



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
DOCTORADO EN CIENCIAS EN MATERIALES



TESIS

**MODELADO NUMÉRICO PARA LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE
PETRÓLEO EN LA FAJA DE ORO INYECTANDO DERIVADOS DEL ÁCIDO
GÁLICO**

**Que para obtener el Grado de
DOCTORA EN CIENCIAS EN MATERIALES**

**Presenta
M.T.A. Ariana Margarita Vázquez Almaguer**

**Director de tesis tecnm/ITCM
Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala**

**Co-director de tesis tecnm/ITCM
Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas**

**Director de tesis UNISTRA/EOST
Dr. Luis Martínez**

Ciudad Madero, Tamaulipas

Junio 2019



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Cd. Madero, Tamps., a **30 de Mayo de 2019**

OFICIO No.: U3.053/19
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS.

M.T.A. ARIANA MARGARITA VÁZQUEZ ALMAGUER
NO. DE CONTROL D05070274
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Doctorado en Ciencias en Materiales, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
SECRETARIO:	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
VOCAL 1:	DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
VOCAL 2:	DR. LUIS JAVIER MARTÍNEZ ORTEGÓN
VOCAL 3:	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
SUPLENTE:	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA

DIRECTOR DE TESIS:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DR. LUIS JAVIER MARTÍNEZ ORTEGÓN

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"MODELADO NUMÉRICO PARA LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO EN LA FAJA DE ORO
INYECTANDO DERIVADOS DEL ÁCIDO GÁLICO"**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica.
"Por mi patria y por mi bien".

DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ccp.- Archivo
Minuta

JAMB: [Signature]



Av. 1º de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440, Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20, e-mail: dir01_cdmadero@tecnm.mx

www.tecnm.mx | www.cdmadero.tecnm.mx

Resumen

La presencia de crudo pesado en los yacimientos petrolíferos de México, presentan un gran reto a nivel tecnológico y científico, el decremento de la producción nacional de crudo ligero hace necesario el uso de nuevas tecnologías para poder realizar una recuperación mejorada. Una línea de investigación y alternativa tecnológica es la de concebir compuestos químicos capaces de poder neutralizar los efectos aglomerantes de los asfaltenos del crudo. Estos químicos deben ser anfífilos para que puedan interactuar tanto con el crudo como con el agua. En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de tres moléculas derivadas del ácido gálico las cuales poseen un carácter anfílico atribuido a los heteroátomos y a las cadenas alquílicas presentes en su estructura química. Estas moléculas fueron evaluadas para estabilizar emulsiones de crudo pesado y agua congénita.

Las técnicas de caracterización empleadas son: de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), la Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (CG-Masas), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-vis) elucidaron la estructura química deseada de las moléculas 3,4,5-trihidroxi butil éster ácido benzoico (1₄), 3,4,5-tributoxi ácido benzoico (2₄) y 3,4,5-tributoxi etil éster ácido benzoico (2₂₄). La evaluación de la afinidad de estas moléculas con las emulsiones de crudo y agua congénita se realizó a través de la prueba de botella en la cual la molécula 2₂₄ demostró mayor capacidad de estabilización de la emulsión con un 50% de retención de agua. Los análisis de Microscopía Electrónica de Barrido con microanálisis de Energía Dispersiva (MEB-EDS) mostraron para 2₄ un crecimiento columnar semielíptico mientras que 2₂₄ presentó una morfología fibrilar, asumiendo que este último contribuye a la estabilidad de la emulsión al poseer mayor área de contacto.

Con el fin de tener una aplicación de este, se estudió la inyección de fluidos para la recuperación mejorada de petróleo, realizando una simulación geoquímica de un sistema petrolero mexicano conocido de la Faja de Oro en Veracruz, el campo Aguacate. Se escogió un sistema sin trampas estratigráficas y con una sedimentación tranquila. La cuenca es de tipo “Pull Apart” es decir que la composición mineralógica es relativamente homogénea en la parte donde está localizado el almacén.

Este sistema sedimentario permite tener una fuerte homogeneidad litológica en las formaciones y considerar una porosidad homogénea variable solamente en la dirección vertical por la compactación del peso de los sedimentos. Para poder llevar a cabo la simulación numérica se determinó la cinética de generación de querógeno a partir de las muestras obtenidas de las formaciones geológicas por medio de los resultados del análisis Rock-Eval para poder llegar a la calibración óptima del sistema.

La caracterización de la evolución térmica de las principales formaciones por medio del análisis Rock-Eval, determinó que la formación el Abra es identificada como roca almacén y roca madre generadora del crudo actual. La modelización numérica determinó que la tasa de transformación es del 10% siendo el aceite la principal producción. El poder reflector de la vitrinita (%PRV), desde los 0.6 a 1.19 R_o , confirma que el sistema se encuentra en la entrada de la formación del aceite lo que implica que hay potencial.

La simulación numérica del campo Aguacate, determino con la calibración del Tmax de los análisis Rock-Eval las erosiones que van de 100m y 750m. Y se estableció la cinética de generación de hidrocarburos del querógeno (modelo desarrollado por Martinez&Vazquez2018_TI,II(Aguacate)) y las paleotemperaturas propias del yacimiento Aguacate.

El momento crítico de expulsión del sistema petrolero se dio a los 57 M.A., en la formación Agua Nueva debido al sepultamiento previo a la erosión, produciendo principalmente crudo pesado.

Abstract

The presence of heavy crude oil in the oil fields of Mexico presents a great challenge at a technological and scientific level, the decline of the national production of light crude requires the use of new technologies necessary for an enhanced recovery. A line of research and technological alternative is to conceive chemical compounds capable of neutralizing the agglomerating effects of asphaltenes in crude oil. These chemicals must be amphiphilic so they can interact with both oil and water. In this work the synthesis of three molecules derived from gallic acid which have an amphiphilic character attributed to the heteroatoms and to the alkyl chains present in their chemical structure was carried out. These molecules were evaluated to stabilize emulsions of heavy oil and congenial water.

The characterization technics using were: Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (CG-Masses), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Visible Ultraviolet Spectroscopy (UV-vis) that elucidated the desired chemical structure of the molecules 3,4,5-trihydroxy butyl ester benzoic acid (1₄), 3,4,5-tributoxy benzoic acid (2₄) and 3,4,5-tributoxy ethyl ester benzoic acid (2₂₄). The affinity evaluation of these molecules with the emulsions of crude and congenial water was done through the bottle test in which the molecule 2₂₄ showed a greater capacity of stabilization of the emulsion with 50% of water retention. The Scanning Electron Microscopy with Dispersive Energy Microanalysis (MEB-EDS) analysis of 2₄ showed a semi-elliptical columnar growth while 2₂₄ presented a fibrillar morphology, assuming that the latter contributes to the stability of the emulsion by having a greater contact area.

In order to have an application of this study to the injection of fluids for enhanced oil recovery, a geochemical simulation of a Mexican petroleum system known as the Faja de Oro in Veracruz, the Aguacate field was performed. A system was chosen without stratigraphic traps and with a calm sedimentation. The basin is "Pull Apart" type that is to say that the mineralogical composition is homogeneous in the part where the reservoir is located.

This sedimentary system allows to have a strong lithological homogeneity in the forms and to consider a homogeneous porosity variable only in the vertical direction due to the compaction of the weight of the sediments. To be able to carry out the numerical simulation, the kinetics of generation have been determined from the samples of the geological formations by means of the results of the Rock-Eval analysis in order to reach the optimum calibration of the system.

The characterization of the thermal evolution of the main formations in the middle of the Rock-Eval analysis, determined that the El Abra formation is identified not only as the storage rock but also as the source rock of the current crude. The numerical modeling determined that the transformation rate is 10%, with oil being the main production. The reflecting power of the vitrinite (% PRV), from 0.6 to 1.19 Ro, confirms that the system is located at the entrance of the oil formation which implies that there is a potential.

The numerical simulation of the Aguacate field, determined with the calibration of the Tmax of the Rock-Eval analyzes the erosions that go from 100m and 750m. And the kinetics of hydrocarbon generation of the querogen was established (model developed by Martinez & Vazquez2018_TI, II (Aguacate)) and the paleotemperatures of the Aguacate reservoir.

The critical moment of expulsion from the oil system occurred at 57 M.A., in the Agua Nueva formation due to the burial prior to erosion, producing mainly heavy crude.

Dedicatoria

Dios Padre, Dios Hijo Y Dios Espíritu Santo

Soy hijo de Dios

Juan 1:12

Antes de formarte en el seno de tu madre, ya te conocía; antes de que tú nacieras, yo te consagré, y te destiné a ser profeta de las naciones.

Jeremías 1:5

Porque tú formaste mis entrañas; me hiciste en el seno de mi madre.

Salmos 139:13

A ti fui entregado desde mi nacimiento; desde el vientre de mi madre tú eres mi Dios.

Salmos 22:10

Fui creado con un propósito

1° Corintios 2:9

Soy escogido y amado por Dios

Colosenses 3:12

Soy triunfador y exitoso en Dios

Romanos 8:37

Si Dios lo dice, así es...

Números 23:19

Agradecimientos

Al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero y a la Universidad de Estrasburgo, por haberme permitido formarme a través del programa de doctorado.

Al Instituto Mexicano del Petróleo y PEMEX, por permitirme ser parte del proyecto tecnológico del Fondo Sectorial Conacyt-Sener-Hidrocarburos 177007 y facilitarme la información y las muestras de rocas necesarias para la realización de esta tesis.

A CONACYT y SENER, por brindarme la beca de doctorado y los medios para poder realizar las estancias de investigación nacional y en el extranjero.

A mis Asesores la Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala (ITCM) por sus dirección, paciencia, apoyo y entrega en la realización de este proyecto que sin ellos no podrían haberse llevado a cabo. Y el Dr. Luis Martínez (UNISTRA) por su apoyo, transmisión de conocimientos y paciencia para completar la parte geoquímica de esta tesis.

Al Dr. José Manuel Domínguez Esquivel, el Ing. Manuel Cruz por el apoyo, confianza y facilitar la herramientas para este trabajo. Al Dr. Luis Fernando Camacho Ortigón y al CIGA por su apoyo en la realización de los análisis geoquímicos.

