



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Estudio del Fenómeno de Adsorción de Surfactante en Roca Yacimiento Mediante Procesos Dinámicos Aplicado a Recobro Mejorado

Juan Harvey Sánchez Rodríguez

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de minas
Departamento de Procesos y Energía
Medellín, Colombia

2017

Estudio del Fenómeno de Adsorción de Surfactante en Roca Yacimiento Mediante Procesos Dinámicos Aplicado a Recobro

Juan Harvey Sánchez Rodríguez

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería de Petróleos

Director:

Ph.D Sergio Hernando Lopera Castro

Línea de Investigación:

Química y Petrofísica Aplicada al Recobro Mejorado de Petróleo

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación en Yacimientos de Hidrocarburos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas

Departamento de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2017

*A mis padres y hermanos, motor y sentido de
mis metas...*

Agradecimientos

En primera instancia agradecer a mi grupo de trabajo del Laboratorio de Yacimientos y Fluidos de Perforación de la Universidad Nacional, que sin su apoyo no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

Agradezco a mi director de tesis Dr. Sergio Hernando Lopera Castro, por su valiosa asesoría en temas petrofísicos y por ayudarme a tener un panorama más claro del flujo en medios porosos.

Agradecimiento especial al Dr, Farid Bernardo Cortés Correa por sus invaluable aportes a mi entendimiento acerca de los fenómenos de superficie.

Reconocimiento especial a los Magister Alonso Ocampo y Alejandro Restrepo, de Equion Energía Limited, por ser las personas que en principio me plantearon la necesidad de la medición y caracterización de fenómenos adsorptivos en inyección de surfactantes dispersos en corriente de gas.

Agradecimiento al Proyecto 647 de 2015 Colciencias – ANH por su soporte.

Resumen

En este trabajo se presenta una metodología experimental para estudio de la adsorción mediante métodos dinámicos simulando las condiciones de flujo, temperatura y presión de un proceso de recobro mejorado con surfactantes dispersos en gas y disueltos en solución acuosa. En primera instancia y durante toda la investigación se realiza una permanente búsqueda bibliográfica para mantener vigilancia tecnológica de procesos que estudien este fenómeno o similares que puedan complementar y aportar al trabajo.

Se realizan pruebas de laboratorio a alta presión y temperatura yacimiento representativa de formaciones del Piedemonte Llanero Colombiano, en contraste con la mayoría de los trabajos que estudian la adsorción dinámica a condiciones ambiente. En primer lugar, se corren las pruebas de adsorción dinámica para un sistema en donde a una roca de afloramiento de la formación Mirador se le inyecta surfactante transportado en salmuera, se toman efluentes a la salida del sistema y se llevan al espectrofotómetro UV-vis con el fin de saber la concentración del efluente para realizar el balance másico que permita saber la cantidad adsorbida. La prueba termina cuando la concentración de entrada es igual a la de salida. Luego se inyecta el fluido de acarreo, en este caso salmuera, para construir la curva de desorción. Finalmente se ejecuta un procedimiento análogo, pero inyectando surfactante disperso en gas, y con muestreos únicamente volumétricos debido a que los efluentes son surfactante puro en volúmenes muy pequeños.

Ya con los datos de las pruebas experimentales de adsorción dinámica se procede a ajustarlos con los modelos de Langmuir y Freundlich.

Palabras clave: Surfactante, Adsorción Dinámica, Medio Poroso, Disperso en Gas, Langmuir.

Abstract

This work presents an experimental methodology for the study of adsorption by dynamic methods that simulate the flow conditions, temperature and pressure of an improved recovery process with surfactants dispersed in gas and dissolved in aqueous solution. In the first instance and throughout the investigation, a permanent literature search is carried out to maintain technological surveillance of processes that study this phenomenon or similar ones that can complement and contribute to the work.

Laboratory tests are carried out at high pressure and temperature representative of formations of the Piedemonte Llanero Colombiano, in contrast to most works that study the dynamic adsorption to ambient conditions. First, dynamic adsorption tests are carried out for a system where surfactant transported in brine is injected to an outcrop rock of the Mirador formation. Effluents are taken at the exit of the system and taken to the UV-vis spectrophotometer to know the concentration of the effluent to perform the mass balance that allows to know the amount adsorbed. The test ends when the input concentration is equal to the output concentration. Then the transport fluid is injected, in this case brine, to build the desorption curve. Finally, an analogous procedure is carried out, but by injecting dispersed surfactant in gas, and with only volumetric sampling because the effluents are pure surfactant in very small volumes.

Already with data from experimental tests of dynamic adsorption proceeds to adjust to Langmuir and Freundlich models.

Keywords: Surfactant, Dynamic Adsorption, Porous Media, Gas Dispersed, Langmuir.

Contenido

	Pág.
Lista de figuras.....	XII
Lista de tablas	XIII
Lista de Símbolos y abreviaturas.....	XIV
Introducción.....	1
1. Estado del arte	5
1.1 Adsorción	5
1.2 Dispersión en gas.....	14
2. Metodología	19
2.1 Equipos	19
2.2 Materiales.....	20
2.2.1 Muestra de roca.....	20
2.2.2 Fluidos.....	23
2.3 Métodos	25
2.4 Modelos	28
3. Resultados.....	31
3.1 Resultados experimentales	31
3.1.1 Surfactante en solución acuosa	31
3.1.2 Surfactante disperso en gas	36
3.2 Ajuste de datos con modelos de adsorción	41
3.2.1 Ajuste para prueba de adsorción de surfactante en solución acuosa.....	41
3.2.2 Ajuste para prueba de adsorción de surfactante disperso en gas	43
4. Conclusiones y recomendaciones.....	47
4.1 Conclusiones.....	47
4.2 Recomendaciones.....	49
Bibliografía	50

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1. Curva de ruptura IGEPAL CO-880 [9].....	6
Figura 1-2 Curva de ruptura para Surfactante TRX-100 a 0,001 cm ³ /min[11].....	7
Figura 1-3 Curva de ruptura para Surfactante TRX-100 a 0,012 cm ³ /min[11].....	7
Figura 1-4 Isotermas para TRX-100 variando concentración de NaCl [12].....	8
Figura 1-5 Isotermas con y sin ramnolípido[14].....	9
Figura 1-6 Curva de ruptura para surfactante con grado de etoxilación 9,5 [15].....	10
Figura 1-7 Curva de ruptura para surfactante con grado de etoxilación 15 [15].....	11
Figura 1-8 Isoterma para AOS y mezclas AOS/n-octanol [20].....	13
Figura 1-9 Isotermas experimental y modeladas para colorante aniónico en tuza de maíz [21].....	13
Figura 1-10 Regímenes de flujo en medio poroso [23].....	15
Figura 1-11 Regímenes de flujo experimentales y correlativos. [24].....	16
Figura 1-12 Radio de penetración vs Recobro incremental después de 12 meses	17
Figura 2-1 Esquema del montaje para las pruebas de desplazamiento.....	20
Figura 2-2 Muestra de roca 1-Afloramiento	21
Figura 2-3 Klinkenberg muestra 1-Afloramiento	22
Figura 2-4 Permeabilidad absoluta 1-Afloramiento.....	22
Figura 2-5 Tasa crítica al agua para la muestra 1-Afloramiento	23
Figura 3-1 Curvas Adsorción - Desorción variando concentración	32
Figura 3-2 Curvas Adsorción - Desorción variando tasa de inyección.....	33
Figura 3-3 Curvas de ruptura variando concentración.....	34
Figura 3-4 Curvas de ruptura variando tasa de inyección.....	35
Figura 3-5 Curvas Adsorción - Desorción variando concentración dispersa.....	36
Figura 3-6 Acercamiento entre 0 y 120 VP Figura 3-5.....	37
Figura 3-7 Curvas Adsorción - Desorción variando tasa de inyección de gas	38
Figura 3-8 Acercamiento entre 0 y 150 VP Figura 3-7.....	38
Figura 3-9 Curvas de ruptura variando concentración dispersa	39
Figura 3-10 Curvas de ruptura variando tasa de inyección de gas	40
Figura 3-11 Ajuste de datos experimentales modelo Freundlich	42
Figura 3-12 Ajuste de datos experimentales modelo Langmuir	42
Figura 3-13 Isotermas de adsorción experimental y modeladas.....	43
Figura 3-14 Ajuste de datos experimentales modelo Freundlich para inyección dispersa.....	44
Figura 3-15 Ajuste de datos experimentales modelo Langmuir para inyección dispersa	44
Figura 3-16 Isotermas de adsorción experimental y modeladas para inyección dispersa	45

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 2-1 Propiedades físicas y petrofísicas de la muestra de roca	21
Tabla 2-2 Histórico de fisicoquímicos de la salmuera de formación	23
Tabla 2-3 Composición gas natural usado en las pruebas	25
Tabla 2-4 Protocolo para pruebas de adsorción dinámica surfactante disperso en gas ...	26
Tabla 2-5 Protocolo para pruebas de adsorción dinámica surfactante en solución acuosa	26
Tabla 2-6 Matriz de pruebas para surfactante en disperso en gas.....	27
Tabla 2-7 Matriz de pruebas para surfactante en solución acuosa	28
Tabla 3-1 Parámetros de los modelos Langmuir y Freundlich	42
Tabla 3-2 Parámetros de los modelos Langmuir y Freundlich para inyección dispersa ...	45

Lista de Símbolos y abreviaturas

Abreviaturas y símbolos

Abreviatura	Término
6EOS	Nonylphenyl-6-ethoxy-sulfonate
Alk	Alcalinidad
AOS	Alfa-olefin-Sulfonato
ASP	Alkali -Surfactante- Polimero
Ba	Bario
DDBS	Dodecyl-benzene-sulfonate
Ca	Calcio
CMC	Concentración Micelar Critica
C_e	Concentración en el equilibrio
C_2H_6	Etano
C_3H_8	Propano
C_4H_{10}	Butano
CH_4	Metano
Cl	Cloro
C_0	Concentración de entrada
CO_2	Dióxido de Carbono
Fe	Hierro
HCO_3	Carbonato
HLB	<i>Hydrophilic-Lipophilic Balance</i>
IFT	Tensión interfacial
N_2	Nitrogeno molecular
NaCl	Cloruro de Sodio
Nads	Cantidad adsorbida
OOIP	Original Oil IN Place
PC	Presión de Confinamiento
pH	Coeficiente de acidez-basicidad
PLC	Controlador Lógico Programable
P_{max}	Presión máxima
PP	Presión de Poro
SO_4	Sulfato
T	Temperatura
TRX-100	Triton X-100 Octylphenol Ethoxylate
VPGi	Volúmenes Porosos de Gas inyectado
VPGp	Volúmenes Porosos de Gas producido
VPI	Volúmenes Porosos inyectados
VPP	Volúmenes Porosos

Introducción

Colombia, un país con petróleo, pero no petrolero, que tiene sólo el 0,1% de las reservas de crudo del mundo, con la mayoría de sus yacimientos depletados y con un factor de recobro de entre 10% y 20% que es bajo comparado con el estimado de recobro mundial que ronda entre el 30% y 40% [1] [2], debe ver el recobro mejorado no como una alternativa sino como una necesidad.

El recobro secundario y terciario son técnicas poco comunes en Colombia, donde solo se encuentran 23 aplicaciones de recobro secundario comerciales y pocos pilotos de recobro terciario. No obstante, el interés de por este tipo de proyectos ha aumentado de acuerdo con la actual demanda energética del país. Para esto se deben poner en marcha iniciativas a nivel de laboratorio, modelamiento y simulación de alta calidad técnica y científica.

Como recobro mejorado se conoce toda clase de técnicas o métodos que incrementen la recuperación de crudo mediante inyección de fluidos o calor al yacimiento [1] [3]. A groso modo algunos autores clasifican los métodos de recobro mejorado en 2 grandes grupos: térmicos y no térmicos. Los no térmicos son mayormente usados, y a su vez se clasifican en métodos por inyección de gas (CO_2 , N_2 , gas natural, etc), métodos por inyección de líquidos (polímeros, surfactantes, alkali, etc) y combinaciones de estos [1] [4].

El recobro por inyección de surfactantes es efectivo y con atractivo para la industria del petróleo debido a los factores de recobro y la reducción sustancial de la saturación residual de aceite que logra en el yacimiento [1] [4], pero que tiene limitaciones, sobre todo desde el punto de vista económico, ligadas a la incertidumbre del proceso que es consecuencia de la falta de conocimiento del comportamiento del surfactante una vez este ingrese en la formación. Esta incertidumbre se debe a la naturaleza misma de los surfactantes y a la forma en que estos son comercializados, pues las compañías fabricantes de estos químicos ofrecen productos que son mezclas de surfactante con solventes o surfactante con otros surfactantes y solventes [5].

Los surfactantes son moléculas anfífilas o anfipáticas, es decir tienen una parte hidrofílica (polar) y una parte hidrofóbica (no polar). A la parte hidrofílica se le suele llamar cabeza y a la parte hidrofóbica, cola. Esta característica hace que tengan un comportamiento bastante particular, y en la mayoría de los casos que se requiera de una buena cantidad de estudios para poder hacer predicciones, pues sus propiedades se ven afectadas fácilmente por variables como la temperatura, la presión y la salinidad del medio. Existe una concentración a la cuál las propiedades del surfactante cambian abruptamente, y se conoce como la Concentración micelar crítica. En la figura i-1 se muestra la variación de algunas propiedades de los surfactantes con respecto a la concentración donde se evidencia los cambios abruptos cuando está en valores cercanos a la CMC. A concentraciones por debajo de la Concentración Micelar Crítica los surfactantes tienden a mostrarse y actuar como si fueran electrolitos fuertes, pero por encima de esta, tienen propiedades propias de un proceso de alta asociación cooperativa, es decir, por encima de esta concentración las moléculas de surfactante se agregan y forman arreglos llamados micelas. Ahora bien, se sabe que las propiedades de los surfactantes dependen de la concentración micelar crítica y que a su vez esta CMC depende de factores como temperatura y presión. Entonces se debe tener una buena caracterización del fenómeno a estudiar, bajo las condiciones deseadas, para tener un buen entendimiento de este [5] [6].

Cuando se inyectan estos surfactantes en un yacimiento, parte del componente activo abandona la solución y se adhiere a las paredes de los poros, gargantas o partículas finas de la formación, pues en los medios porosos es donde con más frecuencia se observa este fenómeno. A esto se le conoce como adsorción y en muchos casos puede representar una importante pérdida que afecta directamente la economía de los proyectos de inyección de surfactantes. El estudio de la adsorción de surfactantes se torna por ende importante pues estos se pueden adsorber sobre la superficie de forma individual, o en agregados de uno o más tipos de surfactantes. Esta adsorción se puede deber a fuerzas electrostáticas, puentes de hidrogeno, fuerzas de van der Waals o solvatación y desolvatación del adsorbente y el adsorbato. A bajas concentraciones las moléculas de surfactante se adsorben de manera individual, adsorbiéndose cada vez más a medida que aumenta la concentración, pero, a partir de una concentración específica, se adsorben en el medio poroso orientando la parte polar hacia superficie y la cola hacia el fluido, que podrían nombrar como semi-micelas, o también parte de este surfactante orienta su cabeza hacia

el fluido y la cola hacia la superficie teniendo contacto electrostático con las moléculas que está adsorbidas con la superficie en forma de semi-micelas, es decir, en esta última forma es como si 2 semi-micelas estuvieran unidas por la parte no polar [5] [6]. Para los surfactantes comerciales que son adquiridos por la industria petrolera la adsorción en la superficie de la roca puede estar entre casi nula a quedarse en la formación cantidades del orden de decenas y cientos de miligramos por gramo de roca.

Los métodos más comunes para estudiar este fenómeno son de tipo estático y dinámico. Los métodos estáticos se utiliza roca triturada y baches de surfactante en solución acuosa, dejándose en mezcla hasta que el sobrenadante llegue al equilibrio para luego analizarlos por métodos analíticos como el UV-vis. Los métodos dinámicos son un poco más representativos, pues se emplean núcleos consolidados o no consolidados con la mineralogía de la formación de interés, de esta manera factores como la tortuosidad, tamaño de garganta y superficie efectiva de flujo tiene relevancia, haciéndolo más real a las condiciones de flujo en el yacimiento. Algunos factores que pueden afectar la adsorción son: la temperatura, la presión, la salinidad y dureza de la salmuera, el pH de la solución, el tipo de roca, la humectabilidad y la presencia de una fase de aceite residual.

Pero no siempre es malo que la superficie de la roca quede impregnada de surfactante, en algunos casos el interés de la aplicación de estos químicos es que el medio poroso los absorba para de esta manera alterar las propiedades humectantes de la superficie rocosa, siendo muy útil en medios porosos que son fuertemente preferentes al aceite o para dejar las paredes del poro con propiedades completamente antiadherentes a los líquidos [5] [6]. Estos surfactantes tienen gran potencial en yacimientos de gas condensado, donde con esto químicos se reduciría la saturación crítica a la cual el condensado empieza a moverse.

Ahora bien, dada las limitaciones de operacionales de la inyección de surfactantes asociadas a los costos de las operaciones – por la cantidad necesaria de surfactante para inyectar – se plantea la inyección de estos con técnicas que guarden la misma efectividad pero que sean más eficientes en términos de volumen de surfactante, que es a la larga el mayor costo en una operación convencional de recobro químico con surfactantes [7], [8]. La técnica propuesta es la inyección de surfactantes dispersos en gas, de modo que el químico viaje en forma de pequeñas gotas en la corriente de gas, debido a la mayor

penetración, barrido horizontal y vertical que posee esta, el surfactante asociado tendría también estas características, logrando contactar zonas que antes no [7], [8].

