

ESTADO ACTUAL DEL DESPLAZAMIENTO DE PETROLEO CON SOLUCIONES ALCALINAS

Magdalena Paris de Ferrer
Instituto de Investigaciones Petroleras
Universidad del Zulia
Maracaibo, Venezuela

RESUMEN

La historia de las invasiones alcalinas en yacimientos petrolíferos se remonta a los primeros años de la década 1920-30. El recobro de petróleo mediante este proceso ha sido atribuido a varios mecanismos de desplazamiento que dependen de la interacción del alcali con el petróleo y la roca, y de la precipitación química, causada al mezclarse la solución alcalina con los iones fuertes del agua del yacimiento. Cualquiera de estos mecanismos puede presentarse en una aplicación particular, dependiendo de las condiciones del yacimiento.

Las primeras pruebas de campo realizadas con procesos alcalinos han resultado difíciles de evaluar, debido a que se han limitado a pequeñas extensiones areales, inyectándose pocas cantidades de química. Johnson (1976) y Weinbrandt y Colaboradores (1979 y 1983), fueron los primeros en presentar los resultados de estas aplicaciones de campo.

En el transcurso de estos últimos años el número de pruebas concluidas, comenzadas y planificadas ha crecido en la medida que se ha continuado la investigación. El propósito de este trabajo es resumir la información presentada por Weinbrandt y Colaboradores y presentar además, una amplia revisión de literatura sobre las pruebas de laboratorio y evaluaciones de campo realizadas hasta el presente.

ABSTRACT

The history of alkaline flooding for enhanced oil recovery (EOR) dates back to the early 1920's. This chemical process of oil recovery has been attributed to various displacement mechanisms which depend on the alkali - oil and/or alkali-rock interactions and/or chemical precipitation caused by the mixing of the alkaline solution with the hardness ions from the reservoir water. Any or all of these mechanisms could occur depending on reservoir conditions.

The earliest alkaline flooding field tests were found to be difficult to evaluate because they were limited to small areas and small amounts of chemicals. Johnson (1976) and Weinbrandt et al (1979, 1983) were the first to publish field test results.

In recent years, the number of these tests completed, in progress and planned has increased with the growth in research in this area. The object of this paper is to summarize the information presented by Weinbrandt et al as well as a literature review of laboratory tests and field test evaluations.

INTRODUCCION

La primera patente de inyección alcalina fue usada en los Estados Unidos en 1927 (2). A partir de esta fecha han aparecido numerosas publicaciones de laboratorio y pruebas de campo que proponen una serie de mecanismos responsables del aumento del recobro al aplicar este proceso, entre ellos: reducción de la tensión interfacial, emulsificación del petróleo y alteración de la humectabilidad de la formación.

Estos mecanismos resultan de la formación de surfactantes en sitio debido a que la invasión alcalina neutraliza los ácidos del petróleo. La efectividad de la invasión alcalina mejora usualmente, a medida que el contenido ácido del crudo aumenta. El potencial de recobro en invasiones alcalinas será normalmente mayor para petróleos viscosos, nafténicos y crudos de baja gravedad API, debido a que el contenido ácido del crudo generalmente aumenta a medida que la gravedad API decrece.

Los resultados de pruebas experimentales y de campo indican que el mecanismo que provoca el aumento del recobro durante este proceso difiere en cada caso, dependiendo en particular del sistema petróleo-agua en estudio. No obstante, para este tipo de proceso se prefieren yacimientos que contengan aguas poco salinas con un contenido bajo de cationes divalentes y un contenido bajo de arcillas.

REVISION DE LITERATURA

Los primeros trabajos sobre la forma como actúan las sustancias químicas para mejorar el recobro de petróleo, resultan vagos. Squires (94) no dió razones en su conclusión de que las soluciones alcalinas liberan el petróleo residual de su adheren-

cia a las rocas, esencialmente por un cambio de humectabilidad. También notó que los álcali previenen la formación de semisólidos y de películas interfaciales, pero no tomó en cuenta la importancia de esta propiedad en el mejoramiento del recobro. Atkinson (2) precisa que el petróleo residual es retenido dentro de los espacios entre los granos de arena, por fuerzas de capilaridad y adhesión en conjunción con fuerzas viscosas, y que las soluciones alcalinas sobrepasan estas fuerzas para liberar el petróleo. Sostiene que existe cambio de humectabilidad combinado con reducción en la tensión interfacial.

Beckstrom y Van Tuyl (4), sostienen que la liberación del petróleo de la superficie de la roca es importante y que la emulsificación del petróleo debe ser evitada. Prefieren el uso de Carbonato de Sodio, pero soluciones diluidas de hidróxidos alcalinos también resultaron efectivos a medida que se disminuía la concentración de álcali, Subkow (93), por el contrario, mantiene claramente que una emulsificación en sitio del crudo y su arrastre dentro de una fase de agua alcalina fluyendo continuamente sugiere un método de mejoramiento de recobro de petróleo.

Johnson (49) sostiene que en una invasión alcalina el mejoramiento del recobro de petróleo puede deberse a cuatro mecanismos diferentes: 1) emulsificación y arrastre, 2) cambio de humectabilidad; de humectado por petróleo a humectado por agua, 3) ó de humectado por agua a humectado por petróleo, 4) emulsificación y entrapamiento. El reconocimiento de cada mecanismo permite la aplicación de este proceso a un amplio rango de yacimientos.

EMULSIFICACION Y ARRASTRE

La mayoría de las investigaciones realizadas hasta la fecha sobre el mecanismo de emulsificación y arrastre han llegado a la conclusión que la inyección de álcali y sal, es el método más viable en aplicación a campos con bajo contenido de cáustica. La importancia de la sal en el mejoramiento del recobro se correlaciona con los resultados encontrados con invasiones de surfactantes.

Subkow (93) describe claramente la reacción de las soluciones de hidróxido de sodio y de los ácidos orgánicos naturalmente presentes en algunos crudos, para formar emulsificantes jabonosos. Sostiene que la concentración de la química debe ser suficientemente alta para resultar efectiva, pero que de una excesiva concentración pueden resultar emulsiones invertidas (agua en petróleo) ó la no formación de emulsiones.

Enfatiza que la formación en sitio de una emulsión de petróleo en agua, dentro del espacio poroso es esencialmente el primer causante del aumento en el recobro. El segundo paso es el arrastre del petróleo emulsificado en el flujo de la solución alcalina, con ambos, siendo producidos conjuntamente.

Reisberg y Doscher (78) sostienen que la cáustica previene la adherencia del petróleo a la superficie de la roca y elimina la formación de una película en la interfase petróleo-agua. Sin embargo, le dan mayor importancia a la disminución de la tensión interfacial, lo cual provoca la formación de emulsiones petróleo en agua que son producidas en conjunto con las soluciones cáusticas.

Castor y Colaboradores (16) notaron que un mecanismo de tensiones ultrabajas no puede ser dominante en cualquier proceso de recuperación con álcali, pero que se requiere una disminución de tensión para el paso de emulsificación. El comportamiento actual del petróleo puede ser descrito mejor por coalescencia (15,16) que por arrastre.

En el Campo Wilmington (18) se ha encontrado que al invadir muestras con soluciones no salinas se alcanzan elevadas relaciones agua-petróleo; si se continúa la entrada de álcali, pero se añade sal, se encontró que la sal es un agente esencial para una recuperación de petróleo terciaria.

CAMBIO DE HUMECTABILIDAD

Se ha reconocido que el mayor aumento en el recobro por este mecanismo, se debe principalmente al cambio favorable de las permeabilidades relativas al agua y al petróleo que acompaña este mecanismo de reversión en una región donde el petróleo está fluyendo. Este cambio de permeabilidad provoca una relación de movilidad más favorable que detiene el aumento gradual de la relación agua-petróleo producida. Si existe digitación debido a muestras heterogéneas ó petróleo de elevada viscosidad, el tren de elevación de la relación agua-petróleo puede revertirse y dar valores bajos para un determinado tiempo hasta que inevitablemente vuelva a elevarse de nuevo. Se encontró sin embargo, que el ácido no es práctico para una invasión alcalina, debido a que es demasiado reactivo con la mayoría de las rocas del yacimiento. Leach y Colaboradores (52) obtuvieron resultados similares usando hidróxido de sodio.

En 1959 Wagner y Leach (99) presentaron pruebas de laboratorio que muestran un mejoramiento en el recobro de petróleo cuando se inyectan soluciones de agua que cambian la humectabilidad de la roca de mojada por petróleo a mojada por agua. Demostraron que esto se logra cuando se añaden químicas que cambian el pH del agua de inyección. Estas químicas incluyen ácidos, bases y algunas sales. Razonaron, al igual que otros antes que ellos, que la química inyectada siempre debe ir precedida por el desplazamiento del agua connata de tal forma que el agua tratada solamente encuentre el petróleo residual que dejó detrás el agua no tratada.