Al Comité tutorial: Dr. José Aarón Melo Banda, Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas, Dr. José Luis Rivera Armenta, Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre, Dra. Rebeca Silva Rodrigo y Dr. Ricardo García Alamilla, por sus asesorías y comentarios para el buen desarrollo del proyecto.

A mí familia, principalmente a mis padres quienes soportaron mis largas ausencias, mis hermanos por su apoyo y amistad, a mis sobrinos por esos momentos de alegría y juegos. A mis amigos y compañeros por esos agradables momentos que compartimos.

Finalmente, a ti Arturo por tu apoyo incondicional, paciencia en mis ausencias, tu amor y comprensión y sobre todo por nuestro ángel que Dios nos mandó y esperamos con amor. A ti mi bebé por vivir conmigo, aun en mi vientre, este final de capítulo y le das un nuevo propósito a mi vida.

Índice

1. Introducción	1
1.1 Objetivo General	2
1.2 Objetivos Específicos	2
1.3 Hipótesis	3
2. Marco Teórico	4
2.1 Antecedentes	4
2.2 El petróleo	6
2.3 Origen	6
2.3.1 Tipos de petróleo	7
2.4 Emulsiones	9
2.4.1 Tipos de Emulsiones.....	10
2.4.2 Proceso de emulsificación	13
2.4.3 Estabilidad de una emulsión.....	14
2.5 Surfactantes	15
2.5.1 Clasificación de surfactantes.	15
2.5.2 Propiedades.....	16
2.6 Emulsiones de agua en crudo	17
2.7 Ácido gálico	20
2.7.1 Aplicaciones	21
2.8 Sistema Petrolero	22
2.8.1 Roca Generadora	24
2.8.2 Roca Almacén.....	26
2.8.3 Roca Sello.....	27
2.8.4 Trampa Geológica	28
2.8.5 Generación-Migración-Acumulación.....	28
2.9 Métodos de producción	29
2.9.1 El <i>yacimiento</i>	29
2.10 Fenómenos involucrados	30
2.10.1 Fenómenos a la escala de los poros - Capilaridad - Adsorción	30

2.10.2	Fenómenos de la escala del medio poroso.....	33
2.10.3	Drenaje e imbibición	34
2.10.4	Ley de Darcy	36
2.10.5	Flujo difásico - Permeabilidades relativas.....	37
2.10.6	Fenómenos a la escala del yacimiento.....	39
2.10.7	Movilización por cambio de mojabilidad.....	41
2.10.8	Perforación.....	42
2.10.9	Condiciones de explotación.....	43
2.11	Métodos de recuperación mejorada.....	46
2.11.1	Generalidades	46
2.11.2	Estimulación de pozo	46
2.12	Modelado del Sistema Petrolero.....	47
2.12.1	Definición	47
2.12.2	Software PETROMOD.....	50
2.13	Parámetros geoquímicos y geofísicos requeridos para realizar un modelado del sistema petrolero.....	54
2.13.1	Propiedades geofísicas.....	54
2.13.2	Parámetros geoquímicos.....	55
2.13.3	Condiciones de borde	55
2.13.4	Análisis Rock-Eval	56
2.13.5	Reflectancia de la vitrinita.....	58
3.	Metodología.....	61
3.1	Síntesis y caracterización química de derivados del ácido gálico	61
3.1.1	Síntesis.....	61
3.1.2	Caracterización	68
3.2	Modelización numérica de la recuperación asistida de un sistema petrolero mexicano.....	72
3.2.1	Localización de la zona piloto en México.....	72
3.2.2	Contexto geológico y sistema petrolero de la Faja de Oro.....	74
4.	Resultados	81
4.1	Síntesis y caracterización química de derivados del ácido gálico	81

4.1.1	Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	81
4.1.2	Cromatógrafo de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (CG/EM).....	84
4.1.3	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	88
4.1.4	Espectroscopía UV- Visible (UV-Vis).....	91
4.1.5	Estabilidad de las emulsiones.	94
4.1.6	Microscopia electrónica de Barrido (MEB-ED).....	95
4.2	Modelización numérica de la recuperación asistida de un sistema petrolero	
	mexicano	96
4.2.1	Propiedades geofísicas.....	96
4.2.2	Propiedades geoquímicas	98
4.2.3	Evolución térmica del rift del golfo de México.....	104
4.2.4	Simulación de la expulsión y la migración.....	105
4.2.5	Recuperación mejorada	112
5.	Conclusiones.....	114
6.	Trabajos Futuros	116
7.	Productos de la Tesis	117
8.	Bibliografía.....	118
9.	Anexos.....	125

Índice de Figuras

No. Figura	Descripción	Página
2.1	Representación de un yacimiento petrolero ⁰	7
2.2	Tipo de emulsiones: W/O Agua en Crudo, O/W Crudo en Agua ⁰	10
2.3	Fracción de volumen coalescido en función del tiempo ⁰	13
2.4	Esquema de una molécula de surfactante.	15
2.5	Representación de la extracción secundaria de crudo ⁰	18
2.6	Fijación de los surfactantes en la interfaz agua-aceite. O) Partícula de agua en aceite, W) Partícula de aceite en agua.....	19
2.7	Representación esquemática de la reagrupación micelar de los asfaltenos ⁰	20
2.8	Molécula del ácido gálico.....	21
2.9	Elementos de un sistema petrolero ⁰	22
2.10	Representación simple de un sistema petrolero ⁰	23
2.11	Ejemplo de un sistema no convencional del campo Sabinas en Chihuahua, México y su diagrama de sepultamiento ⁰	24
2.12	Evolución biogenética de los querógenos de las rocas madres ⁰	25
2.13	Registros de Roca generadora del Jurásico Superior en la cuenca Tampico-Misantla ⁰	26
2.14	Representación de las rocas que forman los almacenes convencionales y no convencionales en el sistema petrolero ⁰).	27
2.15	Principales rocas sellos de un sistema petrolero.....	28
2.16	Jurásico Superior- Elementos del sistema petrolero ⁰	29
2.17	Estructura de atrapamiento de los glóbulos de petróleo por capilaridad ⁰	31
2.18	Equilibrio de las fuerzas de tensión y ángulos de contacto.	31
2.19	Adsorción de surfactante y cambio de mojabilidad ⁰	33
2.20	Variación de la presión capilar al inyectar sucesivamente agua y aceite en un núcleo ⁰	35
2.21	Permeabilidades relativas en función de las saturaciones ⁰	38
2.22	Disposición en cinco puntos (five spots) con un pozo inyector en el centro y 4 pozos productores ⁰	40

2.23 Formación de dígitos durante una inyección con movilidad mal controlada.	41
2.24 Flujo de trabajo para la construcción del modelo del sistema petrolero ⁰	49
2.25 Ejemplo del modelo 1D, relación de transformación del querógeno en aceite/gas para dos rocas generadoras ⁰	52
2.26 Resultados del proceso programado de pirolisis Rock-Eval. (Imagen cortesía de Vinci Technologies SA.)	58
2.27 Esquema del fotometro para la medición de Reflectancia de la Vitrinita	59
3.1 Estructura del ácido gálico	62
3.2 Estructura del etanol	62
3.3 Estructura del butanol.....	62
3.4 Estructura del hidróxido de sodio.....	63
3.5 Estructura del bromobutano.....	63
3.6 Estructura del ácido clorhídrico.....	63
3.7 Estructura del ácido p-toluensulfónico.....	64
3.8 Estructura del etil galato.....	64
3.9 Estructura del carbonato de potasio.....	64
3.10 Estructura del dimetilformamida.....	65
3.11 Estructura del cloroformo.....	65
3.12 Reacción de Esterificación (2 ₄).	66
3.13 Reacción del 3,4,5-tributoxi ácido benzoico (1 ₄).	67
3.14 Reacción del 3,4,5-tributoxi etil éster ácido benzoico (2 ₂₄).	67
3.15 Localización del Campo Aguacate.	73
3.16 Ubicación Geológica del campo aguacate en la plataforma Faja de Oro.....	73
3.17 Formación “El Abra”.....	74
3.18 Columna geológica campo Aguacate.	76
3.19 Muestras del campo Aguacate del pozo Aguacate-2.....	77
3.20 Distribución de pozos muestreados y la línea sísmica (línea roja) empleados en la simulación ⁰	78
3.21 Perfil sísmico 2D del Campo Aguacate en profundidad ⁰	79
4.1 Espectro de RMN del 3,4,5-tributoxi ácido benzoico (1 ₄).	81
4.2 Espectro de RMN del 3,4,5-trihidroxi butil éster ácido benzoico (2 ₄).	82

4.3 Espectro de RMN del 3,4,5-tributoxi etil éster ácido benzoico (2 ₂₄)	83
4.4 Cromatogramas obtenidos de 2 ₄ , butanol y ácido gálico.....	84
4.5 Cromatogramas de bromo butano (BB), 1 ₄ , ácido gálico.....	86
4.6 Cromatogramas obtenidos de 2 ₂₄ , bromobutano y etil galato.	87
4.7 Espectros de FTIR del 3,4,5-trihidroxi butil éster ácido benzoico 2 ₄ (negro), como precursores ácido gálico (rojo) y butanol (azul).....	89
4.8 Espectros de FTIR entre el 1 ₄ (negro), como precursores ácido gálico (rojo) y bromobutano (azul).....	90
4.9 Espectros de FTIR entre 2 ₂₄ (negro), como precursores etil galato (rojo) y bromobutano (azul).....	91
4.10 Espectro UV-visible de 2 ₄ (negro), como precursores ácido gálico (azul) y butanol (rojo).....	92
4.11 Espectro UV-visible de 1 ₄ (negro), como precursores ácido gálico (rojo) y bromobutano (azul).....	93
4.12 Espectro UV-visible de 2 ₂₄ (negro), como precursores etil galato (rojo) y bromobutano (azul).....	94
4.13 Morfología del 3,4,5-tributoxi etil ácido benzoico (2 ₂₄) por MEB-ED.....	95
4.14 Morfología del butil galato (2 ₄) por MEB-ED.	96
4.15 Columna Litológica Aguacate-2 ⁰	97
4.16 Evolución biogenética de los querógenos de las rocas madres de acuerdo con Espitalié ⁰	100
4.17 Grado de evolución por formación y por pozos, Campo Aguacate.....	101
4.18 Potencial generador a) por formación y b) pozos. Datos del análisis Rock-Eval.	102
4.19 Cantidad de querógeno, %TOC x IH. Datos del análisis Rock-Eval.	103
4.20 A) Vista por transmitancia de la vitrinita que es opaca. B) Vista de la reflectancia de la misma vitrinita.....	103
4.21 Correlación de Tmax y %PRV de las muestras de campo Aguacate (adaptado de Teichmüller y Durand, 1983, área punteada).	104
4.22 Evolución térmica del campo Aguacate (Fisura del Golfo de México) ⁰	105
4.23 Condiciones estratigráficas, cargadas al PetroMod.....	106
4.24 Cinética Martínez & Vazquez2018_TI,II(Aguacate).	107

