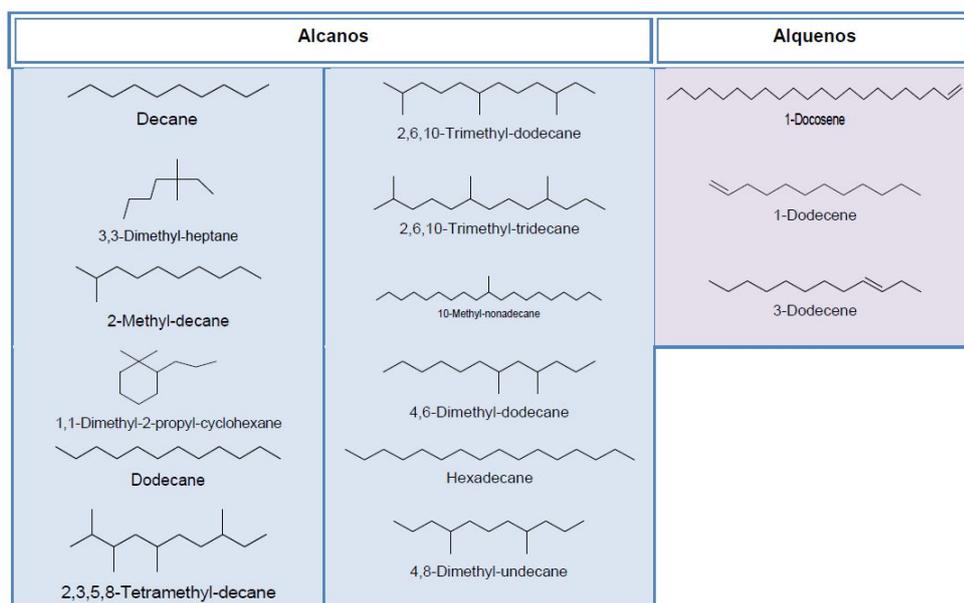


Figura B.22: Estructuras moleculares correspondientes al alcanos y alquenos.

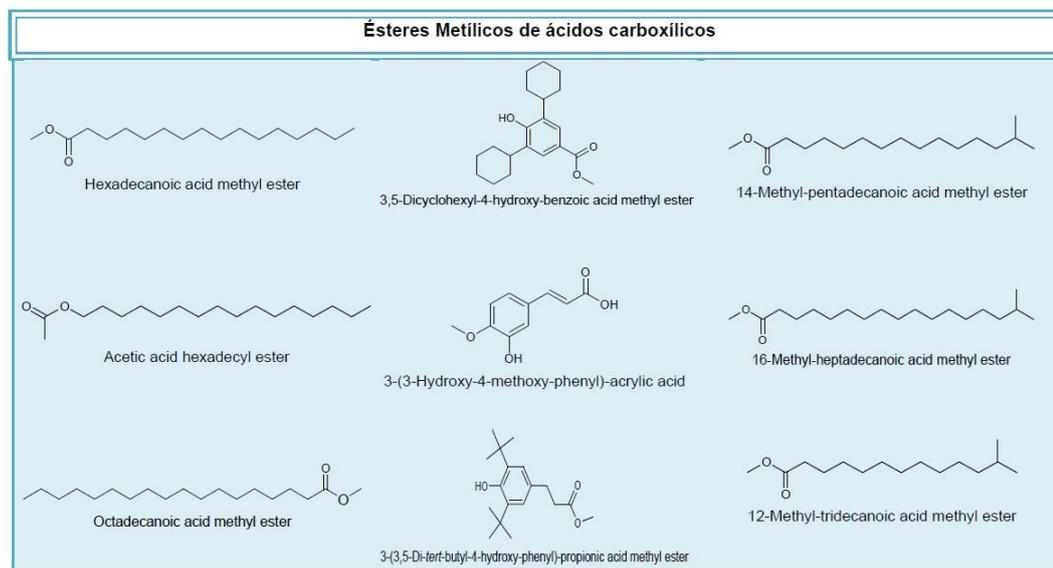


Figura B.23: Estructuras moleculares de ésteres metílicos de ácidos carboxílicos encontradas en las muestras procesadas.