En 1966 Mungan (62) publicó algunas experiencias de laboratorio sobre inyección de cáustica y sus efectos sobre la humectabilidad. Demostró que la permeabilidad relativa al agua fue realmente me-

nor después del cambio de humectado por petróleo a humectado por agua; la relación de movilidad agua-petróleo fue más favorable aún cuando se alcanzaron valores elevados de saturación de agua. Encontró que el proceso es dependiente de temperatura y obtuvo buenos resultados a 160°F, no ocurriendo lo mismo cuanto trabajó a 70°F.

Cooper (22) también estudió el efecto de la temperatura sobre el desplazamiento de petróleo al usar soluciones cáusticas. Más tarde, Mungan (63), realizó experimentos de laboratorio que confirmaron los beneficios que se obtienen en el recobro del petróleo cuando el medio poroso se cambia de humectado por petróleo a humectado por agua.

Ehrlich y Colaboradores (30,31) realizaron un estudio sobre la posibilidad de aplicar en gran escala un proceso de cambio de humectabilidad en yacimientos humectados por petróleo. Concluyeron que si la tensión interfacial agua-petróleo se reduce a un valor crítico, esto proporciona una mejora en el recobro de petróleo, debido a los mecanismos de emulsificación y entrapamiento.

En 1974 Cooke y Colaboradores (21) reportaron un tercer mecanismo por medio del cual el Hidróxido de Sodio mejora la recuperación de petróleo por inyección de agua. Observaron que bajo condiciones apropiadas de pH, salinidad y temperatura, algunos crudos y medios porosos se convierten de humectados por agua a humectados por petróleo. Si la composición del petróleo crudo es favorable, puede ocurrir un cambio de humectabilidad y simultáneamente la tensión interfacial petróleo-agua puede alcanzar valores muy bajos, debido a una combinación apropiada de cáustica y sal. Esta reducción de la tensión interfacial se debe a la reacción del álcali con los ácidos orgánicos del petróleo para formar jabones.

Cuando ocurre una conversión de la roca, de humectada por agua a humectada por petróleo, el petróleo residual que forma una fase discontinua no humectante, se convierte en una fase humectante continua, proporcionando un flujo continuo. Al mismo tiempo, las tensiones interfaciales bajas inducen a la formación de gotas de agua emulsionadas en la fase humectante continua, las cuales tienden a bloquear el flujo y provocan gradientes de alta presión sobrepasan las fuerzas capilares y por lo tanto reducen la saturación del petróleo residual. El drenaje de petróleo de las zonas donde se han emulsificado las gotas alcalinas, va dejando detrás emulsiones con un alto contenido de agua, en las cuales la saturación de petróleo residual puede ser tan baja como un 5 por ciento del volumen poroso.

Recientemente se ha publicado muy poco sobre estos mecanismos de reversión de humectabilidad. Edinga y Mc Caffery (29) realizando una evaluación sobre invasión con cáustica en el yacimiento Cessford Basal Colorado A, proponen que el mecanismo que actúa es cambio de humectabilidad, de humectado por petróleo a humectado por agua; sin embargo, las evaluaciones de laboratorio lo descartan.

Weinbrandt (106) reporta mejoras en el recobro de petróleo y cambios en el comportamiento de producción en invasiones de muestras de Huntington Beach a elevadas concentraciones de Ortosilicato, las cuales pueden ser atribuidas a alteraciones de humectabilidad.

Campbell y Krumrine (13) mencionan que la alteración de la formación de humectado por petróleo a humectado por agua, se favorece con Ortosilicato de Sodio. Sostienen que esto puede ser atribuido a que las especies aniónicas de polisilicatos cambian las propiedades de superficie de las fases acuosas y sólida. Indican que se debe continuar la investigación sobre esta base.

EMULSIFICACION Y ENTRAMPAMIENTO

El mecanismo de emulsificación y entrapamiento reduce la movilidad del agua, lo cual mejora las eficiencias areal y vertical. Esto es especialmente importante en invasión de agua en petróleos viscosos donde la eficiencia de barrido del agua inyectada es bastante pobre, debido a que el petróleo emulsificado es rápidamente entrampado de nuevo, no se produce y, en el promedio, no existe una reducción del petróleo residual por este mecanismo. Las emulsiones diluidas preparadas externamente y luego inyectadas, han mostrado producir el mismo petróleo que emulsificación en sitio.

Jennings y Colaboradores (48) propusieron este mecanismo como el responsable del aumento en la recuperación de petróleo al inyectar soluciones cáusticas. Sus experiencias de laboratorio mostraron que en una muestra preferencialmente mojada por agua, el petróleo residual puede ser emulsificado en sitio y moverse corriente abajo con la cáustica si la tensión interfacial es suficientemente baja. Este petróleo emulsionado puede ser entrampado de nuevo por poros demasiado pequeños que no pueden ser penetrados por la emulsión.

Mc Auliffe (56,57), también ha presentado amplias evidencias de que la inyección de petróleo en emulsiones de agua mejora el recobro en la misma forma que si se forman emulsiones en sitio.

Dranchuk y Colaboradores (27) en pruebas de laboratorio realizadas con un crudo viscoso de Lloydminster observaron la producción en sitio de emulsiones estables de petróleo en agua. Además lograron reducir la movilidad del agua durante el desplazamiento.

Debido a que la reducción en la saturación de petróleo residual, no es significativa, este mecanismo es dirigido principalmente en yacimientos heterogéneos o que contengan petróleo muy viscoso donde la eficiencia de barrido es muy pobre. Bajo estas circunstancias, un mejoramiento en la eficiencia de barrido areal y vertical lograda al mejorar la relación de movilidad, puede ser económicamente más importante que el recobro del petróleo residual de un pequeño volumen de yacimiento barrido.

do. Sin embargo, este mecanismo tiene en cierto modo limitada su aplicación, ya que aún existen muchos yacimientos de crudos pesados donde la eficiencia de barrido por invasión de agua es muy pobre y son justamente estos petróleos pesados los de mayor contenido en ácidos orgánicos por lo que resulta más conveniente la invasión con cáustica.

Scott y Colaboradores (87) reportaron mejoras en la recuperación de petróleo al invadir con cáustica un crudo de 16°API y 1160 cps. Ferrer (35) realizó en el laboratorio invasiones cáusticas en muestras saturadas con crudos pesados y observó el mejor comportamiento a la concentración de Hidróxido de Sodio que se correspondía con la medida más baja de tensión interfacial.

Wasan (102, 103, 104, 105) observó diferencias en la estabilidad de la emulsión bajo la presencia de sal en el sistema. Las emulsiones estables mejoran el comportamiento si las gotas pueden ser atrapadas en la roca yacimiento. El modelo desarrollado por Soo y Radke (92) describe el comportamiento de flujo que puede resultar del proceso de entrapamiento. Las invasiones alcalinas en el campo Wilmington (18) han mostrado un mejoramiento en la eficiencia de recuperación por este proceso cuando no se usa sal. La posible explicación de este comportamiento incluye: deficiencias para formar las emulsiones necesarias para taponamiento, comportamiento de coalescencia impropio de las emulsiones producidas y digitación mínima en las invasiones.

Una variación del mecanismo de entrapamiento es el proceso MCCF, descrito por Sarem (81,86) donde se inyectan alternadamente taponones de silicatos alcalinos y soluciones de cloruro de calcio diluidas para causar taponamiento de canales muy permeables, previamente invadidos con agua.

PRUEBAS DE CAMPO

A continuación se presenta un resumen sobre las invasiones alcalinas que han sido desarrolladas hasta la fecha, las que se encuentran en progreso o simplemente las planificadas. Dependiendo de la información disponible, los proyectos se describen en tablas, párrafos cortos o simplemente se mencionan. La Figura 1 muestra la ubicación geográfica de las pruebas de campo realizadas en Norte América y Canadá. Las pruebas de campo no reportadas no se incluyen en el mapa. Existen otras invasiones alcalinas en Indonesia, Hungría y Venezuela de las cuales se conoce muy poca información.

PRUEBAS COMPLETADAS

La información correspondiente a pruebas de campo menos documentadas se presentan en las Tablas 1 y 2. La Tabla 1 se refiere a la información de yacimientos y la 2 presenta los datos operacionales de cada una de estas pruebas.

Campo Bradford, Pennsylvania : Nutting (66-69) en una serie de artículos describe las bases y la aplicación en el campo de la inyección de Carbonato de Sodio para mejorar el comportamiento de una invasión con agua. Se indicaron inyecciones de 15 tons./acre-pie ó 0.5 tons./acre-pie, realizadas en diferentes ocasiones, comenzando desde 1925. Los resultados nunca fueron cuantificados, aún cuando tres años después de la primera inyección no había ocurrido producción de álcali en pozos situados a 180 pies de un inyector.