4.25 Flujo de Calor aplicable a campo Aguacate.	107
4.26 Resultados de la simulación 1D del pozo A-2, a) tempratura maxima del pozo 100°C, b) zonas de expulsion de hidrocarburo 40000000 Kg, c) zonas hidrocarburo 10 y d) composicion de aceite 600.....	108
4.27 Horizontes de la línea sísmica del campo Aguacate. Modelado 2D PetroMod.	109
4.28 Calibración de Tmax de los pozos A-2, A-3 y A-7, PetroMod.	110
4.29 Vectores de migración (flechas verdes) y acumulación (verde), Modelado 2D al actual.	111
4.30 Modelo 2D con parámetros de la recuperación mejorada; izquierda: modelo calibrado, derecha: modelo con la recuperación mejorada.	112
4.31 Modelo 2D con parámetros del volumen acumulado en las trampas; izquierda: modelo calibrado, derecha: modelo con la recuperación mejorada.....	113

Índice de Tablas

No. Tabla	Descripción	Página
2.1.-	Clasificación del petróleo crudo de acuerdo a los °API.....	8
2.2	Propiedades físicas del ácido gálico	21
2.3.-	Valoración del grado de madurez medido en R_0	60
3.1	Moléculas orgánicas sintetizadas	61
3.2	Método del Cromatógrafo de gases (CG).....	69
3.3.	Método del Espectrómetro de Masas (EM).....	69
3.4	Relación de generación de las emulsiones	71
3.5	Parámetros de evaluación petrofísica campo Aguacate.	76
4.1	Determinación del 2_4 por CG-EM.	84
4.2	Determinación de 1_4 por CG-Masas.....	85
4.3	Determinación del 2_{24} por CG-Masas.	86
4.4	Agua libre después de 24 hrs por la prueba de botella.	95
4.5	Condiciones geofísicas del Campo Aguacate.....	96
4.6	Resultados del análisis Rock-Eval de las muestras de roca.....	98

1. Introducción

Actualmente la disminución del crudo ligero en la producción nacional ha enfocado la planeación en la recuperación mejorada de los crudos pesados atrampados, es decir capturados en la roca sello, en los yacimientos maduros. Estos yacimientos representan un reto a nivel tecnológico y científico al ser necesario implementar e innovar nuevas y mejores metodologías de extracción. Retos que han sido tomados por grandes centros de investigación y casas de estudios nacionales en colaboración y sinergia y de manera multidisciplinaria.

La producción en la zona norte del país se caracteriza por obtener crudo pesado, y existen yacimientos maduros con grandes cantidades de agua y alta salinidad, principalmente en la zona sur de Tamaulipas y norte de Veracruz.

Con la sinergia de los conocimientos adquiridos y los resultados del proyecto de investigación se podrá proponer una alternativa viable y atractiva que aumente la producción nacional del crudo en nuestro país para satisfacer la demanda, que repercute directamente con la economía y de manera ecológica al ser los derivados del ácido gálico, comúnmente encontrados en la corteza de los árboles y de amplio acceso comercial y su síntesis menos compleja y más barata que otras alternativas como los catalizadores.

En el presente trabajo se desarrolló la línea química en los primeros dos años del doctorado en el Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (ITCM) en México y la línea geofísica en el capítulo tres como parte de la colaboración de la tesis en Co-tutela, que se realizó en la Universidad de Estrasburgo, en la Escuela y Observatorio de Ciencias de la Tierra (L'EOST por sus siglas en francés) en Francia.

La metodología describe en primer lugar el trabajo de síntesis y caracterización de moléculas orgánicas que presentan una dipolaridad por la presencia de heteroátomos y con la estructura molecular adecuada para que presenten ambas afinidades (hidrofílica e hidrofóbica) y así estabilizar emulsiones. Se utiliza como molécula base para la síntesis el ácido gálico, debido a su estructura molecular se facilita la sustitución de sus grupos hidroxilo y el ácido carboxílico por cadenas alifáticas para modular el carácter hidrofílico/hidrofóbico de la

molécula. Con la prueba de botella se determinó la afinidad del sistema agua-crudo en función de longitud de la cadena alifática y la sustitución de los grupos hidroxilo. Posteriormente aborda la parte geológica y petrológica del proyecto, así como la modelación numérica del campo Aguacate, con la finalidad de poder complementar el estudio y fenómenos involucrados con la producción de crudo y su modificación al realizar la extracción mejorada usando químicos.

La línea de investigación base del proyecto corresponde a las emulsiones de crudo y agua donde las propiedades físicas y químicas del crudo, así como las propiedades geofísicas y geoquímicas del yacimiento definirán el tipo de emulsiones que presentará el sistema agua-crudo en particular. El desarrollo de pruebas de estabilidad de las emulsiones y los análisis físicos y químicos definen la molécula orgánica sintetizada que logre la mayor afinidad con el sistema.

1.1 Objetivo General

Sintetizar una molécula orgánica a partir del ácido gálico, capaz de estabilizar las emulsiones de agua-crudo capaz de modificar la mojabilidad de la matriz mineral de campos maduros pesados facilitando su migración en la roca del yacimiento.

1.2 Objetivos Específicos

1. Diseñar, sintetizar y caracterizar derivados de ácido gálico sustituyendo los grupos hidroxilo, formando galatos y derivados del ácido benzoico.
2. Caracterizar la molécula orgánica por Espectroscopia de Resonancia Magnética nuclear (H^+ y C^{13}), Cromatografía de Gases acoplado a Masa, Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier, Espectroscopía Ultravioleta visibles y microscopia electrónica de barrido con microanálisis de energía dispersiva.
3. Determinar el factor de recuperación de crudo pesado aplicando la molécula orgánica, para evaluar la estabilidad de la emulsión por medio de la prueba de botella.
4. Caracterizar la roca del yacimiento.

5. Determinación de un modelo numérico capaz de predecir los fenómenos involucrados al usar la extracción mejora con las moléculas diseñadas.

1.3 Hipótesis

Es posible sintetizar una molécula orgánica, a partir del ácido gálico, con una estructura que favorezca la afinidad con los asfáltenos para generar y estabilizar una emulsión crudo pesado-agua congénita, disminuir tensión superficial, capaz de modificar las condiciones petrofísicas del crudo y del yacimiento para emplear como surfactantes para la recuperación mejorada de crudo, estimando la producción con modelado numérico.

2. Marco Teórico

2.1 Antecedentes

Las investigaciones descritas en este apartado son los más importantes que guiaron a la realización del presente trabajo para dar respuesta al proyecto tecnológico del Fondo Sectorial Conacyt-Sener-Hidrocarburos 177007: “Recuperación de aceite matricial y mejoramiento de la densidad API de crudos pesados y extrapesados mediante el hidropocesamiento in situ”, el cual se basa en la inyección de fluidos térmicos para mejorar el factor de recuperación y la calidad del crudo pesado in situ. Proyecto en el que participan el Instituto Tecnológico de Ciudad Madero y el Instituto Mexicano del Petróleo.

Mandal y col. 2010 investigaron la eficacia de las emulsiones de O/W como un fluido de desplazamiento durante el proceso EOR. En el estudio, utilizaron emulsiones sintéticas preparadas con aceite para engranajes, y se realizaron experimentos con pruebas de inundación en paquetes de arena para observar la eficacia de la emulsión como fluido de desplazamiento. Encontraron una recuperación adicional sustancial (más del 20% del aceite original en su lugar) con respecto a las inundaciones de agua convencionales.

Luis y col 2011 determinaron que, si bien el ácido gálico no presenta propiedades surfactantes, la incorporación de grupos alquilo con una mayor longitud de la cadena de hidrocarburo en los galatos de alquilo, alcanzan la forma típica de un compuesto surfactante. Cuando aumenta la longitud de la cadena de alquilo, el equilibrio hidrofílico-lipofílico (HLB) de la molécula disminuye gradualmente cubriendo el rango apropiado para mostrar las mejores propiedades del agente tensioactivo. Este es el caso de los galatos de alquilo 5, 6 y 7 con cadenas hexilo, octilo y decilo, respectivamente. Para cadenas de alquilo más largas, el rendimiento del surfactante disminuye hasta que no se comporta como surfactantes debido a un exceso de hidrofobicidad.

Zheng y col. 2012 con ácido gálico y n-butanol como materiales principales, sintetizaron un nuevo compuesto micromolecular dendrímero con el esqueleto del ácido gálico mediante reacciones de esterificación y eterificación del ácido gálico. La estructura del producto se detectó mediante análisis elemental, RMN de protón (H^+), FTIR y EM. Los resultados

mostraron que la molécula de dendrímero se puede formar con la unidad estructural del ácido gálico y tiene un punto de fusión bajo y comportamiento del cristal líquido termotrópico. Se empleó estas síntesis para la obtención de derivados de ácido gálico en este trabajo.

Santamaría Orozco, Allieri, and Carrillo Hernández 2009 realizaron una recopilación de la importancia de los modelos de generación de petróleo, transformación de la materia orgánica atrapada en las rocas generadoras, que se determinan por medio de experimentos en laboratorio de pirolisis (Rock-Eval); estos resultados se emplean en los modelos numéricos que alimentan a los simuladores en 1D, 2D y 3D, los cuales nos ayudan a predecir la calidad y cantidad de hidrocarburos antes de perforar un nuevo pozo y descubrir un yacimiento.