La presencia de ácidos carboxílicos y ésteres metílicos de ácidos carboxílicos se debe a que se llevó a cabo una reacción de derivatización, que transforma los

B. APÉNDICE

ácidos carboxílicos en su éster metílico, y probablemente al romperse la molécula para formar el ión molecular en el espectro de masas, está se rompa con un patrón de fragmentación muy parecido al ácido carboxílico, y por ello el equipo detecte el ácido en lugar del éster metílico correspondiente (tablas B.20 y B.23).

Para las muestras que fueron cargadas con el ácido 1-adamantenocarboxílico como estándar interno, el pico del éster metílico de este ácido se observa en el tiempo de retención 15.748 min, con lo que se comprueba que las técnicas de extracción y de derivatización fueron realizadas de forma adecuada, ya que al realizar el análisis por GC-MS del estándar derivatizado de manera aislada el tiempo de retención obtenido es de 15.775 min..

Al comparar los espectros de masas del análisis del estándar interno, contra el que se obtuvo del pico a 15.748 min en las muestras MII1, MII2 y MII3, se observa un patrón de fragmentación similar al de la prueba del estándar interno al ser derivatizado y analizado en el GC-MS.

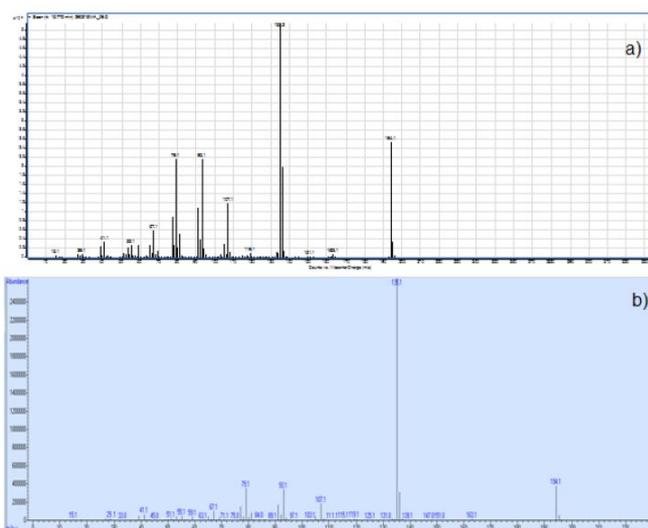


Figura B.24: a. Espectro de masas del estándar derivatizado por separado. b. Espectro de masas del pico a 15.748 min de la muestra MII1

OBSERVACIONES.

Fue necesario realizar varias corridas en el GC-MS para poder establecer el método de análisis más adecuado en éste experimento.

CONCLUSIONES.

Se establecieron las condiciones experimentales adecuadas para cada una de las técnicas de análisis empleadas durante el experimento.

Se identificaron los compuestos presentes en la muestra de aceite M094 más probables, dentro de las cuales se encuentran compuestos con grupos funcionales como: alcanos, alquenos, alcoholes, ácidos carboxílicos y ésteres metílicos de ácidos carboxílicos.

Bibliografía

- ¹ Schlumberger. Carbonate reservoirs: Challenges to maximize recovery. *Schlumberger*, pages 1–12, 2017. [1](#)
- ² PEMEX. Reporte anual de reservas, 2016. *Pemex*, 2016. [1](#)
- ³ G:V Chilingarian E.C. Donaldson. *Enhanced Oil Recovery, I, Volume 17A*. Elsevier Science, London, 1985. [2](#)
- ⁴ V.H. Arana Ortíz. Apuntes de clase simulación matemática de yacimientos. Technical report, UNAM, México, 2015. [xv](#), [3](#), [21](#)
- ⁵ D. Tiab E.C. Donaldson. *Petrophysics: theory and practice of measuring reservoir rock and fluid transport properties*, volume 3. EUA, 2004. [xv](#), [xv](#), [xv](#), [xv](#), [xv](#), [xv](#), [xv](#), [xv](#), [xv](#), [3](#), [21](#), [22](#), [23](#), [24](#), [25](#), [26](#), [27](#), [28](#), [29](#), [34](#), [35](#), [37](#)
- ⁶ J. Regtien. Eor: A key mechanism for meeting tomorrow’s energy needs. *World Petroleum Council*, page 70, 2010. [5](#)
- ⁷ W.G. Anderson. Wettability literature survey- part 1: Rock/oil/brine interactions and the effects of core handling on wettability. *JPT, Society of Petroleum Engineers*, 17:1125–44, 1986. [9](#), [24](#)
- ⁸ B. Mathes, M. Omladič, and H. Radjavi. Linear Spaces of Nilpotent Operators. *Linear Algebra Appl.*, 149:215–225, 1991. [9](#)
- ⁹ Austad T. Fathi, S.J. and S. Strand. Effect of water-extractable carboxylic acids in crude oil on wettability in carbonates. *Energy Fuels*, 25:2587–2592, 2011. Stevnger University. [10](#)
- ¹⁰ P. Hopkin. Preserving initial core wettability during core restoration of carbonate cores. *SCA2015-017*, 2015. [10](#)
- ¹¹ T. Austad D.C. Standnes. Wettability alteration in chalk: 2. mechanism for wettability alteration from oil-wet to water-wet using surfactants. *J. Petrol. Sci. Eng.*, 28. [10](#)

