



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Recuperación mejorada de petróleo con D-
Limoneno diluido en salmuera.**

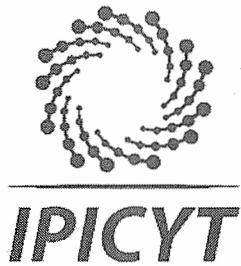
Tesis que presenta
I.Q.I. Mauricio Gaitán Espinosa

Para obtener el grado de
Maestro en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

Codirectora de la Tesis:
Dr. Patsy Verónica Ramírez González

San Luis Potosí, S.L.P., 05 de febrero de 2020



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis **“Recuperación mejorada de petróleo con D-Limoneno diluido en salmuera”** presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Mauricio Gaitán Espinosa** y aprobada el **cinco de febrero de dos mil veinte** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios
Codirector de la tesis

Dra. Patsy Verónica Ramírez González
Codirector de la tesis

Dra. Mariana Gutiérrez Sánchez
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Sinhué López Moreno
Miembro del Comité Tutorial

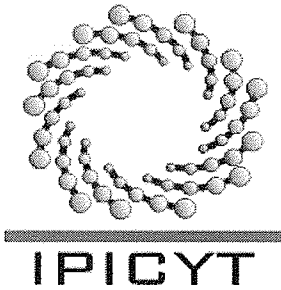


Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Petroquímica y Polímeros de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios y la codirección de la Dra. Patsy Verónica Ramírez González.

También fueron realizadas pruebas en el Laboratorio Nacional de Investigaciones de Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) de la División de Materiales Avanzadas; en el Laboratorio de Petrografía y Petrofísico se realizaron pruebas de caracterización de la roca, además de pruebas de desplazamiento de CoreFlood de la División de Geociencias Aplicadas; en el Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental (LANBAMA) se realizaron pruebas para obtención de caracterización química de la roca por parte de la División de Ciencias Ambientales. Un especial crédito a Porous Media Laboratory del Department of Chemical & Petroleum Engineering de Schulich School of Engineering de la University of Calgary por las pruebas de desplazamiento en micromodelos.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología 634185 y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C. En el transcurso de esta tesis se obtuvieron recursos de “Fondo Sectorial SENER-CONACYT-HIDROCARBUROS”, apoyo número 280816.



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 054 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 5 días del mes de febrero del año 2020, se reunió a las 11:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Sinhué López Moreno	Presidente	IPICYT
Dra. Mariana Gutiérrez Sánchez	Secretaria	UASLP
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Mauricio Gaitán Espinosa

sobre la Tesis intitulada:

Recuperación mejorada de petróleo con D-Limoneno diluido en salmuera

que se desarrolló bajo la dirección de

Dra. Patsy Verónica Ramírez González
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

El Jurado, después de deliberar, determinó

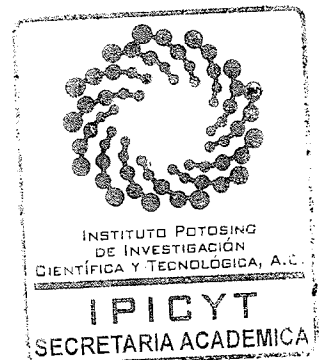
APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 12:40 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 5 días del mes de febrero de 2020.


Dr. Márcial Bonilla Marín
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



Dedicatorias

Dedicatoria a mi mamá y mi papá por motivarme a estudiar una maestría, ya que sin ellos no habría podido llegar a donde estoy, y gracias a los grandes consejos que me han dado, que me han orillado a estar en esta parte de mi vida.

Dedicatoria a mis tíos Marcela y Moisés ya que, sin su valioso apoyo, no hubiese podido estar en la ciudad de San Luis Potosí.

Dedicatoria a mi primo Alex, por confiar en mí al momento de egresar del programa de maestría.

Dedicatoria a mis tíos Miriam y Mario, por la formación que me brindaron desde la Universidad.

A Ab, por dar un especial significado a mi estadía en la ciudad y los momentos gratos.

Agradecimientos

Agradecimiento al Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios, por todo su apoyo y supervisión durante el proceso de la tesis, asimismo, la aportación de su conocimiento y vivencias personales.

A la Dra. Patsy Verónica Ramírez González, por la co-dirección de la tesis.

Al Dr. Sinhué López Moreno y la Dra. Mariana Gutiérrez Sánchez por ser sinodales en mi tesis, y por todos los consejos en la preparación de mi tesis.

Al Dr. Hossein Hejazi por recibirme en su laboratorio tan amablemente en su laboratorio y todas las facilidades otorgadas en el Laboratorio de Porous Media en la Universidad de Calgary. Al Dr. Hossein Korshidian por su dedicación a la hora de explicarme cualquier cosa relacionada con los micromodelos. También agradecimiento al Dr. Pedro Pereira-Almao y al Dr. Lante Carbognani por dejarme utilizar su equipo SARA para comparar resultados.

A la M. en C. Victoria González Rodríguez, M. en C. Alejandra Ramírez González y Q.F.B. Miriam Cecilia Cerrillos Romero, técnicos en el Laboratorio de Polímeros por el soporte en el laboratorio de Polímeros.

A la M. en C. Ana Iris Peña Maldonado por las caracterizaciones en el Microscopio Electrónico de Barrido; a la M. en C. Beatriz Adriana Rivera Escoto por la caracterización en el Difractómetro de Rayos X; a la M. en C. María Mercedes Zavala Arriaga por el acondicionamiento de tapón; a la L.Q. Ma. Guadalupe Ortega Salazar por la caracterización en ICP-OES.

A mis amigos Karen, Jorge, Mauricio, Óscar, Toño, Abraham y Alma, por estar directa o indirectamente conmigo, porque su amistad significa mucho para mí.

A mi familia, por motivarme y estar presentes conmigo. A mi prima Farah y a mi tío Lucio por siempre recibirme en la CDMX a la menor escala que necesitara.

A mis compañeros de la maestría Brenda, Vicky, Lulú, Josué, Vero, Selene, Ady, Jorge y Sara, por los gratos momentos y toda la ayuda brindada en este periodo. A los compañeros del laboratorio Lupita, Lalo, Elzy, Mauricio, Dalia y Valeria, por su soporte en el Laboratorio.

A mis compañeros en Canadá Gürkan, Parisa, Yaqi, Shruti y Faryar por su total disposición y amabilidad a la hora de explicarme cualquier procedimiento y trámite interno; en especial a Mauricio y Mario por toda la hospitalidad y cobijo mexicano que se brinda a un connacional. También a nuevos amigos que formé en Calgary Cody, Carlos y Paco, gracias por mostrarme el lado amistoso del Este de Canadá.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Resumen	viii
Abstract	ix
1.-Introducción	1
2.-Justificación	3
3.-Hipótesis	4
4.-Objetivo General	5
4.1.-Objetivos Específicos	5
5.-Antecedentes	6
5.1.-Generalidades acerca del petróleo	6
5.2.-Clasificación del petróleo	6
5.3.-Clasificación de Yacimientos petroleros	7
5.4.-Extracción de petróleo	9
5.5.-Propiedades petrofísicas y petroquímicas en la Recuperación Mejorada	10
5.6.-Eficiencia de Desplazamiento	26
5.7.-Metodología por Solvente	29
5.8.-Generalidades acerca del D-Limoneno	30
5.9.-Recuperación mejorada de petróleo	31
6.-Materiales y Métodos	32
6.1.-Reactivos	32
6.2.-Preparación de mezclas	32
6.3.-Equipos	33
7.-Discusión de Resultados	39
7.1.-Caracterización de la roca	39
7.2.-Caracterización de fluidos	42
7.3.-Interacción Roca-Fluido	49
7.4.-Recuperación mejorada de petróleo	51
8.-Observaciones Finales	61
9.-Perspectivas	62
10.-Bibliografía	63

Resumen

“Recuperación mejorada de petróleo con D-Limoneno diluido en salmuera”

El D-Limoneno, compuesto constituido por terpenos en su forma dextrógira, es utilizado como desengrasante, limpiador de residuos de hidrocarburos y como separador de petróleo de arenas. En esta tesis, se plantea el uso de este solvente como alternativa química para la recuperación mejorada del petróleo (EOR), evaluando su potencial como reductor de viscosidad. Por lo anterior, se utilizó un crudo extra pesado proveniente de la cuenca sureste de México (Samaria), cuya viscosidad es de 120,000 cP. La adición del 3 % de D-Limoneno disminuyó la viscosidad hasta 13,000 cP, y redujo el porcentaje de asfaltenos e incrementó el de aromáticos (de acuerdo al análisis SARA), además de mejorar el rendimiento en la destilación simulada.

Se diluyó D-Limoneno en salmuera al 3% v/v y se realizó el estudio de recuperación mejorada en una roca bioclástica con un petróleo de 100 cP de viscosidad. La roca tiene una permeabilidad al helio de 2.59 mD, ligeramente mayor que las rocas carbonatadas, ambas, características de la República Mexicana, en la Cuenca del Golfo de México. La roca fue caracterizada mediante microscopía electrónica de barrido, porosimetría y difracción de rayos X. La recuperación mejorada se evaluó mediante pruebas de desplazamiento en un equipo CoreFlood a 50 °C y se logró un factor de recuperación del petróleo del 49.56 % con respecto al volumen inicial de crudo inyectado a la roca. Este valor supera el porcentaje promedio del factor de recuperación mejorada en México (20%). Cabe señalar que el D-Limoneno es un producto biodegradable e inocuo.

PALABRAS CLAVE: D-Limoneno, Aditivo biodegradable, Recuperación Terciaria, Recuperación química

Abstract

'Enhanced Oil Recovery with D-Limonene diluted in brine'

D-Limonene, a compound consisting of terpenes in its dextrogyrous form, is used as a degreaser, hydrocarbon waste cleaner and as a sand oil separator. In this thesis, the use of this solvent is proposed as a chemical alternative for enhanced oil recovery (EOR), evaluating its potential as a viscosity reducer. Therefore, extra-heavy crude oil from the southeast basin of Mexico (Samaria) was used, whose viscosity is 120,000 cP. The addition of 3% D-Limonene decreased the viscosity to 13,000 cP, and reduced the percentage of asphaltenes and increased the percentage of aromatics (according to the SARA analysis), in addition to improving the performance in simulated distillation.

D-Limonene was diluted (3% v / v) in brine and the improved recovery study was performed on a bioclastic rock with a 100 cP viscosity oil. The rock has a helium permeability of 2.59 mD, slightly higher than the carbonated rocks, both characteristic of the Mexican Republic, in the Gulf of Mexico Basin. The rock was characterized by scanning electron microscopy, porosimetry and X-ray diffraction. The improved recovery was evaluated by displacement tests in a CoreFlood equipment at 50 ° C and a 49.56% oil recovery factor was achieved concerning the initial volume of crude injected into the rock. This value exceeds the average percentage of the improved recovery factor in Mexico (20%). It should be noted that D-Limonene is a biodegradable and harmless product.

KEY WORDS: D-Limonene, Biodegradable Additive, Third Oil Recovery, Chemical Recovery

1.-INTRODUCCIÓN

La recuperación del petróleo es una tecnología para lograr, por medio de diferentes técnicas, que el petróleo fluya del yacimiento a la superficie. Existen tres tipos de recuperación: la primaria y la secundaria (que son los métodos convencionales) y la terciaria, o mejor conocida como recuperación mejorada de petróleo (EOR, por sus siglas en inglés de *Enhanced Oil Recovery*). El presente trabajo se enfoca en esta última. La EOR se utiliza en casos donde el pozo ya no tiene suficiente presión interna, por lo que se opta por inyectar fluidos o suministrar calor al yacimiento para aumentar esa presión.

Cada día, sobretodo en nuestro país, disminuye la producción de hidrocarburos, por lo que se requiere de nuevas técnicas para extraerlo. Esto sucedió en países como Estados Unidos y Canadá, que al ver que sus reservas decaían más que sus ingresos en producción, optaron por emplear la EOR, y tanto fue su éxito que, en 1990, la producción de ambos países significó más del 50% de la producción mundial de ese año por este método (Lake et al., 1992). Para el 2010, de la producción mundial de petróleo, el 3.5% correspondía a EOR; y estimaciones valúan que para el 2030, el 20% de la producción estará asociada a EOR (Kokal et al., 2010).

La recuperación mejorada de petróleo se subdivide en tres categorías principales: en térmica, miscible y química. La térmica forma el 67% de las técnicas aplicables a EOR, la inyección de gases (miscible) contribuye con 22% y la química con 11%. También existen otros tipos de EOR, como MEOR (recuperación microbiana), pero en la actualidad corresponden a un porcentaje mínimo.

En lo que compete al tema de tesis, la recuperación química es el eje central de estudio, ya que se estudiará la recuperación mejorada de petróleo con D-Limoneno. El país que más recurre a la recuperación mejorada por vía química es China (Kokal et al., 2010). La inyección de químicos, se encuentra en una etapa de madurez en la aplicación en campo, por lo que se puede presentar cierta incertidumbre, pero si la formulación del químico es debidamente preparada, diseñada y controlada, puede dar altos valores de recuperación de petróleo (Germán, 2012).

En la República Mexicana, muchos campos petroleros tienen el potencial de aplicárseles EOR, debido a que tienden a descender su energía inicial en lapsos cortos, por lo que Chicontepec en Veracruz, Cantarell y Ku-Maloob-Zaap en Campeche son ideales para aplicar esta técnica de recuperación (Germán, 2012). El factor de recuperación de petróleo promedio en México es del 20% y se espera que con la recuperación mejorada aumente de 40 a 50%.

Un buen referente para medir la efectividad de una recuperación, es a nivel de laboratorio, por lo que este trabajo tiene como finalidad medir el factor de recuperación de petróleo por medio de inyección de D-Limoneno en un analizador de núcleos (Core Flood), el cual simula las condiciones en la que se extrae el petróleo en un yacimiento. En México, la recuperación mejorada por métodos químicos ha sido poco aprovechada, debido principalmente a los altos costos de los químicos que se requieren para llevarla a cabo. Sin embargo, la ventaja de utilizar D-Limoneno, es que se diluye en salmuera (3 %v/v), lo que representa un gran ahorro en solventes, aunado al hecho de que se trata de un aditivo biodegradable y ambientalmente amigable.

2.-JUSTIFICACIÓN

México cuenta con grandes reservas de crudo, al momento se han descubierto acumulaciones con una estimación de volumen remanente de 210,000 millones de barriles de petróleo crudo. Solamente se ha explotado 14% de petróleo, lo que denota que hay petróleo en México proyectado para muchos años, pero tendrán que emplearse técnicas de EOR para su producción, dadas las características de dichos crudos, que alrededor del 60 % son pesados y extrapesados, con altas viscosidades (>85,000 cP).

Nuestro país cuenta con un bajo factor de eficiencia de recuperación de petróleo comparado con el mundo, y según la Comisión Nacional de Hidrocarburos, la mayoría de sus campos poseen menos del 30% de eficiencia de recuperación (Germán, 2012).

Por eso es importante emplear una técnica de EOR, que sea inocua y biodegradable, como es el caso del D-Limoneno, compuesto químico utilizado para limpiar residuos de petróleo (Grant B. & Dover, 1985) y en la separación de petróleo de arenas petrolíferas (Ophus, 2014), por lo que el objeto de investigación es evaluar su desempeño como químico en EOR. Es importante señalar que México es el quinto país productor de naranjas a nivel mundial (United States Department of Agriculture, 2019) por tanto, se visualiza que la producción de D-Limoneno sería suficiente para cubrir la demanda que se llegase a tener de dicho aditivo.

3.-HIPÓTESIS

El D-Limoneno, podrá utilizarse como fluido extractor de petróleo atrapado en la roca, mejorando la eficiencia en la recuperación de aceite arriba del 30%, debido a que el D-Limoneno, diluido en salmuera, crearía una mezcla inmiscible con el aceite y además actuaría como una esfera de solvatación, disolviendo al aceite, logrando que éste se desplace a través de los canales dentro de la roca.

4.-OBJETIVO GENERAL

Evaluar la eficiencia del D-Limoneno, diluido en salmuera, como fluido recuperador de petróleo atrapado en la roca.

4.1.-OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Valuar las propiedades de D-Limoneno como reductor de la viscosidad de hidrocarburos pesados y extrapesados.
- Caracterizar la roca utilizada, para verificar afinidades entre minerales y fluidos.
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas y reológicas del petróleo y del petróleo con D-Limoneno.
- Evaluar interacción entre fluidos y roca
- Realizar pruebas de desplazamiento en el CoreFlood para evaluar la recuperación mejorada de petróleo
- Calcular eficiencia de D-Limoneno diluido en salmuera en la recuperación mejorada de petróleo atrapado en roca
- Hacer uso de modelos de microfuidos para evaluar la eficiencia de recuperación de crudo con diferentes medios (salmuera y mezcla de salmuera-D-Limoneno).

5.-ANTECEDENTES

5.1.-GENERALIDADES ACERCA DEL PETRÓLEO

El objetivo de estudio es la recuperación mejorada de petróleo, por lo que a continuación se define al petróleo, cuya acepción muy puntual es: “compuesto químico con mezcla de estados de agregación sólido, líquido y gaseoso, formado de hidrocarburos (átomo de carbono e hidrógeno, con fracciones de oxígeno, nitrógeno, azufre y metales), que se encuentra localizado en depósitos de roca sedimentaria y en el mar” (Cifuentes, 2003).

5.2.-CLASIFICACIÓN DEL PETRÓLEO

El petróleo presenta varias clasificaciones, ya sea por su composición química, contenido de azufre, por petróleo de referencia o por grados API (*American Petroleum Institute*, por sus siglas en inglés) (Hyne, 2012).

5.2.1.-COMPOSICIÓN QUÍMICA

Por su composición química, el petróleo se clasifica como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 1. Porcentaje en peso para clasificación química del crudo (Bruce & Schmidt, 1994).

Clasificación química	Porcentaje en peso (% p/p)
Parafinas	15 a 60
Naftenos	30 a 60
Aromáticos	3 a 30
Asfálticos	Residuo

Las **parafinas** son alcanos que están constituidos por cadenas de átomos de carbono con enlaces saturados entre cada átomo de carbono. Si las parafinas cuentan con más de 18 átomos de carbono, se dice que es una cera.

Los **naftenos** son cadenas cíclicas de enlaces saturados entre carbono-carbono (cicloalcanos o cicloparafinas).

Los **aromáticos** cuentan con el grupo funcional fenil, el cual es una molécula con un anillo cerrado (aromático) con enlaces insaturados (dobles enlaces) entre átomos de carbono.

Los **asfaltenos** cuentan con un número de moléculas de carbono que va desde 40 hasta 60 átomos (Hyne, 2012).

5.2.2.-CONTENIDO DE AZUFRE

Por otro lado, el azufre es una impureza indeseable, ya que su combustión produce SO₂, que es el contaminante responsable de la lluvia ácida. El petróleo tiene dos clasificaciones por el contenido de azufre, si el crudo contiene menos del 1% en peso, es un petróleo dulce, si contiene más del 1%, es un petróleo amargo.

5.2.3.-GRAVEDAD API

La tercera clasificación es por gravedad, que es la más usada en la industria de hidrocarburos, la unidad más usada son los grados API, la cual estandariza una escala para procedimientos y equipos con el objetivo de describir qué tan liviano o pesado es un crudo con respecto al agua. Para el cálculo de esta gravedad, es usada la siguiente fórmula:

$$API = \left(\frac{141.5}{G.E.} \right) - 131.5 \dots \text{Ecuación 1}$$

donde:

°API= Grados API

G.E.= Gravedad específica del crudo a 60 °F

Si los grados API son más de 30 se trata de un crudo liviano, si son entre 22 y 29.9 es un crudo mediano, de 10 a 21.9 es pesado y debajo de 9.9 es un crudo extrapesado o bitumen.