Entonces la idea es estudiar la adsorción de surfactantes en medio porosos porosos consolidados mediante pruebas dinámicas que son desplazamientos tipo *coreflooding* en núcleos de formaciones productoras diseñados para que arrojen toda la información necesaria para hacer los cálculos de balance de masa de tal manera que se pueda saber con la menor incertidumbre posible la cantidad adsorbida. Estas pruebas dinámicas están acopladas a un análisis UV-vis de efluentes del sistema, para saber con precisión la concentración a la que sale el surfactante.

1. Estado del arte

En este capítulo se presenta primero la revisión de una serie de trabajos que estudian el fenómeno de adsorción mediante métodos dinámicos y estáticos, algunas generalidades y los esfuerzos de algunos autores por reducir la adsorción en el medio poroso. Por otro lado, se tienen algunos trabajos que tratan temas relacionados con el flujo de líquido disperso en gas en medios porosos, que, a pesar de que algunos no estén enfocados a la industria petrolera y los surfactantes dispersos en gas, son de ayuda para el entendimiento del fenómeno.

1.1 Adsorción

Trogus et al, en 1977, presentan un interesante trabajo que da una visión clara y con un panorama completo del estudio del fenómeno en ese entonces y lo que sería en los años subsecuentes. Estos autores mencionan algunos mecanismos de retención de surfactante en medios porosos como la retención hidrodinámica y la adsorción, pero hacen la claridad que el trabajo está enfocado al trabajo es este último fenómeno. El surfactante perfecto lo definen como aquel que no se adsorbe sobre la superficie, pero este tipo de químicos, aunque tienen la ventaja de no tener pérdidas, en la mayoría de los casos no sirve para procesos de recobro mejorado porque no tienen buenas propiedades tensoreductoras. Mencionan los agentes de sacrificio y la utilidad adsortiva que tienen para evitar las pérdidas de surfactante, pero haciendo la claridad que en esa época aún no había este tipo de químicos efectivos. Se enfocan en medir cantidad adsorbida y velocidad de adsorción mediante el método dinámico en núcleos Berea para surfactantes aniónicos y no iónicos, que como son mezclas comerciales no están puros, pero los tienen bien caracterizados [9]. La figura 1-1 muestra como cuando se fija la tasa de inyección y se varía la concentración de entrada, la concentración de salida normalizada llega en menos cantidad de volúmenes cuando se inyecta a concentraciones altas que a bajas.

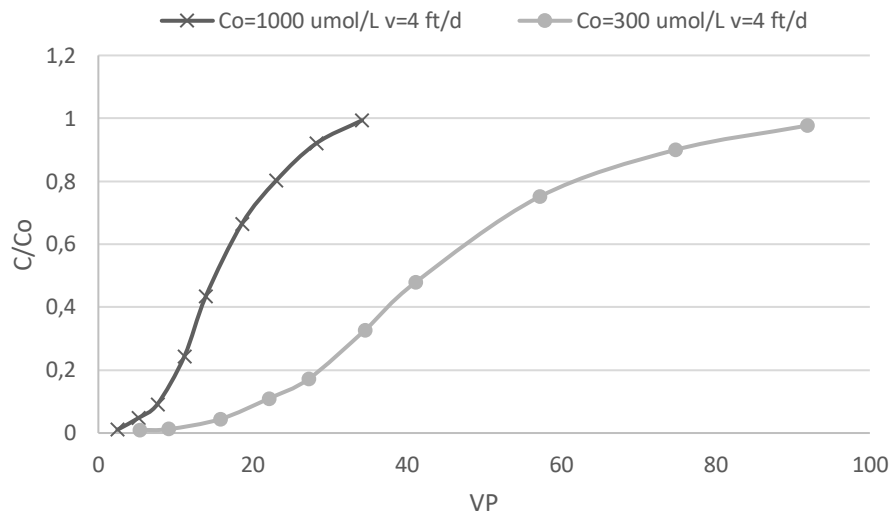
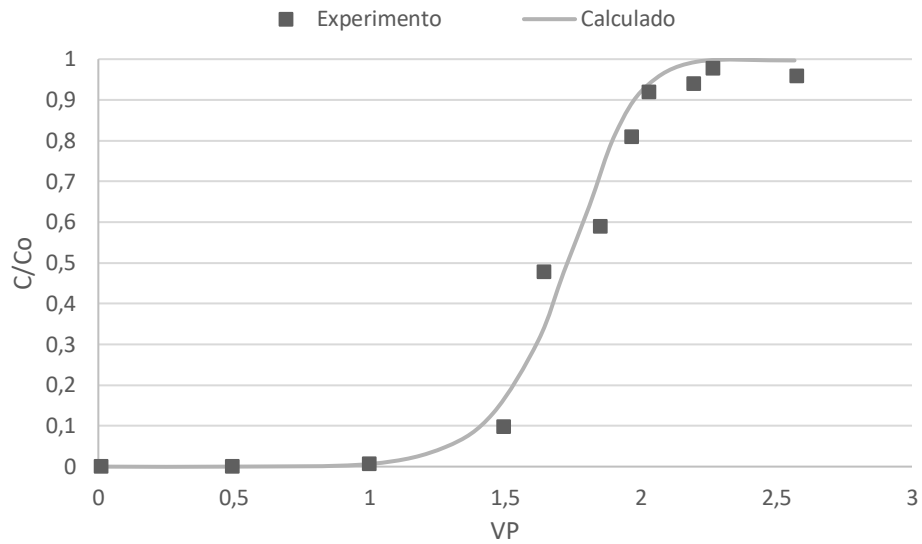
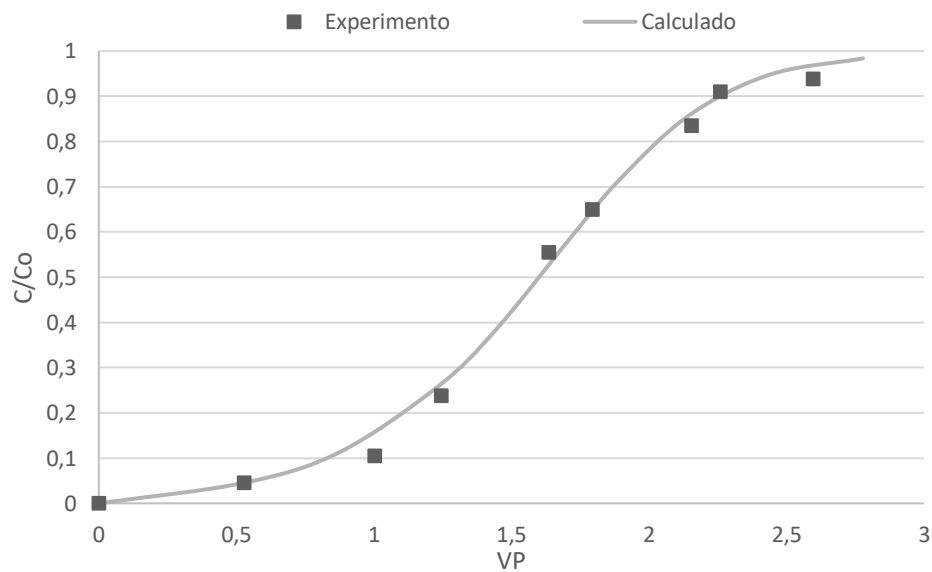


Figura 1-1. Curva de ruptura IGEPAL CO-880 [9]

Ramírez, Shuler y Friedman, en 1980, presentan un trabajo complementario sobre el transporte del surfactante a través del medio poroso. Discretizan la tortuosidad de medio, la dispersión mecánica y la adsorción, estudiando este último mediante pruebas dinámicas y utilizando un modelo propuesto por Trogus et al. para modelar el fenómeno, y proponen un nuevo modelo basado en el anterior, pero considerando los efectos de la velocidad de la solución surfactante a través del medio poroso. A bajas tasas la adsorción se da en casi todo el rango de la prueba, es decir, desde pocos volúmenes porosos de fluido inyectados, pero para tasas altas, esta se da entre el 60% y 75% de la prueba, con un incremento abrupto de la cantidad absorbida. Concluyen que para estas condiciones de prueba (dinámicas) la adsorción es predominante sobre otros mecanismos como la dispersión [10]. En la figura 1-2 y 1-3 muestran que a mayor tasa de inyección manteniendo la concentración de entrada fija, la concentración de salida normalizada tarda más volúmenes porosos inyectados en llegar a la unidad.

Figura 1-2 Curva de ruptura para Surfactante TRX-100 a 0,001 cm³/min[11]Figura 1-3 Curva de ruptura para Surfactante TRX-100 a 0,012 cm³/min[11]

Ramírez et al, en 1989, continúan con el trabajo anterior añadiendo el estudio de la reducción de la tensión interfacial debido a surfactantes. Se enfocan en la adsorción y desorción del surfactante en la interfaz agua-aceite, relacionando está directamente con la reducción de la tensión interfacial. Vuelven a proponer una modificación al modelo de Trogus et al, modificado en el anterior trabajo. También le agregaron al modelo el efecto de la salinidad mediante consideraciones electroquímicas de Gouy-Chapman [11].

Kwok et al, en 1993, utilizan el mismo surfactante que utiliza Ramírez en los 2 anteriores trabajos, realizando experimentos dinámicos en medios porosos radiales de arenisca Berea para simular la zona cercana al pozo, y variando la concentración de NaCl, el pH y la tasa de flujo de la solución con surfactante. Además, realizaron pruebas estáticas, y las dinámicas arrojaron resultados de cantidad adsorbida máxima más bajos, y la diferencia entre los 2 métodos aumentaba a medida que aumentaba el caudal de surfactante, es decir, la estática tiende a sobrestimar la cantidad adsorbida. Presentan que este tipo de surfactante (no iónicos) reducen su adsorción sobre la superficie rocosa cuando están en un ambiente alcalino, lo que sería interesante para aplicaciones de alkali-surfactante. La adsorción máxima incrementa a medida que incrementa la concentración de NaCl [12]. En la figura 1-4 se puede ver como varía la adsorción de surfactante cuando se varía la concentración de NaCl de la solución acuosa, mostrando que, a mayor concentración de NaCl, mayor Adsorción.

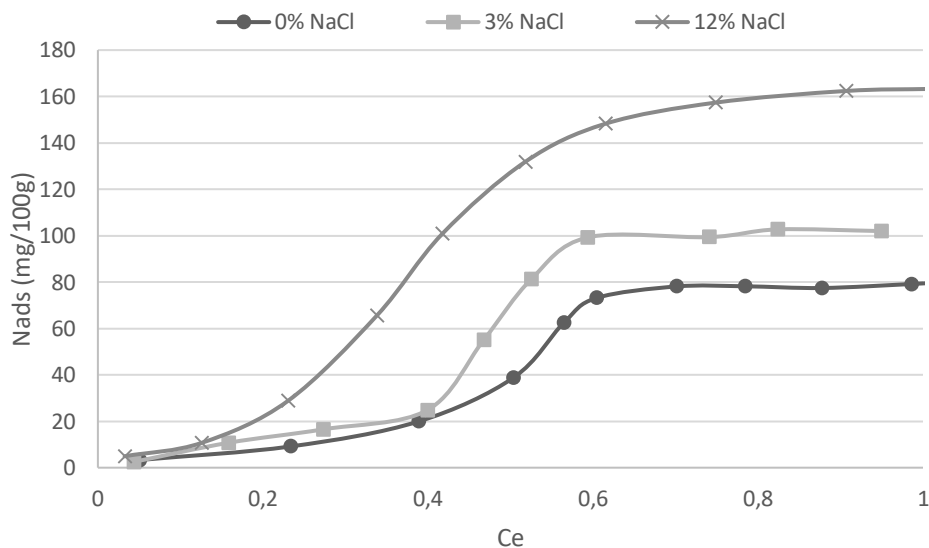


Figura 1-4 Isotermas para TRX-100 variando concentración de NaCl [12]

Fjelde, Austad y Milner, en 1995, presentan un trabajo para una mezcla 1:1 de surfactantes, 6EOS y DDBS, realizando pruebas de adsorción estáticas, a largo plazo y por bache. Las pruebas de adsorción estática utilizaron como adsorbente caolinita, las pruebas de largo plazo utilizaron un núcleo de yacimiento inyectándole la mezcla surfactante por 16 semanas, y para las pruebas con bache un núcleo Berea que le

inyectaron 0,5 volúmenes porosos de la solución surfactante y los desplazan después con una solución de goma xanthan. Como resultado más importante obtuvieron que en mezcla y por encima de la CMC, el sistema es preferente por alguno de químicos, hasta que micelas estables de alguno de los surfactantes sea obtenido, es decir, hasta que alguno de los 2 baje su concentración hasta la CMC [13].

Daoshan et al, en 2004, trabajan en la reducción de la adsorción de surfactantes en aplicaciones de Alkali-Surfactante-Polímero (ASP) mediante la adición de un biosurfactante para mejora de propiedades y que a la vez haga de fluido de sacrificio. Esta mezcla obtenida de agregar el biosurfactante al ASP, demostró mejorar hasta un 7% el factor de recobro mediante coreflooding y reducir entre un 25-30% de pérdidas por adsorción. En un piloto de campo con la mejor mezcla, se obtuvo un recobro mejorado de 16.6% del aceite in situ (OOIP) [14]. En la gráfica 1-5 muestran como con la adición de un biosurfactante ramnolípido la adsorción se reduce. Estas isothermas se ajustan al modelo Langmuir.

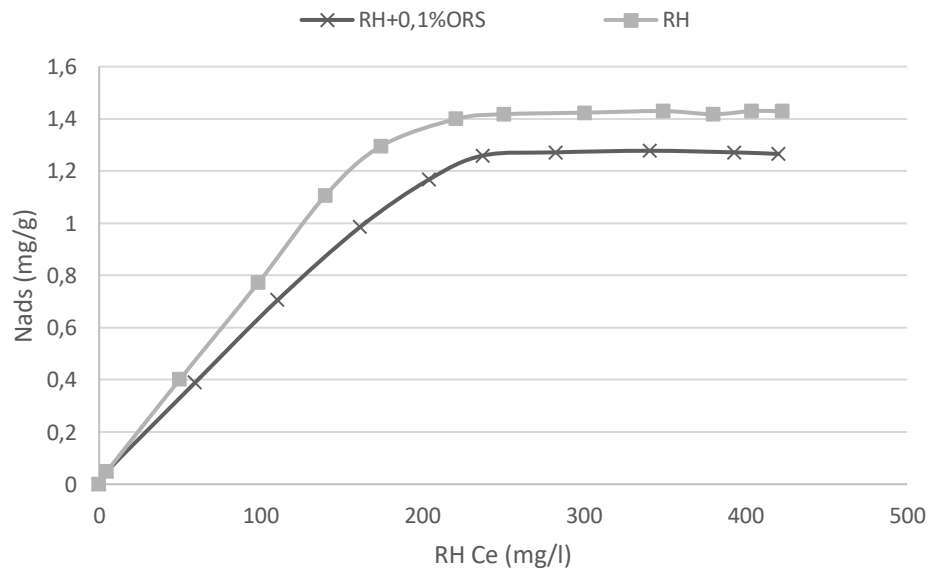


Figura 1-5 Isothermas con y sin ramnolípido[14]

Curbelo wt al, en 2007, estudian por medio de coreflooding, la adsorción de surfactantes que son resultado de procesos de etoxilación, uno con un grado de etoxilación de 9.5 y otro con un grado de etoxilación de 15. El experimento consistió en fluir a través de un

medio poroso una solución para cada surfactante un 30% más concentrada que una solución a la CMC, esto con el fin de garantizar la formación de micelas. Se obtuvo que para el surfactante con un grado de etoxilación de 9,5 la adsorción es mayor que para el que tienen grado de 15, y se explica porque si el grado de etoxilación es menor, la parte polar del surfactante es más pequeña [15]. En las figuras 1-6 y 1-7 se muestra como para el surfactante con menor grado de etoxilación, la concentración de salida normalizada tiene valores por debajo de 0,2 durante poco más de 60 volúmenes porosos producidos y para el surfactante con mayor grado de etoxilación tiene estos mismos valores durante poco menos de 10 volúmenes porosos producidos. Esta diferencia representa una mayor adsorción de surfactante con un grado de etoxilación de 9,5 que para el de grado 15, en ese rango de tiempo.