-
- ¹² et. al E.J. Hognesen. Waterflooding of preferential oil-wet carbonates: Oil recovery related to reservoir temperature and brine composition. *SPE EURO-PEC/EAGEI*, 94166, 2005. [10](#), [11](#), [16](#)
- ¹³ et. al T. Puntervold. Waterflooding of carbonate reservoirs: Effects of a model base and natural crude oil bases on chalk wettability. *Energ. Fuel*, 21. [10](#)
- ¹⁴ et. al S. Strand. Spontaneous imbibition of aqueous surfactant solution into neutral to oil wet carbonate cores: Effects of brine salinity and composition. *Energ. Fuel*, 17. [11](#)
- ¹⁵ et. al A.A. Yousef. Laboratory investigation of the impact of injection-water salinity and ionic content on oil recovery from carbonate reservoirs. *SPE Reserv. Eval. Eng.*, 14. [12](#), [14](#), [17](#)
- ¹⁶ et. al A. Hiorth. Impact of poor water chemistry of carbonate surface charge and oil wettability. *Transport Porous Med.* [13](#)
- ¹⁷ et. al J. Schembre. Wettability alteration and oil recovery by water imbibition at elevated temperatures. *JPT*. [13](#)
- ¹⁸ S. Evje A. Hiorth. A mathematical modal for dynamic wettability alteration controled by water-rock chemistry. *Netw. Heterog. Media.* [13](#)
- ¹⁹ et. al S. Strand. Smart water for oil recovery from fractured limestone: A preliminary study. *Energ. Fuel.*, 22. [13](#), [17](#)
- ²⁰ et. al S. Strand. Effect of temperature on enhanced oil recovery from mixed wet chalk cores by spontaneous imbibition and forced displacement using seawater. *Energ. Fuel.*, 22. [14](#), [17](#)
- ²¹ et. al A.A. Yousef. The impact of the injection water chemistry on oil recovery from carbonate reservoirs. *SPE*, 154077, 2012. [14](#), [19](#)
- ²² et. al A.A. Yousef.). improved/enhanced oil recovery from carbonate reservoirs by tuning injection water salinity and ionic content. *SPE Improved Oil Recovery Symposium*, 154076, 2012. [14](#)
- ²³ et. al J. Romanuka. Low salinity eor in carbonates. *SPE*, 183869, 2012. [14](#)
- ²⁴ G.Paul Willhite Don W. Green. *Enhanced Oil Recovery*. SPE Series, Richardson, Tx, 1999. [20](#)
- ²⁵ Larry W. Lake. *Enhanced Oil Recovery*. Prentice Hall, 1989. [xv](#), [2](#), [24](#), [34](#), [36](#)
- ²⁶ A. Abrams. *The Influence of Fluid Viscosity, Interfacial Tension, and Flow Velocity on Residual oil Saturation Left by Waterflood*. SPE, 5050-PA, 1975