5.2.4.-ORIGEN (REFERENCIA MUNDIAL)

Los crudos de referencia a nivel mundial son los de Estados Unidos, Reino Unido y Emiratos Árabes Unidos (West Texas Intermediate, Brent y Dubai, respectivamente), todos ellos son ligeros (Hyne, 2012).

5.3.-CLASIFICACIÓN DE YACIMIENTOS PETROLEROS

5.3.1.-YACIMIENTOS PETROLEROS

El petróleo se localiza en rocas sedimentarias y se desplaza vertical o lateralmente a través de rocas porosas, ya que se infiltra por medio de éstas, y como consecuencia queda bloqueado por una capa impermeable. A la acumulación de petróleo en esta zona se llama yacimiento petrolero (Cifuentes, 2003). Un

yacimiento se define como un cuerpo de roca, sedimentaria, del subsuelo que presenta porosidad y baja permeabilidad con capacidad de almacenar y transmitir fluidos, en este caso petróleo (Schlumberger, 1998).

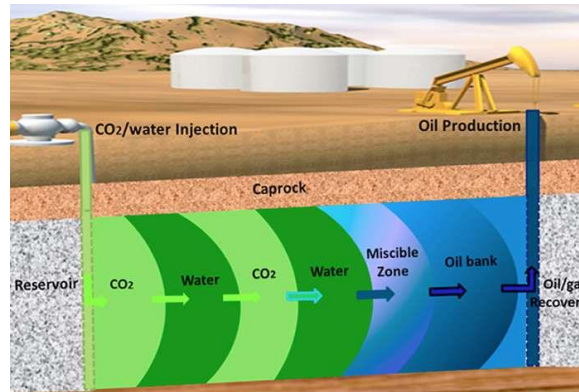


Figura 1 Esquema de un yacimiento petrolero.

5.3.2.-TIPOS DE YACIMIENTOS PETROLEROS

Existen tres tipos de clasificación para rocas: ígneas, metamórficas y sedimentarias; para efectos de esta investigación se estudiarán solamente las sedimentarias. Las rocas sedimentarias están compuestas por la diagénesis de los sedimentos (Hyne, 2012); son productos de la meteorización mecánica y química que conforman la materia prima de estas rocas (Tarbuck & Lutgens, 2005), la roca sedimentaria más común es la calcita (CaCO_3) (Hyne, 2012). Las calcitas poseen un origen biológico compuestas por restos fósiles de fragmentos de organismos marinos, esqueletos, corales y algas (S. Q. Sun & Sloan, 2003). La clasificación de las rocas sedimentarias se explica en la Figura 2. (Blatt et al., 1980; Prothero & Schwab, 2004)

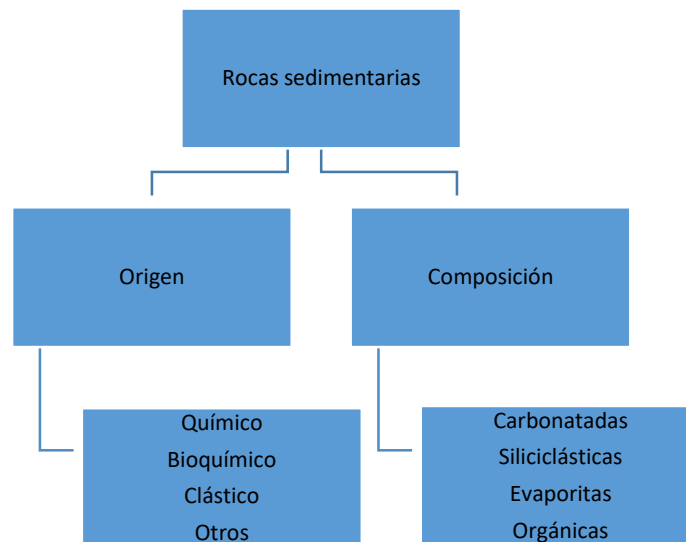


Figura 2 Clasificación de las rocas.

Para efectos de esta investigación, se ahondará en las rocas clásticas y carbonatadas. Las rocas clásticas están compuestas por fragmentos de minerales y rocas preexistentes; para introducirnos detalladamente al tema, un clasto es un fragmento de detrito geológico y de trozos y granos más pequeños que se fragmentan de otras rocas por desgaste físico (Marshak, 2013). Las rocas carbonatadas, como su nombre lo indica, están compuestas principalmente de carbonato de calcio (Tarbuck & Lutgens, 2005).

5.3.3.-YACIMIENTOS DE PETRÓLEO CARBONATADOS

Regresando a los yacimientos petrolíferos, cuando se encuentran en rocas carbonatadas, se llaman yacimientos carbonatados, además se estima que el 60% de las reservas petroleras se encuentran en este tipo de yacimientos, y de este porcentaje, más de 3/5 partes del petróleo bloqueado en rocas carbonatadas no se recupera por factores como la heterogeneidad del yacimiento, el tipo de fluido producido, el drenaje y manejo del yacimiento. Un punto importante es que aún no se exploran todas las reservas que contienen los yacimientos carbonatados, que se estima son el 70% de las reservas totales (Akbar et al., 1995).

5.4.-EXTRACCIÓN DE PETRÓLEO

Para la extracción de petróleo del yacimiento, actualmente se usan métodos de extracción primarios, secundarios y terciarios, este último llamado recuperación mejorada de petróleo o *Enhanced Oil Recovery* (EOR, por sus siglas en inglés). La

técnica que se utiliza es inyectar un fluido con presión positiva, iniciando en el pozo de inyección y finalizando en el pozo de producción (Shell Global Solutions International B.V., 2016). La EOR se utiliza en casos donde el pozo ya no tiene suficiente presión interna, por lo que deja de fluir el petróleo, por lo tanto se opta por inyectar fluidos para aumentar dicha presión. Esto sucedió en países como Estados Unidos y Canadá, que al ver que sus reservas decaían más en comparación con sus ingresos en producción, optaron por usar la EOR, y tanto fue su éxito que, en 1990, la producción de ambos países significó más del 50% de la producción mundial de ese año por este método (Lake et al., 1992). Para el año 2010, el 3.5% de la producción mundial de petróleo, correspondía a EOR; y algunas estimaciones valúan que para el 2030, el 20% de la producción será mediante EOR.

5.4.1.-RECUPERACIÓN TERCIARIA O RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO

A su vez, la recuperación mejorada de petróleo se subdivide en tres categorías: en térmica, miscible y química. La térmica representa el 67% de las técnicas aplicables a EOR, la inyección de gases contribuye con 22% y la química representa 11%. A lo que compete a la tesis, la recuperación química es el eje central de estudio, ya que la recuperación mejorada de petróleo con D-Limoneno, entra en esta categoría. Cabe señalar que el país que más usa la recuperación mejorada por vía química es China(Kokal et al., 2010).

La inyección de químicos, se encuentra en una etapa de madurez en su aplicación en campo, por lo que puede presentar cierta incertidumbre, pero si la formulación del químico es debidamente preparada, diseñada y controlada, proporciona altos valores de recuperación de petróleo.

5.4.2.-APLICACIONES EN MÉXICO

En la República Mexicana, muchos campos petroleros son susceptibles de ser explotados mediante EOR, debido a que tienden a descender su energía inicial en lapsos cortos; por lo que Chicontepec en Veracruz, Cantarel y Ku-Maloob-Zaapen, en Campeche, son ideales para aplicar esta técnica de recuperación (Germán, 2012).

5.5.-PROPIEDADES PETROFÍSICAS Y PETROQUÍMICAS EN LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO

5.5.1.-POROSIDAD Y PERMEABILIDAD

La porosidad es la proporción de espacio vacío o volumen de poro a volumen macroscópico o de bulto; el volumen de la roca es el volumen de bulto menos el volumen de poro. La porosidad más común de una roca oscila entre 0.10 a 0.40, aunque se han observado valores que no entran en este intervalo.

La porosidad de un medio permeable es una función fuertemente ligada a la diferencia de la distribución de tamaño de grano y en menor medida del promedio de tamaño de poro (Lake, 2010).

La porosidad se define en dos clases, las cuales son absoluta o total, y efectiva. La primera es el espacio vacío fraccional respecto al volumen de poro no importando las conexiones de los poros. La segunda es la fracción del volumen del poro de los poros interconectados. La porosidad efectiva es un indicador de permeabilidad, pero no una medida de ella (Collins, 1976).

La permeabilidad es una propiedad de un material poroso en la cual un fluido puede fluir a través de un material, aplicando un gradiente de presión. Matemáticamente se expresa mediante la Ley de Darcy, la cual dice “El caudal que atraviesa un permeámetro era linealmente proporcional a la sección y al gradiente hidráulico”. La fórmula es la siguiente:

$$K = \frac{q\mu}{A\left(\frac{\Delta P}{L}\right)} \dots \text{Ecuación 2}$$

donde:

K= Permeabilidad

q= Caudal de flujo

μ = Viscosidad del fluido

A= Área transversal

ΔP = Diferencial de presión aplicado a lo largo de la muestra.

L= Longitud

La permeabilidad es una propiedad importante para la EOR, al igual que la porosidad. La permeabilidad es una propiedad tensorial ya que es una función de posición y presión (Lake, 2010).

La dependencia de la permeabilidad con el tamaño de poro se puede ejemplificar con un modelo a escala REV (Representative Elementary Volume). El modelo de poro local en este caso es el tubo de capilaridad. Considerando una sola fase, estable, flujo laminar de un fluido newtoniano, con viscosidad constante, a través de un capilar horizontal de radio R y longitud L (Figura 3). Un balance de fuerzas en el

elemento anular de fluido produce una ecuación diferencial ordinaria para la velocidad del fluido, y se obtiene la ecuación de Hagen-Poiseuille para flujo laminar en un tubo, a continuación, se describe (Bird et al., 1960):

$$q = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8\mu L_t} \dots \text{Ecuación 3}$$

Donde

q=caudal de flujo

R= Radio del capilar horizontal

L_t= Largo del capilar horizontal

ΔP= Diferencial de presión



Figura 3 Condiciones REV para flujo laminar estable.

5.5.2.-PRESIÓN CAPILAR

Considerando el modelo REV anterior, la presión capilar es la característica más básica de la interacción fluido-roca en fluidos multifase.

Como la figura 4, se considera un tubo capilar con dos fases, una no mojada en la izquierda, y una fase mojada en la derecha. La primera fase moja la superficie del tubo porque el ángulo de contacto medido a través de esta fase es menor de 90°. La frontera entre las dos fases es una interfase a través cada cual o más de las propiedades intensivas del fluido cambian discontinuamente.

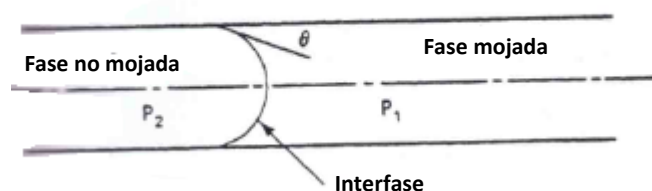


Figura 4 Condiciones REV para una configuración de una interfase entre dos fases.

Si las fases y la interface en el tubo no están fluyendo, se requerirá una presión más alta en la fase no mojada que en la fase mojada para mantener la interface en movilidad. Un balance de fuerzas estática a través de la interface en dirección paralela al eje del tubo da como resultado una expresión para el diferencial de presión entre la fase no-mojada y mojada:

$$P_2 - P_1 = \frac{2\sigma \cos \theta}{R} \equiv P_c \dots \text{Ecuación 4}$$

donde:

$P_2 - P_1$ = Diferencial de presión

σ = Tensión interfacial

θ = Ángulo de contacto

R = Radio del capilar horizontal

P_c = Presión capilar

La ecuación 4 define la presión capilar. Si la tensión interfacial es cero o la interface es perpendicular a la pared del tubo, la presión capilar será cero. La primera condición será cumplida cuando la ausencia de tensión interfacial (e interface) hace que las dos fases contiguas sean miscibles. La siguiente condición es solamente para la geometría de tubo de uniforme simple. El ángulo de contacto puede tomar valores entre 0° y 180° , si es mayor a 90° , el patrón de mojabilidad de dos fluidos será inverso y la presión de capilaridad será negativa.

Para geometrías más complicadas, la forma de $1/R$ en ecuación 4 es reemplazada con la curvatura promedio. Se considera la entrada de una fase no mojada en un poro de geometría toroidal encerrada por un grupo de esferas (Figuras 5 y 6), demuestran la presión de capilaridad correspondiente a varias posiciones entrantes en la interface. Para forzar la interface dentro del pro, es conveniente comprimir a través del cuello del radio del poro R_n , provocando un descenso en la curvatura de la interface e incrementando la presión de capilaridad en la saturación de la fase no mojada en el toroide es incrementado desde cero hasta el punto A.

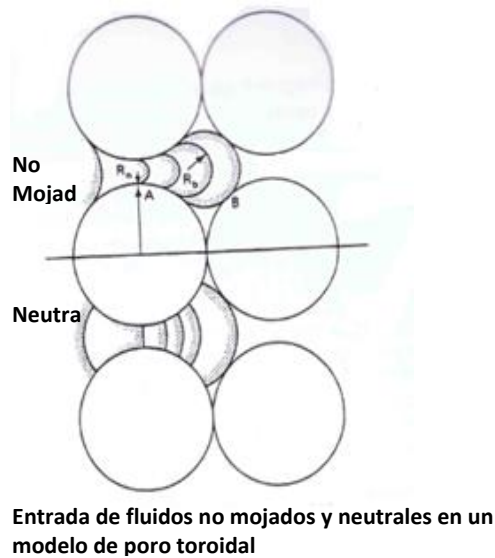


Figura 5 Esquema del fluido mojado y neutral en un modelo de poro toroidal.

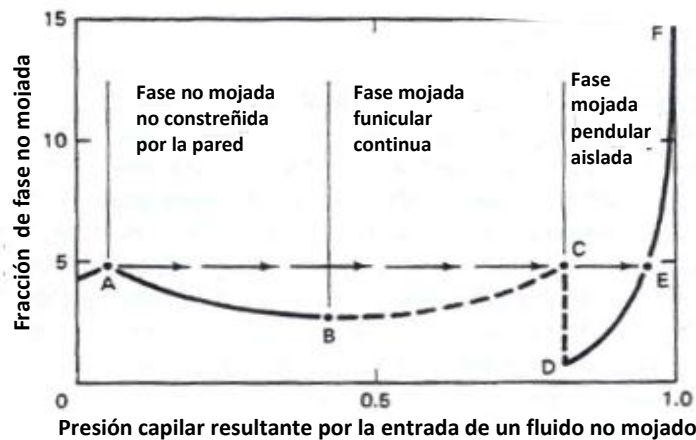


Figura 6 Curva de presión capilar resultante para la entrada de fluido no mojado.

Dentro del cuerpo del poro, que posee una dimensión más larga R_b que el cuello, la curvatura aumenta, y disminuye la presión capilar. La disminución continuará hasta que la interface empiece a ser comprimida por las paredes en el lado opuesto del poro hasta el punto B. Después de este punto, depende mucho del tamaño del poro de salida. Si existe un radio R_n , la presión capilar se construirá retrocediendo a C. Además, la interface dejará el poro, y ni la presión capilar ni la saturación cambiarán (Lake, 2010).

5.5.3.-PERMEABILIDAD RELATIVA

Las curvas de permeabilidad relativa son las más importantes relaciones para EOR. Para un flujo de fases incomprensibles de un solo componente en una dimensión,

en un medio permeable línea, si el flujo está en estado de equilibrio, se aplica la Ley de Darcy integrada hasta una distancia Δx , la cual es la siguiente:

$$u_j = -\lambda_j \Delta \Phi_j / \Delta x \dots \text{Ecuación 5}$$

donde:

λ_j = Movilidad de la fase j

u_j = Flux de la fase j

$\Delta \phi_j$ =Diferencia de potencial

A partir de la movilidad de la fase j, se pueden obtener otras propiedades de la roca, como permeabilidad absoluta k , viscosidad de la fase j μ_j , y la permeabilidad relativa k_{rj} . La permeabilidad relativa depende enteramente de la saturación de fase S_j . La funcionalidad entre la permeabilidad relativa y la saturación de fase es una función de las propiedades de roca y mojabilidad. No depende directamente de las propiedades del fluido, pero algunas propiedades como tensión interfacial, cambian de manera radical sus valores, por lo que la permeabilidad relativa puede ser afectada.

En la figura 7, se aprecia las curvas de permeabilidad relativa de aceite-agua. La permeabilidad relativa a una fase disminuye como la saturación de esa fase decrece también. Es más, la permeabilidad relativa a una fase desaparece a un cierto punto antes de que la saturación de fase posea valor de cero. Si la permeabilidad relativa de una fase es cero, puede no continuar el flujo y la saturación a este punto no puede ser más baja. Reducir la saturación del aceite atrapado es uno de los puntos más importantes de la EOR. La saturación de aceite atrapado es llamada saturación de aceite residual (Lake, 2010).

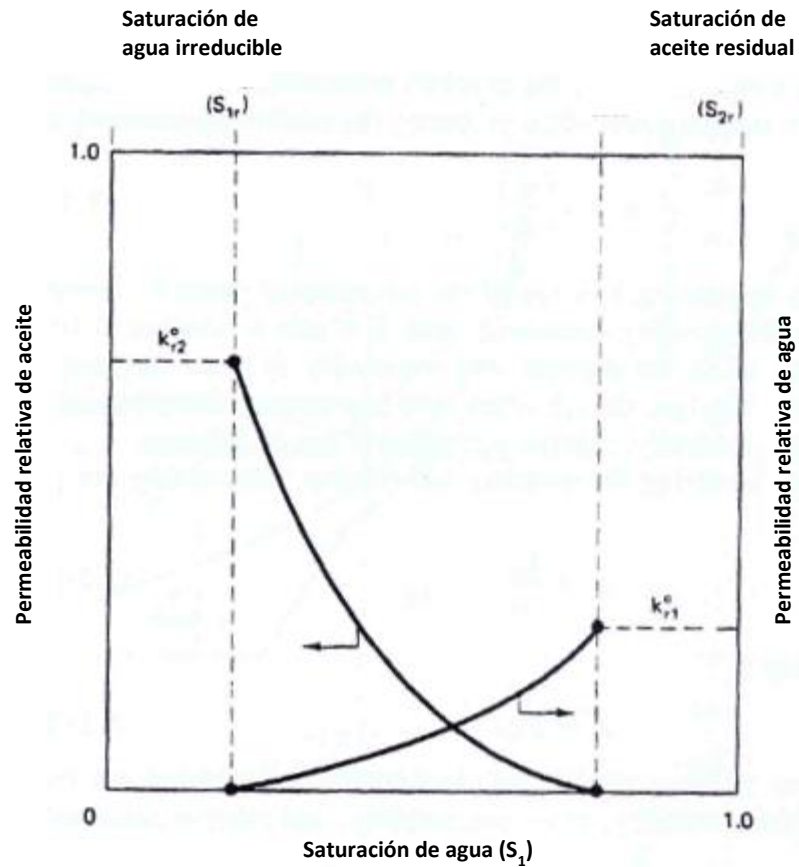


Figura 7 Permeabilidad relativa típica del agua-aceite.