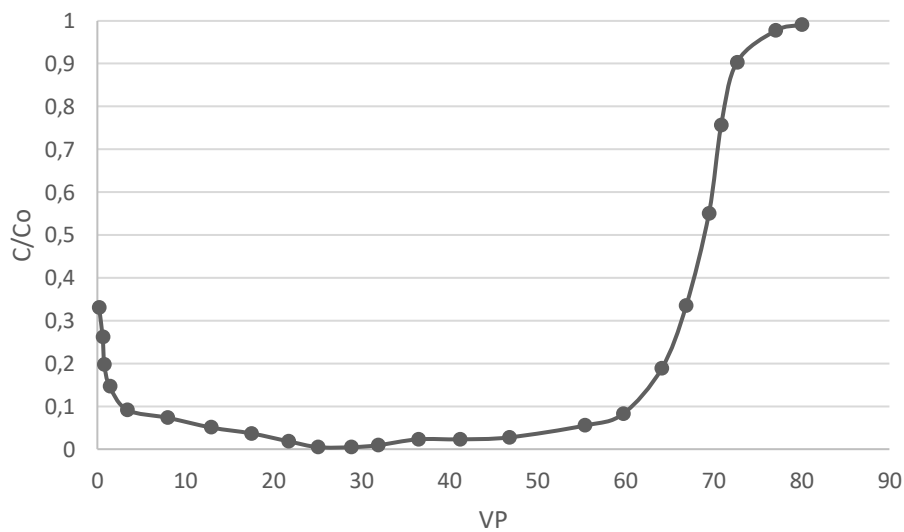


Figura 1-6 Curva de ruptura para surfactante con grado de etoxilación 9,5 [15]

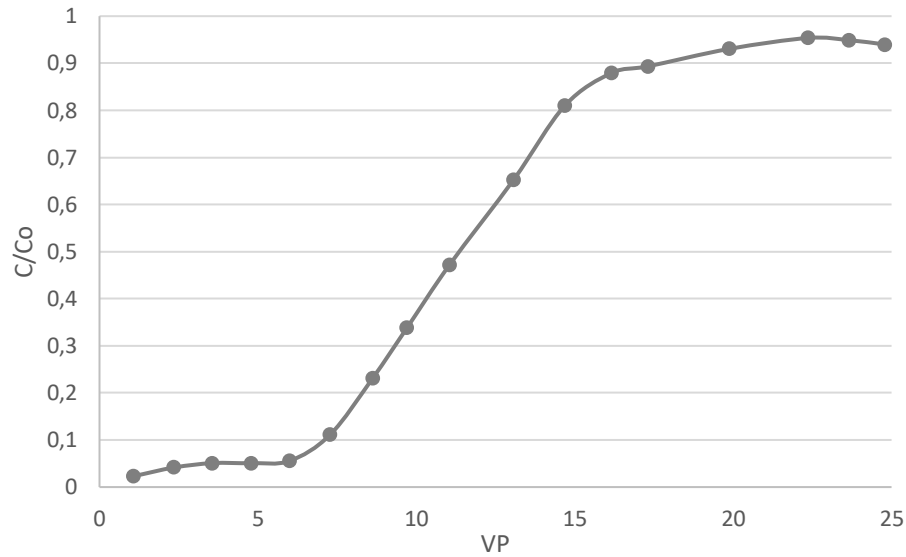


Figura 1-7 Curva de ruptura para surfactante con grado de etoxilación 15 [15]

Kang et al, en 2010, presentan un trabajo en que se evidencia el efecto de la composición del surfactante sobre la adsorción. Realizan pruebas estáticas que indican que entre más larga sea la cadena lipofílica, mayor es la adsorción del surfactante sobre la roca. Para ambos surfactantes probados en este estudio, la adsorción máxima se alcanza en concentración cercanas a la CMC [16]. Este estudio se complementa con el de Curbelo et al, pues muestra la adsorción es inversamente proporcional a la polaridad del surfactante.

Gogoi, en 2011, realiza un estudio de la reducción de la tensión interfacial (IFT), de la adsorción y de la desorción del surfactante mediante análisis de efluentes, en el caso de la IFT con los efluentes de aceite y agua, y la adsorción/desorción con un método dinámico clásico como el utilizado por Curbelo et al. Muestra que si se hace una inyección de agua después de la inyección de un bache de surfactante, la parte de químico que se adsorbe sobre la superficie se desorbe con la inyección de agua y que esta desorción se extiende por un tiempo prolongado. Aunque la concentración de la solución formada por la inyección de agua y la desorción del surfactante es baja, con un alkali adecuado, la reducción de la IFT es significativa. Con esta solución se obtuvo un 13,3% de recobro de aceite adicional, lo que muestra que mediante este método se podría hacer rentable la economía de un proyecto de inyección de surfactantes [17].

Amirianshoja et al, en 2013, Varían la mineralogía del adsorbente y estudian el efecto de esta en la adsorción de surfactantes sobre estos medios porosos. Esta variación consiste en mezclas de arenisca y arcilla en diferentes relaciones, para luego ponerlas en contacto con la solución de surfactante, y medir la tensión interfacial del sobrenadante. Una vez medidos estos valores se comparan con la IFT en ausencia del medio poroso, y por medio de relaciones cuantitativas, calcular la cantidad adsorbida. El estudio muestra que a medida que aumenta la cantidad de arcilla, la adsorción de surfactantes no iónicos también aumenta, evidenciando para montmorillonita la mayor adsorción y la menor para caolinita. Un dato interesante es que para el surfactante aniónico la adsorción fue tan baja, que se podría decir que no se adsorbe [18].

Gandomkar y Karrat, en 2013, estudian la adsorción de surfactante en núcleos de carbonato, mediante la inyección de solución surfactante mediante método dinámico, pero a diferencia de los anteriores trabajos y debido a las características del yacimiento objetivo estas pruebas fueron hechas a 1700 psi de presión de poro, que es poco usual ver artículos que estudien la adsorción en condiciones de yacimiento. Muestran un resultado confirmatorio de fenómeno de adsorción, y es que, a mayor concentración de la solución surfactante, mayor cantidad adsorbida [19].

Li et al, en 2014, utilizan alcoholes de cadena larga para mejorar propiedades del surfactante como la reducción en la tensión, alteración de humectabilidad y reducir las pérdidas por adsorción. Muestran que estos alcoholes aparte de ayudar a reducir la adsorción de surfactante sobre el medio poroso mediante efecto de fuerzas intermoleculares y electrostáticas, hacen las veces de fluido de sacrificio, y con esto ayudan a reducir aún más esta cantidad de surfactante que se pierde [20]. En la figura 1-8 se muestra las isotermas de adsorción para 1) alfa – olefín – sulfonato puro, 2) alfa – olefín – sulfonato en mezcla en relación 1:1 con n-octanol, y 3) alfa – olefín – sulfonato en mezcla en relación 1:2 con n-octanol. Se evidencia que, a mayor cantidad de alcohol en la mezcla, la adsorción de surfactante disminuye.

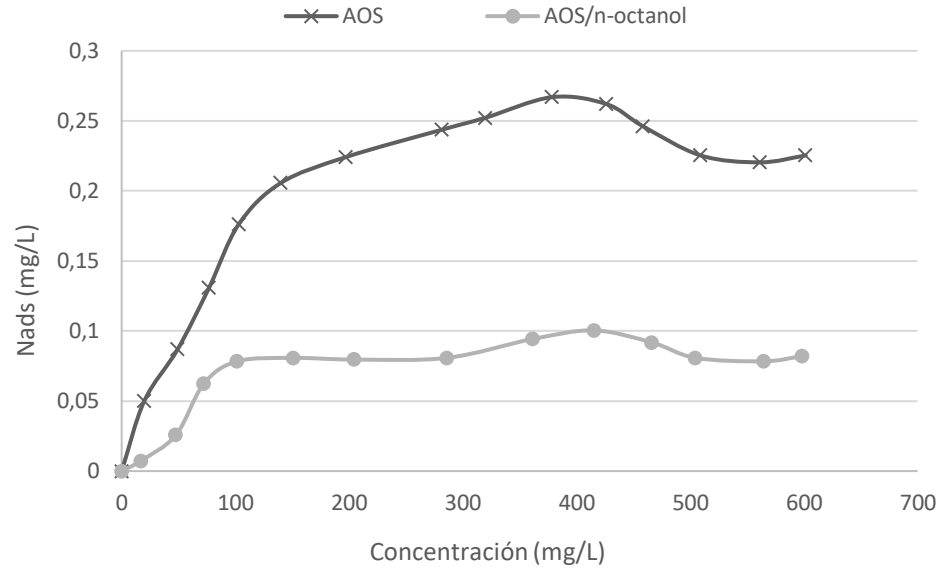


Figura 1-8 Isoterma para AOS y mezclas AOS/n-octanol [20]

Figuroa, Moreno y Hormaza, presentan un trabajo donde evalúan la capacidad adsorbente de un colorante aniónico sobre tuza de maíz por medio de isothermas experimentales y modeladas, y cinética, para obtener parámetros que permitan diseño a mayor escala [21]. En la figura 1-9 muestran las isothermas experimentales y modeladas por 3 modelos: Freundlich, Langmuir y Temkin, a 55°C, evidenciándose mejor ajuste de los datos experimentales con el modelo de Freundlich.

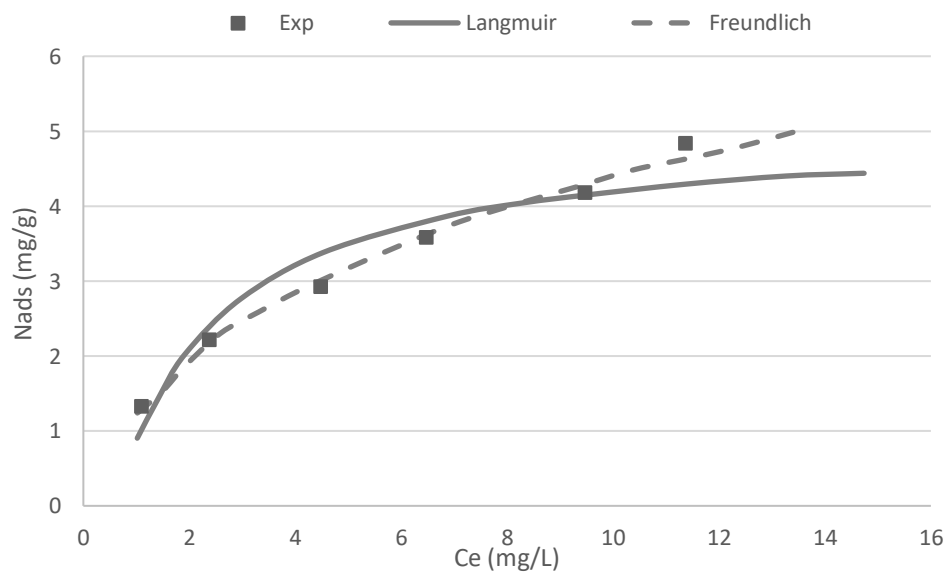


Figura 1-9 Isothermas experimental y modeladas para colorante aniónico en tuza de maíz [21]

1.2 Dispersión en gas

Esta revisión bibliográfica no es específica para sistemas de hidrocarburos, pues la inyección de químicos que viajan suspendidos en el gas no es muy común en la industria del petróleo, y por ende se encuentra poca o casi nula información al respecto. Muchos de los trabajos a continuación presentados son de otras áreas del conocimiento, pero que conservan el mismo sentido físico del fenómeno en este campo. Este no es el grueso de este estudio, por ello, el análisis sobre la bibliografía con respecto al transporte del líquido en gas es en su mayoría netamente informativo.

Larkins, White y Jeffrey, en 1961, presentan un trabajo en que de manera fenomenológica-empírica, modelan y describen el comportamiento de un flujo bifásico líquido-gas en lechos empacados, es decir, en medios porosos. Con este modelo correlacionan las pérdidas por fricción entre las fases y además la saturación de líquido que viaja en la fase gas. Esta correlación es válida si se mantiene el flujo continuo de ambas fases, es decir, si el sistema está permanentemente alimentado por gas y líquido [22].

Waoding et al, en 1976, se enfocan también en el flujo multifásico en medios porosos, sobre todo en desplazamientos de líquido mediante gas, algo similar a lo hecho anteriormente, pero le suman grados de complejidad con la adición al modelo de fenómenos como la tortuosidad del medio poroso y las interacciones roca-fluidos. El trabajo se divide en una parte de análisis y modelamiento microscópico, y en otra parte macroscópica [23]. En la figura 1-10 muestran un gráfico de regímenes de flujo en medio poroso y las velocidades a las cuales se da cada régimen. Para tener el flujo spray es necesario tener velocidades de gas altas y de líquido bajas, que es lógico y similar al flujo en tuberías.

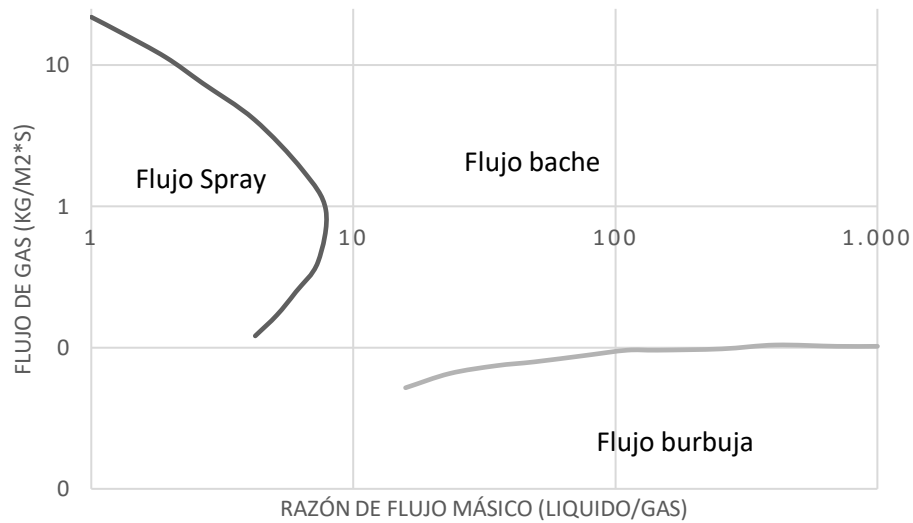


Figura 1-10 Regímenes de flujo en medio poroso [23]

Khan y Varma, en 1997, presentan un modelo correlativo para el flujo gas-líquido en medios porosos para predecir el comportamiento de aire y agua en regímenes de flujo burbuja, pulso y neblina. Alimentaron el modelo a partir de datos de una prueba realizada en un lecho de esferas cerámicas con flujo permanente de gas y líquido a diferentes proporciones. Este trabajo, en comparación con otros, tiene un experimento que fue diseñado para flujo favorable gravitacionalmente para el gas, es decir, el gas fluye de abajo hacia arriba, pues los anteriores modelos consideraban un flujo siempre de arriba hacia abajo [24]. En la figura 1-11 muestran los regímenes de flujo experimentales medidos mediante las pruebas en el medio poroso, los modelados autores anteriores y los ajustes obtenidos mediante su modelo correlativo. El ajuste del nuevo modelo con los datos experimentales es preciso en bueno, salvo para velocidades altas de flujo de líquido.

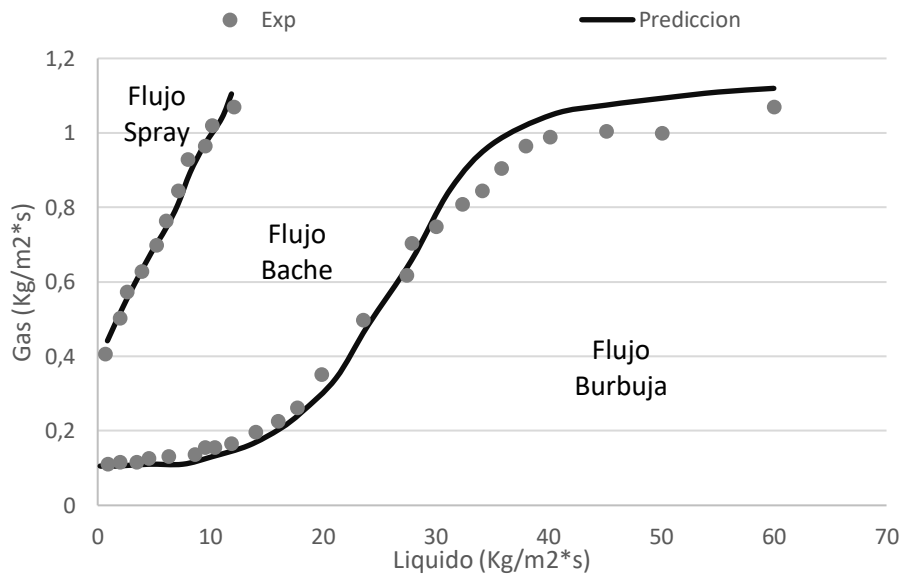


Figura 1-11 Regímenes de flujo experimentales y correlativos. [24]

Hall et al, en 2016, publican un interesante trabajo aplicado a contaminación de fuentes hídricas, pero que tiene buena aplicabilidad al fenómeno de surfactantes dispersos en gas. Modelan el transporte de flujo tipo neblina o aerosol en un medio poroso, incluyendo efectos gravitacionales, de colisiones e intercepciones para modelar la depositación en el medio poroso del fluido suspendido en el gas. La calibración del modelo se realizó en un medio poroso de área variable cónica, es decir, a medida que el gas se aleja del punto de inyección el área transversal aumenta, siendo este quizás el más interesante tópico de este trabajo, pues la inyección en un pozo petrolero tendría el mismo arreglo geométrico [25].

Las gasodispersiones se vienen trabajando en el Grupo de Investigación en Yacimientos de Hidrocarburos en conjunto con importantes empresas del sector petrolero desde la década pasada, proponiendo este método por sus ventajas técnicas y económicas.

Restrepo et al, en 2012, publican el primero de dos trabajos sobre un concepto que ellos llaman GaStim, y es en pocas palabras hacer que los químicos utilizados en estimulación de pozo sean acarreados al interior del yacimiento mediante de una corriente de gas, es decir, que viajen suspendidos o dispersos en el gas [7]. Algunas ventajas que mencionan de este método son:

- Una mejor distribución areal y vertical del químico
- Incremento del radio de penetración del químico
- Reducción de efectos capilares que favorecen la movilidad de los hidrocarburos.

En la figura 1-12 se muestra un gráfico en que se compara el radio de penetración y el incremento del factor de recobro después de 12 meses de una operación de inyección de surfactantes convencional (inyección en solución acuosa u oleosa) versus una operación de inyección de surfactante disperso en gas. Es evidente que, para la inyección dispersa el radio de penetración es mayor y el incremental en recobro también.