Campo South-East, Texas : Cooke y Colaboradores (21) realizaron una pequeña prueba de campo a 1250 pies de profundidad en la arena Miogeno al sureste de Texas. Utilizaron un pozo productor y un inyector separados 36 pies. El agente alcalino utilizado fue Carbonato de Sodio al 3.2 por ciento en peso. El agua utilizada para realizar la inyección del Carbonato de Sodio fue salina.

La prueba se realizó para determinar si un pH elevado en la invasión, mejora el comportamiento en el pozo productor. El pozo productor no fue contactado completamente, pero resultó con una elevada relación agua-petróleo. Los resultados de la prueba mostraron que el corte de petróleo aumentó como resultado de la inyección alcalina, este aumento en el flujo de petróleo fue atribuido a un mejoramiento en la eficiencia de conformación.



Fig No 1 - Localización Geográfica de Invasiones Alcalinas en Norte América y Canadá. (REF 107)

Campo Duri, Indonesia : De esta prueba reportada en una reunión de recuperación secundaria(65), se conocen muy pocos detalles. Aparentemente los resultados fueron interferidos por otras operaciones pilotos de EOR realizadas muy cerca de esta prueba.

Campo Harrisburg, Nebraska : El objetivo de esta prueba fue producir petróleo adicional de un yacimiento invadido con agua hasta lograr alteración de la humectabilidad. Se inyectaron 0.28 MM lbs de Hidróxido de Sodio en un 2 por ciento en peso de solución. El aumento en la producción de

TABLA No. 1
PRUEBAS DE CAMPO COMPLETADAS
CARACTERISTICAS DE YACIMIENTO

CAMPO, LOCALIZACION	ESPESOR NETO (pies)	TEMPERAT. DEL YACIMIENTO (°F)	VOLUMEN POROSO (MM BBL)	POROSIDAD (%)	PERMEABIL. (md.)	GRAVEDAD API (° API)	VISCOSIDAD A TEMP YAC. (cps)	NUMERO ACIDO mg KOH/gr.	SATURACION DE PETROLEO (%)	ESPACIAMIENTO POZO TIPO DE ARREGLO
Bradford, Pennsylvania	30			16-20					60	180 Pies Línea directa
South East, Texas		112		33-35		Baja	75	2.4	40	
Harrisburg, Nebraska	10	200	3.	15	119	Alta	1.5	Bajo	Invasión con Agua	40 Acres Irregular
Northward-Estes, Texas	36	115	0.283	20.8	20	34	2.28	0.22	64	5 Acres 5 Pozos
Singleton, Nebraska			0.756	16	250	40	1.5	Bajo	Invasión con Agua	12 Acres Irregular
Whittier, California	137	120	7	30	320-495	20	40		51	1-2 Acres Línea Directa
Brea-Olinda, California		135				16	90		Invasión con Agua	2 Inyectores 7 Productores
Orcutt Hill, California	155	140	113	22.5	71	22	17-60	0.6	50	11 Acres 5 Pozos

TABLA No. 2
PRUEBAS DE CAMPO COMPLETADAS
DATOS OPERACIONALES

CAMPO, LOCALIZACION	MATERIAL ALCALINO	CONCENTRACION DEL ALCALI INYECTADO (% PESO)	TAMAÑO DEL TAPON (% VP)	ALCALI INYECTADO (LBS)	LBS. ALCALI	RECUPERACION (% VP)	BBL Pet. Adicional LBS. DE ALCALI	Costo Químico \$ Bbl. de Pet. Adicional	REFERENCIA No
					BBL, VP				
Bradford, Pennsylvania	Na ₂ CO ₃			30000/acre					66,67,68,69
Southeast, Texas	Na ₂ CO ₃	3.2							21
Harrisburg, Nebraska	NaOH	2.0	0.013	0.28 MM	0.093	5.003	0.03	4.80	52
Northward-Estes, Texas	NaOH	5.0	15.	0.72 MM	2.55	8.0	0.03	2.39	75
Singleton, Nebraska	NaOH	2.0	8	0.42 MM	0.55	0.023	0.042	3.60	33
Whittier, California	NaOH	0.2	20	1.1 MM	0.16	0.05-0.07	0.32-0.43	0.48-0.36	41
Brea-Olinda, California	Ortosilicato	0.12							81
Orcutt Hill, California	Ortosilicato	0.42	0.017	3.2 MM	0.028	0.0006	0.015-0.050	2.48-4.80	108

petróleo fue 8700 barriles y provino enteramente de dos de los siete pozos productores de la prueba, lo cual indicó problemas de heterogeneidad en el yacimiento. El costo de química por barril de petróleo recuperado fue 4.80 \$.

Campo Negy Lengyel, Hungría : En esta prueba se inyectó un 25 por ciento del volumen poroso de Hidróxido de Amonio en un yacimiento de calizas, conteniendo crudo con un número ácido elevado (3.5 a 5.1 mg KOH/gramo). Los pozos invadidos previamente con agua mostraron un ligero aumento en la producción de petróleo.

Campo North-Ward-Estes, Texas : Esta prueba de campo se realizó en la arena Queen del área East Flat en Texas. Consiste en un arreglo de 5 pozos invertidos de 5 acres desarrollados en una zona donde se presumía no había ocurrido invasión con agua. El agua de formación fue saturada con yeso y por esta razón, entre otras, se requirió una concentración de Hidróxido de Sodio del 5 por ciento por peso. La mezcla del Hidróxido de Sodio con el agua de inyección produjo precipitados de 0.1 lbs/bbls de Hidróxido de Calcio y Carbonato de Calcio. Una vez que estos precipitados se asentaron, el agua fue filtrada antes de la inyección. Debido a la cáustica se produjo un mejoramiento en el recobro de un 8 por ciento del volumen poroso. El costo de la cáustica se estimó en 2.39 \$/bbl basado en un costo de 150 \$/ton. de Hidróxido de Sodio.

Campo Singleton, Nebraska : Se inyectó una solución de cáustica del 2 por ciento por peso en un pozo situado en una zona previamente invadida con agua. Se inyectaron en total 420.000 bbls de Hidróxido de Sodio (33). La producción de 17600 barriles de petróleo se atribuyó a cambios de humectabilidad. El costo de la química por barril de petróleo producido fue de 3.60 \$.

Campo Whittier, California : El objetivo de esta prueba fue mejorar el recobro de petróleo de una inyección convencional de agua, a través del uso de cáustica para provocar emulsificación en sitio (41). Se consideró que el mejoramiento de la eficiencia volumétrica resultaría de la emulsión generada.

Se inyectaron un total de 1.1 MM bbls de Hidróxido de Sodio, formando soluciones de un 0.2 por ciento, en peso con aguas no salinas. La recuperación adicional de petróleo se estimó en el rango de 350000 - 470000 barriles. El costo de la química por barril de petróleo recuperado osciló de 0.48 \$ a 0.36 \$.

Campo Wainwright - Alberta, Canadá : Se realizó una prueba piloto usando cáustica proveniente de una planta de gas (55). Se presentaron serios problemas de corrosión debido a los contaminantes presentes en la cáustica utilizada y el proyecto fue terminado. El proyecto se mantuvo poco tiempo por lo que no se obtuvieron suficientes datos para hacer una evaluación.

PRUEBAS COMPLETADAS NO REPORTADAS

Se conoce que se han inyectado soluciones alcalinas en los siguientes campos :
siguientes campos :

Campo Boscán, Venezuela : Se efectuó un proyecto piloto de inyección de Hidróxido de Sodio(8). Se inyectaron tapones con altas concentraciones de cáustica, los cuales se desplazaron mediante inyección de agua. Esta técnica se aplicó en dos áreas del campo que difieren en sus características estratigráficas. La inyección se realizó en un arreglo de 7 pozos invertidos, con un espaciamiento diferente para cada una de las áreas. Los resultados no son conclusivos e indican limitaciones, debido a diferentes causas, entre otras la señalada por Rangel (76) referente al número ácido del crudo.

Campo Domínguez, California : En este campo se inyectaron aproximadamente, un millón de libras de cáustica. No existe información publicada, pero se presume que la respuesta no fue favorable debido a la falta de continuidad del yacimiento.

Campo East Colinga, California : Esta prueba se realizó en un yacimiento previamente invadido con agua, donde el uso de Hidróxido de Sodio no era lo más recomendable. Los resultados no fueron favorables. No se logró detectar la cáustica inyectada en el pozo productor más cercano al inyector.

Campo Kern River, California : Se realizó una prueba piloto combinando un proceso de inyección de vapor con cáustica. La adición de cáustica a la inyección continua de vapor no resultó en recuperación adicional de petróleo. La falta de respuesta a la cáustica se atribuyó a la elevada eficiencia de recuperación del mecanismo de empuje con vapor y al aumento exponencial del consumo de cáustica con temperatura.