5.5.4.-SATURACIONES DE FASE RESIDUAL

Esta saturación abarca el comportamiento del flujo en dos fases de las saturaciones de mojabilidad o no mojabilidad residuales, mejor llamadas saturaciones de agua o aceite. Como se aprecia en la siguiente tabla:

Tabla 2 Distribución de mojabilidad con agua, intermedia y aceite basado en mediciones de ángulo de contacto.

Clase de mojabilidad	Mojabilidad con agua	Mojabilidad intermedia	Mojabilidad con aceite
Rango de ángulo de contacto	0° - 75°	75° - 105°	105 - 180°

Como se presenta en la figura 8, incrementando la fuerza del gradiente de presión de la fase no mojada en los cuerpos del poro, la fase mojada formará contactos

cóncavos entre los granos de la roca y otros huecos en el cuerpo del poro. A muy altas presiones, la fase mojada se aproxima a una cubierta monocapa y a una saturación residual baja. Debido a la inestabilidad de la película, es teóricamente cero cuando la presión capilar es infinita.

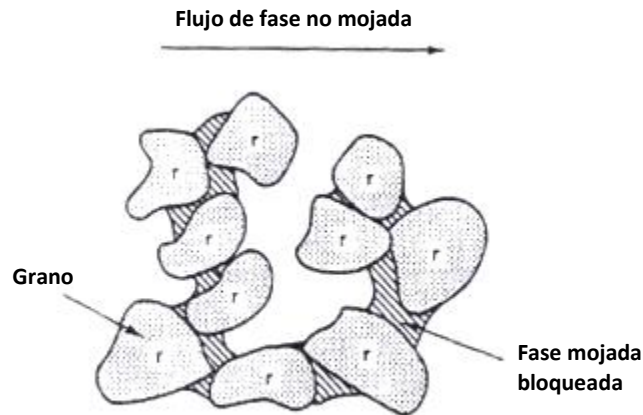


Figura 8 Esquema de la fase mojada atrapada.

La fase no mojada es repelida por la superficie de la roca, y tenido el suficiente tiempo de contacto, la fase no mojada puede ser expulsada desde el medio. Hay evidencia de repetidas pruebas que demuestran que este no es el caso, ya que debajo de estas condiciones la saturación de la fase no mojada residual, su valor es tan alto como la saturación de la fase mojada residual. La fase no mojada residual está atrapada a lo largo de glóbulos de varios diámetros de poro (Figura 9). La figura 10 muestra varios moldes de poros de esos glóbulos después de inundaciones con agua en arenas consolidadas y no consolidadas.

Existen varios modelos para explicar las saturaciones de fase residuales, como se presenta en las Figura 9 y 10, a continuación (Lake, 2010):

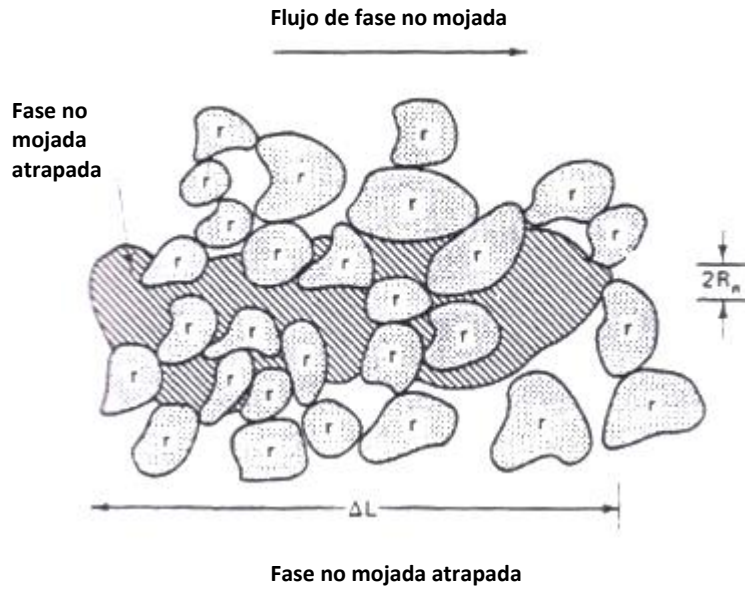


Figura 9 Esquema de la fase no mojada atrapada.



Manchas de aceite grandes típicas

- a) Paquete de cuentas
- b-f) Arenisca de Berea

Figura 10 Típicas gotas de aceite en diferentes superficies.

5.5.4.1.-MODELO DEL DOBLEZ DE PORO

Este modelo supone que el flujo de Poiseuille bien desarrollado ocurre en cada trayectoria de los dobleces, y la presencia de interface no afecta el flujo. Ambas suposiciones pueden ser precisas si el largo del doblez fuera mucho más largo que la trayectoria más larga del radio y el flujo fuera más lento. La otra condición también permite el uso de la función presión capilar estática (Ecuación 4) en este campo de flujo. Se supone que cuando la interface mojada-no mojada alcanza el flujo de salida del doblez en cualquier camino, el fluido residente queda atrapado, como se aprecia en la figura 11 (Lake, 2010).

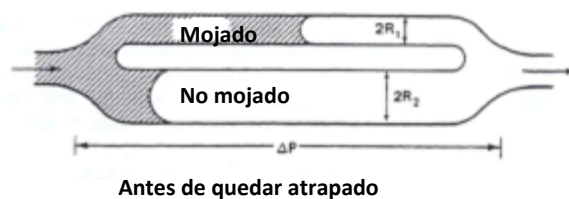


Figura 11 Esquema del doblez de poro antes de quedar atrapado.

5.5.4.2.-MODELO DE CIERRE

Este modelo puede en seguida trasladarse al modelo de escala REV. La geometría del modelo que se muestra en la figura 12, es usualmente usado por la facilidad con la que se puede resolver matemáticamente. La geometría sinusoidal (Figura 12(a)), se utilizó en 1976 para investigaciones teóricas (Slattery, 1972) y en 1983 para experimentales (Chatzis et al., 1981).

El modelo de cierre supone que el camino de un flujo de área transversal, mediante el cual fluye una fase no humectante, los lados del camino del flujo están recubiertos con una fase mojada tanto que una presión capilar local definida existe en cualquier parte. Pero esta presión capilar varía con la posición en el camino del flujo, ésta es grande donde el camino es estrecho, y pequeña cuando el camino es ancho. Para ciertos valores del gradiente de potencial y la geometría de poro, el gradiente de potencial en la fase mojada a lo largo del segmento de camino puede ser menor que el gradiente de presión capilar en todo el mismo segmento. La fuerza externa es insuficiente para obligar a la fase no mojada a entrar al siguiente estrangulamiento de poro. La fase no mojada cierra en los glóbulos que están localizados en los cuerpos del poro del camino del flujo. Por esta hipótesis, la condición para reiniciar el flujo de cualquier glóbulo atrapado es (Chatzis et al., 1981):

$$\Delta\phi_w + \Delta\rho g \Delta L \sin \alpha \geq \Delta P_c \dots \text{Ecuación 6}$$

donde:

ϕ_w =Potencial de la fase mojada.

ΔP_C = Diferencial de presión capilar de la fase mojada

ΔL = Tamaño de glóbulo

$\Delta \rho$ = Diferencia de la densidad de la fase mojada y la fase no mojada.

α = Ángulo entre el eje del glóbulo mayor y el eje horizontal.

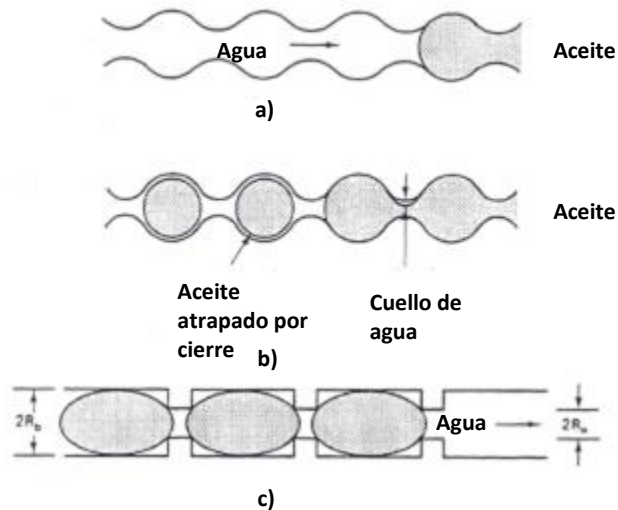


Figura 12 Geometrías del modelo de cierre de poro. a) Baja relación de aspecto; b) Alta relación de aspecto; c) Geometría idealizada.

La ecuación 6 sigue una competencia entre las fuerzas externas, tales como viscosidad y gravedad, y las fuerzas capilares que se presentan también en el modelo del doblado de poro, pero ambos modelos son diferentes.

En medios permeables reales, Chatzis et al (1983) determinaron que el 80% de la fase no mojada atrapada ocurre en geometrías de cierre, y el 20% en dobleces de poro, o en geometrías con combinación de ambas, las cuales se observan en la Figura 13 (Chatzis et al., 1981).

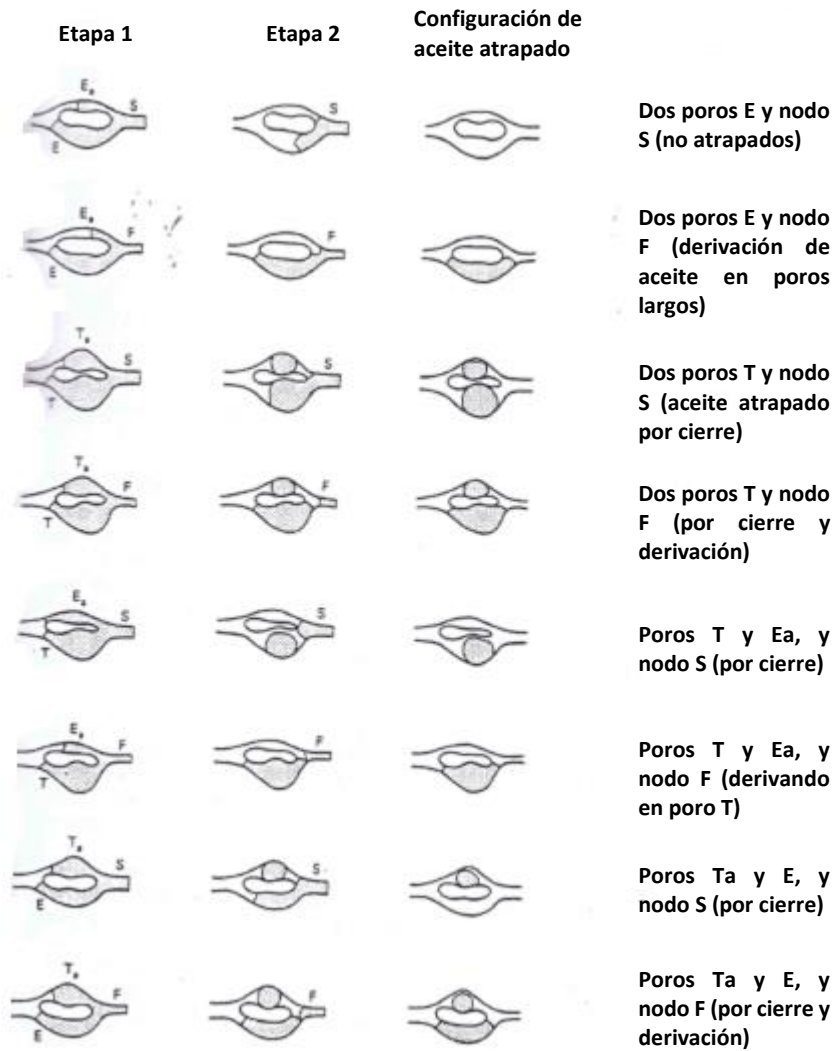


Figura 13 Esquema de diferentes modelos de doblete de poro.

5.5.5.- QUÍMICA DE MEDIOS PERMEABLES

Varios procesos de EOR, son afectados por electrólisis en fase acuosa, dependiendo de la conformación química del medio.

5.5.5.1.-ABUNDANCIA DE ESPECIES

La composición de medios permeables naturales es abundante en el número de elementos y componentes. La Tabla 2, muestra un análisis elemental comparando siete rocas areniscas y una carbonatada. Estas rocas fueran analizadas bajo tres métodos: EDS, Rayos X e ICP.

Tabla 2. Análisis comparativo elemental (porcentaje peso) de rocas y arcillas.

ROCAS		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO ₂	SrO	K ₂ O	Na ₂ O
Arenisca Bandera	ICP	71.4	8.7	3.1	1.7	3.1	0.4	0.01	1.1	1.7
	EDS	64.4	17.4	9.5		4.2			4.1	
	Rayos X	65.0	8.0	8.0						
Arenisca Berea	ICP	84.6	4.5	1.4	0.5	0.8	0.2	0.03	2.1	2.2
	EDS	78.0	10.3	3.1		2.8	2.1		4.4	
	Rayos X	75.1	3.5	5.5	0.8	0.8			3.4	
Arenisca Coffeyville	ICP	81.5	7.7	3.5	0.7	0.5	1.1	0.00	1.7	3.1
	EDS	65.1	15.4	10.5		2.7	3.8		2.4	
	Rayos X	70.1	10.0			6.0				
Arenisca Cottage Grove	ICP	84.6	4.7	1.2	0.1	0.1	0.1	0.01	0.4	2.9
	EDS	70.4	15.9	11.2		0.6	1.1		2.8	
	Rayos X	75.4	5.8						5.7	
Arenisca Noxie	ICP	87.6	4.9	1.6	0.2	0.2	0.6	0.02	0.8	1.8
	EDS	64.4	9.5	22.5		0.7	0.6		1.5	
	Rayos X	77.8	4.7						4.6	
Caliza Oswego	ICP	0.7	0.2	0.1	0.5	50.0		0.2	0.5	0.8
	EDS	2.0	1.0			53.0				
	Rayos X	5.0				51.0				
Arenisca de agua dulce	ICP	88.7	4.2	0.4	0.2	0.1	0.1	0.02	0.8	1.9
	EDS	72.4	13.3	8.1		2.9			3.3	
	Rayos X	90.0								
Arenisca de Torpedo	ICP	90.5		1.9	0.2	0.2	0.5	0.8	0.8	0.2
	EDS	72.3		11.0		0.7	1.9		2.3	
	Rayos X	77.0	5.1						5.0	

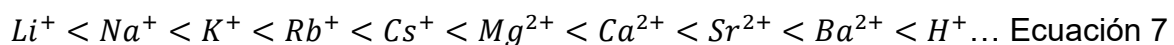
La Tabla 2 indica que las areniscas poseen de un 64% a 90% de sílice. La sílice es importante en EOR, debido a que se disuelve en soluciones acuosas, en específico a alta temperatura o alto pH. La primera reacción ocurre en inundaciones térmicas donde los productos de la reacción inducen pérdida en la inyección en precipitación. Los minerales de sílice también tienen una menor capacidad de intercambio de aniones a pH neutro o alto.

La muestra carbonatada posee de 50% a 53% de calcio. Minerales de calcio en rocas areniscas y carbonatadas son importantes debido a que es una fuente importante de cationes multivalentes en soluciones (Sheng, 2011).

5.5.5.2.-INTERCAMBIO CATIÓNICICO

Una habilidad importante de las arcillas es intercambiar cationes con fluidos en un espacio del poro. Con diagénesis, los átomos de aluminio en una estructura de arcilla simple pueden ser reemplazados con cationes de bajo valor de valencia como Mg^{2+} y K^+ . Esta sustitución provoca una deficiencia de carga positiva en la arcilla, que debe contrarrestarse por cationes desde el fluido si la arcilla permanece eléctricamente neutra. La capacidad de intercambio de cationes incrementa con el grado de sustitución. Dado que los sitios son sustituidos en el interior del lugar, la capacidad de intercambio de cationes es también una función de la morfología de la arcilla.

Los enlaces entre los sitios de intercambio y los cationes son químicos, pero ellos son fácilmente reversibles. La relativa facilidad del reemplazo de un catión por otro es:



Las especies que tienen alta densidad de carga (multivalente o radio iónico pequeño) están más apretadas que los sitios aniónicos. Esto explica porque la permeabilidad reduce el comportamiento de Na^+ . Los cationes grandes de sodio quebrantan las partículas de arcilla cuando entran en la estructura. Pero solamente una pequeña cantidad de otro catión es suficiente para prevenir esto porque la mayoría de los otros cationes naturales están más unidos que Na^+ . (Sheng, 2011)

5.5.5.3.-SALINIDAD

La salinidad es esencial para todos los procesos químicos. Afecta directamente la viscosidad y determina el tipo de microemulsión que un surfactante puede formar. Los efectos de la salinidad en inundación de agua, tanto en reservas areniscas y carbonatadas siempre han sido puntos en investigación en la EOR.

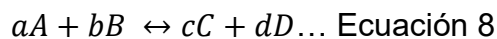
Una de las maneras de cuantificar ello es usando sólidos disueltos totales (TDS). TDS es el contenido de masa total de iones disueltos y moléculas o microgránulos suspendidos en un medio líquido. En términos generales, la definición operacional es que los sólidos deben ser pequeños para sobrevivir a la filtración a través del tamaño de tamiz de dos micrómetros. El cloruro de sodio (NaCl) es la sal principal en salmueras. Las unidades más comunes son ppm, porcentaje peso y en menor grado meq/mL (Sheng, 2011).

5.5.5.3.1.-INTERCAMBIO IÓNICO DEBIDO A SALINIDAD

Las rocas de formaciones contienen materiales como arcillas, materia orgánica e hidróxidos metálicos que pueden sorber químicos. El término sorción es usado para describir varios procesos, entre ellos la adsorción, absorción e intercambio iónico. En procesos químicos de EOR, se tratan con adsorción e intercambio iónico (Sheng, 2011).

5.5.5.3.1.1.-ECUACIONES DE INTERCAMBIO IÓNICO

El intercambio iónico sigue la forma de la ley general de acción de masa, la cual es:



La distribución en el equilibrio de las especies en los lados de los reactivos y productos de la reacción, está dado por:

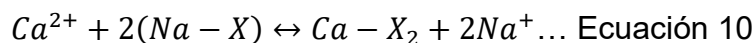
$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \dots \text{Ecuación 9}$$

donde:

K= constante de equilibrio

[A], [B], [C] y [D] = Concentraciones de A, B, C y D

La ecuación 9 es aplicable a cualquier tipo de reacción, la disolución de minerales, la formación de complejos entre especies disueltas y disolución de gases en agua. Por ejemplo, el intercambio catiónico entre Ca^{2+} y Na^+ es:



Donde X es el sitio de intercambio de un material sólido, y la constante de equilibrio de intercambio está dada por:

$$K_{Ca-Na} = \frac{[Ca-X_2][Na^+]^2}{[Na-X]^2[Ca^{2+}]}\dots \text{Ecuación 11}$$

La capacidad de intercambio catiónico de una roca es expresada en términos de capacidad de intercambio catiónico (CEC), usualmente en unidades de miliequivalentes por kilogramo de roca (meq/kg). La capacidad puede expresarse también en términos de unidad de volumen de poro (PV).

5.5.5.3.2.-EFECTO DE LA SALINIDAD EN INUNDACIÓN DE AGUA EN RESERVAS CARBONATADAS

Chalk es la formación carbonatada con contenido de aceite dominante en el Mar del Norte, se ejemplificará con esta reserva.