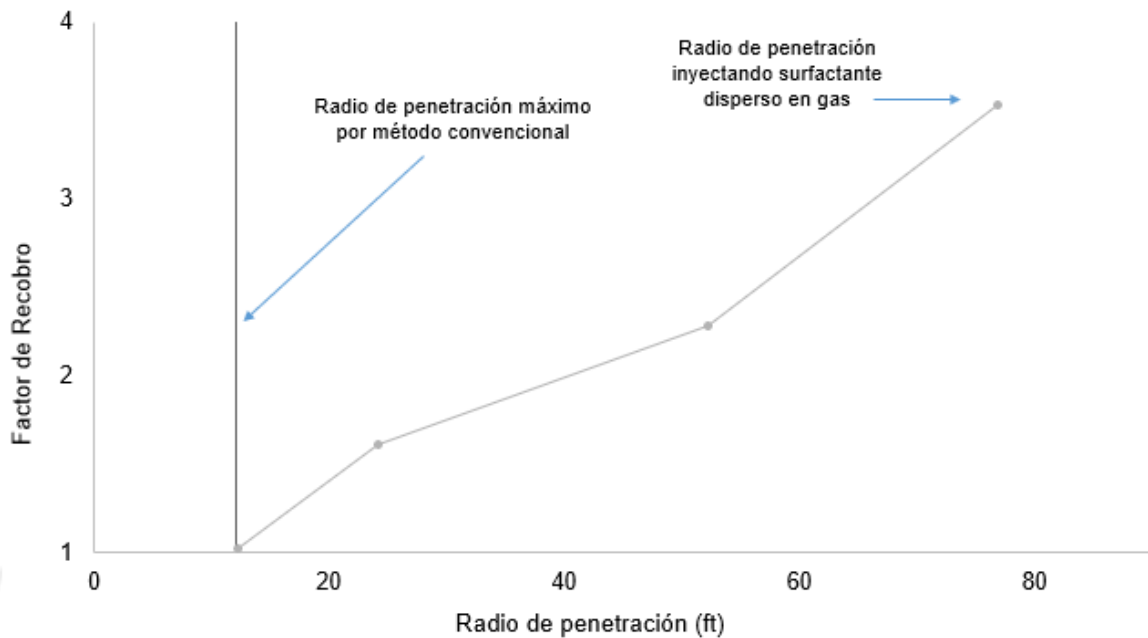


Figura 1-12 Radio de penetración vs Recobro incremental después de 12 meses

Ocampo [26] y Valencia [27], en 2016, en sus respectivas tesis de maestría sobre la inyección de surfactantes espumantes dispersos en gas para formación de espuma in situ, presentan un concepto traído desde la hidrología: la interceptación. Este término hace referencia a cómo la vegetación captura la humedad suspendida en el aire. Combinando el concepto de interceptación con el flujo de gas en el yacimiento, Valencia muestra como a partir de la ecuación de difusividad para el gas, le añade el efecto de transportar fluido en dispersión, para modelar el transporte de este en el medio poroso.

2. Metodología

En este capítulo se detalla los procedimientos utilizados en los experimentos de laboratorio y la metodología propuesta para evaluación de la adsorción de surfactantes por medios de método dinámico. El montaje utilizado es una serie de equipos para *coreflooding* a alta presión y temperatura, acoplados a mediciones volumétricas y de espectrofotometría UV-vis. Los protocolos de estas pruebas de desplazamiento de fluidos en medios porosos fueron construidos a base de ensayo y error, diseño de experimentos y reducción de incertidumbre.

Se utiliza el modelo de equilibrio de Freundlich y el de Langmuir para hacer un ajuste de los datos experimentales para encontrar el modelo que mejor describa el comportamiento del fenómeno de adsorción en las pruebas de laboratorio realizadas.

2.1 Equipos

El equipo para pruebas de desplazamiento utilizado en este trabajo consta de 8 sistemas que cumplen cada uno con una función de simulaciones de condiciones de yacimiento, control de parámetros y medición de variables. En la figura 2-1 se muestra el esquema del montaje experimental. El montaje para inyección de gas ha sido el que más ha avanzado, pues se pasa de inyectar gas hasta máximo 1800 psi, a inyectar gas a 5000 psi. La incertidumbre volumétrica se ha reducido con la adquisición de equipos de control de flujo de gas.

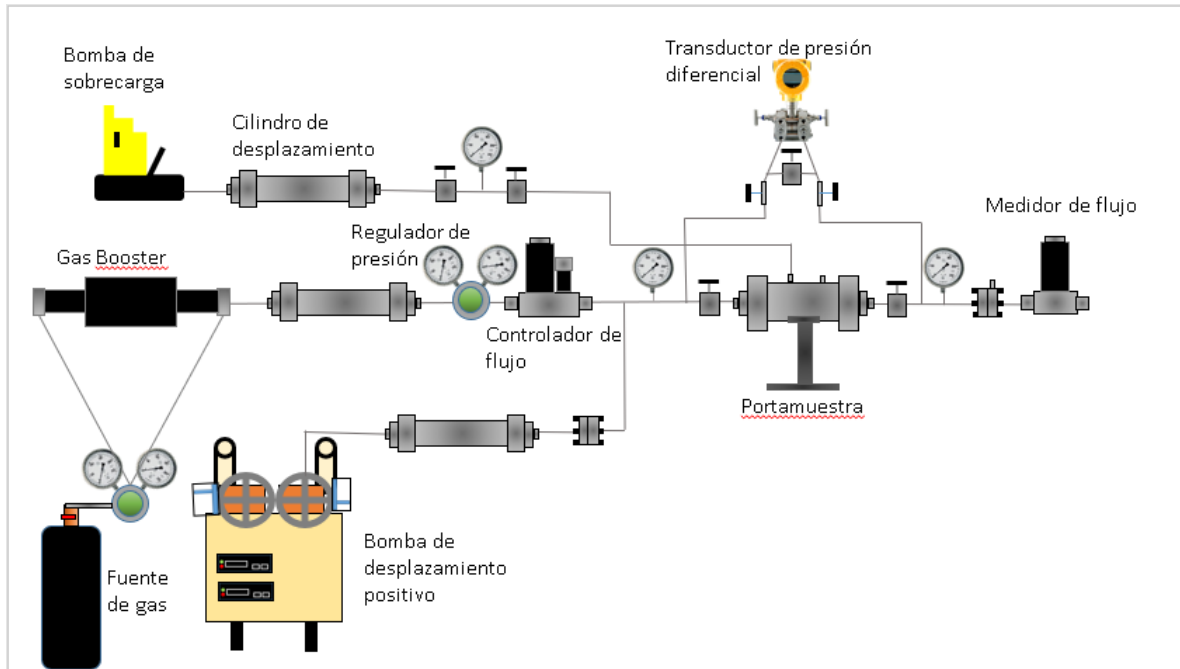


Figura 2-1 Esquema del montaje para las pruebas de desplazamiento

2.2 Materiales

2.2.1 Muestra de roca

Es un núcleo de arenisca de afloramiento profundo, muy bien conservado de la meteorización debido a su profundidad. Se utiliza este tipo de núcleos por 3 razones: 1. La imposibilidad de obtener núcleos de profundidad de yacimiento, 2. El buen volumen poroso que tienen y así reducir la incertidumbre en las mediciones volumétricas, y 3. La mineralogía es idéntica a los núcleos de yacimiento, pues ambos hacen parte de la misma formación. Se usa una sólo muestra con el fin de tener las mismas condiciones para todas las pruebas. En la tabla 2-1 se detallan sus propiedades y en la figura 2-2 una fotografía del núcleo. El gráfico de cual se halla la permeabilidad teórica al líquido (klinkenberg) se encuentra en la figura 2-3 y la gráfica con la permeabilidad absoluta de la muestra en la figura 2-4. Para poder usar tasas de flujo a las cuales las pruebas tengan una duración práctica, se busca la tasa crítica al agua del núcleo, la cual es mostrada en la figura 2-5.

Tabla 2-1 Propiedades físicas y petrofísicas de la muestra de roca

Muestra 1-Afloramiento	
Variable	Valor
Longitud (cm)	16,53
Diámetro (cm)	4,487
Peso muestra seca (g)	583,28
Volumen Poroso (cm ³)	17,36
Porosidad (%)	6,6%
Permeabilidad (mD)	12
Tasa Crítica Finos (cm ³ /min)	10



Figura 2-2 Muestra de roca 1-Afloramiento

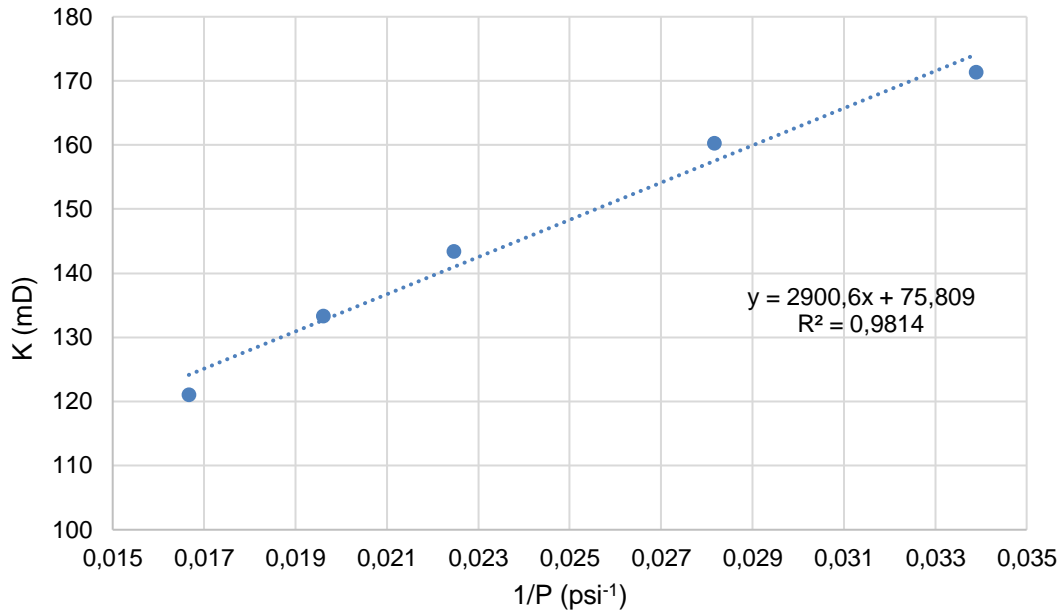


Figura 2-3 Klinkenberg muestra 1-Afloramiento

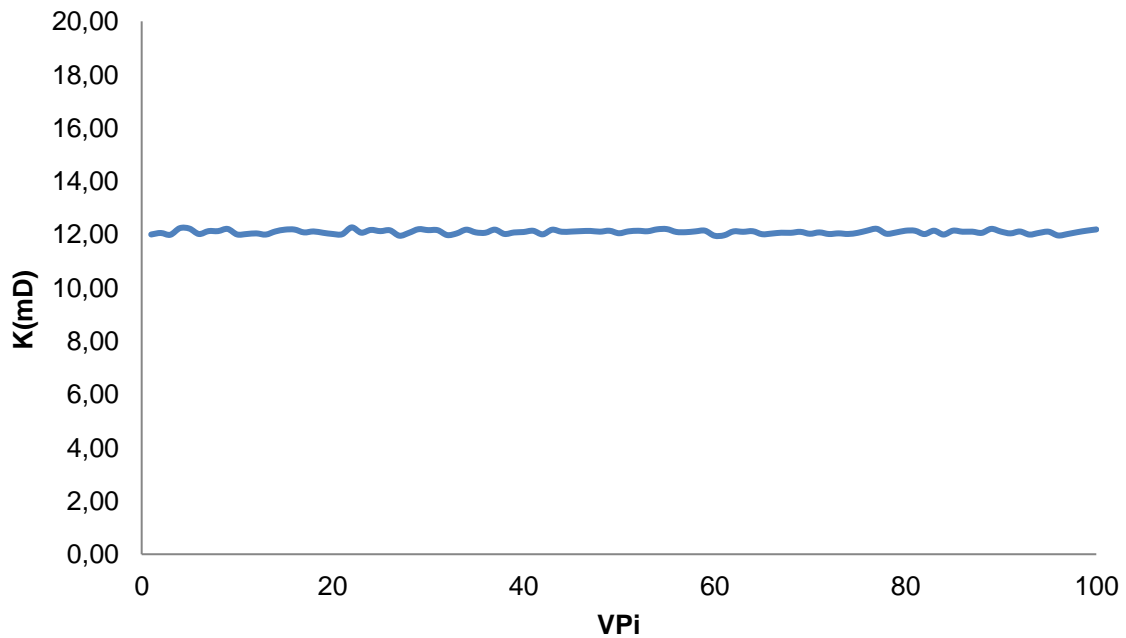


Figura 2-4 Permeabilidad absoluta 1-Afloramiento

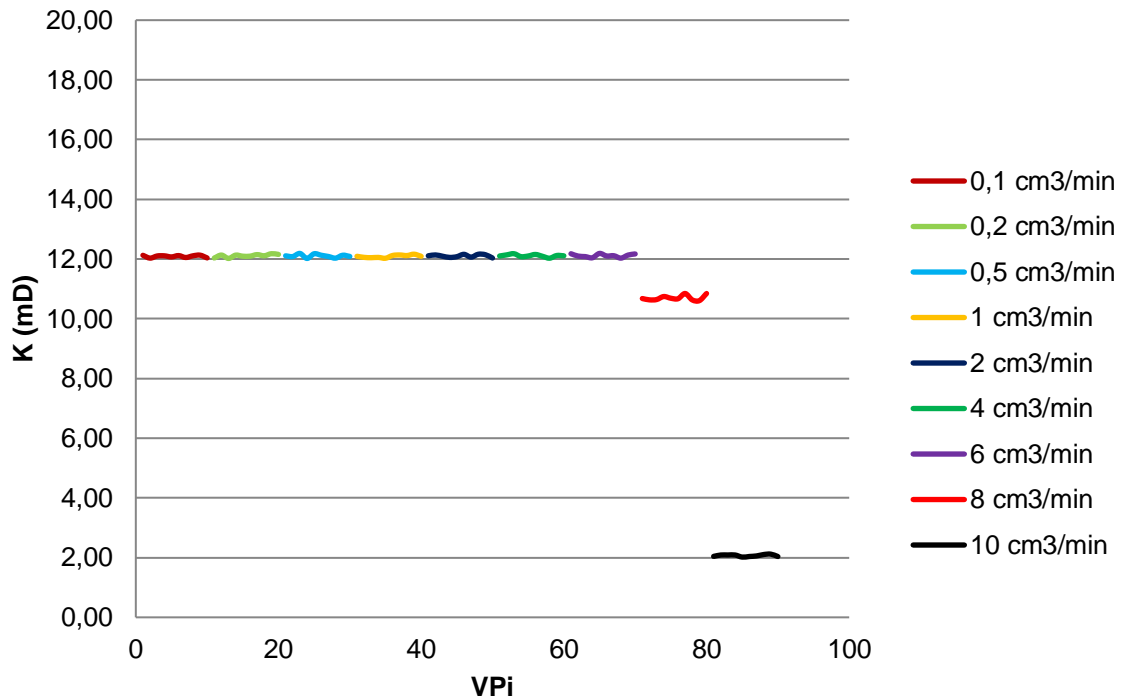


Figura 2-5 Tasa crítica al agua para la muestra 1-Afloramiento

2.2.2 Fluidos

La salmuera usada en las pruebas es sintética por razones de disponibilidad de salmuera proveniente de la formación y por cuestiones de mantener siempre la misma línea base en las medidas de adsorción, pues la salmuera de formación se va degradando. Tiene una composición representativa de la zona de la formación en la zona de interés de aplicar esta tecnología. En la tabla 2-2 se muestra el histórico de los fisicoquímicos de la salmuera para esta formación en la zona y pozos de interés.

Tabla 2-2 Histórico de fisicoquímicos de la salmuera de formación

Fecha	pH	Alk	HCO ₃	SO ₄	Ca	Ba	Cl	Fe
17-may-12	7,06	76	92,72	2	37	16	370	9,4
23-oct-12	7,3	430	524,6	9	85	18	1578	10,4
14-nov-12	8,2	1198	1461,56	10	149	24	2140	0,15
10-dic-12	7,3	420	512,4	3	117	7	1755	0,81
7-ene-13	7,1	598	729,56	10	150	28	2312	0,15
28-feb-13	6,5	668	814,96	13	140	22	2120	0,28
19-mar-13	7,95	471	574,62	13	128,8	45	2463	0,47
23-mar-13	7,5	500	610	5	180	63	2567	0,08

17-abr-13	7,1	512	624,64	17	180	21	2270	0,36
11-may-13	7	440	536,8	13	156	16	2361	0,07
25-jun-13	7,71	510	622,2	13	160	10	1224	0,15
30-jun-13	6,6	424	517,28	16	604	16	2032	0,98
25-sep-13	7,1	554	675,88	10	244	34	2886	0,24
20-nov-13	7,4	580	707,6	14	278	25	2498	0,38
5-dic-13	6,7	452	551,44	10	162	16	1974	0,1
27-ene-14	7,4	301	367,22	9	252	10	2411	0,45
5-mar-14	7,5	458	558,76	8	182	12	2588	0,15
22-mar-14	7,6	440	536,8	6	220	18	2492	0,1
11-abr-14	6,7	484	590,48	10	208	4	2180	1,05
7-may-14	7,2	362	441,64	7	150	15	2962	0,22
10-jul-14	7	496	605,12	12	172	19	2546	0,36
10-sep-14	7,1	130	158,6	0	174	14	2840	0,52
10-nov-14	7,2	472	575,84	5	182	20	2652	0,06
11-ene-15	7,92	402	490,44	31	162	12	2506	0,04
3-mar-15	6,8	426	519,72	25	170	16	2890	0,08
24-abr-15	7,2	330	402,6	5	158	14	2676	0,37
21-jun-15	6,9	432	527,04	8	184	18	3283	0,02
16-ago-15	6,6	484	590,48	3	194	23	2725	0,04
24-sep-15	6,5	350	427	7	122	12	2846	0,1
6-dic-15	7,3	454	553,88	16	518	8	2841	5,31

El surfactante es provisto por una compañía proveedora de productos químicos para estimulación de pozos en la industria petrolera, por lo que no se conoce su composición, pero por medio de caracterización en el Laboratorio de Fenómenos de Superficie 'Michael Polanyi' se tiene que el HLB tiene un valor de 12,5 que sitúa al surfactante en la zona hidrofílica. Es utilizado para la remoción de bancos de condensado mediante dilución y emulsificación del aceite. La aplicación de este surfactante ya se ha hecho en campos de esta zona con buenos resultados.