Campo Perryton, Texas : Varios años más tarde fue invadido este campo localizado en Texas. Los resultados no fueron alentadores.

Campos San Ardo, California y South Charamousca, Texas : Hasta el presente no se conocen resultados sobre la aplicación de esta técnica en estos campos.

PRUEBAS EN PROGRESO

En la Tabla 3, se presentan los datos de yacimiento correspondientes a estas pruebas y en la Tabla 4 los datos de las invasiones alcalinas desarrolladas en cada uno de estos campos.

Campo Bison Basin, Wyoming : La Gulf inició una invasión cáustica en una porción de la arena Frontier F, la cual previamente había sido invadida con agua. La prueba consiste en un arreglo en línea directa de seis inyectores y ocho productores rodeados por una falla.

Se ha planificado inyectar un 50 por ciento del volumen poroso con una solución de Hidróxido de Sodio al 0.5 por ciento por peso durante un año. El Hidróxido de Sodio podrá ser mezclado con agua salina. Se permitirá que el precipitado se asiente y luego la solución será filtrada antes de inyectarla.

Campo Epping South, Saskatchewan-Canadá : A mediados de 1979 Reservas del Canadá inició una prueba piloto de inyección de solución cáustica en el área Lloydminster. El proyecto no ha producido resultados que puedan ser evaluados.

Campo Huntington Beach, California : Weinbrandt (106) discute esta prueba piloto de inyección alcalina llevada a cabo por la Compañía AMINOIL. El proceso consiste en invadir previamente un 40 por ciento del volumen poroso, luego inyectar un tapón de Ortosilicato de un 40% del VP a la concentración del 1% y un 40% del VP después del flujo. Todo el agua que se inyectará en este proyecto será blanda y el agua que se produce tiene una salinidad de 7500 ppm. Actualmente se ha completado la pre-invasión y se inició la inyección de química.

Campo North Ward-Estes, Texas : En este campo se han llevado a cabo dos pruebas por separado. La primera se realizó en la arena Yates - J-2 en la cual se había realizado una inyección convencional de agua, por lo que se considera que la arena se encuentra completamente invadida con agua. En julio de 1977 se realizó una pre-invasión con agua fresca y en abril de 1978, se comenzó a inyectar la cáustica. No se ha obtenido una respuesta de este pre-flujo. La salinidad del agua inyectada es 62800 ppm TDS a la cual se le añade Hidróxido de Sodio permitiendo el asentamiento del precipitado. Se ha planificado inyectar un tapón de un 15% del volumen poroso por 1.3 años con una concentración de Hi-

dróxido de Sodio del 5 por ciento por peso.

La segunda prueba se realizó en la arena Yates B-C, la cual se considera parcialmente invadida con agua. La prueba abarca un total de 40 acres y es un arreglo de 9 pozos invertidos. La invasión de agua fresca comenzó en julio de 1977, con una respuesta inmediata de producción. La cáustica se comenzó a inyectar en abril de 1978. En enero de 1980 se detectó un pH de 12 en uno de los productores. Se ha planificado inyectar un tapón de Hidróxido de Sodio al 5 por ciento en peso por un período de 2.2 años.

Campo Smackover, Arkansas : La Phillips(96) está llevando a cabo una prueba combinada de inyección de polímero y Carbonato de Sodio. No se ha realizado una evaluación de esta prueba.

Campo Toborg, Texas : La arena superior de este campo, de 22 pies de espesor y profundidad de 400 pies ha sido invadida con agua durante dos años. Actualmente se han perforado 4 nuevos inyectores y se comenzó a inyectar cáustica en febrero de 1980. Se tiene planificado inyectar por un año un tapón de un 50 por ciento del volumen poroso con una concentración de Hidróxido de Sodio del 0.2 por ciento por peso.

Campo Wilmington, California : En este campo se inició una prueba piloto en marzo de 1980 (18). El área fue invadida previamente con un tapón de agua fresca más cloruro de sodio al uno por ciento en peso, de aproximadamente un 10 por ciento del volumen poroso. La zona está compuesta por cuerpos de arena alternados con lutitas, con un espesor neto de 350 pies, donde pueden diferenciarse perfectamente tres áreas: un área Central de 93 acres que

TABLA No. 3
PRUEBAS DE CAMPO EN PROGRESO
CARACTERISTICAS DE YACIMIENTO

CAMPO, LOCALIZACION	ESPEJOR NETO (pies)	TEMPERAT. DEL YACIMIENTO (°F)	VOLUMEN POROSO (MM BBL)	POROSIDAD (%)	PERMEABIL. (md.)	GRAVEDAD API (*API)	VISCOSIDAD A TEMP. YAC. (cps)	NUMERO ACIDO (mg KOH/gr)	SATURACION DE PETROLEO (%)	ESPACIAMIENTO POZO TIPO DE ARREGLO
Eison Basin, Wyoming	16	85	5.25	22	144	16	220	2.5	62	10 Acres Línea Directa
Epping Saskatchewan, Canadá	20	72	2	32	1000	14	150	-	Alta	20 Acres 5 Pozos
Huntington Beach, California	267	165	32	24	150	22	15	0.7	30	7 Acres 5 Pozos
North Ward-Estes, Texas	39	76	2.7	19.8	91	32	1.39	0.22	45	10 Acres 9 Pozos Invertidos
North Ward Estes-Texas	25	76	1.75	21.2	65	32	1.39	0.22	32	10 Acres 9 Pozos Invertidos
Toborg, Texas	21.6	76	0.642	20	216	21.9	82	3.7	50	25 Acres 5 Pozos
Wilmington, California	305	125	100	25	240	17	23	0.92	51	84 Acres Línea Directa

consiste de 11 productores separados por dos filas de 4 inyectores y dos fallas; un área situada al Norte de 59 acres que incluye 6 pozos productores. La tercera área de 41 acres está situada al sur y posee 6 pozos productores. Se inyectará Ortosilica-

to de Sodio a una concentración del 0.4 por ciento en peso, combinado con 1.0 por ciento en peso de Cloruro de Sodio. Se proyecta inyectar un tapón de un 60 por ciento del volumen poroso por 6 años.

TABLA No. 4
PRUEBAS DE CAMPO EN PROGRESO
DATOS OPERACIONALES

CAMPO, LOCALIZACION	MATERIAL	CONCENTRACION DEL ALCALI INYECTADO (% PESO)	TAMAÑO DEL TAPON (% VP)	ALCALI INYECTADO (LBS)	LBS. ALCALI BBL, VP	RECUPERACION (% VP)	Bbl. Pet. Adicional LBS. DE ALCALI	Costo Química § Bbl. de Pet. Adicional	REFERENCIA No.
Bison Basin, Wyoming	NaOH	0.5	50	4.6 MM					65
Epping Saskatchewan, Canada	NaOH	1.0	25	1.8 MM					107
Huntington Beach, California	Ortosilicato	1.0	40	45 MM					106
Northward-Estes, Texas	NaOH	5.0	15	7.0 MM					65
Northward-Estes, Texas	NaOH	5.0	15	4.6 MM					65
Toborg, Texas	NaOH	0.2	50	.22 MM					65
Wilmington, California	Ortosilicato	0.4	60	84 MM					18

PRUEBAS EN PLANIFICACION

Campo Alba, Texas : En este campo, se ha llevado a cabo una invasión con polímeros. Actualmente la inyección acumulada de polímeros se encuentra por encima del 30 por ciento del volumen poroso. Los estudios de laboratorio y de computación para evaluar la factibilidad de añadir cáustica a la inyección de polímeros han resultado halagadores.

Campo Cessford-Alberta, Canadá : Edinga y Mc Caffery (25) han iniciado estudios de laboratorio para aplicar un proceso de invasión alcalina en este campo. Los resultados iniciales son alentadores.

OTRAS APLICACIONES

Tal como se describió previamente, la Compañía Unión Oil está llevando a cabo tres pruebas de MCCF: una en el Campo Orcutt Hill en California y dos en el Campo Van en Texas. Actualmente estas tres áreas han sido invadidas con una solución de Ortosilicato de Sodio al 0.5 por ciento en peso. Se conoce que existe en consideración la aplicación de un proceso MCCF en Rusia. En Rumania, se están llevando a cabo investigaciones sobre la inyección alcalina en el Campo N Baicci. En el Campo Sanand en la India se están llevando a cabo invasiones cáus-

ticas, cuyos resultados no han sido publicados (1,40). Weinbrandt (107) propone continuar la investigación de inyecciones alcalinas en el área Lloydminster en Canadá.