Debido a la naturaleza suave del sedimento biogénico, las reservas son usualmente fracturadas naturalmente. La permeabilidad de los bloques de la matriz es bajo, aproximadamente 2 md, y la porosidad puede tener un valor alto, cercano a 0.5. Durante la primera fase de producción, puramente por agotamiento de la presión del campo Ekosfik, se produjo compactación y subsidencia, lo que contribuyó al 40% del mecanismo de accionamiento. La inyección de agua en ese cambio empezó en 1987 en orden para dar soporte de presión y prevenir la compactación. La inyección de agua de mar fue un gran éxito, y la recuperación de petróleo fue estimado aproximadamente en 50%. El agua de mar mejoró la humedad de Chalk, que incrementó la recuperación de petróleo por la imbibición de éste y desplazamiento viscoso.

También se observó que la compactación no paró en las áreas de inundación de agua, también en la reserva fue represurizada en las condiciones iniciales. Por consiguiente, el agua de mar apareció para tener una especial interacción con Chalk a altas temperaturas, que tuvieron un impacto en la recuperación de petróleo y en la mecánica de la roca.

5.5.5.3.3.-ALTERACIÓN DE LA MOJABILIDAD POR INYECCIÓN DE AGUA DE MAR EN LA FORMACIÓN DE CHALK.

Zhang et al, presentaron en 2007 un trabajo donde estudió la interacción entre los diferentes potenciales para determinar iones (Mg^{2+} , Ca^{2+} y SO_4^{-2}) presentes en el agua de mar. Los núcleos fueron preparados usando aceite con un número alto de

acidez y salmuera con no potencial de iones presentes. Los resultados más sobresalientes de su trabajo acerca de alteración de mojabilidad fueron:

1. Debe haber Ca^{2+} y SO_4^{2-} o Mg^{2+} y SO_4^{2-} .
2. Mg^{2+} es mejor que Ca^{2+} .
3. Mientras más alta sea la temperatura, es mejor la alteración de la mojabilidad.
4. La reactividad de Mg^{2+} incrementa con la temperatura.

Basado en esos resultados, propusieron un mecanismo químico para la modificación de la mojabilidad (Figura 14). A bajas y altas temperaturas, SO_4^{2-} absorbe en la superficie positivamente cargada. Ca^{2+} puede reaccionar con el grupo carboxílico absorbido para formar un complejo y liberarlo desde la superficie. A altas temperaturas, Mg^{2+} es capaz de sustituir Ca^{2+} en un complejo Ca^{2+} -carboxilato, además del enlace Ca^{2+} -carboxilato es más fuerte que el enlace Mg^{2+} -carboxilato. Como el SO_4^{2-} se adsorbe en la superficie, más iones divalentes pueden ser adsorbidos en la superficie debido a la menor repulsión electrostática. Como los complejos son desplazados desde la superficie, las superficies empiezan a ser más acuoso-mojado. El mecanismo de la Figura 14 muestra que la introducción de agua inyectada a la unión entre el grupo carboxílico y la superficie. El potencial de activación determina iones en agua de mar que pueden ser activos solamente a través de la fase acuosa. Como el grupo carboxílico $-\text{COO}-$, es un grupo hidrofílico fuerte, que puede crear cierta saturación de agua cercana a los sitios de unión de la superficie (Sheng, 2011).

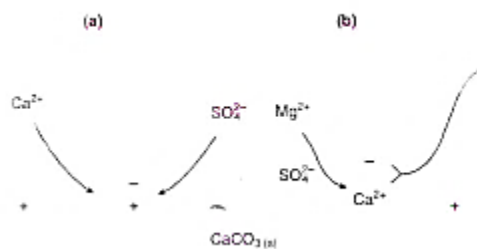


Figura 14 Modelo del mecanismo de la alteración de mojado inducido por agua de mar en una superficie carbonatada.

Este mecanismo es soportado por el hecho que la modificación de mojabilidad usando Mg^{2+} y SO_4^{2-} es activo a altas temperaturas.

5.6.-EFICIENCIA DE DESPLAZAMIENTO

5.6.1.-GENERALIDADES

Es la medición de la cantidad de desplazamiento de gas y aceite de una cantidad de aceite contactada por el agente de desplazamiento. Si se considera una densidad de aceite contante, la definición de eficiencia de desplazamiento para el aceite será:

$$E_D = \frac{\text{Cantidad de aceite desplazado}}{\text{Cantidad de aceite en contacto por un agente de desplazamiento}} \dots \text{Ecuación 12}$$

donde:

E_D = Eficiencia de desplazamiento, valores entre 0 y 1.

El valor E_D alcanza el 1 cuando está fuertemente afectada por las condiciones iniciales, el agente de desplazamiento y la cantidad que se aplique. Las propiedades del fluido, la roca y roca-fluido también afectan el valor de E_D . Si el desplazamiento es como la del agente de desplazamiento, éste contactará todo el aceite, inicialmente presente en el medio, la eficiencia de barrido volumétrico será la unidad y E_D será la eficiencia de recuperación E_R , obteniendo la siguiente ecuación:

$$E_R = 1 - \frac{\bar{S}_2}{\bar{S}_{2i}} \dots \text{Ecuación 13}$$

Aplica para una fase de aceite incompresible, de un solo componente fluyendo en un medio permeable incompresible. E_D es proporcional a la saturación promedio de aceite en un medio. En caso de que el aceite tenga más de una fase, entonces se usa:

$$E_{Di} = \frac{\text{Cantidad de } i \text{ desplazado}}{\text{Cantidad de } i \text{ en contacto}} \dots \text{Ecuación 14}$$

5.6.2.-DESPLAZAMIENTO INMISCIBLE

Un caso muy específico es entender el desplazamiento de un fluido por un segundo fluido inmiscible. El fluido más conocido es el agua, fue resuelto por Buckley y Leverett en 1942 y después ampliado por Welge en 1952.

Para un flujo isotérmico de aceite y agua en dos fases inmiscibles e incompresibles en un medio permeable de una dimensión, la ecuación de conservación de masa, se obtiene:

$$\Phi \frac{\delta S_1}{\delta t} + u \frac{\delta f_1}{\delta x} = 0 \dots \text{Ecuación 15}$$

Para flujos en dirección x positiva. En esta ecuación, f_1 , es el flujo fraccional de agua.

$$f_1 = \frac{u_1}{u} = \frac{\lambda_{r1}}{\lambda_{r1} + \lambda_{r2}} \left(1 - \frac{k\lambda_{r2}\Delta\rho g \sin \alpha}{u} \right) \dots \text{Ecuación 16}$$

donde:

α = Ángulo de inmersión definido para ser positivo cuando es medido sentido contrario a las agujas del reloj desde la horizontal.

$\Delta\rho$ = Diferencia de densidad entre la fase acuosa y la del aceite.

En la ausencia de presión capilar, f_1 , es únicamente determinada como función de S_1 y solamente a través de las relaciones de permeabilidad $\lambda_{r1}=k_{r1}/\mu_1$ y $\lambda_{r2}=k_{r2}/\mu_2$. (Lake, 2010).

5.6.2.1.-CURVAS DE FLUJO FRACCIONAL

Para determinar la forma exponencial de las curvas de permeabilidad relativa de aceite-agua, se obtiene:

$$f_1 = \frac{1 - N_g^0(1-S)^{n_2} \sin \alpha}{1 + \frac{(1-S)^{n_2}}{M^0 S^{n_1}}} \dots \text{Ecuación 17}$$

donde:

$$S = \frac{S_1 - S_{1r}}{1 - S_{2r} - S_{1r}} = \text{Saturación de agua reducida} \dots \text{Ecuación 18}$$

$$M^0 = \frac{k_{r1}^0 \mu_2}{\mu_1 k_{r2}^0} = \text{Proporción de movilidad del punto final agua - aceite} \dots \text{Ecuación 19}$$

$$N_g^0 = \frac{k k_{r2}^0 \Delta\rho g}{\mu_2 u} = \text{Número de gravedad} \dots \text{Ecuación 20}$$

N_g^0 es la proporción de gravedad para el gradiente de presión viscosa tomado desde la permeabilidad relativa del punto final de aceite. En la ecuación 17, f_1 depende paramétricamente en M^0 , N_g^0 , α y la figura de las curvas de permeabilidad relativa (n_1 y n_2).

En la figura 15 muestra las curvas de f_1-S_1 para diversos valores de M^0 y $N_g^0 \sin \alpha$ (Lake, 2010).

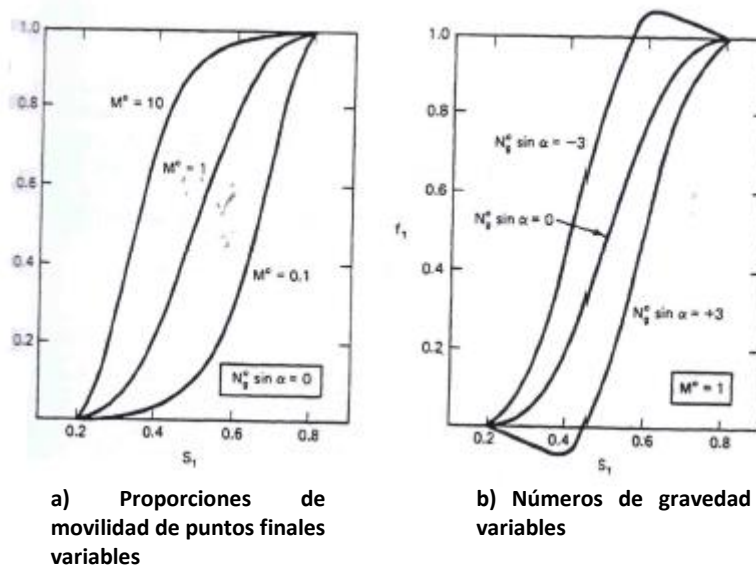


Figura 15 Curvas de flujo fraccional para $m = n = 2$ y S_{1r}

5.7.-METODOLOGÍA POR SOLVENTE

Uno de los métodos para elevar la producción de aceite es por medio de los solventes para extraerlo de un medio permeable. Se han usado agentes miscibles, que pueden mezclarse con el aceite en todas las proporciones para ser mezclado. Pero es más práctico usar agentes con miscibilidad parcial hacia el crudo mismo, esto se llama inundación por solvente. Muchos solventes serán miscibles con el crudo, pero todos los solventes comerciales son inmiscibles en fase acuosa.

La inundación por solvente se refiere a las técnicas de EOR como: extracción, disolución, vaporización, solubilización, condensación o cambio de fase involucrando el crudo, estos son importantes ya que puede recuperar el aceite de distintas maneras, ya sea reduciendo la viscosidad, hinchando el aceite, etc. Estos solventes pueden ser: alcoholes orgánicos, cetonas, hidrocarburos refinados, gas LP, gas natural, dióxido de carbono, aire, nitrógeno y otros.

5.7.1.-GENERALIDADES

Si el solvente es completamente miscible con el aceite, el proceso tiene un alto valor de eficiencia de desplazamiento ya que no dejará fases residuales. Si es parcialmente miscible con el crudo, la composición total en la zona de mezclado

entre el solvente y el aceite pueden cambiar para generar o desarrollar miscibilidad *in situ*. No importando si el desplazamiento es desarrollado o la inmiscibilidad del solvente debe desplazar cualquier agua que pueda movilizarse presente con los fluidos residentes (Sheng, 2011).

5.8.-GENERALIDADES ACERCA DEL D-LIMONENO

El D-Limoneno es un producto químico renovable con amplias aplicaciones y éstas van en aumento año con año, entre ellas se encuentran: como saborizante, fragancia, como solvente verde y solvente de extracción de aceites esenciales (Ciriminna et al., 2014).

Es uno de los terpenos más comunes en la naturaleza, constituye parte de numerosos cítricos como las naranjas, limones, mandarinas, limas y toronjas (J. Sun, 2007). Se obtiene del residuo de las cáscaras de cítricos, generalmente de naranjas (Pourbafrani et al., 2010). Su estructura química se presenta en la Figura 16, a continuación.

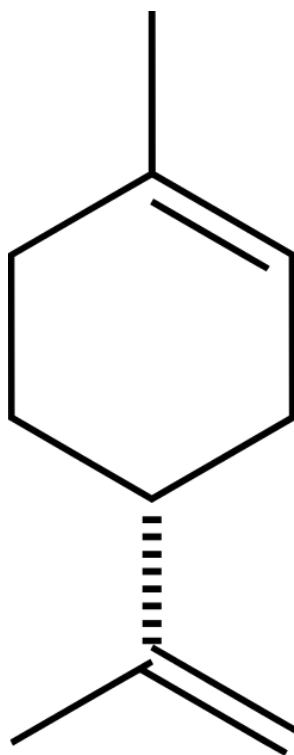


Figura 16 Estructura química del D-Limoneno [19].

Este terpeno puede ser una alternativa verde, es decir, ambientalmente amigable, de algunos disolventes tóxicos orgánicos como n-hexano, tolueno y compuestos orgánicos clorados en ambientes industriales (Toplisek & Gustafson, 1995), ya que presenta muy baja toxicidad, por ejemplo, fue evaluado en ratas presentando una DL₅₀ (dosis letal) máxima de 5.1 g/kg (J. Sun, 2007).

En la industria de hidrocarburos se ha utilizado como agente limpiador de residuos de crudo en el Golfo de México (Cortez et al., 2012). En Canadá y Estados Unidos se ha usado como mejorador de recuperación de bitumen de arenas petroleras, recuperando hasta 96% del petróleo total (Lazenby, 2014). Por lo que hay antecedentes para evaluar su uso en la recuperación mejorada de petróleo.

5.9.-RECUPERACIÓN MEJORA DE PETRÓLEO

5.9.1.-GENERALIDADES

Existen los tradicionales experimentos a escala de laboratorio usando un núcleo de una muestra de una roca de yacimiento para la experimentación y obtención de datos, conocidos como Core-Flood. Los procesos de transporte de fluido en una roca ocurren a escala del poro (en escala de nanómetros a milímetros). Por eso es importante estudiar el porqué de estos fenómenos que ocurren a nivel de poro. Esto ayuda a desarrollar eficientemente los métodos de recuperación y entender los procesos físicos subyacentes que ocurren a escala de poro.

Primeramente, se necesita modelar el poro en un simulador, y éste necesita una completa descripción de la información topológica y geométrica del espacio de poro y una completa comprensión del fenómeno físico. Esta información requerida deriva en una red de poros conectados a pequeñas constricciones.

Con el avance en la tecnología es posible cuantificar la microestructura de la roca; también es posible reconstruir el espacio del poro en 3D usando técnicas como: microscopía electrónica de barrido, resonancia magnética nuclear, escaneo de imágenes o ultrasónico; pero estos métodos resultan muy costosos, y limitado a pequeñas muestras, por lo que se necesita usar estructuras de redes de poro realistas. Consiste en usar un mapeo directo de los cuerpos del poro y las constricciones, todo esto en 2D (Bazazi et al., 2019) (Sohrabi et al., 2001) (Keller et al., 1997).

6.-MATERIALES Y MÉTODOS

6.1.-REACTIVOS

El tapón de roca elegido para llevar a cabo la prueba de desplazamiento es del tipo bioclástica. El motivo de esta elección es porque en México existen yacimientos de este tipo, como es el caso de plataformas del Golfo de México. El tapón fue preparado de la siguiente manera: fue cortado de un núcleo, sometido a un pulido químico, para proseguir con un limpiado y secado.

Además, se utilizaron dos tipos de crudo, uno ligero y otro extra pesado. El primero pertenece a la zona de Venustiano Carranza, en Puebla, y el segundo al activo Samaria-Luna, en Tabasco. El crudo ligero se eligió para realizar las pruebas de recuperación mejorada en el CoreFlood, debido a la dificultad implícita en el manejo de crudos pesados. El crudo extra pesado se eligió para conocer el alcance que puede tener el D-Limoneno para la reducción de la viscosidad de éste.

El D-Limoneno, grado técnico, se adquirió de Trade Chemicals & Products y es una mezcla de terpenos conteniendo al menos 15% mínimo de D-Limoneno, para dar un mejor acercamiento a una producción industrial.

En los análisis SARA (Saturados-Aromáticos-Resinas-Asfaltenos), se utilizó como solvente el heptano grado HPLC, con pureza $\geq 99\%$, de marca ChromAr distribuido por Macron Fine Chemicals.

6.2.-PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS

Fueron preparadas diferentes mezclas, las cuales nombraremos de la siguiente manera:

- SAM3DL: Crudo Samaria con 3% v/v de D-Limoneno.
- SAM5DL: Crudo Samaria con 5% v/v de D-Limoneno.
- VC3DL: Crudo Venustiano Carranza con 3% v/v de D-Limoneno.
- VC5DL: Crudo Venustiano Carranza con 5% v/v de D-Limoneno.
- BR3DL: Salmuera a 0.615 M de concentración de NaCl con 3% v/v de D-Limoneno.
- BR5DL: Salmuera a 0.615 M de concentración de NaCl con 5% v/v de D-Limoneno.

SAM3DL, SAM5DL, VC3DL y VC5DL fueron usados para las pruebas de medición de viscosidad, destilación simulada y ángulo de contacto.

Para las pruebas de desplazamiento de petróleo en CoreFlood y micromodelos fueron usadas las mezclas BR3DL y BR5DL.

6.2.1.-SALMUERA

La salmuera fue preparada a partir de NaCl grado reactivo marca Jalmek con una pureza $\geq 99\%$ y con agua desionizada tipo miliQ, de concentración 0.615 M o 3.6 %w/v. El valor de concentración fue escogido ya que es el promedio de salinidad de agua de mar en el mundo (K. et al., 2009).

6.2.2.-SALMUERA-CRUDO

Las mezclas salmuera-crudo (BR3DL y BR5DL) se obtuvieron incorporando la salmuera, previamente preparada, al crudo en 3% y 5% v/v, agitándose constantemente.

6.2.3.-CRUDO-D-LIMONENO

Las mezclas crudo-D-Limoneno (SAM3DL, SAM5DL, VC3DL y VC5DL) se obtuvieron incorporando D-Limoneno al crudo en 3% y 5% v/v, agitándose constantemente.

6.3.-EQUIPOS

6.3.1-CARACTERIZACIÓN DE LA ROCA

6.3.1.1-PERMEABILIDAD Y POROSIMETRÍA

Para la caracterización petrofísica de la roca se utilizaron el Porosímetro de Helio Phi-220 y el Porosímetro-Permeámetro Automatizado AP-608.

6.3.1.2.-DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para la caracterización cristalográfica de la roca fue utilizado el difractómetro SmartLab Rigaku con una radiación $KCu\alpha_1$ de 1.540598 Å, un intervalo de 2θ de 10° a 75° ; el difractograma fue obtenido a condiciones de temperatura ambiente.

6.3.1.3.-ESPECTROSCOPÍA DE EMISIÓN ATÓMICA POR PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE

Fue utilizado para caracterización elemental, un espectrómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, por sus siglas en inglés) Varian 730-ES. Para su tratamiento, a 5 mg de muestra de roca, le fueron añadidos 1 mL de ácido perclórico concentrado y 2 mL de ácido nítrico concentrado; estas muestras fueron sometidas a digestión calentando la muestra hasta sequedad. Los residuos se disolvieron en 0.2 mL de ácido nítrico concentrado; la solución fue diluida en agua a 10 mL.

Las condiciones del equipo fueron las siguientes: La energía de amplificación de la energía de radiofrecuencia fue de 1.0 kW, con una frecuencia de 40.68 MHz; una velocidad de flujo de velocidad de gas exterior de 8.51 min⁻¹, el del gas auxiliar a 1.01 min⁻¹; las longitudes de onda de las lámparas de Al fue de 308.114 nm, de Ca fue de 422.583 nm, de Cr fue de 267.653 nm, de Cu fue de 324.653 nm, de Fe fue de 238.204 nm, de Ni fue de 232.00 nm, de Pb fue de 220.337 nm y de Zn fue de 213.8 nm.