El gas de trabajo es gas natural con alto contenido de metano, con composición similar al inyectado en los campos del Piedemonte. En la tabla 2-2 se muestra la composición del gas natural usado en las pruebas.

Tabla 2-3 Composición gas natural usado en las pruebas

Componente	% (m/m)
Metano (CH ₄)	93,49
Etano (C ₂ H ₆)	1,33
Propano (C ₃ H ₈)	1,25
Butano (C ₄ H ₁₀)	0,72
Dióxido de Carbono (CO ₂)	3,21

2.3 Métodos

Para cumplir con los objetivos del trabajo se diseñaron 2 protocolos de pruebas experimentales, uno para adsorción dinámica de surfactante disperso en gas y otro para adsorción dinámica de surfactante diluido en líquido. Cada protocolo se divide en 3 etapas: preparación de muestras, construcción de línea base y pruebas de adsorción dinámica. En las tablas 2-3 y 2-4 se muestra el protocolo para las pruebas de adsorción dinámica de surfactante disperso en gas y adsorción dinámica de surfactante diluido en líquido respectivamente. Tanto para inyección de surfactante en solución acuosa como para inyección de surfactante disperso en gas, se ejecutan 6 pruebas en las que se varía la concentración de entrada al sistema y la tasa de inyección en un arreglo matricial como se puede observar en la figura 2-6 y 2-7. En las pruebas de adsorción dinámica con surfactante disperso en gas se tomará el triángulo superior izquierdo, y para las pruebas con surfactante en solución acuosa por método convencional el triángulo inferior derecho. Esto con el fin de optimizar tiempo, esfuerzo y recursos. Las celdas sombreadas de color gris son las pruebas que se llevan a cabo.

A la muestra de roca por cuestión de reducir la incertidumbre en la medida de adsorción, no se le mide en el tren de pruebas con gas, las propiedades que necesiten de inyección de líquidos de forma continua. La trampa de líquido fue diseñada y calibrada en el momento de su construcción para tener una condensación del 100% del surfactante disperso.

Tabla 2-4 Protocolo para pruebas de adsorción dinámica surfactante disperso en gas

Etapa	Descripción	Condición de prueba	Justificación
1	Preparación de las muestras de roca y fluidos a inyectar (gas hidrocarburo, surfactante)	P y T Ambiente	Preparar la muestra con procesos de lavado y secado (si es necesario) para luego caracterizar el medio poroso
2	Inyección de gas	T: 90°C PC: 4000 Pmax y otras	Medición de permeabilidad absoluta al gas y permeabilidad teórica al líquido (Klinkenberg)
3	Inyección de gas a caudal de 1000 cm ³ /min a condiciones estándar	PC= 4000, PP= 2000 psi y T=90 °C	Medir permeabilidad efectiva al gas.
4	Inyección de gas con surfactante a una relación de [10 ppm] hasta adsorción máxima	PC= 4000, PP= 2000 psi y T=90 °C	Emplazar surfactante en medio poroso, medir efluente volumétricamente y calcular cantidad adsorbida vía balance másico
5	Suspender inyección de surfactante cuando se llega a adsorción máxima. Se continúa inyectando gas natural y midiendo efluente para calcular desorción	PC= 4000, PP= 2000 psi y T=90 °C	Generar curvas de Desorción.
6	Repetir los pasos 1 a 5, a una relación de 50 ppm, y 100 ppm	PC=4000, PP=2000 y T=90°C	Generar curvas de Adsorción y desorción
7	Repetir pasos 1 a 6 para caudales de 3000 cm ³ /min y 5000 cm ³ /min a condiciones estándar	PC= 4000, PP= 2000 y T=90 °C	Generar curvas adsorción y desorción.

Tabla 2-5 Protocolo para pruebas de adsorción dinámica surfactante en solución acuosa

Etapa	Descripción	Condición de prueba	Justificación
1	Preparación de las muestras de roca y fluidos a inyectar (gas hidrocarburo, surfactante)	P y T Ambiente	Preparar la muestra con procesos de lavado y secado (si

			es necesario) para luego caracterizar el medio poroso
4	Inyección de solución surfactante a una concentración de 1000 ppm y caudal de 0,1 cm ³ /min, hasta adsorción máxima	PC= 4000, PP= 2000 psi y T=90 °C	Emplazar surfactante en medio poroso, medir efluente volumétricamente y por espectrofotometría UV-vis para calcular cantidad adsorbida vía balance másico
5	Suspender inyección de solución surfactante. Se continúa inyectando salmuera y capturando efluentes para calcular desorción	PC= 4000, PP= 2000 psi y T=90 °C	Generar curvas de Desorción.
6	Repetir los pasos 1 a 5, a una concentración de 3000 ppm, y 5000 ppm	PC=4000, PP=2000 y T=90°C	Generar curvas de Adsorción y desorción
7	Repetir pasos 1 a 6 para caudales de 0,5 cm ³ /min y 1 cm ³ /min	PC= 4000, PP= 2000 y T=90 °C	Generar curvas adsorción y desorción.

Tabla 2-6 Matriz de pruebas para surfactante en disperso en gas

Q = 1000 cm ³ /min C ₀ = 10 ppm	Q = 3000 cm ³ /min C ₀ = 10	Q = 5000 cm ³ /min C ₀ = 10 ppm
Q = 1000 cm ³ /min C ₀ = 50 ppm	Q = 3000 cm ³ /min C ₀ = 50 ppm	Q = 5000 cm ³ /min C ₀ = 50 ppm
Q = 1000 cm ³ /min C ₀ = 100 ppm	Q = 3000 cm ³ /min C ₀ = 100 ppm	Q = 5000 cm ³ /min C ₀ = 100 ppm

Tabla 2-7 Matriz de pruebas para surfactante en solución acuosa

Q = 1 cm ³ /min C ₀ = 1000 ppm	Q = 3 cm ³ /min C ₀ = 1000 ppm	Q = 5 cm ³ /min C ₀ = 1000 ppm
Q = 1 cm ³ /min C ₀ = 3000 ppm	Q = 3 cm ³ /min C ₀ = 3000 ppm	Q = 5 cm ³ /min C ₀ = 3000 ppm
Q = 1 cm ³ /min C ₀ = 5000 ppm	Q = 3 cm ³ /min C ₀ = 5000 ppm	Q = 5 cm ³ /min C ₀ = 5000 ppm

2.4 Modelos

Cuando se cuente con los resultados de las pruebas de adsorción dinámica, hay que confirmar que estos se ajustan a los uno o más modelos de adsorción, para comprobar la validez de los datos arrojados por estos desplazamientos. Para el ajuste se eligen los modelos de Freundlich y Langmuir, que sólo requieren de la concentración en el equilibrio y la cantidad adsorbida en esa concentración para encontrar los parámetros de la ecuación.

Langmuir propuso su modelo fenomenológico en 1916 para predecir la adsorción de un fluido sobre una superficie con relación a la concentración del soluto [28], con algunas suposiciones:

- El líquido (adsorbato) forma una capa monomolecular
- Todos los sitios del adsorbente son iguales
- No hay interacción – o es ínfima – entre las moléculas adsorbidas
- Las partículas adsorbidas no se mueven sobre el adsorbato

La adsorción teórica que predice este modelo se representa con la ecuación 2.1

$$q_e = \frac{q_{max} K C_e}{1 + K C_e} \quad (2.1)$$

Que si se reordena toma la forma de la ecuación 2.2

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K q_{max}} \quad (2.2)$$

Que es la ecuación de una línea recta con pendiente $1/q_{max}$ e intercepto con el eje vertical $1/Kq_{max}$. Entonces para realizar el ajuste se grafica C_e/q vs C_e con los datos experimentales. Y de esta manera se obtienen los parámetros q_{max} que muestra la capacidad máxima de adsorción y K que denota la afinidad del adsorbato con el adsorbente Matriz de pruebas para surfactante en disperso en gas [21] [29].

Freundlich en cambio propone un modelo empírico para solucionar problemas del modelo de Langmuir de sobreestimación y subestimación[29]. El modelo se representa con la ecuación 2.3

$$q_e = K C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.3)$$

Si se aplica logaritmo a cada lado de la ecuación 2-3 se obtiene la ecuación 2-4

$$\text{Log}(q_e) = \frac{1}{n} \text{Log}(C_e) + \text{Log}(K) \quad (2.4)$$

Para hacer el ajuste del modelo se grafica $\text{Log}(q_e)$ vs $\text{Log}(C_e)$ con los datos experimentales en donde la pendiente es $1/n$ y el intercepto con el eje vertical $\text{Log}(K)$. los parámetros de Freundlich K y n de la ecuación de Freundlich no tienen un sentido fenomenológico estricto y explícito, pero el sentido físico de estos es fácil inferir que K define la capacidad máxima de adsorción y n la intensidad de la adsorción. El modelo de Freundlich no puede ser reducido a la ley de Henry a concentraciones bajas, a diferencia de Langmuir que es un modelo fenomenológico y si cumple esta característica [19] [28].

3. Resultados

En este capítulo se muestran los resultados experimentales de las pruebas de adsorción dinámica en laboratorio para sistemas de inyección de surfactante disperso en gas y sistemas de inyección de surfactante en solución acuosa como se describe en la metodología. Además, se comprueba si los datos obtenidos experimentalmente ajustan al modelo de Langmuir y al modelo de Freundlich mediante método gráfico, con las ecuaciones 2-2 y 2-4, hallando la pendiente y el intercepto con el eje vertical.

3.1 Resultados experimentales

Se realizaron pruebas en sistemas transportados por gas y líquido, variando la concentración y la tasa de inyección. Se miden los efluentes para realizar los balances másicos y volumétricos de adsorción.

3.1.1 Surfactante en solución acuosa

Para estos experimentos se toma 3 tasas de inyección: 1, 3 y 5 cm³/min, y 3 concentraciones: 1000, 3000 y 5000 ppm. Esto, crea una matriz de experimentos 3X3, pero sólo se realiza el triángulo inferior derecho, es decir, a la mayor tasa se prueban las 3 concentraciones, y a la mayor concentración se prueban las 3 tasas, y además se prueba la celda central de la matriz, completando así el triángulo como se puede ver en la tabla 2-7.

▪ Adsorción – desorción vs volúmenes porosos variando concentración

Se fija la tasa de inyección y se varia la concentración, graficando Nads vs VPp. La primera parte de la curva (adsorción) se construye por inyección de solución surfactante a la tasa y concentración en estudio. La segunda parte (desorción) se construye por inyección de la

salmuera base de la solución acuosa. en la figura 3-1 se muestra el gráfico con las tres curvas de adsorción – desorción variando concentración.

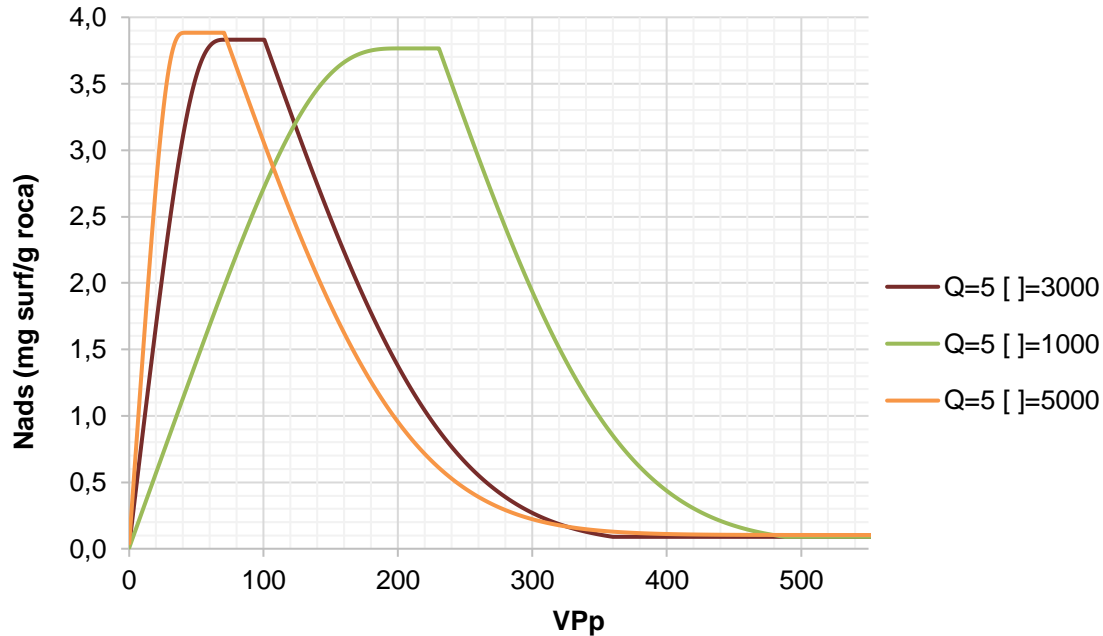


Figura 3-1 Curvas Adsorción - Desorción variando concentración

De este gráfico se puede observar que, a una tasa fija, la adsorción máxima de surfactante aumenta si la concentración aumenta. De igual manera se puede ver que la tasa de adsorción de surfactante aumenta si la concentración aumenta. Este efecto posiblemente se debe porque a mayor concentración la solución surfactante está en mayor capacidad de entregar moléculas de surfactante a la superficie de la roca sin afectar el equilibrio electrostático y de concentración entre el medio poroso y la solución acuosa, pues no es posible tener en contacto la superficie y la solución, con alguno de los dos con alta concentración de moléculas de surfactante, y que se mantengan así, aun cuando estos tienen afinidad. En cuanto a la desorción, como la tasa a la que se inyecta es la misma, la tasa de desorción no tiene una variación o es insignificante.

▪ Adsorción – desorción vs volúmenes porosos variando tasa de inyección

Se fija la concentración y se varía la tasa de inyección, graficando Nads vs VPp. De igual forma que para el gráfico 3-1, la primera parte de la curva (adsorción) se construye por inyección de solución surfactante a la tasa y concentración en estudio. La segunda parte

(desorción) se construye por inyección de la salmuera base de la solución acuosa. En la figura 3-2 se muestra el gráfico con las tres curvas de adsorción – desorción variando tasa.

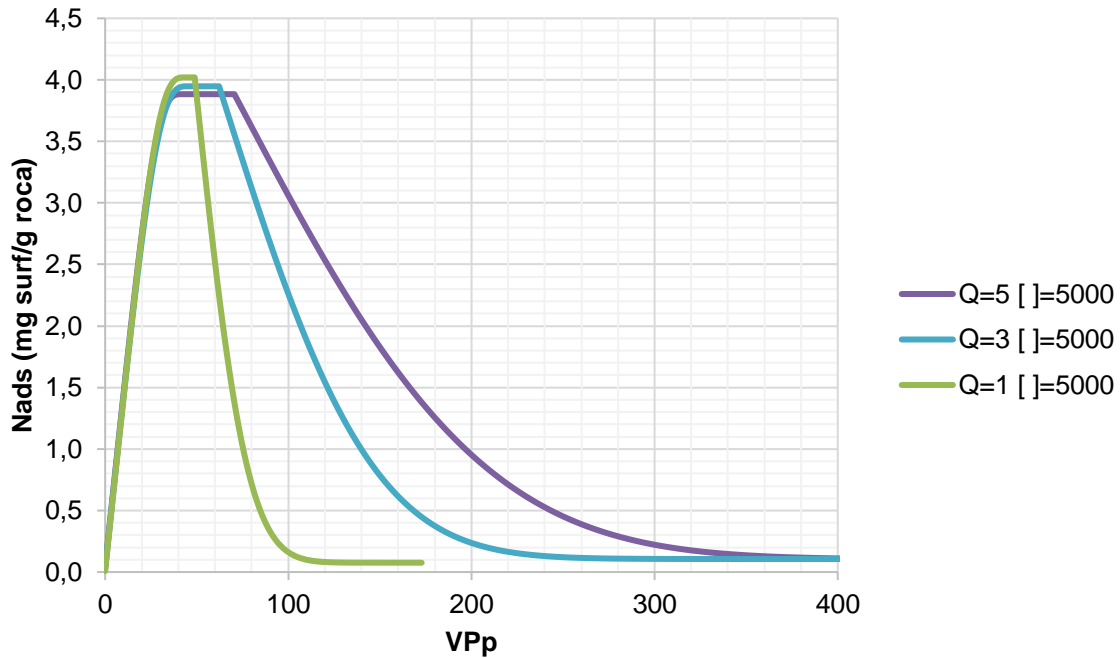


Figura 3-2 Curvas Adsorción - Desorción variando tasa de inyección

A una concentración fija, los volúmenes porosos a los que se obtiene adsorción máxima sobre la roca no varían, pero la cantidad máxima de surfactante si cambia, disminuyendo a medida que aumenta la tasa de inyección. Mostrando que la tasa de adsorción no es afectada en gran medida por la tasa de flujo de la solución surfactante, pero su adsorción máxima si se ve afectada. La desorción en este caso si cambia cuando se varía la tasa, desorbiendo más lento a medida que aumenta la tasa, que es un posible efecto de capa límite laminar, haciendo que a tasas altas el fluido fluya se canalice y fluya por el centro de las gargantas dejando una capa límite de mayor espesor que a tasas bajas. Este resultado lo que muestra es que para el caso del líquido no importa la velocidad a la que se ponga solución surfactante en medio poroso en, la capacidad de adsorber depende en mayor medida de la diferencia entre las concentraciones de surfactante entre la superficie y la solución, pero que sí afecta la capacidad de adsorción máxima de la roca, pues la tasa de flujo afecta el equilibrio adsorción – desorción.