Burrola y Martínez 2018 así como Chadouli y Martínez 2018 realizaron una caracterización integral de la petrología y geoquímica orgánica de las cuencas de Sabinas Coahuila, Lorraine Francia y Abdan Iran. Se empleó el modelado numérico con ayuda del simulador PETROMOD para estimar los recursos de gas metano de la cuenca de Sabinas que es un yacimiento convencional, en la cuenca de Lorraine se determinó la producción de gas a partir de carbón siendo un yacimiento no convencional, en la cuenca de Abdan funciona con un yacimiento convencional con acumulaciones importantes de petróleo ligero. Subrayan que el estudio petrográfico realizado en cada elemento de un sistema petrolero es esencial para comprender su funcionamiento y determinar la complejidad de su explotación.

Cawley y col. 2005 Estudiaron la captura y almacenamiento de 2 millones de toneladas de CO₂ subterráneas, determinaron que el mejor sitio de almacenamiento fue el campo petrolífero Forties en el sector del Mar del Norte en el Reino Unido. La simulación numérica, entre ellos PETROMOD, indicó que la recuperación mejorada de petróleo mediante un proceso WAG y CO₂ tendría un incremento significativo de petróleo. Se utilizó un modelo numérico para evaluar los riesgos de escape de CO₂. Se considera que los pozos son los más importantes en el análisis y se recomienda que se desarrolle una metodología integral de evaluación de riesgos.

2.2 El petróleo

Petróleo (del latín *Petra* =roca y *oleum* = aceite) es el término general con el que se designan todos los hidrocarburos naturales, ya sean sólidos o gaseosos que se encuentran en las rocas (Sarmiento y col. 2015).

2.3 Origen

La formación del petróleo está asociada al desarrollo de rocas sedimentarias depositadas en ambientes marinos o próximos al mar, y que es el resultado de procesos de descomposición de organismos de origen vegetal y animal, que en tiempos remotos quedaron incorporados en esos depósitos. En su estado natural se le atribuye un alto valor mineral, por generar productos de alto valor.

El petróleo no se encuentra distribuido de manera uniforme en el subsuelo debe existir la presencia de al menos cuatro condiciones básicas para que éste se acumule:

- Debe existir una roca permeable de forma tal que bajo presión el petróleo pueda moverse a través de los poros microscópicos de la roca.
- La presencia de una roca impermeable, que evite la fuga del aceite y gas hacia la superficie.
- El yacimiento debe comportarse como una trampa, ya que las rocas impermeables deben encontrarse dispuestas de tal forma que no existan movimientos laterales de fuga de hidrocarburos.
- Debe existir material orgánico suficiente y necesario para convertirse en petróleo por el efecto de la presión y temperatura que predomine en el yacimiento (Figura 2.1).

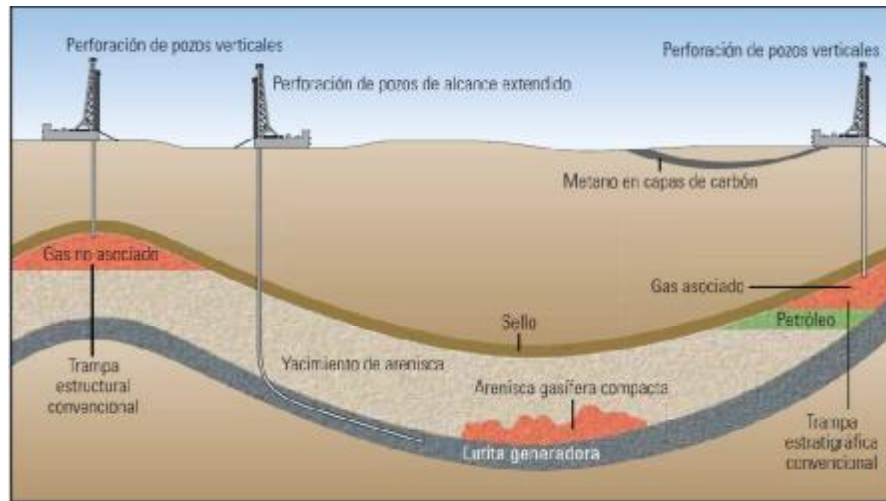


Figura 2.1 Representación de un yacimiento petrolero⁽¹⁾

Las exploraciones petroleras se iniciaron hace más de cien años (en 1859 Edwin Drake encontró petróleo en Pennsylvania, a una profundidad de sólo 69 pies), cuando las perforaciones se efectuaban cerca de filtraciones de petróleo; las cuales indicaban que el petróleo se encontraba bajo la superficie. Actualmente, se utilizan técnicas complejas, como mediciones sísmicas e imágenes de satélite además que potentes computadoras asisten a los geólogos para interpretar sus descubrimientos. Pero, finalmente, sólo la perforadora puede determinar si existe o no petróleo bajo la superficie.

2.3.1 Tipos de petróleo

Una gran cantidad de compuestos químicos constituyen el petróleo y, entre muchas otras propiedades, estos compuestos se diferencian por su volatilidad (dependiendo de la temperatura de ebullición). Al calentarse el petróleo, se evaporan preferentemente los compuestos ligeros (de estructura química sencilla y bajo peso molecular), de tal manera que

¹ Mccarthy y col. 2011.

conforme aumenta la temperatura, los componentes más pesados van incorporándose al vapor.

Las curvas de destilación TBP (del inglés true boiling point, temperatura de ebullición real; ASTM D-2892, ASTM D-86) distinguen a los diferentes tipos de petróleo y definen los rendimientos que se pueden obtener de los productos por separación directa.

Por ejemplo, mientras que en el crudo Istmo se obtiene un rendimiento directo de 26% v/v de gasolina, en el Maya sólo se obtiene 15.7%.

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica al petróleo de acuerdo con su densidad API. La Tabla 2.1 muestra estas clasificaciones.

Tabla 2.1.-lasificación del petróleo crudo de acuerdo a los °API.

Aceite crudo	Densidad g/cm³	Densidad °API⁽²⁾
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

Para exportación, en México se preparan tres variedades de petróleo crudo:

- *Istmo*: Ligero con densidad de 33.6 °API y 1.3% de azufre en peso.
- *Maya*: Pesado con densidad de 22 °API y 3.3% de azufre en peso.

² Unidad de medición de la American Petroleum Institute.

- *Olmeca*: Superligero con densidad de 39.3 °API y 0.8% de azufre en peso.

El petróleo mexicano es materia prima de calidad que se encuentra presente en toda la industria nacional e internacional como lo es en transporte, alimentos, fármacos, fertilizantes, pinturas y textiles.

2.4 Emulsiones

Dos líquidos inmiscibles pueden formar, cuando son sometidos a una agitación mecánica, una dispersión de pequeñas gotas de uno (llamado fase interna o dispersada) en otro (llamado fase externa o continua). Este fenómeno produce un aumento importante del área interfacial y por tanto de la energía libre. En presencia de un surfactante, éste se adsorbe en la intercara líquido-líquido, reduciendo la tensión interfacial y formando una barrera eléctrica, estérica y mecánica alrededor de las gotas (Becher 1977). La dispersión así estabilizada, es llamada emulsión, cuya estabilidad puede variar desde unos segundos hasta años, según los requerimientos para su utilización.

Para lograr la formación de gotas y dispersión en el crudo, es necesario suministrarle al sistema una cierta cantidad de energía de formación ΔG_f , dada por la expresión:

$$\Delta G_f = \Delta A\gamma - T\Delta S_{config} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde ΔA es el incremento en el área interfacial durante la emulsificación, γ es la tensión interfacial, T es la temperatura y ΔS_{config} es el incremento de entropía debido al cambio en la configuración del sistema como resultado de la dispersión de un componente en un gran número de gotas. Este último factor es positivo y, por tanto, ayuda a la formación de la emulsión. El término $\Delta A\gamma$ representa la energía requerida para expandir la interfase durante la emulsificación. Para el caso de macroemulsiones, $\Delta A\gamma$ es siempre mayor que $T\Delta S_{config}$ por lo cual ΔG_f es positivo, lo que significa que el proceso de formación de una emulsión es un proceso no espontáneo. Como el proceso de emulsificación no es espontáneo, las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables, por lo que debe existir una barrera de energía que se oponga al rompimiento (separación de fases); esto implica que las emulsiones son estables, sólo desde el punto de vista cinético.

Generalmente se habla de emulsión para referirse a una macroemulsión en la cual el diámetro promedio de sus gotas varía entre 0.1 y 100 μm . Una emulsión generalmente está compuesta de una fase acuosa (llamada W por *water*) y de una fase aceite u orgánica (llamada O por *oil*), y según las condiciones fisicoquímicas y las condiciones de experimentación se pueden obtener diversos tipos (Zolfaghari y col., 2016).

2.4.1 Tipos de Emulsiones

Los dos tipos de emulsiones más simples son conocidas como: aceite en agua (O/W) y agua en aceite (W/O). Ya que en español las palabras agua y aceite empiezan por la misma letra se usarán los términos en inglés con las abreviaciones W (*water*) y O (*oil*). Las emulsiones O/W se refieren a aceite disperso en el agua y las emulsiones W/O se refieren a agua dispersa en el aceite (Figura 2.2).