6.3.1.4.-MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Se llevó a cabo la caracterización superficial de la roca, mediante el microscopio electrónico de barrido FEI – SEM QUANTA FEG-250 a bajo vacío a 20 kV y resolución de 3 nm, empleando electrones secundarios (SE) y retrodispersados (BSE). Para la caracterización elemental se usó la espectrometría de energía dispersiva de Rayos X (EDS) en modo de mapeo elemental para la ubicación de elementos químicos en la imagen morfológica.

6.3.2.-CARACTERIZACIÓN DE FLUIDOS

6.3.2.1.-VISCOSIDAD

Para la evaluación reológica del petróleo se usó un viscosímetro Brookfield con control de temperatura por medio de una celda Thermosel; fue utilizada una geometría con un vástago de tipo SC4-21. Fueron ejecutadas las pruebas a 0.1 rpm durante 10 minutos ya que era el tiempo en que se alcanzaba un equilibrio térmico. Fueron medidos los crudos Samaria-630 y Venustiano Carranza, asimismo, las mezclas SAM3DL, SAM5DL, VC3DL y VC5DL.

Para medición de fluido no viscoso, como el D-Limoneno fue utilizado un viscosímetro Saybolt de la marca Humboldt modelo H-2165, debido a que el vástago de tipo SC4-21 el límite inferior es de 10,000 cP y

6.3.2.2.-DENSIDAD, SALINIDAD Y PH

Se utilizó un picnómetro de acero inoxidable Gardco WG-SS-8.32/T/C. Las mediciones fueron hechas a condiciones de temperatura ambiente.

En la medición de salinidad fue utilizado el medidor de sal en crudo Koehler modelo K23050. Las mediciones fueron hechas a condiciones de temperatura ambiente.

Un medidor portátil de pH PC 18 de Conductronic fue usado para medir el potencial de hidrógeno. Las mediciones fueron hechas a condiciones de temperatura ambiente.

6.3.2.3.-INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Para la caracterización de enlaces del aceite, fue usado un espectrómetro FTIR modo ATR Thermo Scientific Nicolet iS10. Las muestras fueron medidas en modo de Transmitancia, en un intervalo de número de onda de 4000 a 450 cm^{-1} y fueron computarizadas para análisis usando el software Omnic.

6.3.3.-CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIÓN FLUIDO-FLUIDO

6.3.3.1.-CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE ALTA EFICACIA

El equipo utilizado para medir el porcentaje de saturados, aromáticos y resinas del análisis SARA fue un HPLC Agilent Technologies modelo 1260 Infinity (HPLC por sus siglas en inglés). Para la separación cromatográfica consiste de una bomba, un refractómetro diferencial, un inyector universal, una válvula de conmutación de presión alta, un detector UV. El detector UV fue operado a una longitud de onda 254 nm para monitorear la elución de cada fracción.

Los solventes utilizados, todos en grado HPLC, fueron metanol, heptano, tolueno y cloruro de metileno, para determinar los picos de saturados, aromáticos y resinas.

6.3.3.2.-ANÁLISIS SARA

Para el análisis SARA, se utilizó un Cromatógrafo de líquidos (HPLC, por sus siglas en inglés) de la marca Agilent Technologies modelo 1260 Infinity. En la Figura 17, se muestra una fotografía del sistema utilizado.



Figura 17 Montaje para separar asfaltenos por Método SARA.

La metodología para realizar el análisis SARA, es la siguiente:

1. Se pesan 0.4 g de crudo (W_{crudo}) en un vaso de precipitados.
2. Se agregan 20 mL de n-heptano grado HPLC.
3. Se calienta hasta 100 °C y se agita constantemente por 20 minutos.
4. Se enfría la disolución 15 minutos.
5. Se arma un filtro como en la figura 17
6. Se prende bomba de vacío.
7. Se pesa y coloca el papel filtro (W_{f1}).
8. Se vierte la mezcla de n-heptano con crudo, cuidando que no quede ningún resto de asfalto en las paredes, adicionando cuidadosamente n-heptano.
9. Se retira el papel filtro con asfalto y se coloca en un horno a 120 °C durante 2 minutos.
10. Se pesa otra vez el papel filtro (W_{f2}) después de colocarlo en el horno.
11. Se calcula el porcentaje de asfaltenos, mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ asfaltenos} = \frac{W_{f2} - W_{f1}}{W_{\text{crudo}}} \times 100\% \dots \text{ (Ecuación 21)}$$

12. Posteriormente, se afora a 20 mL la solución remanente del filtro con n-heptano.
13. Inyectar esa solución al HPLC, y se obtiene porcentaje de saturados, aromáticos y resinas.

6.3.3.3.-CROMATÓGRAFO DE GASES

Fue usado un Cromatógrafo de gases Agilent Technologies modelo 7890B para la destilación simulada. El cromatógrafo fue configurado con un detector de ionización de flama (FID) y una columna de capilaridad DB-1 de 10 m x 530 μm x 2.65 μm .

Los softwares utilizados para la medición y tratamiento de datos fueron The Agilent GC ChemStation y SimDis.

6.3.4.-CARACTERIZACIÓN DE INTERACCIÓN ROCA-FLUIDO

6.3.4.1.-ÁNGULO DE CONTACTO

Se utilizó un tensiómetro óptico en modo ángulo de contacto, cuya marca es ThetaLite. Las mediciones fueron hechas con salmuera, D-Limoneno, crudos Venustiano Carranza y Samaria, asimismo, fueron mezclados los crudos con D-Limoneno al 3% y 5% v/v.

El procedimiento de medición fue el siguiente:

1. Con una jeringa depositar una gota de la muestra a analizar sobre la superficie de la roca.
2. Al momento de depositar la gota sobre la superficie, prender la cámara del tensiómetro óptico y con el software de One Attension grabar los primeros 10 segundos de medición.
3. Se obtiene el ángulo de contacto promedio.

6.3.5.-RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO

6.3.5.1.-DESPLAZAMIENTO POR MICROFLUIDOS

Para la simulación de recuperación mejorada de petróleo se utilizó un micromodelo de vidrio con una longitud de 104 mm, un espesor de 40 mm y una distribución de tamaño de poro de 150 a 750 μm . Con un patrón de microscopía electrónica de barrido se grabó con una grabadora láser Speedy 100 de la marca Trotec, dentro de las placas del micromodelo simulando los poros de una roca bioclástica.

Se utilizó una bomba inyectora de jeringa de baja presión marca neMESYS modelo 290N, con un flujo de inyección de 0.01 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

El procedimiento fue el siguiente:

- Se inyecta el petróleo (Venustiano Carranza).
- Se inyecta la sustancia con la que se desplazará el petróleo.
- Se programa el flujo de $0.01 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.
- Se programa una cámara fotográfica Nikon para que cada minuto, tome fotografías del proceso durante 24 h.

6.3.5.2.-DESPLAZAMIENTO POR COREFLOOD

Para la recuperación mejorada del petróleo se utilizó un CoreFlood CF800 de Coretest, que soporta una presión de confinamiento de 9500 psi y una presión de poro de 6000 psi. Alcanza una temperatura de 150 °C.

La metodología para la recuperación mejorada se enumera a continuación:

1. Primero se acondicionó el tapón o núcleo (pieza cilíndrica de roca) representativo de un yacimiento. Para esto, se inundó el tapón con salmuera para determinar el volumen de poro total. Después, se calculó la permeabilidad absoluta con salmuera. Cabe mencionar que la inundación del tapón se realizó de abajo hacia arriba en todos los experimentos.
2. Posteriormente se desplazó la salmuera con el petróleo, y entonces se pudo conocer la cantidad de petróleo y salmuera que se tenía dentro del núcleo. Se calculó el agua irreducible y la permeabilidad efectiva con petróleo.
3. En este momento la roca ya estaba lista para evaluarse en la recuperación mejorada. Así que se inyectó salmuera para conocer el factor de recuperación sin la adición de químicos. Se calculó nuevamente la permeabilidad efectiva con salmuera y se comparó con la primera.
4. Una vez que cesó la recuperación de petróleo con salmuera, se inyectó el químico (salmuera con D-Limoneno). Se determinó el factor de recuperación adicional y se calculó la permeabilidad efectiva con el químico utilizado.

Para calcular la permeabilidad de un fluido a través de un medio poroso, se utiliza la Ecuación de Darcy (Ecuación 2).

La permeabilidad depende de la viscosidad del fluido en cuestión y por lo tanto no es posible la comparación de permeabilidades entre fluidos. Para conciliar esto, se calcula la Conductividad Hidráulica K, igual a:

$$K = \frac{k\rho g}{\mu} \dots \text{(Ecuación 22)}$$

donde:

K tiene dimensiones de $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
 ρ es la densidad del fluido en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
g la constante de gravedad en $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$

7.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

7.1-CARACTERIZACIÓN DE LA ROCA

Se hicieron diferentes análisis para caracterizar la roca utilizada en la presente tesis. A continuación, se presentan y discuten los resultados obtenidos de dichos análisis.

7.1.1.-ANÁLISIS PETROFÍSICO

El análisis petrofísico permite conocer datos como permeabilidad y porosidad de la roca.

7.1.1.1-PERMEABILIDAD Y POROSIMETRÍA

Para la determinación de la permeabilidad y porosidad de la roca, se obtuvieron tapones (cilindros generados de la parte interior de la roca). En la Tabla 4 se reportan los valores de porosidad y permeabilidad del tapón obtenido de la roca.

Tabla 4.- Datos petrográficos del tapón 5.

Propiedad	Unidad	Valor
Porosidad	%	13.56
Permeabilidad	mDa	2.59

La permeabilidad al helio de la roca (2.59 mD), es ligeramente mayor que la de las rocas carbonatadas, características de la República Mexicana, en la Cuenca del Golfo de México. En cuanto a su porosidad se considera ésta como alta, en relación al de las rocas de la misma cuenca mencionada anteriormente.

7.1.2.-ANÁLISIS PETROQUÍMICO

Para la caracterización, cuantitativa y cualitativa, se utilizaron los análisis por XRD e ICP-OES, respectivamente.

7.1.2.1.-DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En XRD, se obtuvo el difractograma mostrado en la Figura 18, éste fue analizado con el software X'Pert HighScore Plus, donde se analizaron los picos y se encontraron que los compuestos que principalmente conforman al tapón son

carbonato de calcio (PDF 01-086-2342), en calcita, y óxido de silicio en cuarzo (PDF 00-047-1144).

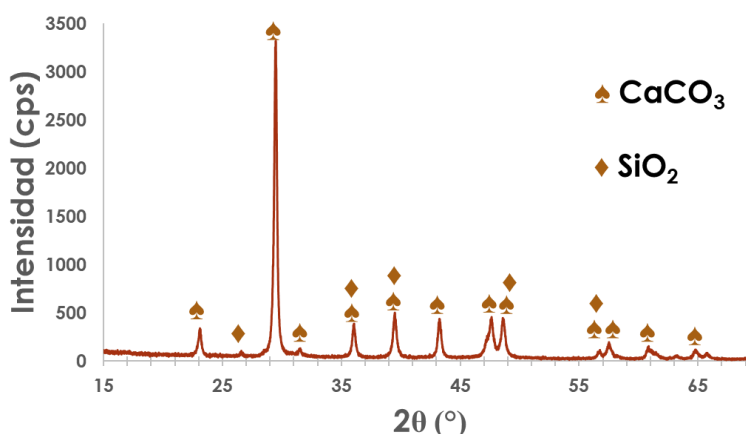


Figura 18. Difractograma del tapón 5, en éste se encontró CaCO_3 en calcita y SiO_2 en cuarzo.

El carbonato de calcio posee una estructura cristalina hexagonal, con grupo espacial P6222, en tanto el óxido de silicio tiene una estructura cristalina romboédrica, con grupo espacial R-3c.

Con base en los datos anteriores, se puede decir que la roca está compuesta principalmente de carbonato de calcio y óxido de silicio, y en especial de carbonato de calcio.

7.1.2.2.-ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA POR PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE

Con la finalidad de corroborar los datos del XRD, en términos de composición, se llevó a cabo el análisis mediante ICP-OES, el cual proporcionó los datos reportados en la Tabla 5.

Tabla 5. Datos de composición elemental, de los analitos más abundantes en el tapón 5.

Analito	Unidades	Valor
Calcio	% peso	27.52
Silicio	% peso	2.31
Hierro	% peso	0.60
Potasio	% peso	0.51
Magnesio	% peso	0.32
Aluminio	% peso	0.21

Estos datos son congruentes con los datos del XRD, ya que el mayor elemento presente es el calcio correspondiente al CaCO_3 y el segundo elemento en abundancia es el silicio perteneciente al SiO_2 (cuarzo). El hierro corresponde a presencia de hematita, propias de las rocas en México, el potasio y magnesio pertenecen también a carbonatos y el aluminio está asociado a feldespatos y aluminosilicatos. Los minerales antes mencionados están manifestados en cantidades tan pequeñas que no son perceptibles en los difractogramas, por eso es conveniente la técnica ICP-OES, la cual además considera las composiciones en bulto, y no de forma puntual como es el caso del XRD.

7.1.3.-ANÁLISIS MORFOLÓGICO

7.1.3.1.-MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La morfología, a nivel macro (Figura 19a), de la roca, exhibe una estructura porosa con un intervalo en el tamaño de poro entre 143.0 a 664.6 μm (Figura 19b).

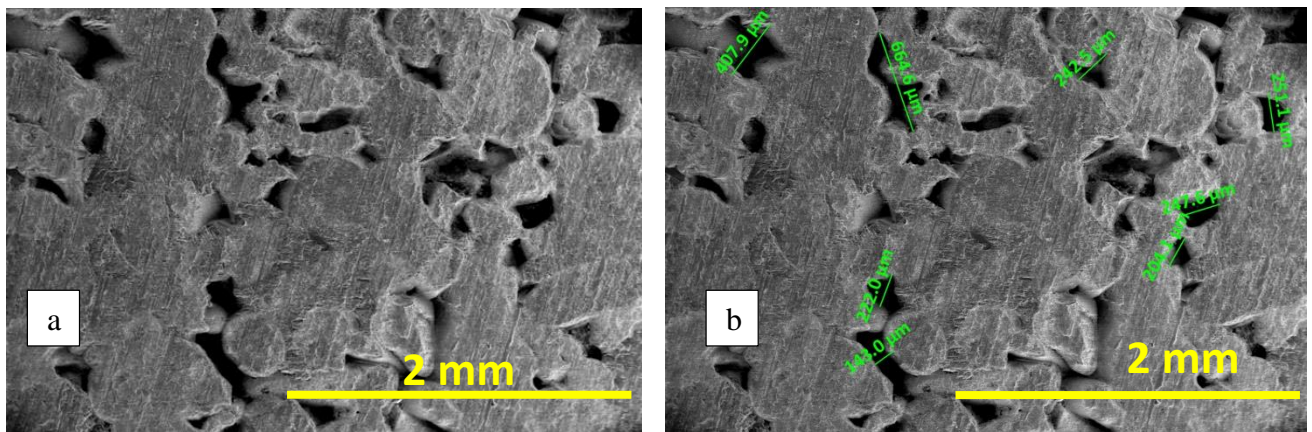


Figura 19 Imagen de SEM. (a) Visión macro; (b) Mediciones de tamaño de poro.

Se realizó el mapeo elemental de la muestra (Figura 20), lo cual reveló presencia de Carbono, Oxígeno y Calcio, coincidiendo con las otras técnicas de XRD donde revela la mayor presencia de Carbonato de Calcio.

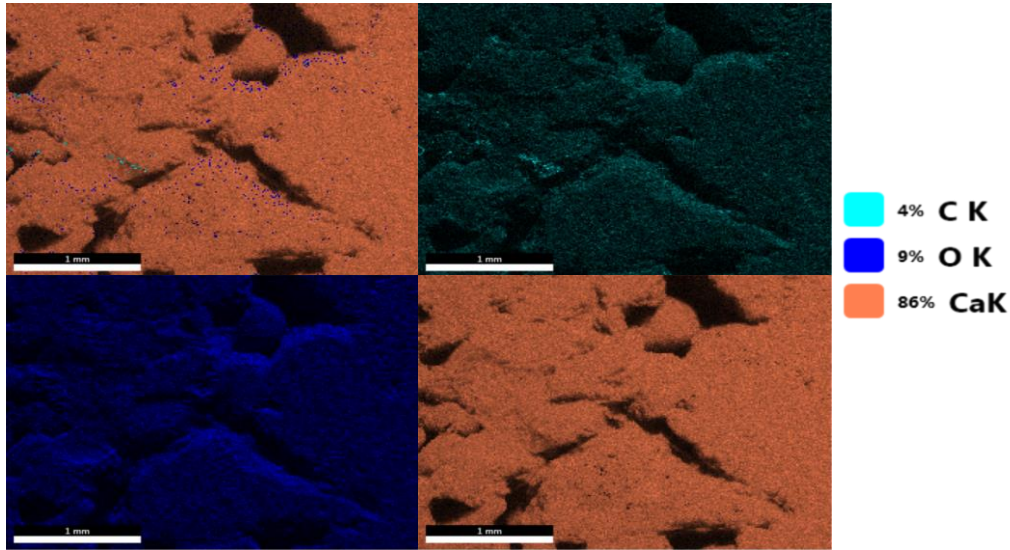


Figura 20 Mapeo elemental de la muestra de roca.

7.2.-CARACTERIZACIÓN DE FLUIDOS

Los fluidos utilizados, aceite y D-Limoneno, se caracterizaron en términos de las propiedades de interés, tales como viscosidad, densidad, salinidad y pH.

7.2.1.-PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL CRUDO

7.2.1.1.-VISCOSIDAD

Los crudos fueron caracterizados reológicamente, utilizando el reómetro Brookfield, como se describió en la sección experimental. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 21, a continuación.

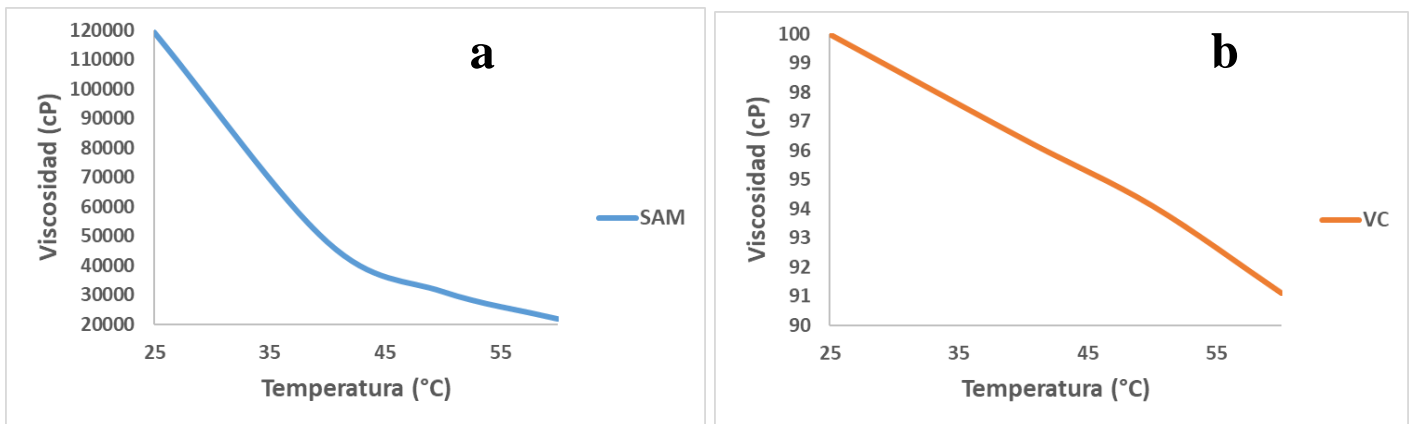


Figura 21. Viscosidad de los dos crudos usados en la experimentación a diferentes temperaturas. (a) SAM; (b) VC.