- **Concentración de salida normalizada vs volúmenes porosos variando concentración de entrada.**

Estas curvas también son llamadas curvas de ruptura, y se utilizan para realizar el balance másico que permite calcular la cantidad adsorbida de surfactante sobre la roca a medida que se inyecta a una tasa y concentración determinadas. En este caso se muestran las gráficas de las curvas de ruptura a una tasa que se deja fija y se va variando la concentración. En la figura 3-3 se muestra el gráfico con las tres curvas de ruptura a las diferentes concentraciones.

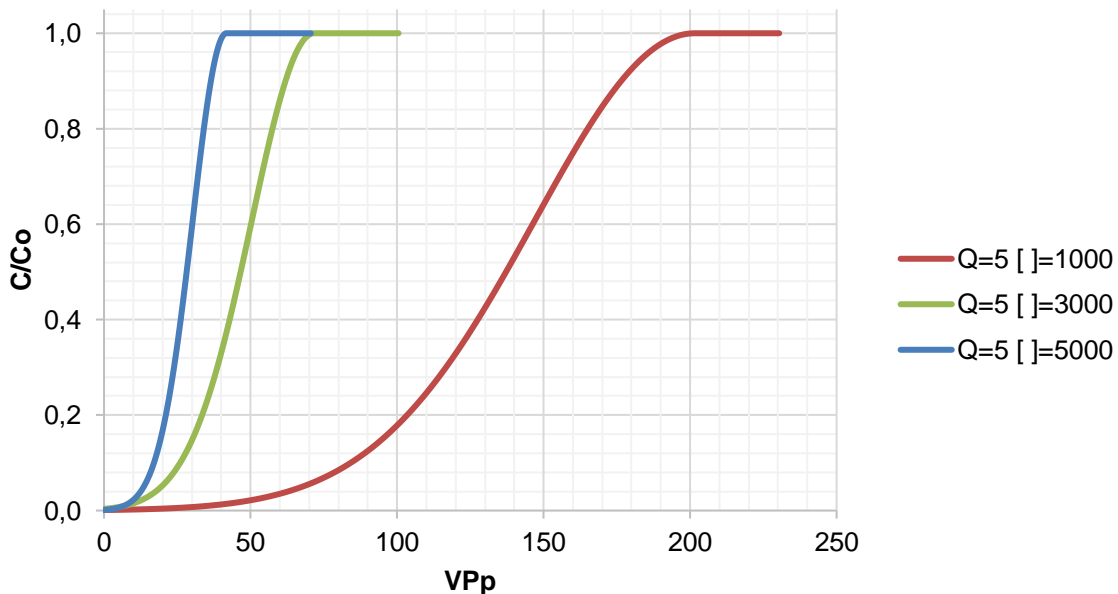


Figura 3-3 Curvas de ruptura variando concentración

Con esta grafica se evidencia de forma más clara la diferencia de velocidad de adsorción, con ruptura más pronta para la concentración 5000 ppm y más tardía para la concentración de 1000 ppm, mostrando la capacidad de entrega de surfactante de la solución a la superficie de la que se habló con anterioridad. De igual manera, se muestra que tarda más volúmenes porosos inyectados en llegar a la concentración inicial cuando se inyecta a 1000 ppm, que cuando se inyecta a 3000 ppm y 5000 ppm, pues a concentraciones altas se “llena” de manera más rápida los sitios activos de la superficie del medio poroso. Si se remite a las figuras 1-1, 1-2, 1-3, 1-6 y 1-7, se nota que el comportamiento de las curvas experimentales en este trabajo es similar al de las curvas reportadas por estos autores.

- **Concentración de salida normalizada vs volúmenes porosos variando tasa de inyección**

En la construcción de estas curvas se deja la concentración y se varía la tasa de inyección. El procedimiento de estas pruebas es idéntico al realizado variando la concentración. En la figura 3-4 se muestra el gráfico con las tres curvas de ruptura a las diferentes tasas de inyección.

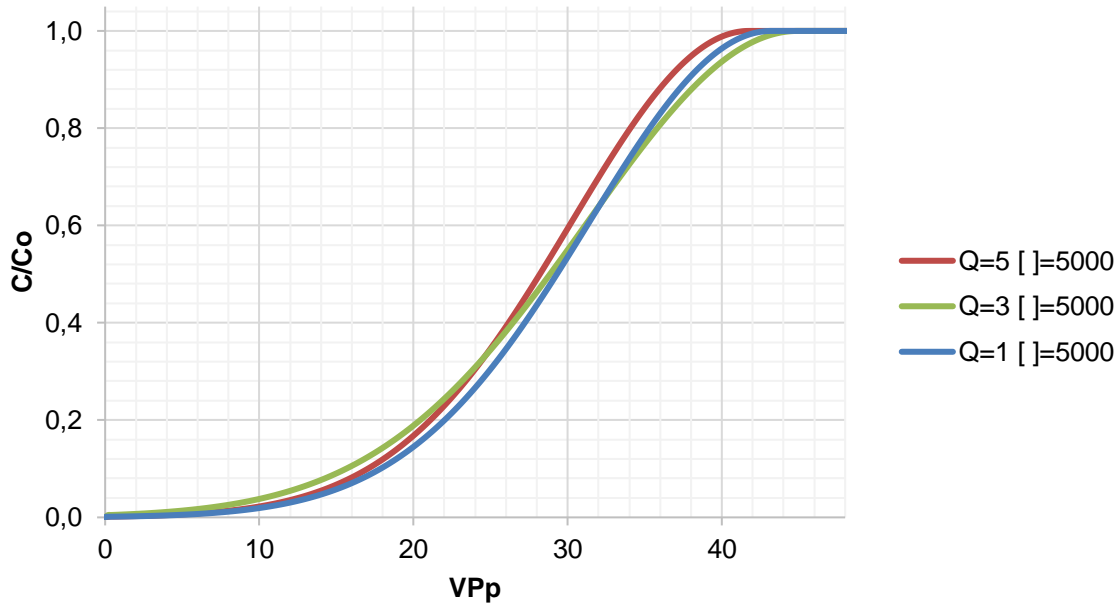


Figura 3-4 Curvas de ruptura variando tasa de inyección

Cuando se deja fija la concentración, pero se varía la tasa, la concentración de salida normalizada varía muy poco, siendo casi que coincidentes las tres curvas, y las pocas diferencias no conservan un patrón para dar un criterio sobre el comportamiento de la concentración de salida normalizada con respecto a la variación de la tasa de flujo, pues los efectos de la concentración son mayores. La explicación de esta gráfica va de la mano con la gráfica de adsorción – desorción variando la tasa. Al igual que las gráficas de tasa fija y concentración variable, las curvas de la figura 3-4 se comportan similarmente a las curvas de las figuras las figuras 1-1, 1-2, 1-3, 1-6 y 1-7.

3.1.2 Surfactante disperso en gas

Es estudio de la adsorción en este tipo de sistemas de forma dinámica, no es común en la literatura, encontrando muy pocos trabajos que por lo menos mencionen este tipo de inyección de surfactante. Para la realización de este estudio de adsorción hay que basarse en la experiencia previa en que se ha obtenido en el laboratorio en estos sistemas dispersos y hacer una extensión de la teoría que existe por ejemplo para surfactantes en líquidos. En las curvas construidas para estos desplazamientos de surfactante disperso en gas, son más evidentes y fuertemente marcados los efectos que ya se han visto para el líquido. Se prueban también tres tasas y concentraciones, pero se toma el triángulo superior izquierdo para realizar las pruebas como se muestra en la figura 2-6.

▪ Adsorción – Desorción vs volúmenes porosos variando concentración

Para este caso, se tiene la misma situación que para el líquido, pero los efectos sobre la adsorción máxima son más marcados que los efectos sobre la velocidad de adsorción. En la figura 3-5 se muestran las curvas obtenidas para estos desplazamientos, y en la figura 3-6 un acercamiento entre 0 y 120 volúmenes porosos para una mejor apreciación de la fase de adsorción.

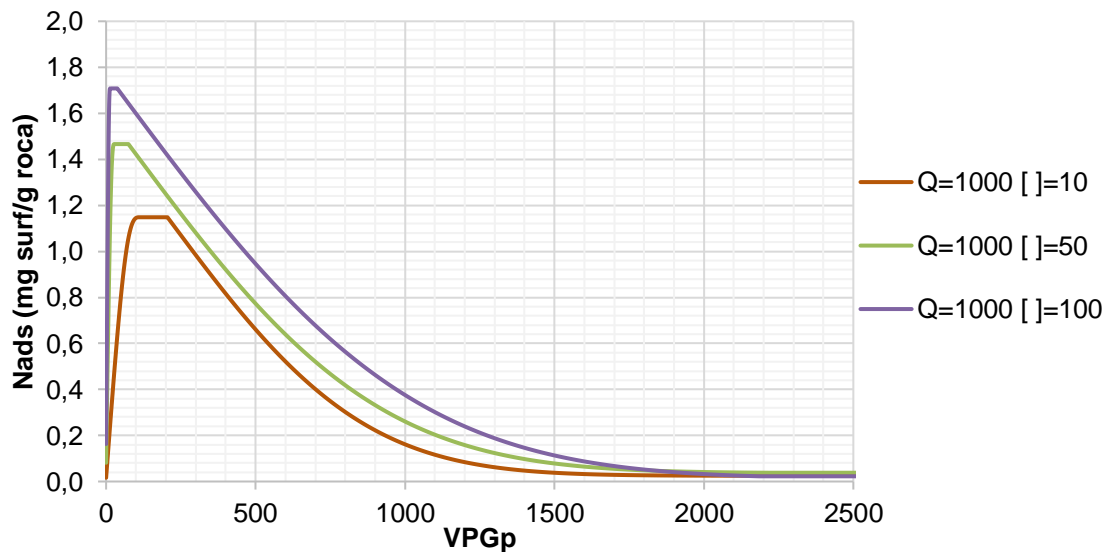


Figura 3-5 Curvas Adsorción - Desorción variando concentración dispersa

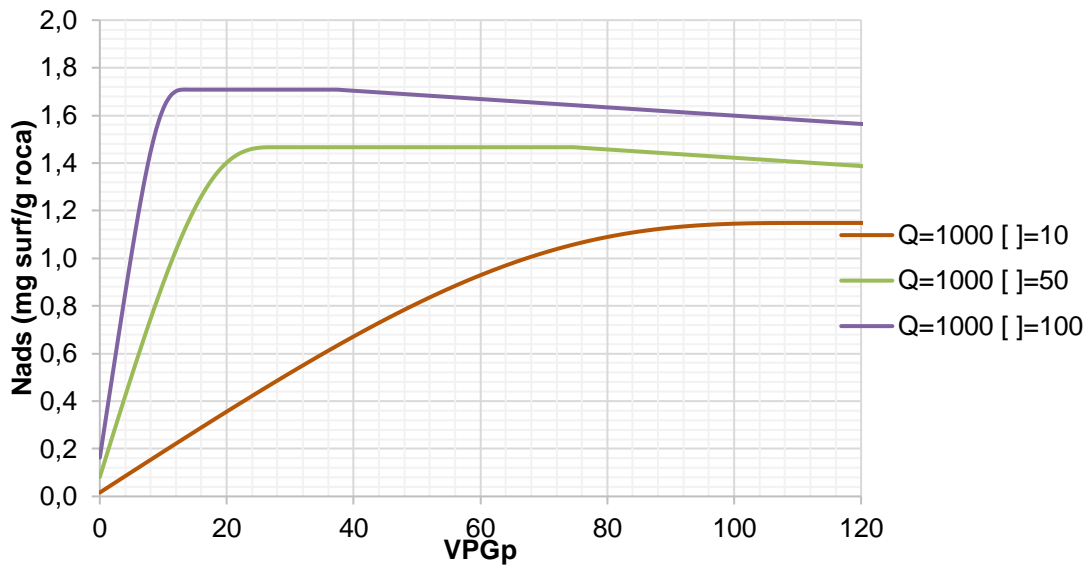


Figura 3-6 Acercamiento entre 0 y 120 VP Figura 3-5

A simple vista se nota que la variación de la cantidad adsorbida máxima entre concentraciones es mayor en porcentaje para este sistema con inyección de gas que para el sistema con inyección de solución surfactante acuosa, y que la adsorción máxima es menor para inyección dispersa. Esto debido a las fuerzas electrostáticas, fuerzas intermoleculares y tiempo de contacto que gobierna estos procesos, que hacen que el gas transporte más rápido el surfactante. La tasa de adsorción con respecto a los volúmenes porosos producidos es mayor a una concentración alta que para una baja, igual que en inyección con solución acuosa. La desorción toma un tiempo considerable, siendo hasta 200 veces mayor que la fase de adsorción, comparado con en el caso de inyección líquida que es de máximo 12 veces, que se explica por la poca capacidad de arrastre que tiene el gas una vez el surfactante se adsorbe, las fuerzas superficiales roca-surfactante son mayores a las fuerzas de interacción surfactante-gas

▪ Adsorción – desorción vs volúmenes porosos variando tasa de inyección

Para el sistema en dispersión el comportamiento en esta gráfica es similar al comportamiento que se tiene para la inyección de solución acuosa. En la figura 3-7 se muestran las curvas obtenidas para estos desplazamientos, y en la figura 3-8 un acercamiento entre 0 y 150 volúmenes porosos para una mejor apreciación de la fase de adsorción.

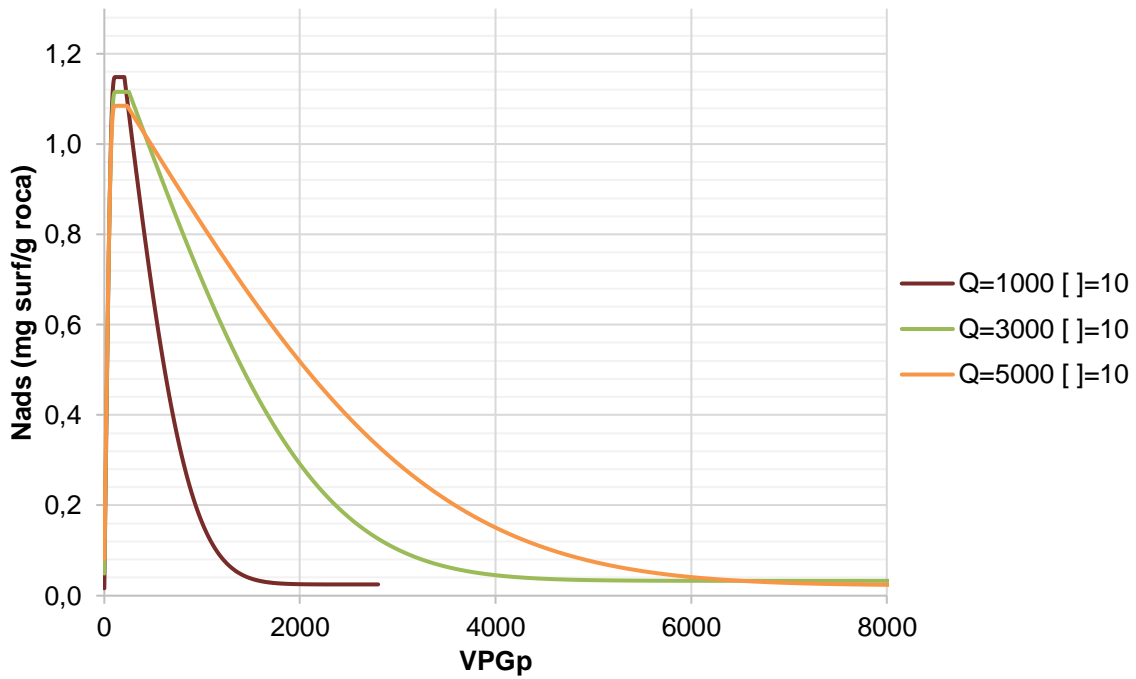


Figura 3-7 Curvas Adsorción - Desorción variando tasa de inyección de gas

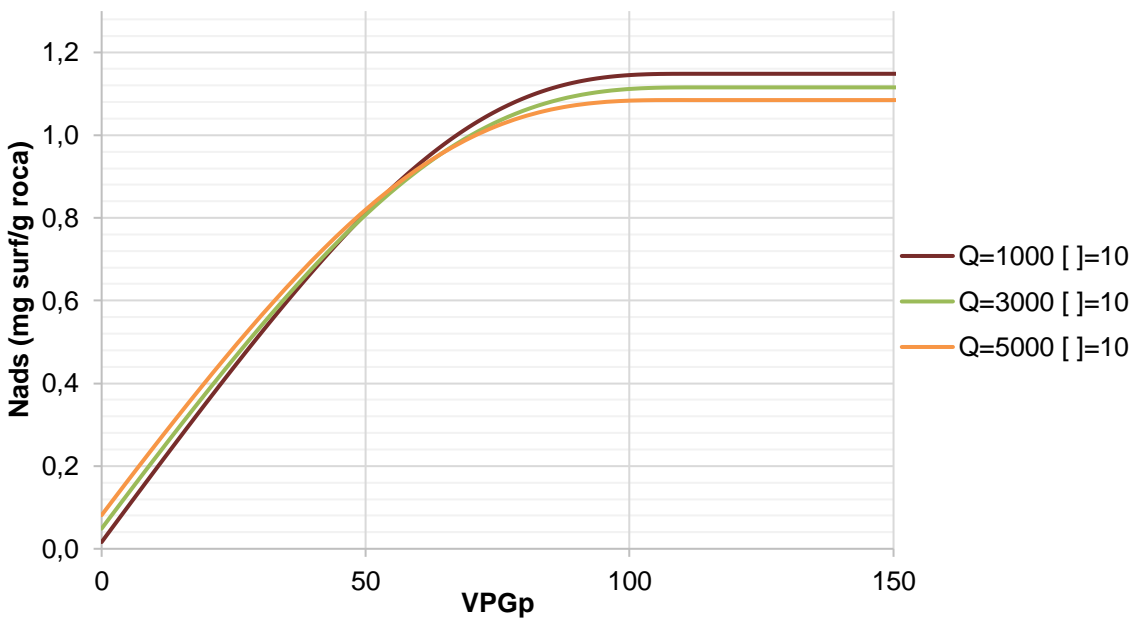


Figura 3-8 Acercamiento entre 0 y 150 VP Figura 3-7

El comportamiento de la tasa de adsorción con respecto a los volúmenes porosos inyectados a las diferentes tasas guarda relación entre sí, mostrando que es mayor la tasa de adsorción para una tasa de inyección menor, que es análogo al comportamiento que muestra en trabajos como el de los autores Ramírez, Shuler y Friedman en 1980. La adsorción máxima se comporta de igual manera que en la inyección líquida, la cantidad adsorbida máxima aumenta cuando disminuye la tasa de inyección. En la fase de desorción, se puede ver que para la tasa $5000 \text{ cm}^3/\text{min}$, demanda el flujo de 5 veces los volúmenes porosos de gas necesarios para desorber la misma cantidad en a $1000 \text{ cm}^3/\text{min}$. este último fenómeno tiene una explicación desde el punto de vista de capa límite y relación entre la adsorción y presión del sistema que puede ser tenidos en cuenta en trabajos futuros.