- ²⁷ D.C. Standnes, T. Austad. *Wettability alteration in chalk: 2. Mechanism for wettability alteration from oil-wet to water-wet using surfactants*. J. Petrol. Sci. Eng., 28:123-143, 2000 [10](#)
- ²⁸ E.J. Hognesen, et. al. *Waterflooding of preferential oil-wet carbonates: Oil recovery related to reservoir temperature and brine composition*. SPE EUROPEC/EAGEI, Madrid, 94166, 2005 [10](#), [11](#), [16](#)
- ²⁹ Y. Zhang, N. R. Morrow. *Comparison of secondary and tertiary recovery with change in injection brine composition for crude oil/sandstone combinations*. SPE EUROPEC/EAGEI, 2005 [xv](#), [10](#), [12](#)
- ³⁰ T. Puntervold, et. al. *Waterflooding of carbonate reservoirs: Effects of a model base and natural crude oil bases on chalk wettability*, Energ. Fuel, 21: 1606-1616, 2007 [10](#)
- ³¹ S. Strand, et. al. *Spontaneous imbibition of aqueous surfactant solution into neutral to oil wet carbonate cores: Effects of brine salinity and composition*. Energ. Fuel, 17:1133-1144, 2003 [11](#)
- ³² P. Zhang, et. al. *Wettability alteration and improved oil recovery in chalk: The effect of calcium in the presence of sulfate*. Energ. Fuel, 20:2056-2062, 2006
- ³³ A. Hiorth, et. al. *Impact of Poor Water Chemistry of Carbonite Surface Charge and Oil Wettability*. Transport Porous Med., 85:1-21, 2010 [13](#)
- ³⁴ J. Schembre, et. al. *Wettability Alteration and Oil Recovery by Water Imbibition at Elevated Temperatures*. JPT, 52:131-148, 2006 [13](#)
- ³⁵ S. Evje, A. Hiorth. *A Mathematical Model For Dynamic Wettability Alteration Controlled by Water-Rock Chemistry*. Netw. Heterog. Media, 5:217-256, 2009 [13](#)
- ³⁶ P. Zhang, et. al. *Wettability alteration and improved oil recovery by spontaneous imbibition of seawater into chalk: Impact of the potential determining ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , and SO_4^{2-}* . Colloid. Surface. Technical Report, 199-208, 2007 [17](#)
- ³⁷ A.A. Yousef, et. al. *Laboratory investigation of the impact of injection-water salinity and ionic content on oil recovery from carbonate reservoirs*. SPE Reserv. Eval. Eng., 14:578-593, 2011 [12](#), [14](#), [17](#)
- ³⁸ J. Romanuka, et. al. *Low Salinity EOR in Carbonates*. SPE, 183869, Tulsa, 2012 [14](#)
- ³⁹ S. Strand, et. al. *Smart water for oil recovery from fractured limestone: A preliminary study*. Energ. Fuel., 22:648-654, 2008 [13](#), [17](#)

-
- ⁴⁰ S. Strand, et. al. *Effect of temperature on enhanced oil recovery from mixed wet chalk cores by spontaneous imbibition and forced displacement using seawater.* Energ. Fuel., 22:3222-3225, 2008 [14](#), [17](#)
- ⁴¹ T. Austad, et. al. *Sea water in chalk: An EOR and compaction fluid.* SPE Reserv. Eval. Eng., 11:648-654, 2008
- ⁴² A.A. Yousef, et. al. *The impact of the injection water chemistry on oil recovery from carbonate reservoirs.* SPE, 154077, Muscat, 2012 [14](#), [19](#)
- ⁴³ A.A. Yousef, et. al. *Improved/enhanced oil recovery from carbonate reservoirs by tuning injection water salinity and ionic content.* SPE Improved Oil Recovery Symposium, 154076, Tulsa, 2012 [14](#)
- ⁴⁴ E.W. Al-Shalabi, et. al. *Geochemical interpretation of low salinity water injection in carbonate oil reservoirs.* SPE, 20:1212-1226, 2015 [14](#), [15](#)
- ⁴⁵ W. Alameri, et. al. *Experimental and numerical modeling of low-salinity waterflood in a low permeability carbonate reservoir.* SPE, 2015, Garden Grove, 2015 [15](#)
- ⁴⁶ E.W. Al-Shalabi, et. al. *Low salinity EOR-effects in limestone reservoir cores containing anhydrite: A discussion of the chemical mechanism.* Energ. Fuel, 29:6903-6911, 2015 [15](#)
- ⁴⁷ E.W. Al-Shalabi, K. Sepehrnoori. *Low Salinity and Engineered Water Injection for Sandstone and Carbonate Reservoirs.* Gulf Professional Publishing, USA, 2017
- ⁴⁸ H. Mahani, et. al. *Driving Mechanism of Low Salinity Flooding in Carbonate Rocks* SPE EUROPEC, 174300, 2015 [15](#), [16](#)
- ⁴⁹ M.D. Jackson, et. al. *Zeta potential in oil-water-carbonate systems and its impact on oil recovery during controlled salinity waterflooding.* Sci. Rep, 6:1-13, 2016 [16](#)
- ⁵⁰ K.J. Webb, et. al. *A laboratory study investigating methods for improving oil recovery in carbonates.* SPE International Petroleum Technology, 2005. [16](#)
- ⁵¹ I. Fjelde. *Low salinity water flooding experimental experience and challenges. Force RP Work Shop: Low salinity waterflooding, the importance of salt content in injection water.* Technical Report, 2008. [17](#)
- ⁵² R. Gupta, et. al. *Enhanced waterflood for Middle East carbonates cores-Impact of injection water composition* SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, 2011, Manama, Bahrain. [17](#)