El petróleo de Samaria (SAM) es un crudo extrapesado, ya que posee una viscosidad de más de 100,000 cP y este valor dificulta su manipulación y transporte, en tanto que el crudo Venustiano Carranza (VC) es un crudo ligero con viscosidad de 100 cP, lo cual facilita su manipulación y transporte.

Para las mezclas del crudo de Samaria (SAM) con D-Limoneno en diferentes proporciones, el comportamiento reológico a diferentes temperaturas es el que se presenta en la Figura 22.

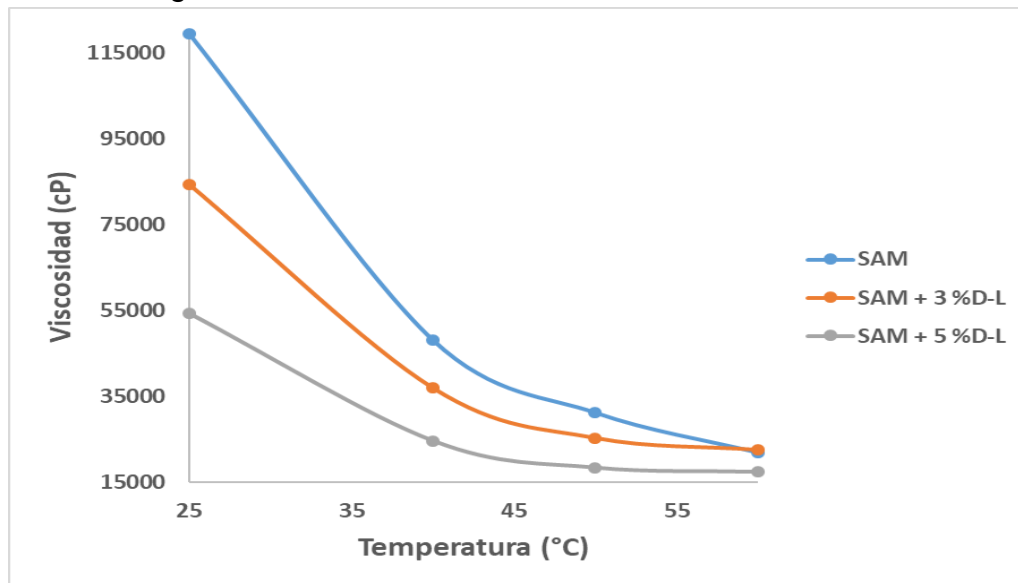


Figura 22. Viscosidad de las mezclas de SAM con D-Limoneno a diferentes temperaturas.

Como se observa en la Figura 22, a medida que se incrementó el contenido de D-Limoneno en el crudo SAM, la viscosidad se redujo notablemente (52%), pasando de una viscosidad de 116,000 cP a 55,000 cP a los 25 °C cuando el contenido de D-limoneno fue de 5 % en volumen. Ahora bien, como era de esperarse, al incrementar la temperatura, la viscosidad se redujo, y cuando la temperatura fue de 60 °C, los valores de viscosidad de las 3 muestras son muy similares, lo cual sería indicativo de que el parámetro de mayor influencia en la viscosidad es la temperatura y no tanto el D-Limoneno. Con base en lo último, es probable que la asociación del D-Limoneno sea con las fracciones ligeras y medias del crudo, y por ello a bajas temperaturas (menores a 45 °C) su efecto es notorio, en tanto que cuando la temperatura se incrementa ocurre mayor pérdida de dichas fracciones, por volatilización, y por ello el efecto del D-Limoneno sobre la reducción de la viscosidad se reduce.

En la Figura 23 se presentan los resultados de viscosidad para las mezclas del crudo de Venustiano Carranza (VC) con D-Limoneno, en diferentes proporciones, en función de la temperatura.

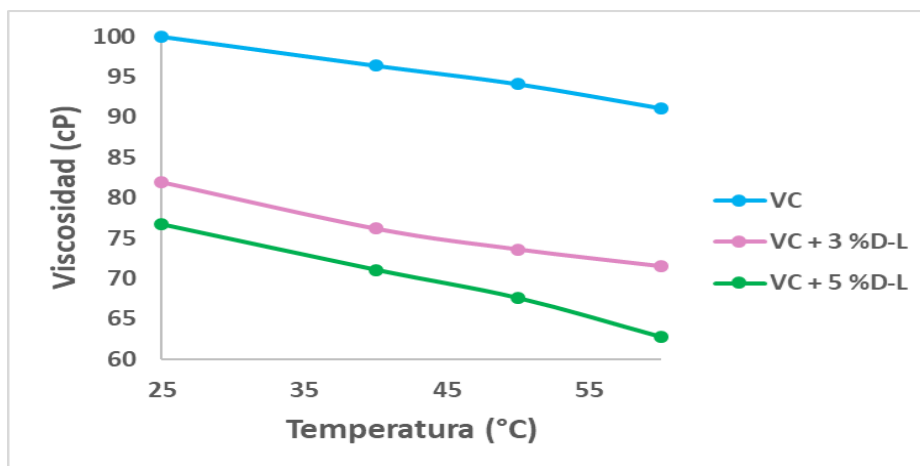


Figura 23.- Viscosidad de las mezclas de VC con D-Limoneno a diferentes temperaturas.

En este caso, la reducción de la viscosidad por efecto de la presencia del D-Limoneno, es menor al que se observó con el crudo pesado SAM, dado que el crudo VC tiene baja viscosidad y el efecto de la temperatura es notoriamente mayor que el que pueda tener el D-Limoneno.

7.2.1.2.-DENSIDAD, SALINIDAD Y PH

En la Tabla 6 se presentan los datos de salinidad, pH y densidad de los crudos SAM y VC.

Tabla 6.- Datos Fisicoquímicos de los crudos utilizados.

Propiedad	Unidad	SAM	VC
Salinidad	LMB	11	12
pH		7.11	6.60
Densidad	g·cm ⁻³	1.01	0.80

Los dos crudos poseen niveles similares de salinidad, los cuales están por debajo de la salinidad promedio a la que se compra mundialmente, 30 a 50 libras de sal por cada mil barriles de crudo (LMB). Además, cabe señalar que un alto contenido de

sales provoca corrosión e incrustaciones en las tuberías por donde es transportado el crudo.

En cuanto a la densidad, el crudo de SAM tiene un valor muy cercano al del agua, por lo que dificultaría su separación; en tanto que la densidad de VC es menor que la del agua y por tanto la separación de ambos sería más sencilla.

7.2.1.3.-ANÁLISIS SARA

Para la caracterización química de los crudos, se realizó tanto el análisis SARA, cuyos resultados se presentan en la Figura 24.

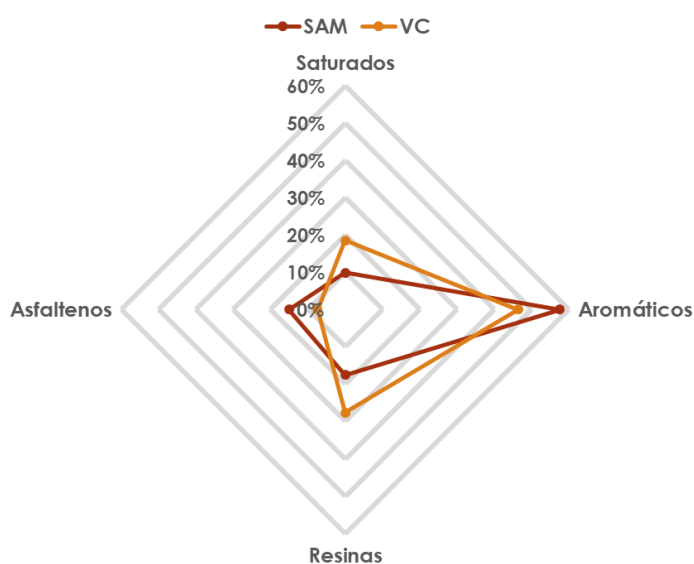


Figura 24. Análisis SARA de los dos crudos usados en la experimentación.

De la Figura 24 es apreciada la elevada cantidad de asfaltenos (15.0 %) presentes en el crudo de Samaria, lo que le da un carácter de extrapesado; y en contraparte, el crudo de Venustiano Carranza presenta una alta concentración de saturados (18.6 %), dándole el carácter de ligero y por tanto menor viscosidad, ya que a mayor presencia de asfaltenos (hidrocarburos con alto peso molecular), mayor también será la viscosidad.

7.2.1.3.-DESTILACIÓN SIMULADA

Los resultados de la destilación simulada de ambos crudos, se observan en la Figura 25, a continuación.

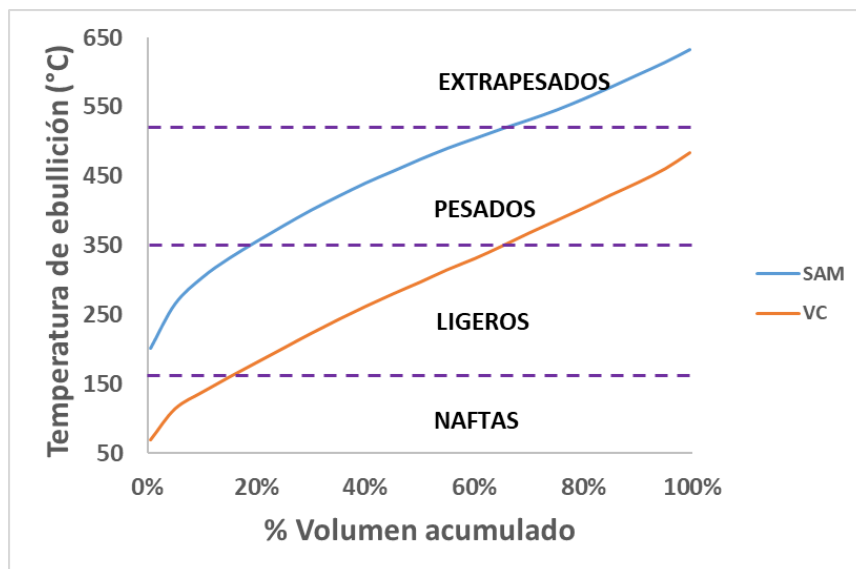


Figura 25. Curva de destilación simulada de los crudos utilizados.

De las anteriores curvas es evidente que la fracción de ligeros y naftas (65%) es mayor en el crudo VC respecto al crudo SAM (18%), el cual presenta mayor cantidad de fracciones pesadas y extrapesadas (82%).

A continuación, se presentan las curvas de destilación simulada para las mezclas del crudo SAM con el D-Limoneno.

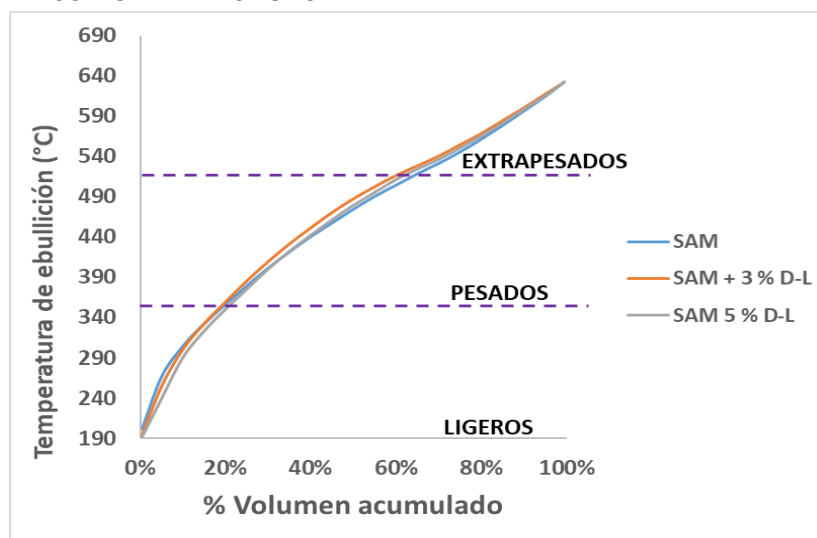


Figura 26. Curvas de destilación simulada de las mezclas de SAM con D-Limoneno.

En la figura 26 se aprecia que la presencia del D-Limoneno no afecta la destilación del crudo, es decir, no se modificaron los porcentajes de las diferentes fracciones del crudo, que originalmente se habían determinado.

En la Figura 27 se presentan las curvas de destilación simulada de las mezclas del crudo VC con el D-Limoneno.

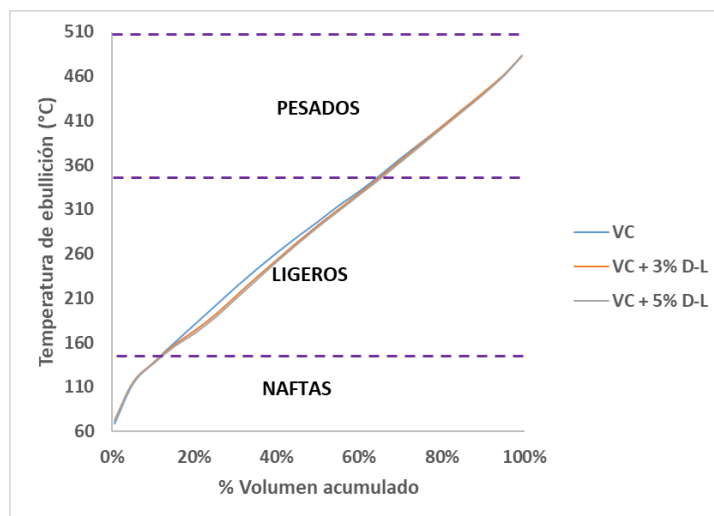


Figura 27. Curvas de destilación simulada de las mezclas de VC con D-Limoneno.

Las curvas de la Figura 27 muestran que existe una pequeña modificación de la curva asociada con la fracción ligera del crudo, cuando se adicionó el D-Limoneno, independientemente del contenido de éste. Lo anterior es indicativo de que el D-Limoneno se estaría asociado con dicha fracción, como se mencionó anteriormente; lo cual podría deberse a la afinidad química entre ambos componentes.

7.2.2.-PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL D-LIMONENO

El aditivo químico utilizado, D-Limoneno, presenta los siguientes datos de densidad, viscosidad y pH.

7.2.2.1.-VISCOSIDAD, DENSIDAD Y PH

El químico utilizado presenta los siguientes datos fisicoquímicos (Tabla 7):

Tabla 7. Datos fisicoquímicos del D-Limoneno.

Propiedad	Unidad	Valor
Densidad	g·cm ⁻³	0.758
Viscosidad	cP	6.32
pH		5.09

El D-Limoneno tiene una densidad menor al del agua y de los crudos a utilizar, cuyos datos se presentan más adelante; y presenta comportamiento reológico de un fluido newtoniano y un pH ligeramente ácido, propio de su origen natural (frutas cítricas).

7.2.3.-PROPIEDADES QUÍMICAS DEL D-LIMONENO

7.2.3.1.-INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Se identificaron los grupos funcionales presentes en el D-Limoneno, los cuales se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8.-Tipos de compuestos por rango de frecuencia de número de onda en FTIR.

Rango de frecuencia de número de onda (cm ⁻¹)	Enlace	Tipo de compuesto	Intensidad	Tipo de vibración
2850-2975	C-H	Alcanos	Fuerte	Simétrica y asimétrica
1375-1475	C-H	Alcanos	Fuerte	Simétrica, asimétrica y tijera
690-900	C-H	Anillos aromáticos	Fuerte	Simétrica y asimétrica

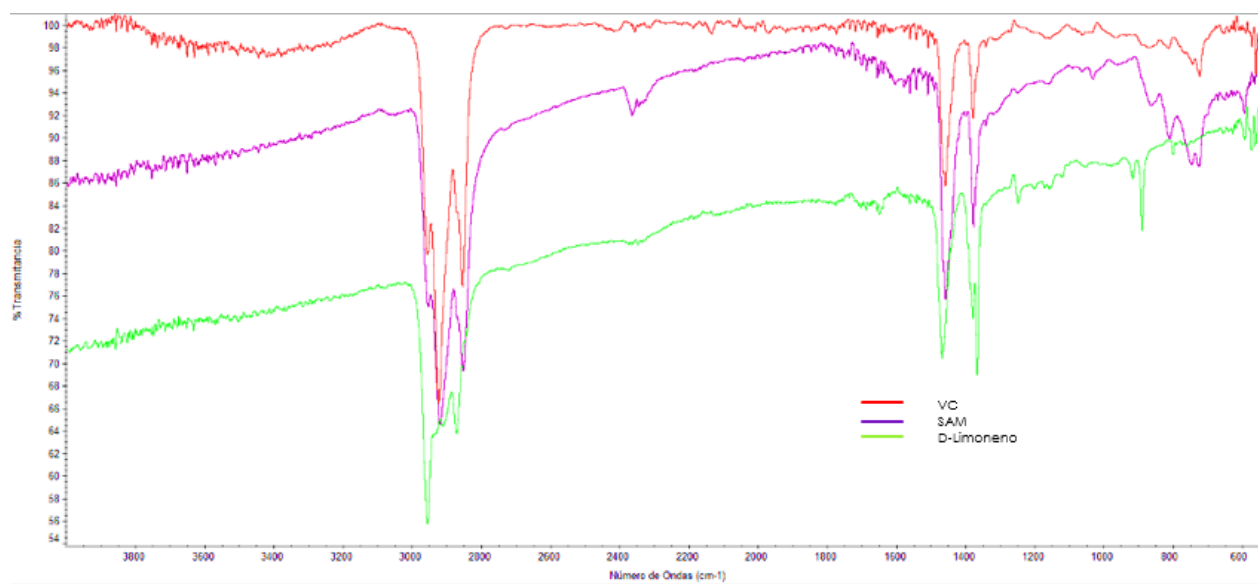


Figura 28.-Espectro de FTIR de VC, SAM y D-Limoneno.



En el intervalo de número de onda de 2850 a 2975 cm^{-1} se asocia a los alcanos alifáticos (CH_2 y CH_3), y se observa su presencia en los tres compuestos analizados. En el intervalo de número de onda de 1375 a 1475 cm^{-1} se encuentran también alcanos, aunque con un modo vibracional curvado, y en el intervalo de 690 a 800 cm^{-1} se distinguen los enlaces C-H con un modo vibracional de “rock” así como de enlaces C=H. La presencia de grupos aromáticos se asocia al intervalo de los 750 a 900 cm^{-1} , en especial a grupos nafténicos. Estos últimos se aprecian marcadamente en el crudo de Samaria, y apenas se perciben en el VC y prácticamente están ausentes para el D-Limoneno.

7.3.-INTERACCIÓN ROCA-FLUIDO

7.3.1.-ÁNGULO DE CONTACTO CON ACEITE

Se midió el ángulo de contacto, a condiciones normales de presión y temperatura, de los dos crudos utilizados con la roca, los cuales se reportan en la Tabla 9.

Tabla 9.- Valores de ángulo de contacto con aceite.

Crudo	Ángulo de contacto promedio (°)	Imagen
VC	31.50	
SAM	54.45	

Debido a los ángulos formados se dice que es una mezcla aceite en agua, ya que presenta valores menores a los 90° en su ángulo de contacto, ya que presenta una mayor fase de aceite.