▪ Concentración de salida normalizada vs volúmenes porosos variando concentración

Esta gráfica es similar a la figura 3-3 para la inyección de solución surfactante acuosa, pero en este caso a diferentes volúmenes porosos producidos por cuestiones de capacidad de flujo mayor para gas que para líquido. En la figura 3-9 se muestra la gráfica para las curvas de concentración normalizada de salida variando la concentración de entrada.

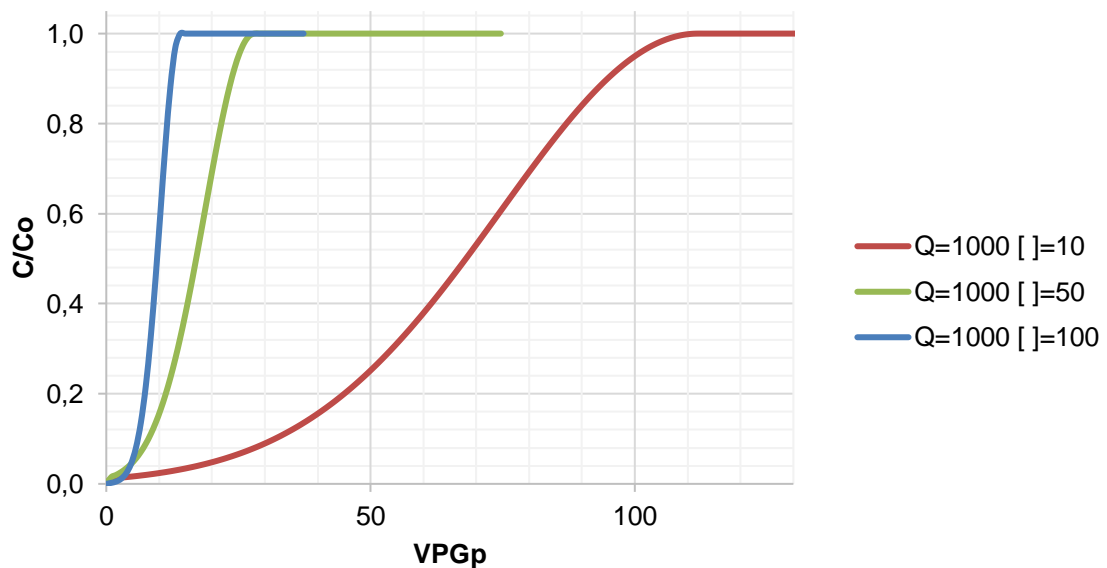


Figura 3-9 Curvas de ruptura variando concentración dispersa

Cuando aumenta la concentración de inyección, la concentración normalizada de salida llega a 1 en menor cantidad de volúmenes porosos, es decir, la tasa de adsorción de surfactante aumenta con el aumento en concentración de inyección. Estas curvas también muestran similitud a las curvas de las gráficas en las figuras 1-1, 1-2, 1-3, 1-6 y 1-7.

▪ **Concentración de salida normalizada vs volúmenes porosos variando tasa de inyección**

Debido a que en el gas los efectos se muestran más abruptos que en el líquido, estas curvas son más tendientes que las mismas para la solución surfactante acuosa. En la figura 3-10 se muestra la gráfica de concentración normalizada variando la tasa de inyección de gas y manteniendo fija la concentración de surfactante con respecto al gas en 10 ppm.

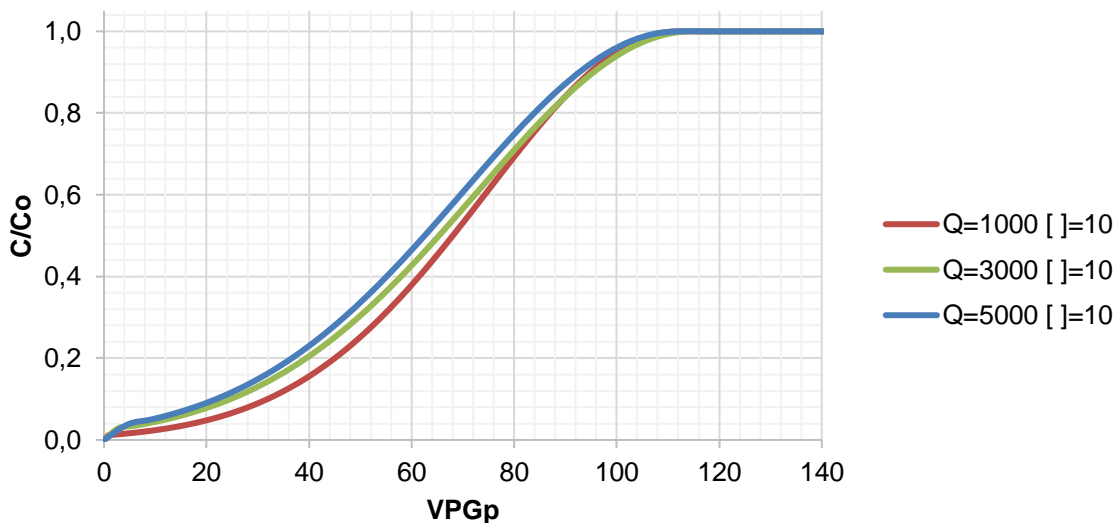


Figura 3-10 Curvas de ruptura variando tasa de inyección de gas

En esta gráfica, a diferencia de las mismas curvas para solución acuosa, el comportamiento de la concentración normalizada con respecto a la tasa de entrada, tiene un patrón reconocible, dado que para la tasa de 5000 cm³/min toda la curva está por encima de la tasa de 3000 cm³/min y esta a su vez está por encima de la curva de 1000 cm³/min, es decir, a un valor cualquiera de volúmenes porosos, habrá una menor concentración de salida normalizada a una tasa de 1000 cm³/min que a una tasa de 5000

cm³/min. Este comportamiento también es visto en la figura 1-1 sacada de Trogus et al, y las curvas 1-2 y 1-3 sacadas de Ramírez, Shuler y Friedman.

3.2 Ajuste de datos con modelos de adsorción

Para el estudio del equilibrio, se utiliza el modelo Langmuir y Freundlich, haciendo un ajuste de los datos con el fin de obtener el modelo con el cual ajustan mejor los resultados experimentales. En la sección 3.1 se analiza las tendencias de las curvas, y su comportamiento al cambiar tasa de inyección y concentración de entrada, mostrando que la tendencia de las curvas es la misma, y que sólo difiere en los valores finales. Ya con esto claro, se procede a hacer el ajuste con el modelo de Langmuir y Freundlich con los datos de la prueba de 3 cm³/min de caudal de inyección y 3000 ppm de concentración para el caso de inyección de solución acuosa, y, para el caso del gas con la prueba de 3000 cm³/min de tasa de inyección de gas y 50 ppm de concentración de surfactante respecto al gas.

3.2.1 Ajuste para prueba de adsorción de surfactante en solución acuosa

Para las pruebas con inyección de surfactante en solución acuosa está enfocada la mayor parte de la literatura de adsorción dinámica, por lo que el ajuste de estas curvas es fácilmente comparable. En las figuras 3-11 y 3-12 se pueden ver los ajustes de los datos de la prueba con el modelo de Freundlich y Langmuir respectivamente. Y en la tabla 3-1 los parámetros de ambos modelos obtenidos de los ajustes.

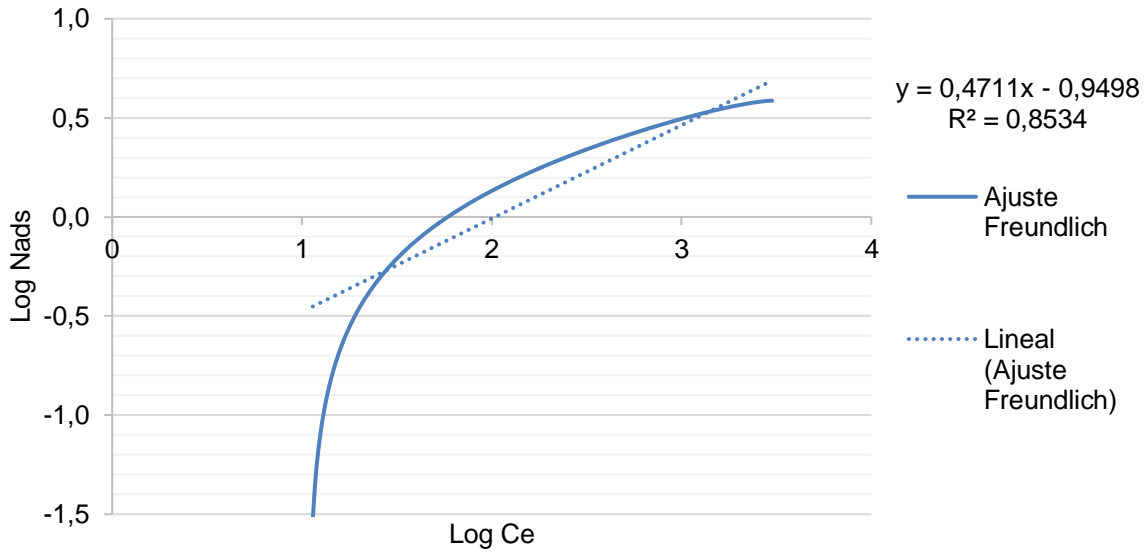


Figura 3-11 Ajuste de datos experimentales modelo Freundlich

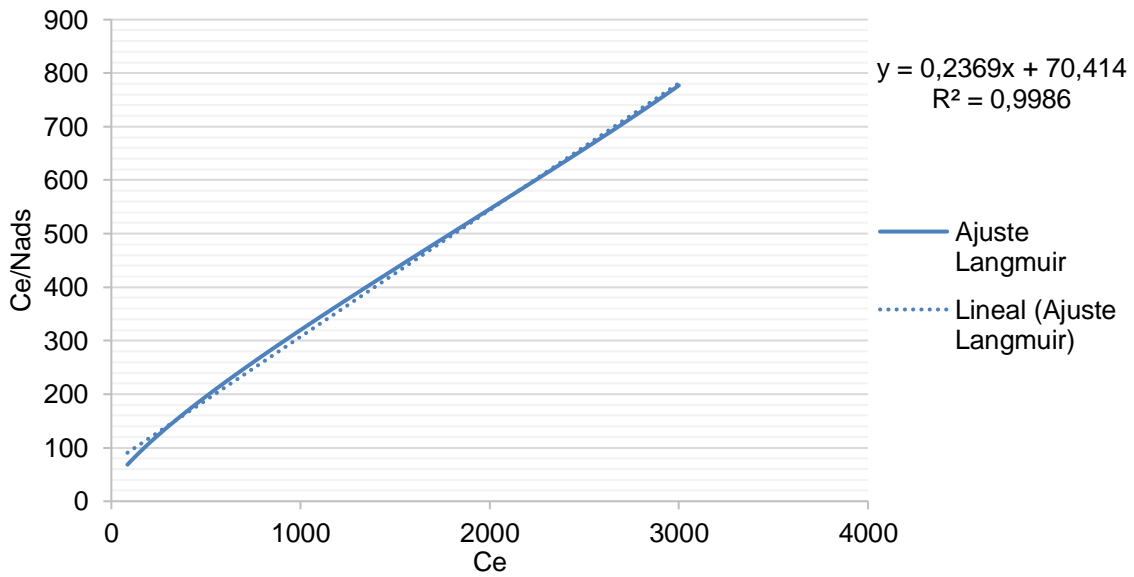


Figura 3-12 Ajuste de datos experimentales modelo Langmuir

Tabla 3-1 Parámetros de los modelos Langmuir y Freundlich

Modelo	Freundlich		Langmuir	
Parámetro	K	n	K	q_{max}
Valor	0,1123	2,123	0,0034	4,22

En las gráficas se ve claramente como el mejor ajuste se tiene para Langmuir, pero siendo numéricamente más estrictos se debe comparar el coeficiente de determinación R^2 . Para Langmuir está cercano a 1, en cambio para Freundlich el R^2 está alejado de la unidad. Con estos valores se procede a graficar las isotermas de adsorción experimental, de Langmuir y de Freundlich, que se muestran en la Figura 3-13.

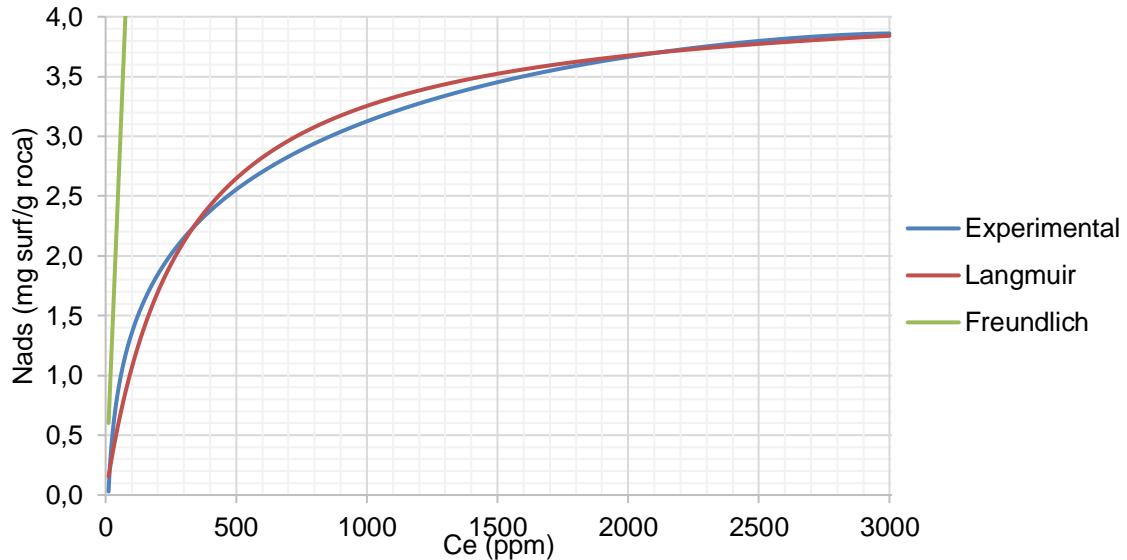


Figura 3-13 Isotermas de adsorción experimental y modeladas

Efectivamente el modelo de Langmuir es el que mejor se ajusta a los datos experimentales, y aunque no es preciso del todo, tiene un buen ajuste. Por otro lado, el modelo de Freundlich no tiene coherencia alguna con los datos obtenidos en la prueba. Que Langmuir ajuste mejor que Freundlich posiblemente se debe a que el primero es fenomenológico y por ende la forma de la curva obedece más a la interacción superficial de la roca con el surfactante, que una simple correlación de datos.

3.2.2 Ajuste para prueba de adsorción de surfactante disperso en gas

Para la adsorción dinámica de surfactantes dispersos en gas no hay literatura en que se hagan isotermas o se modele el fenómeno, pero las interacciones y tendencias son similares como se vio en la sección 3-1 de este capítulo. En las figuras 3-14 y 3-15 se

pueden ver los ajustes de los datos de la prueba con el modelo de Freundlich y Langmuir respectivamente. Y en la tabla 3-2 los parámetros de ambos modelos obtenidos del ajuste.