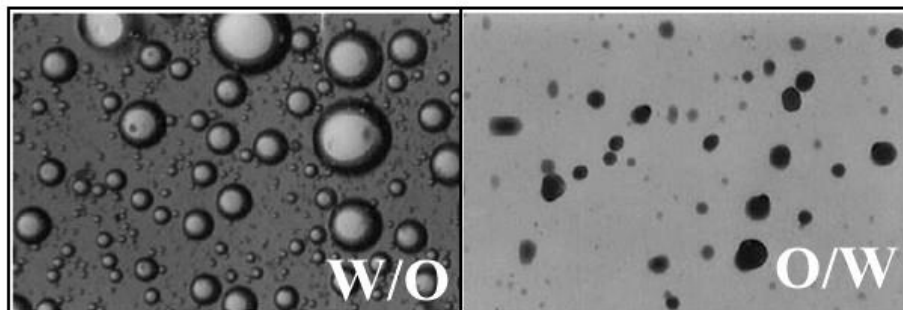


Figura 2.2 Tipo de emulsiones: W/O Agua en Crudo, O/W Crudo en Agua⁽³⁾

El tipo de una emulsión (O/W o W/O) se determina fácilmente por la medición de la conductividad eléctrica, la cual es proporcional a la conductividad de la fase continua o externa y al porcentaje volumétrico de dicha fase en la emulsión. Cuando se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos situados en una solución electrolítica, los iones

³ Amani y col. 2017.

están atraídos por los electrodos (de carga opuesta) y se genera una corriente eléctrica cuya intensidad depende de dos factores:

- La geometría de la celda y de los electrodos
- La resistencia eléctrica del medio.

Para una celda con electrodos planos y rectangulares de superficie S alejada a una distancia L , la resistencia eléctrica está dada por:

$$R = \rho L/S \text{ (en } \Omega \text{)} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde ρ es la resistencia del medio (en Ω /cm) y el término L/S es la constante celda. Por la ley de Ohm, $R= V/I$, siendo V el voltaje en Voltios (V), I la intensidad de corriente en Amperios (A).

El inverso de la resistencia se llama Conductancia (χ) en unidades de $1/\Omega$ y el inverso de la resistividad se llama Conductividad (κ), en unidades de $1/(\Omega/\text{cm})$ o Siemens por cm (S/cm). La conductividad es comúnmente usada para medir la cantidad de sal en el agua, un importante indicador de la calidad de agua.

Debido a la presencia de sal en la fase acuosa, la conductividad de las emulsiones O/W es aproximadamente del mismo orden de magnitud que la conductividad de la solución salina correspondiente (en $\mu\text{S/cm}$), mientras que la de las emulsiones W/O son dos y hasta tres órdenes de magnitud menores (medidas en $\mu\text{S/cm}$, es decir, microsiemens/cm). El cambio de un tipo de emulsión a otro, por ejemplo, de O/W a W/O, se denomina inversión de la emulsión, y se detecta sin dificultad por medición de la conductividad electrolítica.

La estabilidad es una propiedad de fácil apreciación en los casos extremos en los cuales la emulsión coalesce completamente en algunos minutos o, al contrario, permanece aparentemente inalterada sin ninguna separación visible por varios meses. La única medida realmente absoluta de la estabilidad de una emulsión es la variación del número de gotas presentes en una muestra de emulsión en función del tiempo. Tal información, no se puede

obtener experimentalmente sino mediante la variación de la distribución del tamaño de gota en el tiempo, pero esto implica la perturbación o destrucción de la muestra.

Estudios comparativos en la vecindad de $SAD=0$ (la Diferencia de Afinidad del Surfactante) para la formulación óptima (Salager y col. 1982 ; Antón y Salager 1985) han mostrado que se tiene un buen criterio de estabilidad al tomar el tiempo requerido, en el cual se separe una fracción (1/3 a 2/3) de la fase que coalesce primero (V_c). Un criterio equivalente, aunque menos selectivo, es tomar el volumen porcentual no separado de la fase interna (es decir, no-coalescido) después de un tiempo fijo.

En la Figura 2.3 se muestra la fracción de volumen coalescido en función del tiempo para una emulsión determinada. Esta curva posee una forma sigmoideal, la cual es característica de un proceso con varias etapas. Durante un cierto período inicial no se separa ningún tipo de volumen, y este periodo de iniciación corresponde a la sedimentación de gotas y al drenaje de la fase externa hasta alcanzar una emulsión compactada en la cual las gotas están separadas por una película delgada de fase externa, y la interacción entre las interfaces empieza a jugar un papel importante ya que puede producir un efecto notable de retraso en el proceso de coalescencia.

Cuando las películas intergotas llegan a alcanzar un espesor del orden de 200 Å comienzan a ser susceptibles de romperse, provocando así la coalescencia y la formación de un volumen de fase separado. Esta etapa corresponde a la parte ascendente de la curva, cuya forma sigmoideal puede interpretarse como la función acumulativa de una distribución normal o log-normal, lo que no es de sorprender por el carácter aleatorio del proceso de ruptura.

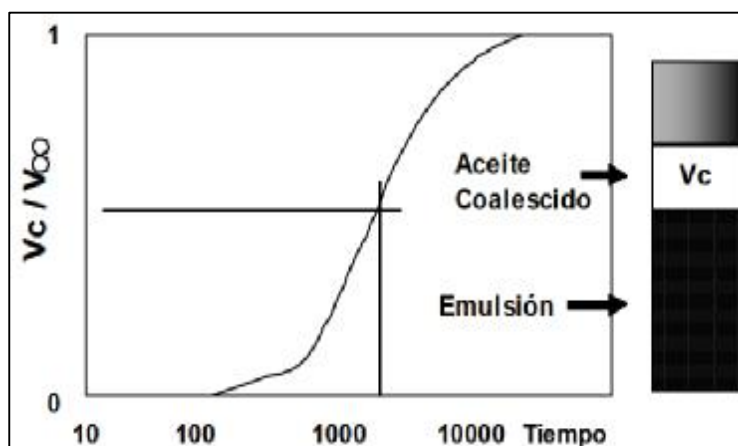


Figura 2.3 Fracción de volumen coalescido en función del tiempo⁽⁴⁾.

2.4.2 Proceso de emulsificación

Una emulsión se obtiene por un proceso llamado emulsificación, que se realiza después de formular el sistema y consiste en promover la dispersión de una fase en la otra (Yamashita y col., 2017). Hay varios tipos de emulsificación, basadas en tres principios diferentes:

- La producción de una inestabilidad fluido-mecánica, que se logra con la ayuda de un aparato de tipo mezclador o dispersador (agitador de hélice o turbina, homogeneizador) en dos etapas:
 - a) Cizallamiento intenso para producir un área interfacial importante.
 - b) Inestabilidad de la conformación bajo el efecto de fuerzas de inercia o capilares.
- La introducción de gotas de fase interna en el seno de la fase externa mediante un procedimiento físico como el transporte facilitado con espiras helicoidales o la

⁴ Salager, 1999.

condensación de vapor.

- La emulsificación espontánea, sin aparato mecánico, debida a la transferencia de masa que produce una inestabilidad fisicoquímica.

La forma típica como se producen las emulsiones es suministrando agitación a un sistema surfactante/agua/aceite, y las propiedades de las emulsiones obtenidas son un efecto combinado de las variables de formulación, composición y agitación. La formación de una emulsión por agitación mecánica de un sistema polifásico es un proceso complejo. En los esfuerzos flujo-mecánicos producidos por el sistema agitador se transmiten a la intercara a través de la fase continua y una vez aplicados a ella, deben resultar en cizallamiento o estiramiento de las estructuras formadas con los elementos de la fase dispersa. El proceso de agitación está determinado por la intensidad y el tiempo de agitación, los cuales inciden sobre el tamaño de gota de la emulsión la reología del sistema y por tanto sobre las propiedades de los sistemas emulsionados (Becker 1997).

2.4.3 Estabilidad de una emulsión

Una emulsión es inestable termodinámicamente por definición, y su estabilidad está determinada por la velocidad de separación de fases, el cual es un fenómeno irreversible. Después de transcurrido cierto tiempo, el sistema se separa típicamente en tres zonas:

- Zona central, que contiene la emulsión
- Fase interna coalescida
- Fase externa clarificada

La velocidad de separación está directamente relacionada con la estabilidad de la delgada película de líquido que separa a las gotas dispersas y en la factibilidad de retardar o evitar el drenaje de la película intergota (conocida por su término en inglés *disjoining pressure*), sobre lo cual contribuyen significativamente las fuerzas de London-Van der Waals, las fuerzas electrostáticas y las fuerzas de corto alcance (Milos y Wasan 1982; Ivanov y Kralchevsky 1997).

2.5 Surfactantes

También llamados agentes tensoactivos, son moléculas que poseen una doble afinidad química debido a su estructura de tipo polar-apolar (Umar y col. 2018) . Su representación clásica se indica en la Figura 2.4.

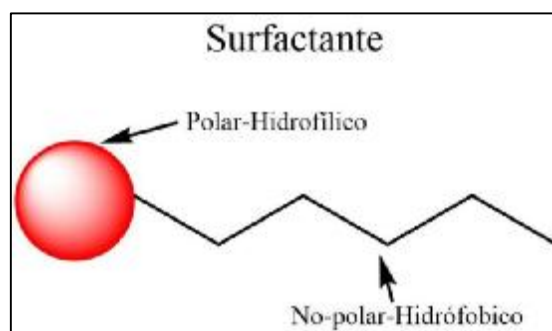


Figura 2.4 Esquema de una molécula de surfactante.

La parte polar o hidrofílica es un grupo funcional iónico o no iónico generalmente constituida por heteroátomos como oxígeno, azufre, nitrógeno y fósforo, que permiten un alto grado de solubilidad en solventes polares, particularmente en agua. La parte apolar o lipofílica generalmente es una cadena hidrocarbonada de tipo alquil o alquilbenceno con presencia en ciertos casos de átomos de un halógeno u oxígeno, la cual es soluble en solventes orgánicos no polares, particularmente hidrocarburos, aceites y grasas. Debido a esta dualidad polar-apolar, una molécula de surfactante tiene tendencia a migrar a una intercara o una superficie con la finalidad de satisfacer sus dos tipos de afinidad. Sin embargo, no todas las sustancias anfifílicas poseen esta propiedad (Migahed y Al-Sabagh 2009).