7.3.2.-ÁNGULO DE CONTACTO CON SALMUERA

Se midió el ángulo de contacto de la roca con la salmuera, la cual dio el siguiente resultado.

Tabla 10.- Valores de ángulo de contacto con salmuera.

Sustancia	Tiempo (s)	Ángulo de contacto promedio (°)
Salmuera	0	107.70
	2.5	80.58
	5.0	58.77
	7.5	39.14
	10.0	21.33

En este caso, no se presentó estabilidad durante la medición del ángulo de contacto, a diferencia de lo obtenido con los crudos, por lo que se midió por periodos de 2.5 s para determinar la variabilidad de la medición. La cual se debe a que la roca permite la rápida sorción de la salmuera.

7.3.3.-ÁNGULO DE CONTACTO CON D-LIMONENO

La alta afinidad de la superficie de la roca con el D-Limoneno, no permitió la estabilización de la gota y en menos de 2 segundos, su valor de ángulo de contacto tendía a 0°, por lo que no es una suspensión agua en aceite ni viceversa.

7.3.4.-ÁNGULO DE CONTACTO CON MEZCLA CRUDO-D-LIMONENO

Los valores del ángulo de contacto para las diferentes mezclas de crudos con el D-Limoneno se presentan en la Tabla 11, a continuación.

Tabla 11.- Valores de ángulo de contacto de las mezclas.

Mezcla	Ángulo de contacto promedio (°)
VC + 3% D-Limoneno	54.74
VC + 5% D-Limoneno	45.77
SAM-360 + 3% D-Limoneno	24.00
SAM-360 + 5% D-Limoneno	16.17

Los valores de la Tabla 11 muestran el efecto del D-Limoneno el cual incrementó los valores del ángulo de contacto, especialmente cuando se adicionó al 3% en volumen. Lo cual es un dato imprevisto, y que no se tienen elementos para explicarlo.

En cuanto a los datos de las mezclas del crudo pesado (SAM) con el D-Limoneno, éstos fueron menores respecto al crudo solo, lo cual da cuenta de la interacción existente entre ambos componentes, lo cual facilitaría el transporte de dicha mezcla a través de la roca.

7.4.-RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO

7.4.1.-MICROMODELOS

7.4.1.1.-CRUDO-SALMUERA

La primera prueba que se realizó fue inyectar salmuera a razón de $0.01 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ durante 24 horas en el modelo de microfluidos que estaba lleno con el crudo de VC. En la Figura 29 se muestra una imagen representativa de dicha prueba.

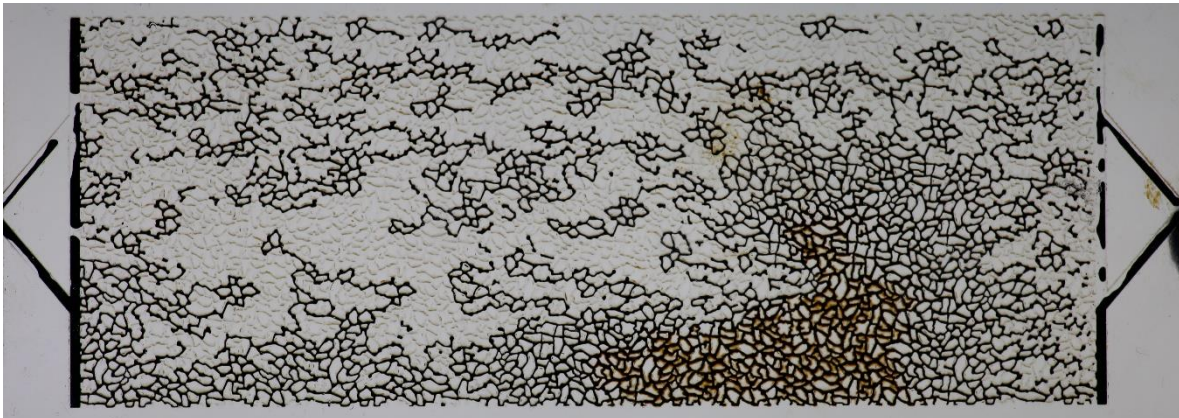


Figura 29.-Imagen de desplazamiento de crudo VC con salmuera

En la Figura 29 se aprecia el empuje del crudo VC por parte de la salmuera (propio de la extracción secundaria), y visualmente se nota que el porcentaje de recuperación es relativamente bajo (relación de zonas oscuras/zonas claras). Con el programa Image J, se analizó el porcentaje de recuperación que fue del 38.33%.

7.4.1.2.-CRUDO-D-LIMONENO

La segunda prueba se realizó utilizando el D-Limoneno, para observar el comportamiento de EOR con este solvente. También se inyectaron $0.01 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ de D-Limoneno durante 24 horas, La figura 30 muestra el resultado obtenido.

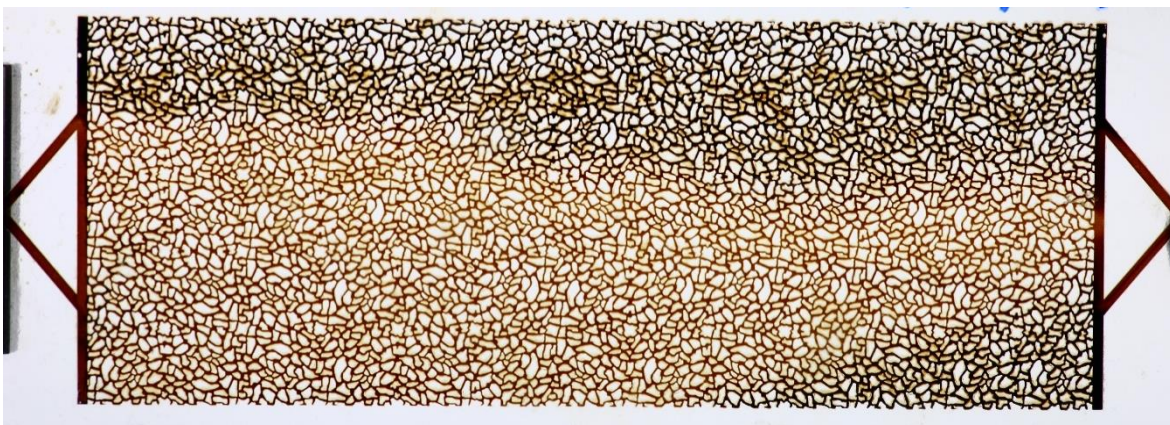


Figura 30.- Imagen de desplazamiento de crudo VC con D-Limoneno

En este caso el empuje del D-Limoneno sobre el crudo fue mínimo, obteniéndose solo 24.56% de recuperación, debido a que el fenómeno fue de disolución; es decir, para lograr el empuje del crudo se requiere que exista inmiscibilidad entre éste y el fluido de empuje.

7.4.1.3.-CRUDO-MEZCLA DE D-LIMONENO CON SALMUERA

La tercera prueba fue de observar el desplazamiento del crudo VC por parte de la mezcla de salmuera al 3%v/v y D-Limoneno al 5%v/v. La inyección de mezcla fue de $0.01 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ durante 24 h, el resultado se muestra en la Figura 31.

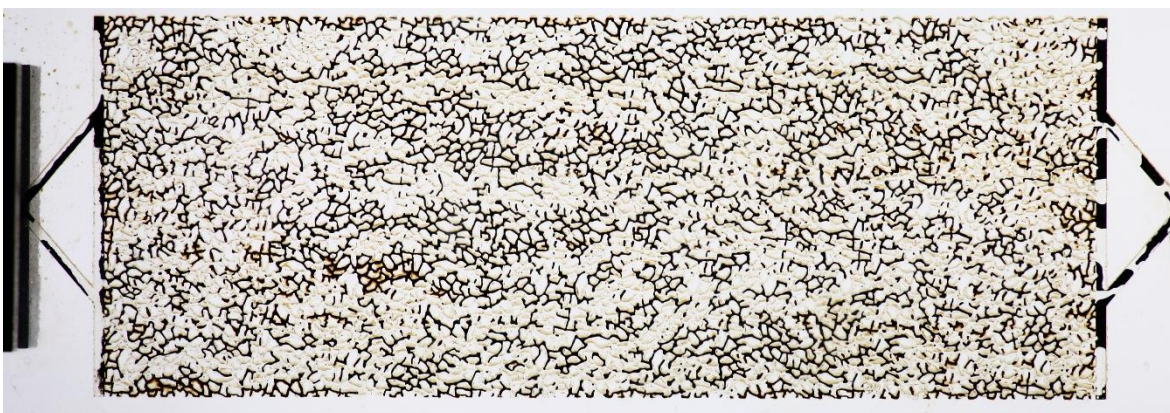


Figura 31.-Imagen de desplazamiento de crudo VC con mezcla de salmuera con D-Limoneno.

Como se observa de la figura anterior, se obtuvo cierta combinación de ambos experimentos previos, ya que el D-Limoneno es inmiscible en la salmuera, lo que provoca que haya un empuje de la salmuera y a razón que ésta avanza, el D-

Limoneno va disolviendo el petróleo por lo que la recuperación, determinada software de imágenes, aumenta hasta 50%.

En algunos casos, la recuperación fue incluso mayor, como se muestra en la Figura 32.

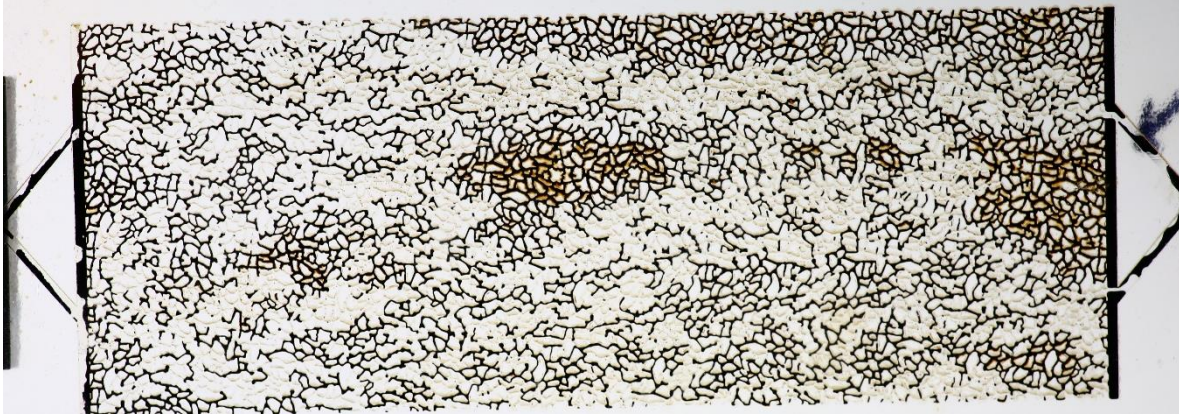


Figura 32.-Imagen de desplazamiento de crudo VC con mezcla salmuera-D-Limoneno.

En este caso del análisis de imagen se estableció que la recuperación fue de 54.67%; es decir que se esperaba que, con la mezcla de salmuera-D-Limoneno, la recuperación de crudo fuese de al menos 50 %, lo cual supera los porcentajes que actualmente se consiguen a nivel de campo, los cuales rondan el 35 %.

Los porcentajes de volumen no son directamente proporcionales al porcentaje de recuperación, por lo que el fenómeno de inmiscibilidad es el principal agente para que se logre mejorar la recuperación.

7.4.2.-DESPLAZAMIENTO EVALUADO MEDIANTE COREFLOOD

7.4.2.1.-CRUDO-SALMUERA Y CRUDO-SALMUERA-D-LIMONENO

El tapón de roca se introdujo al equipo (CoreFlood) con una presión de confinamiento inicial de 1100 psi, y se procedió a su inundación con la salmuera preparada. El flujo fue constante e igual a $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. La presión de confinamiento y la presión de poro aumentaron conforme iba entrando la salmuera al núcleo (Figura 33). El diferencial de presión entre la entrada y la salida de salmuera del tapón aumentó a 400 psi y se mantuvo constante después de 120 mL. La cantidad de agua que entró en el núcleo fue igual a 6.96 mL. Se calculó la permeabilidad absoluta con salmuera en el estado estable igual a 0.1945 mDa y la conductividad hidráulica igual a $18.44 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

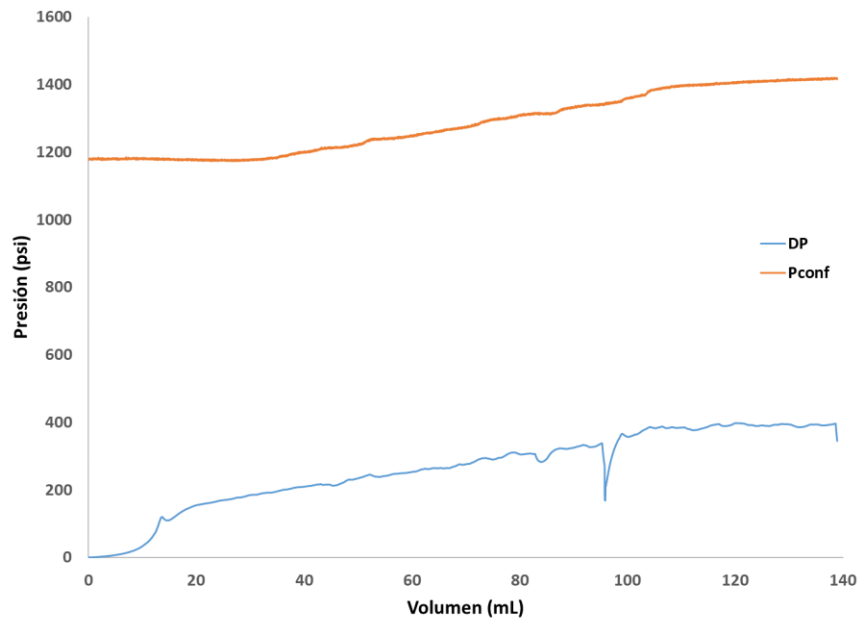


Figura 33.- Presión de confinamiento y diferencial de presión en la inyección de salmuera al tapón.

Al tapón inundado con agua se le inyectó petróleo con un flujo constante de $0.05 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La cantidad de agua que salió del tapón es igual a la cantidad de petróleo que entró y fueron 6.5 mL . El valor resultante de la resta entre la cantidad de agua que entró y la cantidad de agua que salió del núcleo es lo que se conoce como agua irreducible, en este caso, igual a 0.46 mL . La presión dentro del tapón con el petróleo aumentó hasta 3500 psi , la permeabilidad efectiva con petróleo al estado estable fue de 0.2131 mDa y la conductividad hidráulica de $0.206 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Comparando este valor con el de la salmuera que es de $18 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, es de esperarse que sea más difícil hacer pasar petróleo a través de los poros que la salmuera.

El tapón tal como está, inundado con petróleo y agua, representa un yacimiento. Ahora está listo para inyectarle el fluido de interés y recuperar el petróleo atrapado en los poros. Con la finalidad de conocer la recuperación de petróleo máxima que se puede obtener con la misma salmuera (para obtener un blanco antes de inyectar cualquier químico) se inició la inyección con la salmuera preparada con flujo constante de $0.1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

La presión primeramente aumentó hasta 2800 psi y después, conforme se fue recuperando el petróleo, fue disminuyendo hasta 1500 psi (ver Figura 34). La cantidad de petróleo que salió del núcleo fue de 1.9 mL . Es decir, tomando en cuenta el primer valor de petróleo de 6.5 mL , se puede decir que el factor de recuperación

con salmuera fue de 29.23 %. La permeabilidad efectiva de salmuera para la recuperación de petróleo fue de 0.9976 mD y la conductividad hidráulica de 0.965 m·s⁻¹.

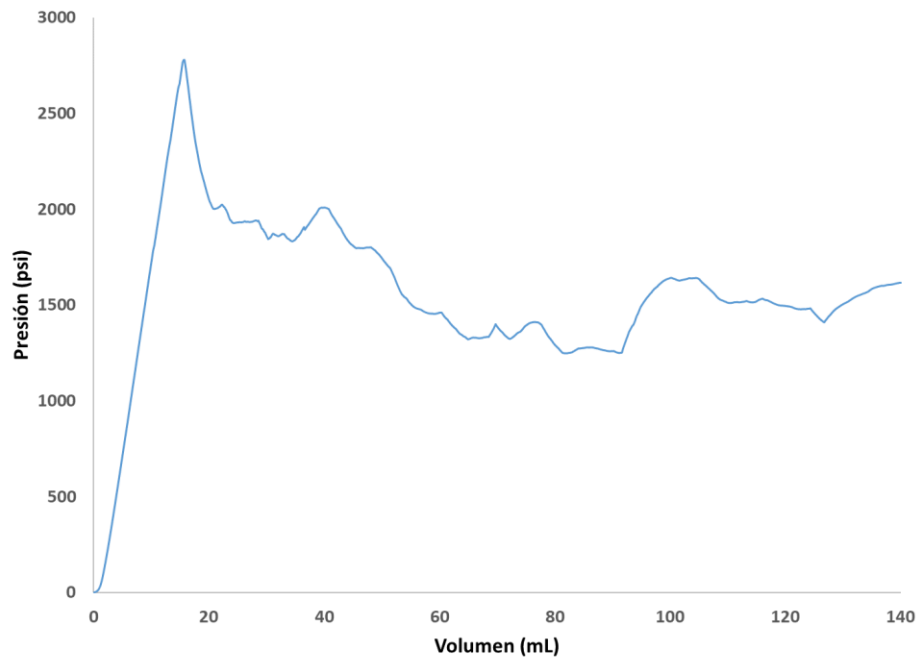


Figura 214.- Evolución de la presión durante la recuperación de petróleo con salmuera.

Una vez que ya no salió petróleo a pesar de seguir inyectando salmuera, se detuvo su inyección y se procedió a inyectar la mezcla de salmuera con 3% v/v de D-Limoneno. La presión primeramente aumentó hasta 2400 psi (400 psi menos que con salmuera sola) y después, conforme se fue recuperando el petróleo, fue disminuyendo hasta 500 psi (1000 psi menos que con salmuera sola), ver Figura 35. Esta disminución en la presión es un excelente indicativo de que el D-Limoneno está mejorando la recuperación del petróleo, y se puede comprobar con la cantidad de petróleo obtenida que fue de 2.28 mL.

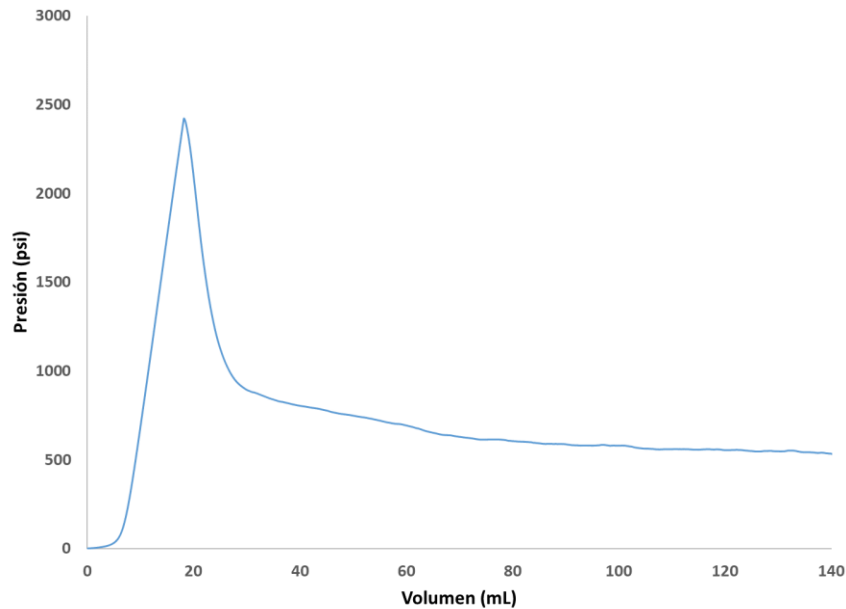


Figura 35.- Evolución de presión durante la recuperación mejorada con D-Limoneno diluido en salmuera.