INVESTIGACIONES RECIENTES

El aumento dramático de los precios de petróleo desde 1973, ha originado un incremento en la investigación de invasiones químicas-alcalinas en general y en particular en las invasiones cáusticas. Recientemente las investigaciones se han dirigido a estudiar la interacción del crudo con el álcali y la reactividad del álcali con la roca yacimiento.

Generalmente se ha aceptado que la interacción que existe entre los agentes alcalinos con los componentes del crudo produce componentes activos en las superficies. Los componentes del crudo han sido identificados como ácidos carboxílicos (88), carboxifenoles (28), porfirinas (89) o fracciones de asfaltenos (34). Varios investigadores (21,32) sostienen que se requiere que el crudo posea un número ácido mínimo para que la invasión alcalina sea exitosa. Aunque la presencia de ácidos parece ser un requerimiento, no se ha encontrado relación directa entre número ácido y la magnitud de recuperación. Campbell y Krumrine (13) sostienen que la me-

dida de la tensión interfacial no parece tener una correlación directa con los resultados de laboratorio, sino que se usan como criterio de selección para determinar parámetros experimentalmente.

Shah y Colaboradores (90) discuten que para varios petróleos ácidos, el rango de concentración de Hidróxido de Sodio que proporciona bajas tensiones interfaciales se corresponde con el rango de concentración de cáustica para máxima movilidad electroforética. Esto fue expresado en términos de la densidad de carga en la interfase petróleo-cáustica. La máxima movilidad electroforética fue atribuida a la ionización de ácidos carboxílicos lo cual determina la densidad de la carga en la interfase.

Radke y Somerton (73, 74) desarrollaron un modelo matemático termodinámico para explicar el efecto de tiempo y pH en medidas de tensión interfacial. En este modelo la adsorción de los surfactantes naturales en la interfase petróleo-agua se describe por una isoterma competitiva Langmuir. La constante de equilibrio de adsorción depende de fuerzas de dispersión y electroestáticas. Usando la teoría de difusión de doble capa para determinar la carga necesaria para balancear el surfactante ionizado adsorbido, es posible calcular la cantidad de surfactante iónico y molecular adsorbido. Las tensiones interfaciales observadas entre el crudo del campo Wilmington y ácido oléico/decano, ambos contra agua; así como la movilidad electroforética observada del ácido oléico/decano fueron correctamente pronosticadas por este modelo. No obstante, el modelo no predice la influencia de sal diluida. Radke y Somerton continúan investigando los efectos de soluciones no ideales, iones unidos a superficie y penetración iónica.

Yen y Colaboradores (34) han intentado identificar la fracción del crudo activa interfacialmente. Indican que los ingredientes activos del crudo no son un tipo simple de grupos funcionales, pero si un componente multifuncional. Ambos, componentes aromáticos y polares son importantes para determinar la actividad interfacial.

Pasquarelli y Wasan (71) estudiaron los efectos que los asfaltenos y resinas ácidas tienen sobre las propiedades interfaciales y la recuperación terciaria del petróleo. Concluyeron que los componentes asfálticos más pesados son los principales responsables de la dinámica de las propiedades interfaciales y en particular de la elevada actividad interfacial.

Wasan y Colaboradores (104) observaron películas con estructuras cristalinas en varios sistemas en álcali-crudo. Se conoce que la adsorción de asfaltenos en la interfase petróleo-agua crea estas películas, las cuales inhiben futuras reacciones de los componentes ácidos.

Castor y Colaboradores (16) también mencionan la formación de películas interfaciales que previenen la coalescencia de emulsiones de agua en petróleo.

No existe ningún criterio definido sobre las propiedades de los crudos necesarias para invasiones alcalinas. Existen evidencias que la alteración de las propiedades del crudo durante el desarrollo de una prueba, afecta el mejoramiento (18). Johnson (49) sostiene que las mejores pruebas de laboratorio deben usar muestras de núcleos preservadas, con crudos inalterados y deber ser efectuadas a la temperatura del yacimiento.

Uno de los parámetros más críticos en el diseño de invasiones alcalinas es el consumo de la química inyectada. En invasiones cáusticas el álcali se pierde por interacción con el petróleo, agua connata y la roca yacimiento. La pérdida con el petróleo es pequeña comparada con la roca. Los estudios más recientes se han concentrado en las pérdidas de álcali a las arcillas y diferentes materiales. También se investiga (73,74) la pérdida del material superficial activo producido del petróleo durante la invasión.

La pérdida de alcalinidad hacia los sólidos del yacimiento y el tiempo de consumo del material alcalino ha sido investigado por Ehrlich y Wygal (32) en sus pruebas sobre mineralogía de arcillas. Estas pruebas se realizaron con una solución cáustica de Hidróxido de Sodio de normalidad 1.25 N, a temperatura ambiente y por un tiempo fijo de una semana. Se concluyó que tiempos menores que 1 semana dan bajo consumo, pero tiempos mayores no dan mayor consumo. Sin embargo, Lieu (53) indica que el consumo de álcali por la roca continúa, aún después de 60 días.

El consumo de cáustica por la roca yacimiento se ha identificado como reversible e irreversible (17). A elevadas tasas de invasión parecen dominar las pérdidas reversibles y puede ser modeladas usando la teoría de cromatografía (73, 101). El consumo de materiales alcalinos ha sido descrito aproximadamente del tipo Langmuir y se ha observado que aumenta con temperatura y disminuye con el contenido de sal.

La reacción mineral, a menudo se considera reversible y esto es particularmente negativo con Sulfato de Calcio. El Hidróxido de Calcio formado podrá disolverse en el agua dejada por el tapón alcalino; no obstante, se cree que el Hidróxido de Calcio redissuelto contribuye a aumentar el recobro de petróleo ya que los surfactantes de calcio son generalmente inefectivos como agentes reductores de la tensión interfacial. Una roca que tiene 0.1 por ciento por peso de yeso, consumirá alrededor de 1.5 meq. álcali/100 gr. de arena. La inefectividad de surfactantes de calcio y el consumo de álcali cuando contactan agua dura ha llevado al uso de agua suavizada en todos los trabajos recientes de laboratorio y en la mayoría de las pruebas de campo.

La disolución del material de sílica de la roca yacimiento se considera la principal pérdida irreversible del proceso (38). Este proceso está afectado por tasa de flujo, área superficial, composición mineralógica de la arena y la composición y concentración del material alcalino. El análisis del efluente de invasiones cáusticas es importante

para comprender el mecanismo de disolución de la roca. Robertson (79) verificó que el contenido de sílica aumenta, debido a la disolución de los sólidos del yacimiento.

La cinética de la disolución puede expresarse por el número de Damkohler (74, 75) el cual es función directa de la tasa constante de disolución y de la longitud de flujo del modelo, pero es inversamente proporcional a la velocidad lineal. La reducción de la concentración del álcali debido a disolución es una función exponencial del número de Damkohler. En recientes experimentos de laboratorio (74, 75) se confirma la relación de la disolución con la tasa de flujo. Además Somerton y Radke (91) notaron que las arcillas son muy importantes en el proceso de disolución, debido a su gran área superficial.

Aunque la investigación en este campo ha sido numerosa, no se ha encontrado ningún índice sobre el consumo de álcali que pueda aplicarse directamente en el diseño del tapón alcalino. Sin embargo, no existe duda en que los resultados de las pruebas de campo planificadas ayudarán en un tiempo cercano a cuantificar estos conceptos.

SIMULACION NUMERICA DEL PROCESO

Los modelos numéricos propuestos en procesos alcalinos toman en cuenta el intercambio de iones y los diferentes mecanismos que actúan durante este proceso. En adición, también se considera la variación de viscosidad de los fluidos, difusión, dispersión y pérdidas del material alcalino y la tensión interfacial.

Hasta el presente se han desarrollado dos modelos en diferencias finitas. El primer modelo, descrito por Breit y Colaboradores (9) considera el proceso en base macroscópica. Los primeros efectos del desplazamiento se representan por cambios en las movilidades del agua y del petróleo. Un parámetro básico en los datos de entrada es la reactividad de la roca o consumo de química. El segundo modelo es tridimensional y ha sido desarrollado por Todd y Colaboradores (95).

Radke y Somerton (73, 74) describen un modelo de desplazamiento lineal, el cual incluye específicamente la química utilizada en el proceso. Los primeros resultados muestran que una invasión alcalina continua se comporta en forma similar que una invasión con un tapón finito de surfactante.

Wason (102, 103) presenta los estudios realizados por AMINOIL sobre un modelo que describe el comportamiento de las invasiones alcalinas. El modelo incluye los efectos de la concentración del álcali sobre la permeabilidad relativa y las pérdidas alcalinas por adsorción.