2.5.1 Clasificación de surfactantes.

Los surfactantes son clasificados comercialmente, de acuerdo con su aplicación, sin embargo, sus propiedades y su uso dependen también del ambiente fisicoquímico, y pueden tener múltiples aplicaciones a veces muy diferentes. Es preferible clasificarlos de acuerdo con la naturaleza del grupo hidrofílico o más exactamente según la forma como se disocian en el agua (Salager 2002):

- Aniónicos. Estos surfactantes son los mayormente utilizados a nivel industrial y los más producidos, ocupando un 55% del mercado mundial. Los más importantes son los carboxilatos (jabones), los sulfonatos o los sulfatos de metales alcalinos y otros cationes monovalentes.
- No iónicos. Con aproximadamente el 40% de la producción, ocupan el segundo lugar. Su grupo hidrofílico es del tipo alcohol, fenol, éter o amida y no se ionizan en el agua. Sin embargo, la presencia de una cadena poliéter de tipo poli óxido de etileno le confiere a la molécula cierta hidrofiliidad. El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquil o alquilbenceno.
- Catiónicos. Son menos utilizados debido a su elevado costo. En general son compuestos de tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario. Tienen propiedades bactericidas importantes y una facilidad de adsorción sobre los sustratos biológicos o inertes cargados negativamente.
- Anfotéricos. Poseen a la vez carga positiva y carga negativa, como los aminoácidos, betaínas o fosfolípidos. Debido a su alto costo, son utilizados en aplicaciones particulares.

2.5.2 Propiedades

Los surfactantes poseen dos propiedades fundamentales que permiten explicar las características de su utilización:

2.5.2.1 Actividad superficial o interfacial y adsorción

Cuando un surfactante está presente a baja concentración en un sistema, tiene la propiedad de adsorberse en la superficie (líquido-gas) o en la intercara (líquido-líquido) del sistema. Este fenómeno, que es debido a sus características anfífilas, provoca una disminución notable de la energía libre superficial o interfacial. La energía libre de la molécula en la intercara es inferior a la de la molécula solubilizada en la fase acuosa, por tanto, la transferencia desde el seno de la fase hacia la intercara, llamada adsorción, se realiza de manera espontánea. La disminución de la tensión interfacial provocada por la adsorción del

surfactante favorece la deformación y la ruptura de la intercara, la formación de sistemas dispersos como las emulsiones y las espumas, la movilización del petróleo residual en pozos, entre otros (Maestro y col. 2015).

2.5.2.2 Micelas y asociación de micelas

En soluciones diluidas, el surfactante se encuentra en el seno del líquido bajo la forma de solución molecular. A partir de cierta concentración, llamada concentración micelar crítica (CMC), la fase acuosa se satura y la adición de más moléculas de surfactante provoca la formación de agregados de tipo coloidal llamadas micelas. Estos agregados pueden reunir entre decenas y centenas de moléculas, y su dimensión y estructura dependen de la estructura y del ambiente fisicoquímico del surfactante. La tendencia lipofóbica de una parte de la molécula surfactante es el principal promotor de la formación de las micelas, en las cuales el surfactante alcanza una posición favorable para satisfacer su doble afinidad (Migahed y Al-Sabagh 2009).

2.6 Emulsiones de agua en crudo

La formación de emulsión de agua en aceite se produce en muchas etapas en la producción y tratamiento de petróleo crudo. El agua se usa como un pistón para empujar el crudo del pozo durante el proceso de producción de petróleo y para eliminar las especies, como sales de cloruro, que son veneno para los catalizadores de refinación y aumentan los problemas de corrosión durante el tratamiento de refinación (Figura 2.5). La agitación de una mezcla de petróleo crudo y agua puede producir emulsiones estables de agua-en-crudo que permanece dispersado por un largo período de tiempo. Estas emulsiones pueden provocar severos problemas en los procesos de producción, transporte y tratamiento ya que normalmente poseen una alta estabilidad y viscosidad. El agua puede formar hidratos de gas y también es responsable de los problemas de corrosión. Así, por otras razones, es de interés para deshidratar el petróleo crudo.

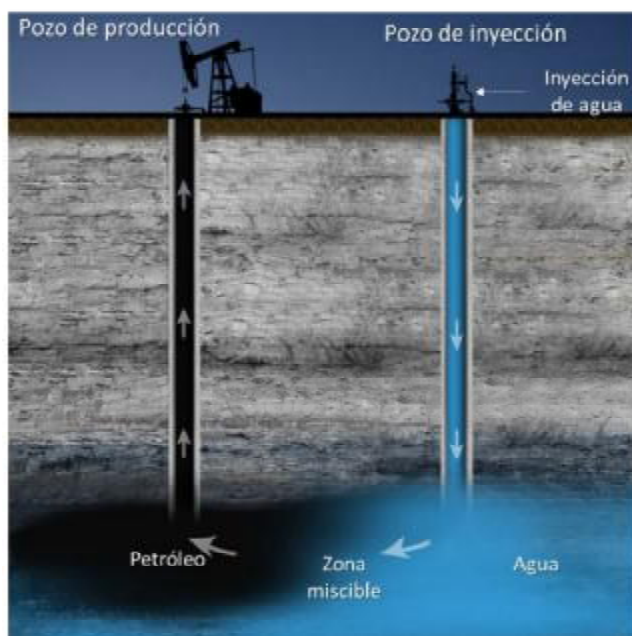


Figura 2.5 Representación de la extracción secundaria de crudo⁽⁵⁾.

La comprensión del mecanismo de estabilización y el conocimiento de los factores que afectan a esta estabilización es una de las principales preocupaciones de varios autores (McLean y Kilpatrick, 1997; Sjöblom y col., 2001; Gafonova y Yarranton, 2001). Ha sido demostrado que la estabilidad de las emulsiones de agua en petróleo crudo depende principalmente de una película protectora rígida que encapsula las gotas de agua (Figura 2.6). Se cree que esta película interfacial está compuesta predominantemente por surfactantes naturales contenidos en el petróleo crudo, es decir, asfaltenos, resinas y ácidos grasos. Estas sustancias pueden acumularse en la interfase agua-crudo y entorpecer la coalescencia de las gotas de agua y la separación de la fase.

⁵ Tomado de Saltel Industries a Schlumberger Company.

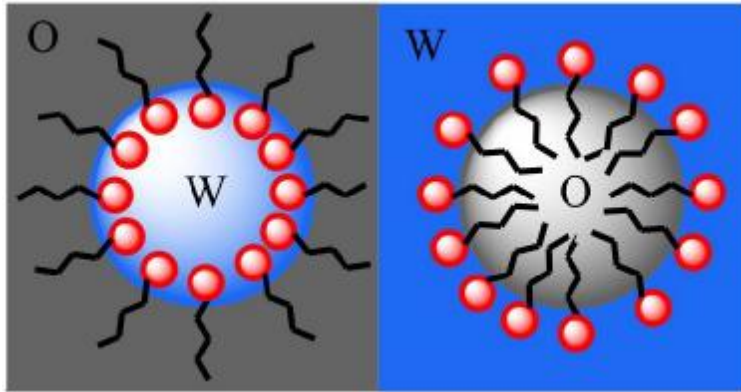


Figura 2.6 Fijación de los surfactantes en la interfaz agua-aceite. O) Partícula de agua en aceite, W) Partícula de aceite en agua.

Entre estos componentes, los asfaltenos se cree son los principales estabilizadores de las emulsiones. Los asfaltenos representan la fracción más pesada y polar del crudo y su molécula representativa contiene principalmente una hoja de anillos aromáticos más o menos condensada con cadenas laterales alifáticas y diversos grupos funcionales. Con estas características estructurales, los asfaltenos exhiben actividad superficial y actúan como emulsificantes naturales. Sin embargo, ellos no operan como moléculas individuales, sino a través de un estado de agregación (Figura 2.7). La película interfacial no es monomolecular sino que está constituida por agregados de asfaltenos acumulándose en la superficie de las gotas de agua. Consecuentemente la tendencia de los asfaltenos a flocular en el petróleo crudo mejora la estabilidad de la emulsión agua en aceite.

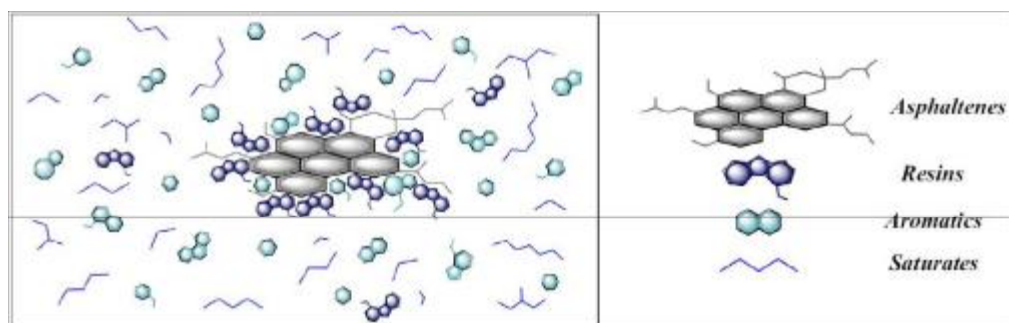


Figura 2.7 Representación esquemática de la reagrupación micelar de los asfaltenos⁽⁶⁾.

2.7 Ácido gálico

El ácido gálico Figura 2.8 es un ácido de tipo orgánico, de color amarillo claro, cuyo nombre según su nomenclatura corresponde al ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico, su fórmula molecular es $C_7H_6O_5$, su peso molecular es 170.12 g/mol, se encuentra en hojas de té, corteza de roble y otras plantas. También está presente en las agallas, que corresponden a estructuras de tipo tumoral inducidas por insectos, hongo o bacterias en plantas. El ácido gálico puede formar sales y ésteres que son denominados galatos, debido a que se hace referencia a las agallas que es donde principalmente se encuentran, de ahí proviene su nombre. También se puede encontrar tanto en su forma libre como formando parte de taninos (metabolitos secundarios de las plantas, empleados para trabajar el cuero). El ácido gálico es obtenido mediante la hidrólisis de ácido tánico con ácido sulfúrico o enzima. Cuando se calienta por encima de 220°C, el ácido gálico pierde dióxido de carbono para formar pirogalol o 1,2,3-trihidroxibenceno, $C_6H_3(OH)_3$, que se utiliza en la producción de colorantes azoicos y reveladores fotográficos y en los laboratorios para la absorción de oxígeno.