- ⁵³ A. Zahid, et. al. *Experimental studies of low salinity water flooding in carbonate reservoirs: A new promising approach* SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Muscat, Oman, Paper SPE 155625 [18](#)
- ⁵⁴ S. Chandrasekhar, K.K. Mohanty. *Wettability alteration with brine composition in high temperature carbonate reservoirs* SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, USA, Paper SPE 166280 [18](#)
- ⁵⁵ H.H. Al-Attar, et. al. *Low salinity flooding in a selected carbonate reservoir: Experimental approach* EAGE Annual Conference Exhibition, London, United Kingdom, Paper SPE 164788 [18](#)
- ⁵⁶ W.G. Anderson. *Wettability Literature Survey-Part 2: Wettability Measurement*. JPT Society of Petroleum Engineers, 38:1246-1262, 1986
- ⁵⁷ W.G. Anderson. *Wettability Literature Survey-Part 3: The Effects of Wettability on the Electrical Properties of Porous Media*, JPT Society of Petroleum Engineers, 38:1371-1378, 1986
- ⁵⁸ W.G. Anderson. *Wettability Literature Survey-Part 3: The Effects of Wettability on Capillary Pressure*. JPT Society of Petroleum Engineers, 39:1283-1300, 1986
- ⁵⁹ W.G. Anderson. *Wettability Literature Survey-Part 3: The Effects of Wettability on Capillary Pressure*. JPT Society of Petroleum Engineers, 39:1453-1468, 1986
- ⁶⁰ W.G. Anderson. *Wettability Literature Survey-Part 3: The Effects of Wettability on Capillary Pressure*. JPT Society of Petroleum Engineers, 39:1605-1622, 1986
- ⁶¹ V.G. Chilingarian, et. al. *Carbonate Reservoir Characterization: a Geologic-Engineering Analysis*. Amsterdam: Elsevier Science, 1, 1992
- ⁶² V.G. Chilingarian, et. al. *Carbonate Reservoir Characterization: a Geologic-Engineering Analysis*. Amsterdam: Elsevier Science, 2, 1996
- ⁶³ F.F. Craig Jr. *The Reservoir Engineering Aspects of Water Flooding*. Society of Petroleum Engineers, 3, Tulsa, 1971
- ⁶⁴ E.C. Donaldson, et. al. *Enhanced Oil Recovery, I Fundamentals and Analyses*. Amsterdam: Elsevier Science, 1985 [2](#)
- ⁶⁵ E.C. Donaldson, D. Tiab. *Petrophysics: theory and practice of measuring reservoir rock and fluid transport properties*. Gulf Professional, 3, EUA, 2004 [xv](#), [3](#), [21](#), [22](#), [23](#), [24](#), [25](#), [26](#), [27](#), [28](#), [29](#), [34](#), [35](#), [37](#)
- ⁶⁶ S. López Ramírez. *Apuntes de la Clase Recuperación Secundaria y Mejorada*. UNAM, México, 2016

- ⁶⁷ V.H. Arana Ortíz. *Apuntes de Clase Simulación Matemática de Yacimientos*. UNAM, México, 2015 [xv](#), [3](#), [21](#)
- ⁶⁸ H. Santos Ríos. *Análisis de Potencial Zeta para Cambio de Mojabilidad en Carbonatos Mediante la Inyección de Agua Inteligente (Smart Water)*. UNAM, México, 2016
- ⁶⁹ J.L. Salager. *Recuperación Mejorada del Petróleo*. Universidad de los Andes, Mérida, 2005
- ⁷⁰ J.J. Sheng. *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice*. Gulf Professional, EUA, 2011