CONCLUSIONES

Se han propuesto varios mecanismos de desplazamiento como los responsables del aumento en el recobro de petróleo al invadir un yacimiento con soluciones alcalinas. En las pruebas de laboratorio realizadas se ha encontrado que bajo condiciones especiales, todos estos mecanismos resultan efectivos. El mecanismo más indicado en una situación en particular dependerá de las condiciones del yacimiento. Si la eficiencia de barrido es pobre, el método de invasión diseñado debe aumentarla. Si existe un buen barrido del yacimiento, se deberá escoger un proceso alcalino que reduzca la saturación de petróleo residual. Si el recobro de petróleo es bajo debido a que el yacimiento es preferencialmente humectado por petróleo, se preferirá un proceso que provoque reversión de humectabilidad.

Las diferentes formas en que operan las soluciones alcalinas requieren siempre bajas concentraciones de química, por lo que el costo e inversión inicial de este proceso es bajo comparado con otros procesos químicos. Esto, unido a las diferentes formas en que las soluciones alcalinas mejoran el recobro de petróleo lo sugieren como un método potencialmente aplicable en operaciones de campo futuras.

REFERENCIAS

- 1) AGARWAL G.L. y JHAMB O.P. : "A Laboratory Evaluation of Caustic Waterflood Studies For Sanand Oil Field of India", SPE 8732, Sin Publicación.
- 2) ATKINSON H. : "Recovery of Petroleum from Oil Bearing Sands", U.S. Patente No. 1,651,311 (Noviembre 29, 1927).
- 3) BAN A. y COLABORADORES : "Ammonia Enhances Production from Hungarian Field", Oil and Gas Journal (Julio 11, 1977), 149.
- 4) BECKSTROM R.C. y VAN TUYL F.M. : "The Effect of Flooding Oil Sands with Alkaline Solutions", Bull. AAPG (Marzo, 1927), 223-235.
- 5) BERMUDEZ G. : "Incremento en la Recuperación de Petróleo Boscán por cambios de Humectabilidad", Tesis de Grado. Escuela de petróleo. Universidad del Zulia (LUZ). Maracaibo - Venezuela (1973).
- 6) BERNARD G.G. y HOLBROOK O.C. : "Recovery of Oil from Subterranean Formations", U.S. Patente No. 3,185,214 (Mayo 25, 1965).
- 7) BRINDER G.G. Jr., CLARK N.A. y RUSSELL C.D. : "Method of Secondary Recovery", U.S. Patente No. 3,208,517 (Septiembre 28, 1965).

- 8) BOSCANVEN S.A. "Inyección de Solución de Hidróxido de Sodio y Agua en Campo Boscán". Trabajo presentado en el Simposio de Crudos Extrapesados celebrado en Maracay-Venezuela (Octubre 13-16, 1976).
- 9) BREIT V.S., MAYER E.H. y CARMICHAEL J.D. : "An Easily Applied Black Oil Model of Caustic Waterflooding", Trabajo SPE No. 7999, presentado en la Reunión Regional de California, Ventura California (Abril 18-20, 1979).
- 10) BURDYN R.F., CHANG H.L. y FOSTER W.R. : "Alkaline Waterflood Process", U.S. Patente No. 3,927,716 (Diciembre 23, 1975).
- 11) CAMPBELL T.C. : "A Comparison of Sodium Orthosilicate and Sodium Hydroxide for Alkaline Waterflooding", Trabajo SPE No. 6514 presentado en la Reunión Regional de California N° 47, Bakersfield-California (Abril 13-15, 1977).
- 12) CAMPBELL T.C. : "Chemical Flooding : A Comparison Between Alkaline and Soft Saline Preflush Systems for Removal of Hardness Ions from Reservoir Brines". Trabajo SPE No. 1873 presentado en el Simposio sobre Química Geotérmica y del Petróleo, Houston-Texas (Enero 22-24, 1979).
- 13) CAMPBELL T.C. y KRUMRINE R.H. : "Laboratory Studies on Alkaline Waterflooding", Trabajo SPE No. 8328 presentado en la Reunión Anual N° 54 del AIME, Las Vegas-Nevada (Septiembre 23 - 26, 1979).
- 14) CASTILLEJOS O. : "Equilibrio Estático del Hidróxido de Sodio como Surfactante en Medios Porosos". Tesis de Grado. Universidad de Oriente, Pto. La Cruz-Venezuela (1969).
- 15) CASTOR T.P. : "Enhanced Recovery of Acidic Oil by Alkaline Agents", Ph.D. Tesis, Departamento de Ingeniería Mecánica. Universidad de California, Berkeley-California. (Mayo, 1979).
- 16) CASTOR T.P., SOMERTON W.H. y KELLY J.F. : "Recovery Mechanisms of Alkaline Flooding". Trabajo presentado en la Tercera Conferencia Internacional sobre Ciencias de los Coloides y Superficies, Sección Fenómenos de Superficies, Estocolmo-Suiza (Agosto 20-25, 1979).
- 17) CITY OF LONG BEACH : "Improved Secondary Oil Recovery by Controlled Waterflooding Pilot Demonstration Ranger Zone, Fault Block VII, Wilmington Field", Reporte Mensual del DOE. Noviembre, 1979) DOESAN 12047-38.
- 18) CITY OF LONG BEACH AND THUMS LONG BEACH CO. : "Caustic Waterflooding Demonstration Project, Ranger Zone, Long Beach Unit, Wilmington Field, Ca.", Reportes Anuales del DOE. (Octubre 1976-Junio 1977, DOE SAN/1396-1), (Julio 1977 - Mayo 1978, DOE SAN/1396-2), (Junio 1978 - Mayo 1979, DOE SAN/1396-3).
- 19) COA J. y VERENZUELA I. : "Estudio Experimental sobre la Actividad Superficial de Crudos Pesados del Oriente Venezolano". Tesis de Grado. Escuela de Petróleo. Universidad de Oriente. Pto. La Cruz-Venezuela (1977).
- 20) COOKE C.E., Jr. : "Method of Oil Recovery", U.S. Patente N° 3,251,412 (Mayo 17, 1966).
- 21) COOKE C.E., Jr., WILLIAMS R.E. y KOLODZIE P.A. : "Oil Recovery by Alkaline Waterflooding", JPT (Diciembre 1974), 1365-1374.
- 22) COOPER R.J. : "The Effect of Temperature on Caustic Displacement of Crude Oil", Trabajo SPE No. 3685 presentado en la Reunión Regional No. 41 de California. Los Angeles-California (Noviembre 4-5, 1971).
- 23) CRATIN P.D. : "A Quantitative Characterization of pH - Dependent Systems", Ind. and Eng. Chem., (Febrero, 1969), 34-45.
- 24) CHANG H.L. : "Oil Recovery by Alkaline Waterflooding", Patente del Canadá No. 1,037,863. (Febrero 24, 1976).
- 25) D'ELIA R. y FERRER J. : "Emulsion Flooding of Viscous Oil Reservoirs", Trabajo SPE No. 4674 presentado en la Reunión Anual No. 48 del AIME Las Vegas, Nevada (Septiembre 30 - Octubre '3, 1973).
- 26) DOSCHER T.M. y REISBERG J. : "Oil Recovery from Tar Sands", Patente del Canadá No. 639,050 (Marzo 27, 1962).
- 27) DRANCHUK P.M., SCOTT J.D. y FLOCK D.L. : "Effect of Addition of Certain Chemicals on Oil Recovery During Waterflooding", J.Can.Pet.Tech. (Julio-Septiembre, 1974), 27-36.
- 28) DUNNING H.N., MOORE J.W. y DENEKAS M.O. : "Interfacial Activities and Porphyrin Contents of Petroleum Extracts", Inds. Eng. Chem. 45, 1759.
- 29) EDINGA K.J. y Mc CAFFERY F.G. : "Cressford Basal Colorado "A" Reservoir-Caustic Flood Evaluation", Trabajo SPE No. 8199 presentado en la Reunión Anual No. 54 del AIME, Las Vegas-Nevada (Septiembre 23-26, 1979).
- 30) EHRLICH R. : "Wettability Alteration During Displacement of Oil by Water from Petroleum Reservoir Rock". Trabajo presentado en el Simposio No. 48 de National Colloids. Austin Texas (Junio 24, 1974).
- 31) EHRLICH R., HASIBA H.H. y RAIMONDI P. : "Alkaline Waterflooding for Wettability Alteration -Evaluating a Potential Field Application", JPT (Diciembre, 1974), 1335-1343.
- 32) EHRLICH R. y WYGAL R.J. Jr. : "Interrelation of Crude Oil and Rock Properties with the Recovery of Oil by Caustic Waterflooding", SPEJ (Agosto, 1977), 263-270.
- 33) EMERY L.W., MUNGAN N. y NICHOLSON R.W. : "Caustic Slug Injection in the Singleton Field", JPT