⁶ Tomada de (Mousavi y col. 2016)

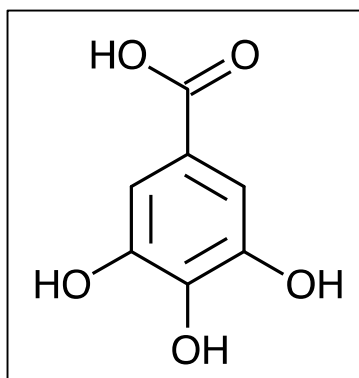


Figura 2.8 Molécula del ácido gálico.

Las propiedades físicas más importantes del ácido gálico se describen a continuación en la Tabla 2.2 (National Center for Biotechnology Information. 2004).

Tabla 2.2 Propiedades físicas del ácido gálico

Propiedades	
Punto de fusión	<i>251°C</i>
Densidad a 40°C	<i>1.694 g/cm³</i>
Constante de disociación (25°C)	<i>3.8*10⁻⁵</i>
Calor de combustión	<i>633.7 kcal/mol</i>
Solubilidad en agua	<i>1.1 g/100 ml</i>
Insoluble	<i>cloroformo, benceno y éter de petróleo</i>

Las propiedades químicas del ácido gálico pertenecen a la del grupo carboxílico, oxhidrilos y de las posiciones no sustituidas en el anillo. Algunas reacciones implican más de un grupo funcional. De las reacciones químicas más importantes tenemos las reacciones de oxidación, condensación, descarboxilación, sustitución, reducción, esterificación y eterificación.

2.7.1 Aplicaciones

En la industria farmacéutica (por ejemplo, en la síntesis de trimetoprima). De otro modo como sustancia patrón (o de referencia) para determinar el contenido de fenoles en diferentes compuestos de interés, mediante el reactivo de Folin-Ciocalteu (FRC); el cual es una mezcla de fosfomolibdato y fosfotungstato que detecta antioxidantes de tipo fenólicos, funciona

midiendo la cantidad de sustancia analizada que es necesaria para inhibir la oxidación del reactivo. Por otra parte, también se puede utilizar para sintetizar mescalina (que es un alcaloide alucinógeno), para hacer antioxidantes utilizados en los alimentos, en los tintes de tinta, en la fabricación de papel fotográfico.

2.8 Sistema Petrolero

Al Sistema Petrolero clásico se le denomina también sistema petrolero convencional, es un sistema natural, que incluye todos los elementos y procesos geológicos esenciales para que un yacimiento de aceite y/o gas pueda existir en la naturaleza. Este se estudia como un modelo dinámico, donde intervienen varios elementos de entrada a la cuenca sedimentaria (sedimentos, querógeno en forma de materia orgánica), cuando y en qué condiciones ocurre su transformación térmica y/o biogénica (diagénesis, catagénesis), y cuando y donde se genera el aceite y/o gas, que finalmente puede acumularse en una trampa petrolera (Figura 2.9).

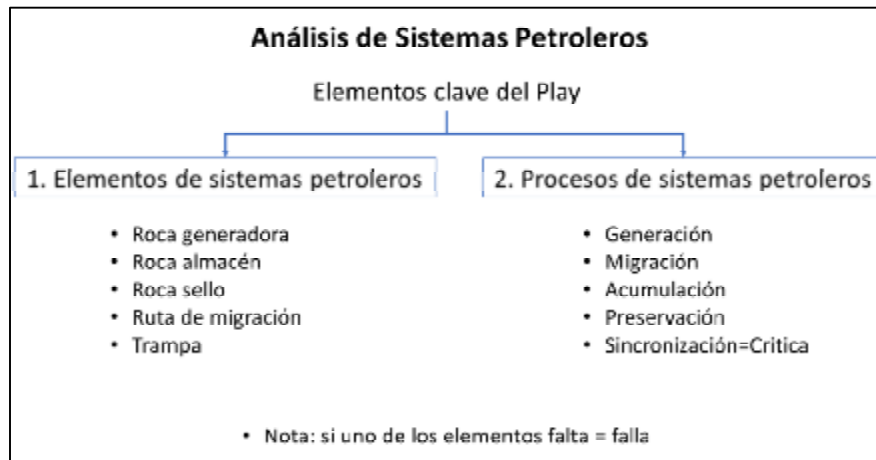


Figura 2.9 Elementos de un sistema petrolero⁽⁷⁾.

⁷ Magoon y Dow 1994.

Los elementos clave que definen la existencia de este sistema petrolero convencional son las rocas generadoras, almacenadoras y sello. Y los procesos son la acumulación del petróleo en la trampa, la migración y/o dismigración de este petróleo y el sepultamiento necesario de los sedimentos para la generación y transformación térmica de los fluidos en la trampa.

Todos los elementos esenciales deben darse en tiempo y espacio para que puedan ocurrir todos los procesos que dan origen a una acumulación de petróleo. La ausencia de uno solo de éstos elimina la posibilidad de tener un yacimiento petrolero convencional (Figura 2.10).

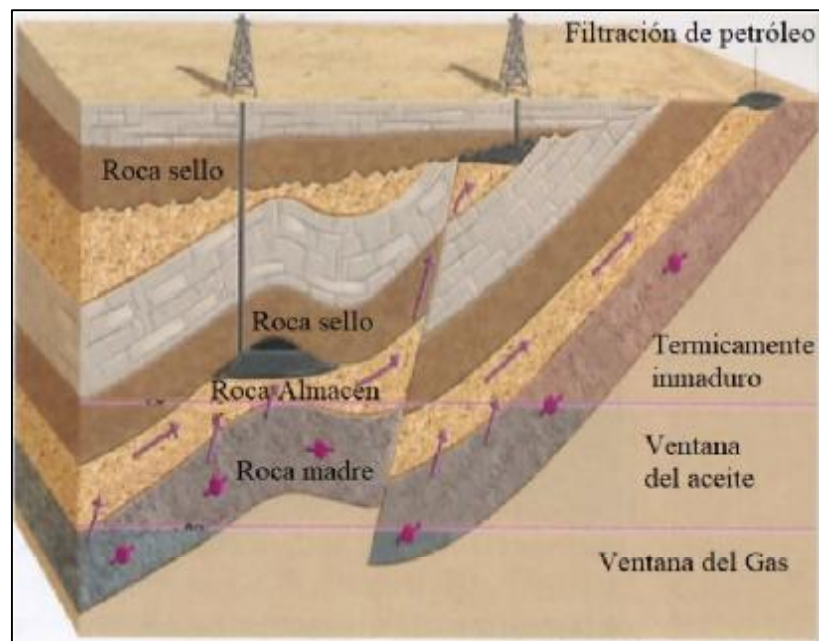


Figura 2.10 Representación simple de un sistema petrolero⁽⁸⁾.

El Sistema no Convencional, considera la roca madre como almacén y sello, donde todos sus procesos se llevan a cabo dentro de ella durante el sepultamiento natural de sus sedimentos (Figura 2.11).

⁸ Huc y Vially 2013.

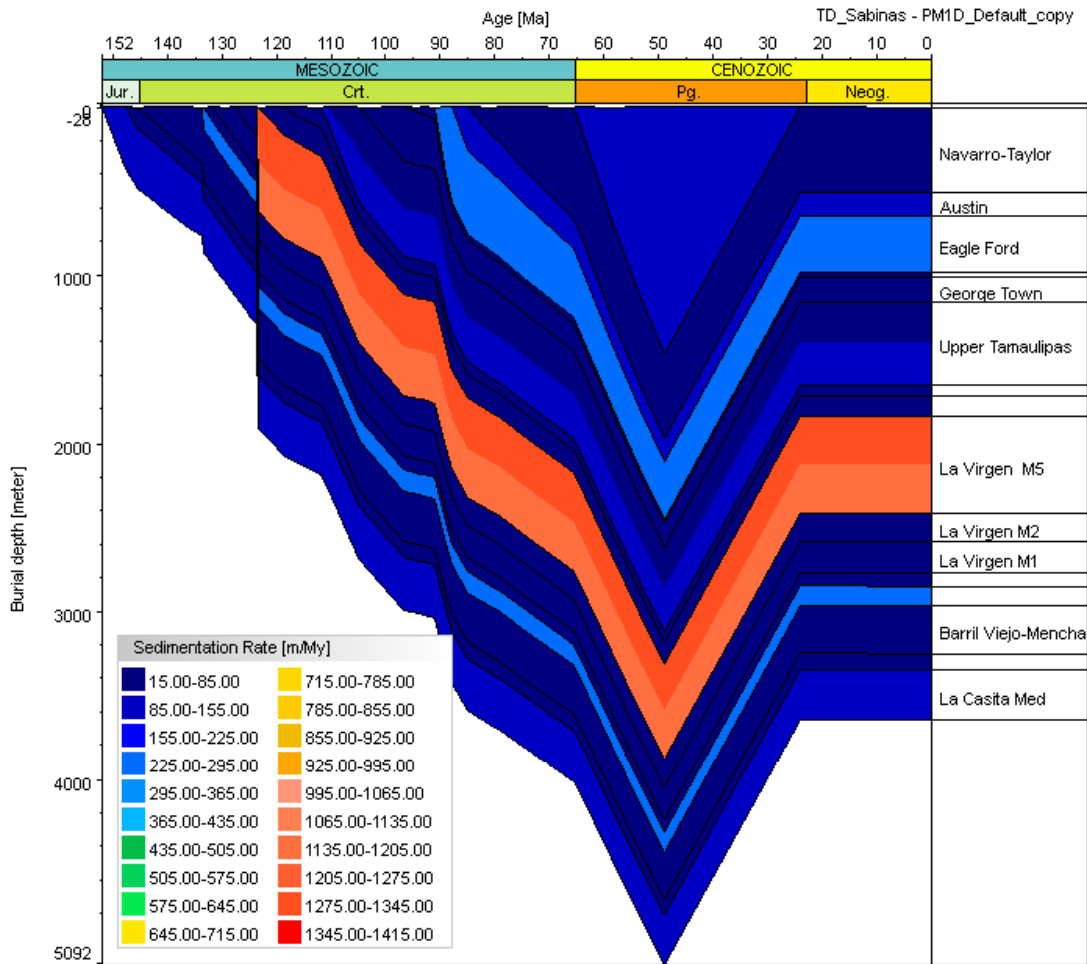


Figura 2.11 Ejemplo de un sistema no convencional del campo Sabinas en Chihuahua, México y su diagrama de sepultamiento⁽⁹⁾.