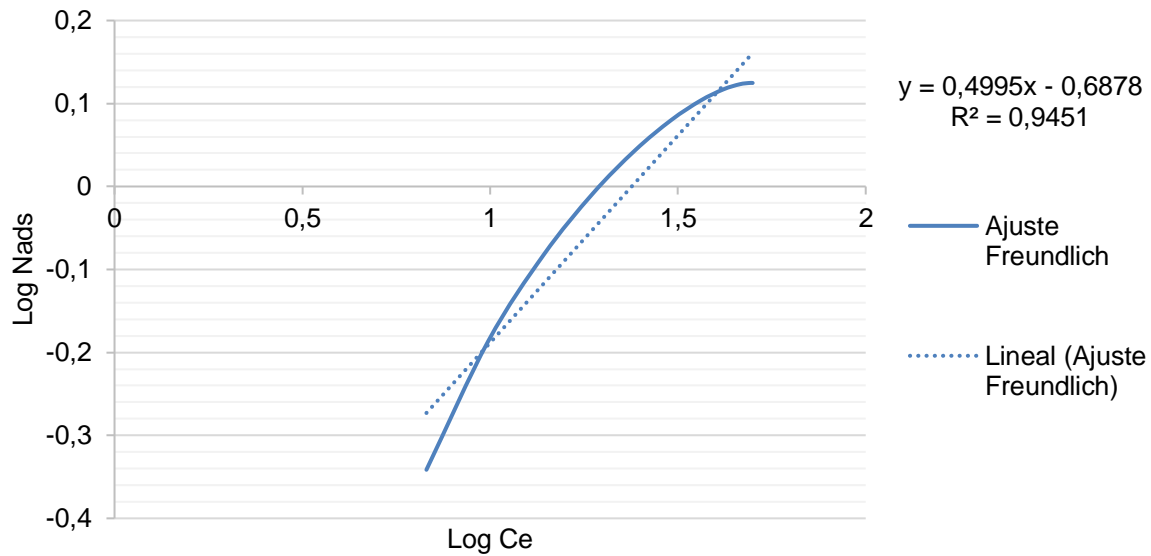


Figura 3-14 Ajuste de datos experimentales modelo Freundlich para inyección dispersa

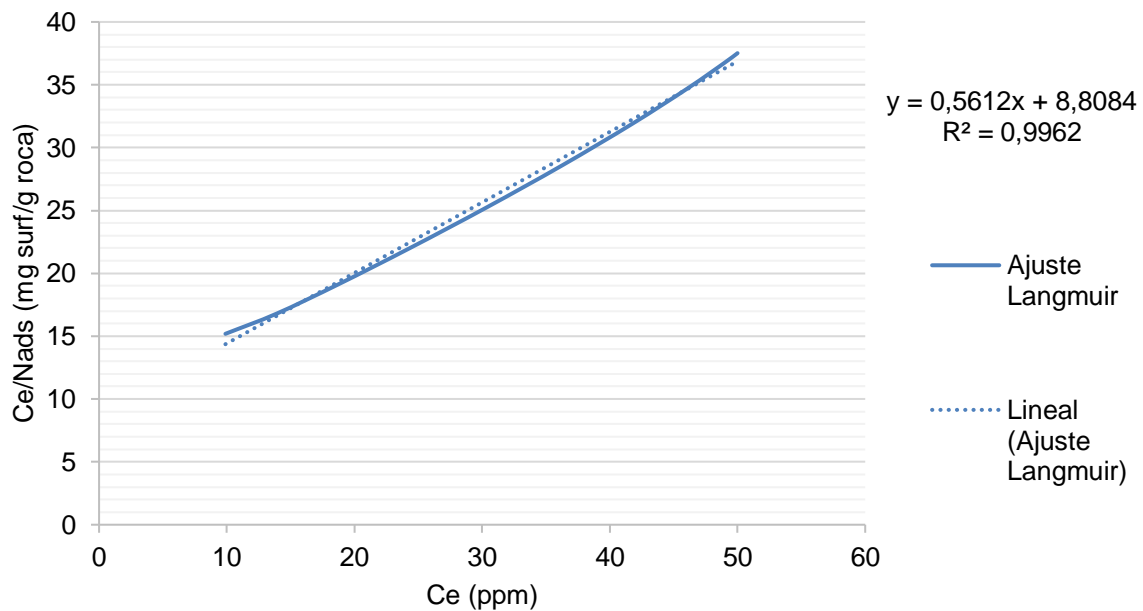


Figura 3-15 Ajuste de datos experimentales modelo Langmuir para inyección dispersa

Tabla 3-2 Parámetros de los modelos Langmuir y Freundlich para inyección dispersa

Modelo	Freundlich		Langmuir	
Parametro	K	n	K	qmax
Valor	0,2052	2,002	0,0637	1,78

Como se muestra en las figuras, para el caso de la inyección de surfactante disperso en gas, el modelo que mejor ajusta también es el de Langmuir, y aunque Freundlich ajusta mejor para el sistema de inyección con gas que para el sistema de inyección con líquido, sigue estando alejado de un buen ajuste. El R^2 para Langmuir para gas está también muy próximo a la unidad lo que comprueba el buen ajuste de los datos. Ahora se procede a graficar las isotermas experimental, de Langmuir y de Freundlich. En la figura 3-16 se muestra la gráfica de las isotermas.

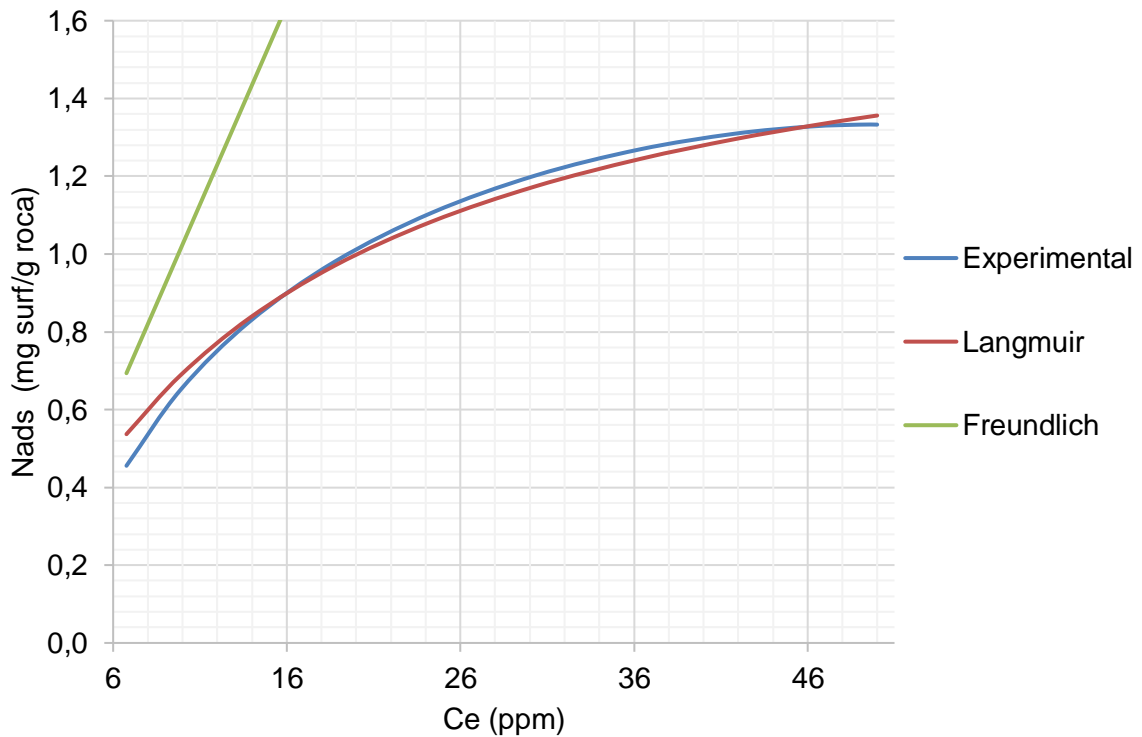


Figura 3-16 Isotermas de adsorción experimental y modeladas para inyección dispersa. Langmuir tiene un buen ajuste, pero si es comparado con el de la inyección líquida en la inyección dispersa hay mayor des fase. Freundlich está completamente desfasado e incoherente, pero con una pendiente menor que para el líquido, lo que podría indicar que con un modelo más elaborado que abarque más parámetros medibles y correlacionados,

se pueda tener un ajuste perfecto. Mediante Langmuir se puede entonces modelar de buena forma la adsorción en este tipo de sistemas de surfactantes dispersos en gas, aunque para mejor ajuste se podría considerar variantes al modelo que involucran más fenomenología del transporte en gas de surfactantes.

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

El estudio de la adsorción dinámica variando la concentración y la tasa de flujo, se lleva a cabo arrojando resultados experimentales y modelando mediante Langmuir y Freundlich.

Se cumple con los objetivos de la investigación de forma experimental estudiando el fenómeno de adsorción mediante un método dinámico que simula las condiciones de inyección de surfactante en un proceso de recobro mejorado, variando la concentración de entrada al sistema y la tasa de inyección, tanto para surfactante disperso en gas como para surfactante en solución acuosa. Esto corroborado mediante el uso del modelo de Langmuir para el ajuste de los datos experimentales. Se entrega una metodología de trabajo para el estudio de adsorción de surfactantes en medios porosos a alta presión, bien sea en solución líquida o en dispersión en gas. Este método experimental se fue refinando mediante el ensayo, error y aprendizaje, para hoy entregar esta tesis de maestría con resultados más confiables que antes de empezar la investigación y con la menor incertidumbre posible, pero aún queda mucho trayecto por recorrer con la adición de nuevas variables que afectan la adsorción de surfactantes en medios porosos y que son medibles.

Como conclusiones puntuales del trabajo se tiene que:

- Tanto para sistemas de transporte de surfactante en gas como en líquido, el aumento de la tasa de inyección reduce la adsorción máxima de surfactante en la roca.

- Cuando se inyecta surfactante disperso en gas al medio poroso, la adsorción es menor que cuando se inyecta surfactante en solución acuosa, observándose este resultado experimentalmente y cuando se calcula el q_{\max} en el modelo de Langmuir.
- Cuando se aumenta la concentración de surfactante la adsorción máxima en el medio poroso aumenta, indiferentemente de qué fluido de transporte de surfactante se utilice.
- A concentración constante, la variación de la tasa de inyección no genera un cambio en la tasa de adsorción del surfactante sobre el medio poroso.
- A tasa de inyección constante, la variación de la concentración genera un cambio en la tasa de adsorción de surfactante sobre el medio poroso, y es directamente proporcional.
- Para este sistema de surfactante, fluido de transporte (gas o agua) y roca de formación, el modelo de Freundlich no ajusta en lo absoluto, debiéndose quizás a su naturaleza empírica.
- La menor concentración a la que se evalúa la adsorción de surfactantes dispersos en gas en medios porosos en esta investigación es 6 veces mayor a la concentración que actualmente tienen buena respuesta en recobro en los experimentos recientes, lo que sería un panorama alentador ya que como se comprobó aquí a menor concentración, menor adsorción.
- El modelo de Langmuir ajusta mejor a los datos experimentales por su naturaleza fenomenológica que considera interacciones adsorbente-adsorbato, y que a bajas concentraciones puede reducirse a la Ley de Henry. Mostrando para ambos casos – líquido y gas – que la adsorción puede ser de tipo monocapa.

4.2 Recomendaciones

Para mejorar y complementar los resultados obtenidos en el trabajo, se tienen las siguientes recomendaciones:

- Inclusión y variación de parámetros que afectan la adsorción como la presión, temperatura, humedad residual en el medio poroso, salinidad, entre otras.
- Medición en inclusión de efectos secundarios de la variación de variables principales, como por ejemplo el aumento en la caída de presión con el aumento de la tasa de flujo.
- Redundar en la medición de variables, como por ejemplo la medición de la concentración en los efluentes con espectrofotómetro UV-vis y potenciómetro.
- Incluir aspectos geomecánicos de reducción de volumen poroso, y por ende de superficie disponible.
- Caracterización completa del surfactante y del medio poroso, de modo que se puedan aplicar modelos fenomenológicos más complejos.
- Modelamiento del fenómeno y ajuste de los datos experimentales con modelos más complejos y que involucren más variables medibles del sistema.
- Inclusión de la fenomenología de la inyección de líquidos dispersos en gas (aerosol, spray, neblina, entre otros) para tener mejor entendimiento y ajuste con la realidad del fenómeno físico.

Bibliografía

- [1] S. Thomas, "Enhanced oil recovery-an overview," *Oil Gas Sci. Technol. ...*, vol. 63, no. 1, pp. 9–19, 2008.
- [2] Agencia Nacional de Hidrocarburos, "Informe De Gestión 2016," Bogotá, 2016.
- [3] A. R. Kavscek, "ENHANCED OIL RECOVERY USING AQUEOUS PHASE CHEMICALS, MISCIBLE GAS INJECTION, AND THERMAL MEANS."
- [4] Sino Australia Oil & Gas Pty Limited, "An Introduction to Enhanced Oil Recovery Techniques," p. 6, 2013.
- [5] L. Schramm, *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. Cambridge University Press, 2000.
- [6] M. S. Kamal, I. A. Hussein, and A. S. Sultan, "Review on Surfactant Flooding: Phase Behavior, Retention, IFT, and Field Applications," *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 8, pp. 7701–7720, 2017.
- [7] A. Restrepo, A. Ocampo, S. Lopera Castro, M. Diaz, J. Clavijo, and J. Marin, "GaStim Concept - A Novel Technique for Well Stimulation. Part I: Understanding the Physics," *Proc. SPE Lat. Am. Caribb. Pet. Eng. Conf.*, p. 11, 2012.
- [8] A. Restrepo *et al.*, "SPE 168133 GaStim Concept - A Novel Technique for Well Stimulation . Part II : From Laboratory to Field Pilot Testing," pp. 1–11, 2014.
- [9] F. J. Trogus, T. Sophany, R. S. Schechter, and W. H. Wade, "Static and Dynamic Adsorption of Anionic and Nonionic Surfactants," *Soc. Pet. Eng. J.*, vol. 17, no. 5, pp. 337–344, 1977.
- [10] W. Ramirez, P. Shuler, and F. Friedman, "Convection, Dispersion, and Adsorption of Surfactants in Porous Media," *Soc. Pet. Eng. J.*, vol. 20, no. 6, 1980.
- [11] W. F. Ramirez, F. Friedman, L. C. Denoyelle, and P. J. Shuler, "Adsorption and Interfacial Tension Dynamics of Surfactants in Porous Media," *Spe*, no. 1, 1980.

- [12] W. Kwok, H. A. Nasr-el-din, R. E. Hayes, and D. Sethi, "Static and dynamic adsorption on Berea sandstone of a non-ionic surfactant," vol. 78, pp. 193–209, 1993.
- [13] I. Fjelde, T. Austad, and J. Milner, "Adsorption VII. Dynamic adsorption of a dual surfactant system onto reservoir cores at seawater salinities," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 13, no. 3–4, pp. 193–201, 1995.
- [14] L. Daoshan, L. Shouliang, L. Yi, and W. Demin, "The effect of biosurfactant on the interfacial tension and adsorption loss of surfactant in ASP flooding," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 244, no. 1–3, pp. 53–60, 2004.
- [15] F. D. S. Curbelo *et al.*, "Adsorption of nonionic surfactants in sandstones," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 293, no. 1–3, pp. 1–4, 2007.
- [16] W. Kang, H. Zhang, L. Meng, and S. Liu, "Compositional analysis and adsorption performance of surfactants used for combined chemical flooding," *Chinese J. Chem.*, vol. 28, no. 3, pp. 344–348, 2010.
- [17] S. B. Gogoi, "Adsorption-Desorption of Surfactant for Enhanced Oil Recovery," *Transp. Porous Media*, vol. 90, no. 2, pp. 589–604, 2011.
- [18] T. Amiranshoja, R. Junin, A. K. Idris, and O. Rahmani, "A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 101, pp. 21–27, 2013.
- [19] A. Gandomkar and R. Kharrat, "Anionic surfactant adsorption through porous media in carbonate cores: An experimental study," *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 35, no. 1, pp. 58–65, 2013.
- [20] Y. Y. Li, J. Z. Zhao, W. F. Pu, and T. H. Zhao, "Solutions of long-chain alcohols and surfactants for enhanced oil recovery in high-temperature low-permeability reservoirs," *Chem. Technol. Fuels Oils*, vol. 50, no. 4, pp. 327–336, 2014.
- [21] A. Moreno and A. Hormaza, "Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz," *Rev. Ing. Univ. Medellín*, vol. 14, no. 26, pp. 105–120, 2015.
- [22] R. P. Larkins, R. R. White, and D. W. Jeffrey, "Two-phase flow in packed beds," *A.I.Ch.E. J.*, vol. 7, no. 2, pp. 231–239, 1961.
- [23] R. a Waoding, A. M. Division, N. Zealand, and F. Collins, "Multiphase Fluid Flow," pp. 233–274, 1976.
- [24] A. A. Khan and Y. B. G. Varma, "Flow identification and pressure drop in co-current

- gas-liquid up flow through packed beds,” *Bioprocess Eng.*, vol. 16, pp. 355-360., 1997.
- [25] R. Hall, L. Murdoch, R. Falta, B. Looney, and B. Riha, “Evaluation of liquid aerosol transport through porous media,” *J. Contam. Hydrol.*, vol. 190, pp. 15–28, 2016.
- [26] A. A. Ocampo, “Efecto de la concentración del químico disperso en la formación de espumas en medios porosos,” Universidad Nacional de Colombia, 2016.
- [27] J. Valencia, “Modelamiento Del Flujo Y Generación De Espumas En Medios Porosos Usando Surfactante Disperso En Gas,” Universidad Nacional de Colombia, 2016.
- [28] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- [29] R. D. Suárez Penagos, “OBTENCIÓN Y EVALUACIÓN COMO ADSORBENTE DE LIGNINAS PROCEDENTES DE LICORES NEGROS NACIONALES,” UNIVERSIDAD SIMON BOLIVAR, 2008.