- (Diciembre, 1970), 1569-1576.
- 34) FARMANIAN P.A., DAVIS N., KWAN J.T., YEN T.F. y WEINBRANDT R.M. : "Isolation of Native Petroleum Fractions for Lowering Interfacial Tensions in Aqueous Alkaline System". Trabajo presentado en el Simposio sobre Química de Recuperación de Petróleo en California. División de Petróleo y Química, ACS, Anaheim, Ca. (Marzo 12-17, 1978).
 - 35) FERRER M. : "Injection of Caustic Solutions in Some Venezuelan Crude Oils". Trabajo presentado en el Simposio Canadiense-Venezolano sobre Arenas Bituminosas (Mayo 27 - Junio 6, 1977). Edmonton - Alberta, Canadá. Volumen Especial No. 17 (1977), 696-704.
 - 36) FRIEDMAN R.H. : "Recovery of Acidic Crude Oils with PEI (Polyethyleneimine)". Trabajo SPE No. 5374 presentado en la Reunión Regional de California No. 45. Ventura-California (Abril 2-4, 1975).
 - 37) FRONING H.R. y LEACH R.O. : "Determination of Chemical Requirements and Applicability of Wettability Alteration Flooding", JPT (Junio, 1967) 839-843.
 - 38) GARY OPERATIN Co. : "Bell Creek Field Micellar-Polymer Pilot Demonstration", Segundo Reporte Anual del DOE. Octubre 1977-Septiembre 1978, DOE BETC - 1802-27.
 - 39) GEWERS C.W. : "Colloid and Surface Chemical Problems in Non Conventional Heavy Oil Recovery", J. Can Pet. Tech. (Abril-Junio, 1968), 85-90.
 - 40) GOYAL K.L. y ARORA P.D. : "Enhanced Recovery of Viscous Oil by Caustic Flooding", SPE 7902, Sin Publicación.
 - 41) GRAUE D.J. y JOHNSON C.E. Jr. : "A Field Trial of The Caustic Flooding Process", JPT (Diciembre, 1974), 1353-1358.
 - 42) HARDY W.C., SHEPARD J.C. y REDDICK K.L. : "Secondary Recovery of Petroleum with a Preformed Emulsion Slug Drive", U.S. Patente No. 3, 294, 164 (Diciembre 27, 1966).
 - 43) HARKINS W.D. y ZOLLMAN H. : "Interfacial Tension and Emulsification I. The Effects of Bases, Salts, and Acids upon the Interfacial Tension Between Aqueous Sodium Oleate Solutions and Benzene. II. Extremely Small Interfacial Tensions Produced by Solutes", J. Amer. Chem. Soc. (Enero, 1926) Vol. 48, 69-80.
 - 44) HASIBA H.H. y JESSEN F.W. : "Film-Forming Compounds from Crude Oils, Interfacial Films and Paraffin-Deposition", J. Can Pet. Tech. (Enero-Marzo, 1968), 1-12.
 - 45) HOLBROOK O.C. : "Waterflooding Process", U.S. Patente No. 3,036,631 (Mayo 29, 1962).
 - 46) HOLM L.W. y ROBERTSON S.D. : "Improved Micellar - Polymer Flooding with High pH Chemicals". Trabajo SPE No. 7583 presentado en la Reunión Anual No. 53 del AIME, Houston - Texas. (Octubre 1-8, 1978).
 - 47) JENNINGS H.Y., Jr. : "A Study of Caustic Solution - Crude Oil Interfacial Tensions". Trabajo SPE No. 5049 presentado en la Reunión Anual No. 49 del AIME, Houston - Texas (Octubre 6-9, 1974).
 - 48) JENNINGS H.Y., Jr., JOHNSON C.E., Jr., y Mc AULIFFE C.D. : "A Caustic Waterflooding Process for Heavy Oils", JPT (Diciembre, 1974), 1344-1352.
 - 49) JOHNSON C.E., Jr. : "Status of Caustic and Emulsion Methods", JPT (Enero, 1976), 85-92.
 - 50) KAPO G. : "Permaflood, Formation In - Situ of Surfactants", Tercera Conferencia Tecnológica de la Sociedad Venezolana de Ingenieros de Petróleo. Maracaibo-Venezuela (Octubre 14 - 16, 1971).
 - 51) LEACH R.O. : "Use of Partially Oxidized Oil in a Waterflooding Process", U.S. Patente No. 3, 195,629. (Julio 20, 1965).
 - 52) LEACH R.O., WAGNER O.R., WOOD H.W. y HARPKE C.F. : "A Laboratory and Field Study of Wettability Adjustment in Waterflooding", JPT (Febrero, 1962), 206-212.
 - 53) LIEU V.T. : "Long Term Alkaline Consumption in Reservoir Sand", Reporte de Progreso de Investigación realizada en la Universidad del Estado de California. Presentado en la Ciudad de Long Beach, THUMS Long Beach Co. (Diciembre 14, 1979).
 - 54) MAYER E.H., BERG R.L., CARMICHAEL J.D. y WEINBRANDT R.M. : "Alkaline Injection for Enhanced Oil Recovery - A Status Report", Trabajo SPE No. 8848, presentado en el Primer Simposio del SPE/DOE sobre Mejoramiento de Recuperación de Petróleo celebrado en Tulsa-Oklahoma (Abril 20-23, 1980)
 - 55) Mc AULEY R.G. : "Sodium Hydroxide Enhanced Waterflood in Wainwright Field". Trabajo presentado en la Reunión Técnica Anual No. 28 de la Sociedad de Ingenieros de Petróleo del CIM. Edmonton-Alberta, Canadá, (Mayo 30 - Junio 3, 1977).
 - 56) Mc. AULIFFE C.D. : "Crude-Oil-In Water Emulsions to Improve Fluid Flow in an Oil Reservoir", JPT (Junio, 1973), 721-726.
 - 57) Mc. AULIFFE C.D. : "Oil-In-Water Emulsions and Their Flow Properties in Porous Media", JPT (Junio, 1973), 727-733.
 - 58) Mc. CARDELL W.M. : "Method of Secondary Oil Recovery Using Surfactants Formed In Situ", U.S.