La cantidad de petróleo dentro del núcleo era igual a la cantidad inicial total (6.5 mL) menos los 1.9 mL recuperados con salmuera, igual a 4.6 mL de petróleo dentro del núcleo todavía. Por lo tanto, dividiendo los 2.28 mL recuperados con D-Limoneno diluido en salmuera entre los 4.6 mL de petróleo que había, da un factor de recuperación igual a 49.56 %.

Posteriormente se realizó otra prueba, inyectando únicamente salmuera; para ello se volvió a introducir el tapón al equipo de desplazamiento y se inundó con salmuera a las mismas condiciones iniciales del experimento anterior. Como puede observarse en la Figura 36, el diferencial de presión en la segunda inyección disminuyó una cuarta parte de la primera. La permeabilidad absoluta de salmuera para esta segunda inyección fue de 0.81 mD y la conductividad hidráulica de 76.85 m/s (4 veces mayor a la primera inyección). Esto se debe a que el D-Limoneno probablemente dejó una capa en la superficie de la roca, lo que permitió que los fluidos atravesaran el medio poroso más fácilmente. La permeabilidad absoluta de petróleo para esta segunda inyección fue de 0.4143 mD y la conductividad hidráulica de 0.4 m·s⁻¹.

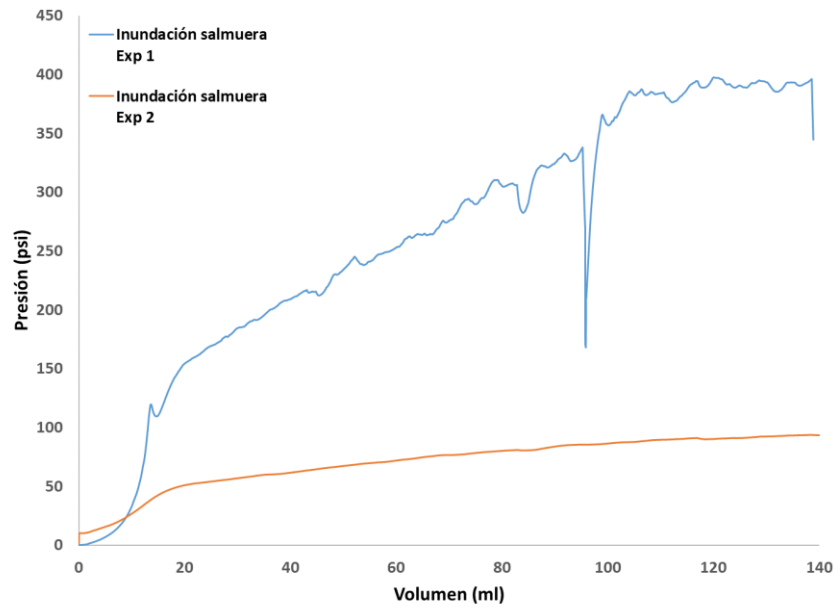


Figura 36.- Comparativo de presión del primer y segundo experimento con inyección de salmuera.

En la Figura 37 se puede observar la recuperación mejorada del petróleo VC con salmuera + 3% D-Limoneno para la primera inyección y la segunda. Se observa que en la segunda prueba de inyección hubo una gran mejora en el diferencial de presión inicial. Lo que indica mayor flujo del petróleo dentro del medio poroso.

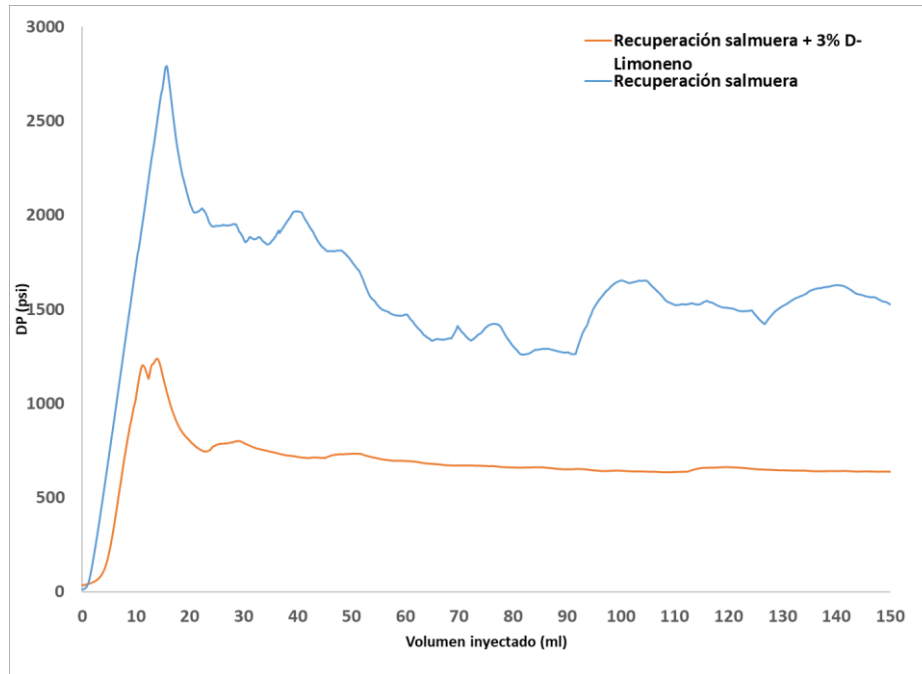


Figura 37.- Comparativo de presión diferencial del primer y segundo experimento de recuperación de petróleo con D-Limoneno diluido al 3 %v/v en salmuera.

Para esta segunda recuperación, la permeabilidad fue igual a 2.3413 mD y la conductividad hidráulica de 2.2645. El factor de recuperación fue de 56.52 %. Este valor supera al anterior, y se debe a que la roca ya había sido recubierta en la inyección anterior por una capa de D-Limoneno que hizo que fluyeran más fácilmente los fluidos a través de ella.

7.4.3.-Microscopía electrónica de barrido

Fueron tomadas imágenes por SEM del tapón de roca después de la recuperación mejorada de petróleo, para ver la localización del petróleo al interior del tapón analizado.

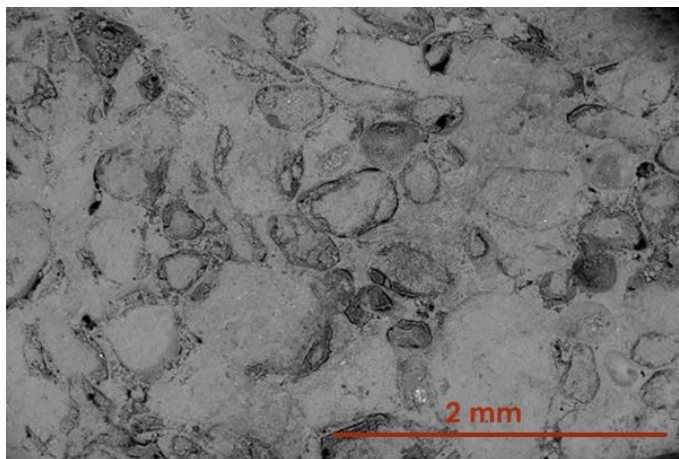


Figura 38.- Superficie del tapón después de la recuperación mejorada de petróleo.

Como se observa, los poros fueron cubiertos por el petróleo y alrededor del perímetro de estos, se depositó una película de D-Limoneno.

Se realizó un mapeo elemental para ver la localización de los elementos en la roca, los cuales se pueden apreciar en la Figura 39.

En la Figura 39 se aprecia que hay restos de Carbono (propios del petróleo y D-Limoneno) en los poros. Esto refuerza la idea de que se quedan trazas de crudo y D-Limoneno en el poro haciendo que mejore la recuperación mejorada conforme se realiza el proceso de EOR. Se observa también la presencia de azufre, propio de la naturaleza química del petróleo.

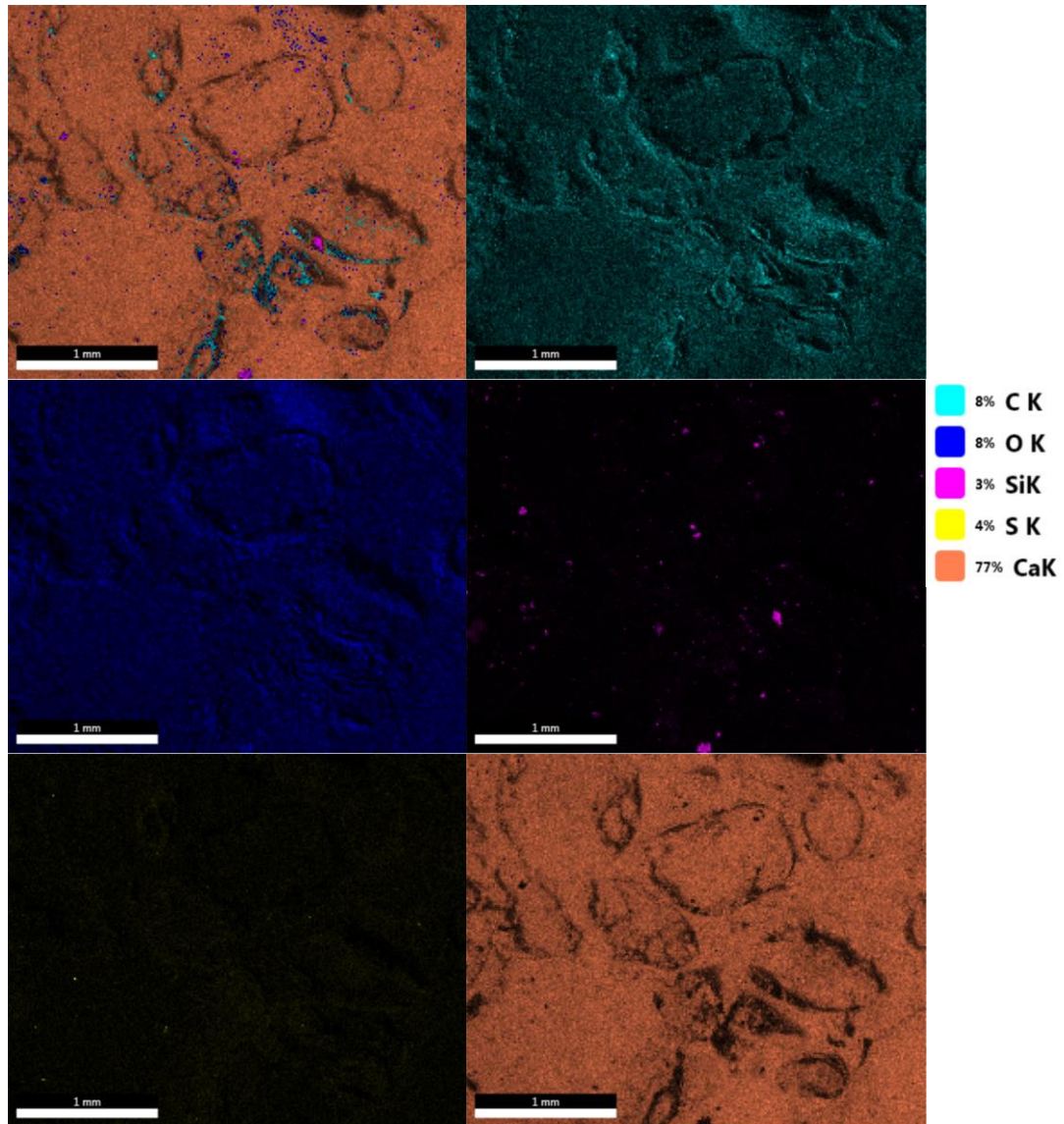


Figura 39.-Mapeo elemental del tapón después de la recuperación de petróleo.

8.-OBSERVACIONES FINALES

A partir de los resultados obtenidos a lo largo del trabajo de tesis, se puede concluir y mencionar lo siguiente:

- La reducción de viscosidad de crudos, especialmente de los pesados, es posible mediante el uso de aditivos como es el D-Limoneno.
- El D-Limoneno se asocia con las fracciones medias del crudo.
- El efecto del contenido de D-Limoneno es significativo para la reducción de la viscosidad, a temperaturas menores a los 50 °C, posteriormente es ésta la que tiene mayor influencia en dicho parámetro.
- La mezcla de salmuera con D-Limoneno es capaz de incrementar la recuperación de crudo a valores de por lo menos 50%, debido al efecto combinado de la inmiscibilidad existente entre la salmuera y el D-Limoneno, y al efecto disolvente del D-Limoneno.
- El D-Limoneno es capaz de interactuar con la superficie de roca generando un recubrimiento con efecto lubricante, lo que facilita el desplazamiento del crudo, a través de ésta.
- Los modelos de microfluidos son representativos de los fenómenos que ocurren en los yacimientos, lo cual representa una enorme ventaja para visualizar y entender los fenómenos de interacción entre fluidos, reduciendo costos de operación al simular desde laboratorio.
- Hasta donde se tiene conocimiento, se reporta por primera vez el uso de modelos de microfluidos en el ambiente de hidrocarburos en México, para estudiar el uso de aditivos diferentes a los convencionales para la recuperación mejorada de aceites en rocas carbonatadas, naturalmente fracturadas.
- Imágenes de SEM demuestran que el D-Limoneno con salmuera permanece en el poro, porque reduce la presión de inyección de 2500 a 1200 psi.

9.-PERSPECTIVAS

Entre los alcances futuros de esta tesis se encuentran:

- Construcción de micromodelo en México, para la experimentación en el país.
- Estudio con nanopartículas, para observar si hay incremento en la recuperación.
- Experimentar con crudos pesados.
- Experimentar con micromodelo a condiciones de presión y temperatura de yacimiento.
- Cálculos de cinética del D-Limoneno con el crudo.

10.-BIBLIOGRAFÍA

- Akbar, M., Vissapragada, B., Alghamdi, A. H., Allen, D., Herron, M., Carnegie, A., Dutta, D., Olesen, J. R., Chourasiya, R. D., Logan, D., Stief, D., Netherwood, R., Russell, S. D., & Saxena, K. (1995). Evaluación de yacimientos carbonatados. *Oilfield Review*, 1(1), 38–57.
- Bazazi, P., Sanati-nezhad, A., & Hossein, S. (2019). Role of chemical additives on water-based heavy oil mobilization : A microfluidic approach. *Fuel*, 241(August 2018), 1195–1202. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.099>
- Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (1960). *Transport Phenomena*. Wiley.
- Blatt, H., Middleton, G., & Murray, R. (1980). *Origin of Sedimentary Rocks*. Prentice Hall.
- Bruce, L. G., & Schmidt, G. W. (1994). Hydrocarbon Fingerprinting for Application in Forensic Geology : Review with Case Studies 1. *AAPG Bulletin*, 78(11), 1692–1710.
- Chatzis, J., Morrow, N. R., & Lim, H. T. (1981). *Measurement and Conditions for Entrapment and Mobilization of Residual*.
- Cifuentes, É. (2003). *Seminario de operación y producción petrolera*.
- Ciriminna, R., Lomeli-Rodriguez, M., Demma Carà, P., Lopez-Sanchez, J. A., & Pagliaro, M. (2014). Limonene: A versatile chemical of the bioeconomy. *Chemical Communications*, 50(97), 15288–15296. <https://doi.org/10.1039/c4cc06147k>
- Collins, R. E. (1976). *Flow of Fluids Through Porous Media*. Petroleum Publishing.
- Cortez, M. J., Rowe, H. G., & Group, O. R. (2012). Alternative Response Technologies : Progressing Learnings. In *Interspill 2012*.
- Germán, D. E. R. (2012). El Futuro de la Producción de Aceite en México: Recuperación Avanzada y Mejorada IOR-EOR. *Comisión Nacional de Hidrocarburos*, 1–126. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/149844/IOR_EOR_published.pdf
- Grant B., M., & Dover, N. J. (1985). *D-Limonene Based Aqueous Cleaning Compositions*.
- Hyne, N. J. (2012). *Nontechnical Guide to Petroleum Geology, Exploration, Drilling & Production* (3ra.). PennWell.
- K., G., Kremling, K., & Ehrhardt, M. (2009). *Methods of Seawater Analysis* (Third). John Wiley & Sons.
- Keller, A. A., Blunt, M. J., & Roberts, P. V. (1997). Micromodel Observation of the Role of Oil Layers in Three-Phase Flow. *Kluwer Academic Publishers*, 277–297.
- Kokal, B. Y. S., Al-kaabi, A., Advanced, E., & Aramco, S. (2010). Enhanced oil recovery : challenges & opportunities. *World Petroleum Council: Official Publication*, 64–69.
- Lake, L. W. (2010). *Enhanced Oil Recovery*. Society of Petroleum Engineers.
- Lake, L. W., Schmidt, R. L., & Venuto, P. B. (1992). A Niche for Enhanced Oil Recovery in the 1990s Aging fields and dwindling prospects for finding new , large reserves are turning attention to improving. *Most*, 17(17), 62–67.

- Lazenby, H. (2014). *US Oil Sands' biosolvent extraction patent approved*. Mining Weekly.
- Marshak, S. (2013). *Essentials of Geology* (4a.). W. W. Norton & Company.
- Ophus, K. (2014). *Removal of Hydrocarbons from Particulate Solids*.
- Pourbafrani, M., Forgács, G., Horváth, I. S., Niklasson, C., & Taherzadeh, M. J. (2010). Production of biofuels, limonene and pectin from citrus wastes. *Bioresource Technology*, 101(11), 4246–4250.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.077>
- Prothero, D. R., & Schwab, F. (2004). *Sedimentary Geology*. W. H. Freeman & Company.
- Schlumberger. (1998). *Oilfield Glossary en Español*.
- Shell Global Solutions International B.V. (2016). *Hydrocarbon Recovery Optimisation*. Emerging Technologies.
<https://doi.org/10.1201/9781420014044.ch7>
- Sheng, J. J. (2011). *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery. Theory and Practice*. Elsevier.
- Slattery, J. C. (1972). *Momentum, Energy, and Mass Transfer in Continua*. McGraw-Hill.
- Sohrabi, M., Tehrani, D. H., & Danesh, A. (2001). Visualisation of Oil Recovery by Water Alternating Gas (WAG) Injection Using High Pressure Micromodels - Oil-Wet & Mixed-Wet Systems. *Society of Petroleum Engineers*.
- Sun, J. (2007). D-Limonene : Safety and Clinical Applications. *Alternative Medicine Review*, 12(3), 259–264.
- Sun, S. Q., & Sloan, R. (2003). Quantification of Uncertainty in Recovery Efficiency Predictions: Lessons Learned from 250 Mature Carbonate Fields. *SPE Annual Technical Conference*.
- Tarback, E. J., & Lutgens, F. K. (2005). *Ciencias de la Tierra. Una introducción a la Geología Física* (1a ed.). Pearson Prentice Hall.
- Toplisek, T., & Gustafson, R. (1995). Cleaning with D-Limonenes: A substitute for chlorinated solvents. *Precision Cleaning*, 3(8), 17–20.
- United States Department of Agriculture. (2019). *Citrus : World Markets and Trade*. Foreign Agricultural Service.