- Patente No. 3,298,436 (Enero 17,1967).
- 59) MEADORS V.G. : "Method of Recovering Oil from Underground Reservoirs", U.S. Patente No. 3,208, 515 (Septiembre 28, 1965).
 - 60) MEDINA M. : "Control de Humectabilidad y Movilidad por medio de Soluciones de Polímeros y NaOH". Tesis de Master. Coordinación de Posgrado. Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia (LUZ) Maracaibo-Venezuela (1976).
 - 61) MOSQUERA V.J. y FERRER J. : "The Possibility of Emulsion Injection Using Petroleum from the Boscán Field", Tercera Conferencia Tecnológica de la Sociedad Venezolana de Ingenieros de Petróleo. Maracaibo-Venezuela (Octubre 14-16, 1971).
 - 62) MUNGAN N. : "Certain Wettability Effects in Laboratory Water Floods", JPT (Febrero, 1966), 247-252.
 - 63) MUNGAN N. : "Interfacial Effects in Immiscible Liquid-Liquid Displacement in Porous Media", SPEJ (Septiembre, 1966), 247-253.
 - 64) NATIONAL PETROLEUM COUNCIL : "Enhanced Oil Recovery". (Diciembre, 1976), Biblioteca del Congreso, U.S.A. Catálogo No. 76662538,95-141.
 - 65) NORAN D. : "Growth Marks Enhanced Oil Recovery", Oil and Gas Journal, (Marzo 27,1978),113-140.
 - 66) NUTTING P.G. : "Chemical Problems in the Water Driving of Petroleum from Oil Sands", Ind. and Eng. Chem. (1925) 17, 1035-1036.
 - 67) NUTTING P.G. : "Soda Process for Petroleum Recovery", Oil and Gas Journal (Marzo 31, 1927) Vol. 25, No. 45, 76-150.
 - 68) NUTTING P.G. : "Principles Underlying Soda Process", Oil and Gas Journal (Mayo 5, 1927), Vol. 25, No. 50, 32-106.
 - 69) NUTTING P.G. : "Petroleum Recovery by Soda Process", Oil and Gas Journal (Octubre 18, 1928), Vol. 27, No. 22, 146-238.
 - 70) PARRA E, y VERA A. : "Recuperación de Crudos Pesados de la Costa Bolívar utilizando Soluciones de Hidróxido de Sodio". Tesis de Grado. Escuela de Petróleo, Universidad del Zulia (LUZ). Maracaibo-Venezuela (1976).
 - 71) PASQUARELLI C.H. y WASAN D.T. : "The Effect of Film Forming Materials on the Dynamic Interfacial Properties in Crude-Oil Aqueous Systems". Trabajo presentado en la Tercera Conferencia Internacional de Ciencias de los Coloides y Superficies, Sección Fenómenos de Superficie, Estocolmo-Suiza (Agosto 20-25, 1979).
 - 72) QUINTERO A. y DIAZ J. : "Recuperación de Crudos Pesados mediante la Inyección de Soluciones Cáusticas, en Arenas no Consolidadas". Tesis de Grado. Escuela de Petróleo, Universidad del Zulia (LUZ). Maracaibo-Venezuela (1976).
 - 73) RADKE C.J. y SOMERTON W.H. : "Enhanced Recovery with Mobility and Reactive Tension Agents". Trabajo N² B-2 presentado en el Cuarto Simposio del DOE, Tulsa-Oklahoma (Agosto 29-31, 1978).
 - 74) RADKE C.J. y SOMERTON W.H. : "Enhanced Recovery with Mobility and Reactive Tension Agents". Trabajo N² C-5 presentado en el Quinto Simposio del DOE, Tulsa-Oklahoma (Agosto 22-24, 1979).
 - 75) RAIMONDI P., GALLAGHER B.J., BENNETT G.S., EHRLICH R. y MESSMER J.H. : "Alkaline Waterflooding: Design and Implementation of a Field Pilot". Trabajo SPE No. 5831 del Simposio sobre Mejoramiento del Recobro de Petróleo del SPE. Tulsa-Oklahoma (Marzo 22-24, 1976).
 - 76) RANGEL J.R. : "Factibilidad de Inyección de Soluciones Cáusticas en Algunos Crudos Venezolanos". Tesis de Grado. Escuela de Petróleo. Universidad del Zulia (LUZ). Maracaibo - Venezuela (1976).
 - 77) REISBERG J. : "Secondary Recovery Method", U.S. Patente No. 3, 174,542. (Marzo 23, 1965).
 - 78) REISBERG J. y DOSCHER T.M. : "Interfacial Phenomena in Crude-Oil Water Systems", Prod.Monthly (Noviembre, 1956), 43-50.
 - 79) ROBERTSON S.A. : "Analysis of the Preflush Consumption Test at Bell Creek", Departamento de Investigación de la Compañía Unión Oil, California (Julio 11, 1978).
 - 80) RUSTAMBEKOV T.F., GUKASYAN A.A., SHAMKHALOV D.A. y GARAEV SH.M. : "A Study of the Effect of Alkaline Asphaltic Reagent on Reservoir Properties of Granular Producing Formations", Azerbaidzh Neft Khoz, No. 9, (Septiembre 1973), 24-25 (En Ruso).
 - 81) SAREM A.M, : "Mobility Controlled Caustic Flood", U.S. Patente No. 3,805,893 (Abril 23, 1974).
 - 82) SAREM A.M. : U.S. Patente No. 3,871,452 (Marzo 18, 1975)
 - 83) SAREM A.M. : U.S. Patente No. 3,871,453 (Marzo 18, 1975)
 - 84) SAREM A.M. : U.S. Patente No. 3,876,002 (Abril 8, 1975).
 - 85) SAREM A.M. : U.S. Patente No. 3,920,074 (Noviembre 18, 1975).
 - 86) SAREM A.M. : "Secondary and Tertiary Recovery of Oil by MCCF (Mobility - Controlled Caustic Flooding) Process". Trabajo SPE No. 4901 presentado en la Reunión Regional de California No. 44. San Francisco-California (Abril 4-5, 1974).

- 87) SCOTT G.R., COLLINS H.N. y FLOCK D.L. : "Improving Waterflood Recovery of Viscous Crude Oils by Chemical Control", J.Can. Pet.Tech.(Octubre-Diciembre, 1965), 243-251.
- 88) SEIFERT W.K.: "Carboxylic Acids in Petroleum Sediments". *Proc. Chem. Nat. Products*. Springer-Verlag New York, Inc., New York (1975), 1-49.
- 89) SEIFERT W.K. y HOWELLS W.G. : "Interfacially Active Acids in a California Crude Oil. Isolation of Carboxylic Acids and Phenols", *Anal. Chem.*, (Abril, 1969), Vol. 41, 554-568.
- 90) SHAH D.O., BANSAL V.K., CHAN R.S. y McCALLOUGH R. : "The Effect of Caustic Concentration on Interfacial Charge, Interfacial Tension and Droplet Size: A Simple Test for Optimum Caustic Concentration for Crude Oils", *J. Can. Pet. Tech.*, Vol. 17, No. 1, (Enero-Marzo, 1978).
- 91) SOMERTON W.H. y RADKE C.J. : "Role of Clays in Enhanced Recovery of Petroleum". Trabajo No.D-7 presentado en el Quinto Simposio del DOE, Tulsa-Oklahoma (Agosto 22-24, 1979).
- 92) SOO H. y RADKE C.J. : "A Filtration Model for Stable Emulsion Flow in Porous Media". Trabajo presentado en la Reunión Nacional No. 84 del AIChE, Houston-Texas (Abril 1-6, 1979).
- 93) SUBKOW P. : "Process for the Removal of Bitumen from Bituminous Deposits", U.S. Patente No. 2, 288,857 (Julio 7, 1942).
- 94) SQUIRES F. : "Method of Recovering Oil and Gas", U.S. Patente No. 1,238,355 (1917).
- 95) TOOD M.R., DIETRICH J.K. y GOLDBURG A. : "Numerical Simulation of Competing Chemical Flood Designs". Trabajo SPE No. 7077 presentado en el Quinto Simposio sobre Mejoramiento de Recuperación de Petróleo, Tulsa-Oklahoma (Abril 16-19, 1978).
- 96) U.S. BRIEFS : "Drilling & Production", *Oil and Gas Journal* (Abril 9, 1979), 92.
- 97) VILLARROEL O. : "Estudio del Comportamiento del Hidróxido de Sodio e Hidróxido de Amonio como Surfactante". Tesis de Grado. Universidad de Oriente. Pto. La Cruz-Venezuela (1969).
- 98) VILLARROEL V.R. : "Efecto del NaOH como Surfactante en el Recobro de Crudo de la Faja Petrolífera del Orinoco". Tesis de Grado. Universidad de Oriente. Pto. La Cruz - Venezuela (1973).
- 99) WAGNER O.R. y LEACH R.O. : "Improving Oil Displacement by Wettability Adjustment", *JPT* (Abril, 1959), 65-72.
- 100) WAGNER O.R. y LEACH R.O. : "Effect of Interfacial Tension on Displacement Efficiency", *SPEJ* (Diciembre, 1966), 335-344.
- 101) WANG H.L., DUDA J.L. y RADKE C.J. : "Solution Adsorption from Liquid Chromatography", *Journal of Colloid and Interface Science*(Agosto,1978), 153-165.
- 102) WASAN D.T. : "The Mechanism of Oil Bank Formation, Coalescence in Porous Media and Emulsion Stability". Reporte Anual del DOE (Junio 1978 - Mayo 1979). Agosto 1979 DOE/BC/10069-6.
- 103) WASAN D.T. : "The Mechanism of Oil Bank Formation, Coalescence in Porous Media and Emulsion Stability". Reporte de Progreso del DOE (Julio 1, 1979 - Septiembre 30, 1979). DOE/BC/10069-4.
- 104) WASAN D.T., SHAH S.M., CHAN M. y SHAH R. : "Spontaneous Emulsification and the Effect of Interfacial Fluid Properties on Coalescence and Emulsion Stability in Caustic Flooding", *ACS Symposium Series No. 91, The Chemistry of Oil Recovery*, ACS, 1979.
- 105) WASAN D.T., PERL J., MILOS F., BRAUER P., CHANG M. y McNAMARA J.J. : "The Mechanism of Oil Bank Formation, Coalescence in Porous Media and Emulsion Stability". Trabajo No. C-2 presentado en el Simposio Anual No. 5 del DOE, Tulsa-Oklahoma (Agosto 22-24, 1979).
- 106) WEINBRANDT R.M. : "Improved Oil Recovery by Alkaline Flooding in the Huntington Beach Field", Trabajo No. C-4 presentado en el Quinto Simposio del DOE. Tulsa-Oklahoma (Agosto 23-24, 1979).
- 107) WEINBRANDT R.M., BUCK R. y ANDERSON G.H. : "Alkaline Enhanced Waterflood Design for Heavy Oil Reservoirs". Trabajo presentado en la Reunión No. 31 del CIM. Calgary - Alberta, Canadá (mayo 25-28, 1980).
- 108) WEINBRANDT R.M., CARMICHAEL J.D., BERG R.L. y MAYER E.H. : "Alkaline Injection for Enhanced Oil Recovery - A Status Report", *JPT* (Enero, 1983), 209-221.
- 109) WOTRING D.H. : "Orcutt Hill Field", *Improved Oil-Recovery Field Reports*. Reporte del AIME, Dallas-Texas (Junio, 1975, No. I), 113-123.

Recibido el 15 de diciembre de 1983