2.8.1 Roca Generadora

El término de Roca Generadora se ha empleado para asignar a las rocas sedimentarias que son ricas en materia orgánica (querógeno) que son o han sido capaces de generar

⁹ Camacho Ortegon 2009

hidrocarburos térmicos en cantidades comerciales para formar yacimientos de petróleo a gran profundidad de sepultamiento entre 2 a 3 km) y con alta temperatura (entre 90 y 200°C). La determinación e identificación de una roca generadora está basada clásicamente en tres factores:

- a) Contenido de Materia Orgánica (%COT)
- b) Tipo de Materia Orgánica (querógeno 1, 2, 3)
- c) Potencial petrolífero del querógeno (IH mgHC/gTOC).

Estos parámetros se pueden visualizar en la Figura 2.12 (Espitalié 1986).

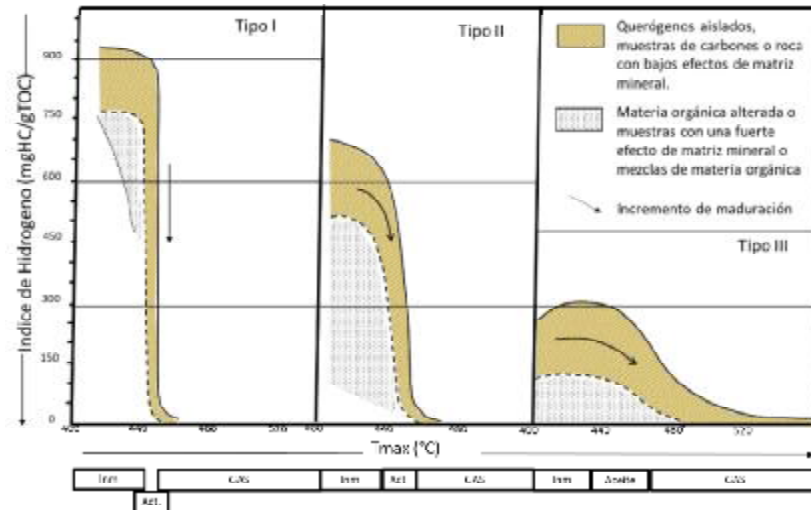


Figura 2.12 Evolución biogénica de los querógenos de las rocas madres⁽¹⁰⁾.

En conjunto con algunos otros parámetros, el sistema petrolero puede estudiarse como lo muestra el Atlas de nuestro sector de estudio (Figura 2.13)

¹⁰ Espitalié 1986.

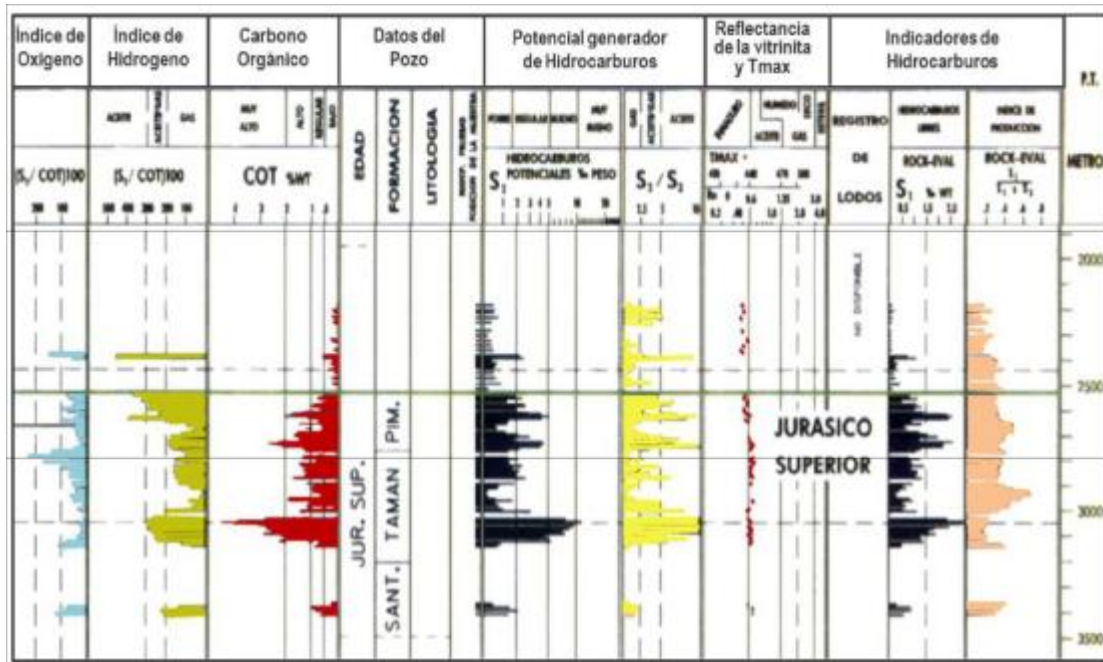


Figura 2.13 Registros de Roca generadora del Jurásico Superios en la cuenca Tampico-Misantla⁽¹¹⁾

2.8.2 Roca Almacén

Es una roca sedimentaria permeable, porosa y agrietada cubierta de capas impermeables a la que asciende el gas natural y el petróleo procedente de la roca generadora, en la que queda almacenado debido a sus características estructurales y estratigráficas forma una trampa que se encuentra rodeada por una capa sello que evitará el escape de los hidrocarburos por dismigración. Ejemplos de estas rocas son las areniscas en los sistemas convencionales y shales/carbonatos en los sistemas no convencionales, se puede visualizar en la Figura 2.14.

¹¹ (Comisión Nacional De Hidrocarburos 2017)

Rocas “Almacén” principales

Principales rocas de almacén convencional



- Silicásticos: Arenas, areniscas y conglomerados.
- Carbonatos: arrecifes y plataformas
- Rocas fracturadas, volcánica o granito alterado.

Corresponde a eventos discontinuos en espacio y tiempo (turbiditas, canales fluviales, barreras arrecifales).

Principales rocas no convencionales



Almacén Carbonatado



Figura 2.14 Representación de las rocas que forman los almacenes convencionales y no convencionales en el sistema petrolero⁽¹²⁾.

2.8.3 Roca Sello

Es aquella roca sedimentaria que actúa como barrera al escape del hidrocarburo dentro del yacimiento; entre las más comunes encontramos: lutita, anhidrita o sal (evaporitas).

Las rocas sello, como se puede apreciar en la Figura 2.15 se caracterizan por tener poros de pequeño tamaño, baja porosidad, una muy baja permeabilidad y en ocasiones anomalías estructural o estratigráfica (fallas o discordancias) que no permiten un avance del fluido (Miles 1994).

¹² Mouillac 2009.

PRINCIPALES ROCAS SELLO



Figura 2.15 Principales rocas sellos de un sistema petrolero.

2.8.4 Trampa Geológica

Es una estructura geológica que hace posible la acumulación o deposición del petróleo Figura 2.10, manteniéndolo atrapado y sin posibilidad de escapar de los poros de una roca permeable. Las trampas se diferencian por tres tipos; trampa estratigráfica, trampa estructural y trampa mixta.

2.8.5 Generación-Migración-Acumulación

Los elementos y procesos esenciales para que se lleve a cabo un sistema petrolero deben colocarse (es decir tener una cronología) correctamente en tiempo y espacio, a fin de que la materia orgánica incluida en una roca madre migre a través de la roca, se almacene naturalmente y pueda convertirse en una acumulación de petróleo. La preservación de petróleo en la trampa puede evolucionar térmicamente en su composición y las mayores acumulaciones durante la historia sedimentaria del sistema es definido por los momentos

críticos que pueden ser varios. Un sistema petrolero existe donde todos los elementos y procesos esenciales se producen o se piensa que tienen una oportunidad razonable o una alta probabilidad de ocurrir como se puede observar en la Figura 2.16.

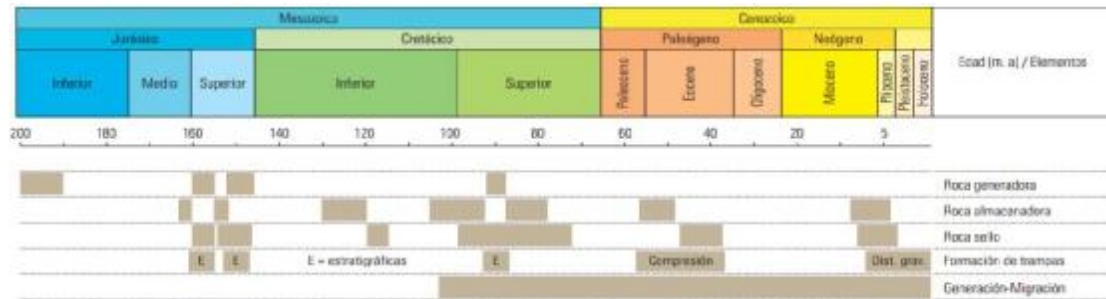


Figura 2.16 Jurásico Superior- Elementos del sistema petrolero⁽¹³⁾.

2.9 Métodos de producción

2.9.1 El yacimiento

Un yacimiento de petróleo puede definirse como un volumen poroso que contiene agua, petróleo y a veces una fase gaseosa. La proporción volumétrica del petróleo puede alcanzar a veces el 40% considerando un modelo ideal de poros intergranulares a partir de granos esféricos todos del mismo tamaño—, la máxima porosidad se da para un empaquetamiento cúbico simple (45 %) y la mínima para un hexagonal compacto, rómbico (26 %). Un empaquetamiento denso al azar presenta una porosidad alrededor del 36% (Alonso 2006). El medio poroso del yacimiento o roca almacén es de origen sedimentario de tipo arenisca o caliza, consolidado o no. El diámetro de poro varía ampliamente según la roca, pero es de tamaño microscópico, desde algunas fracciones de milímetro a algunos micrómetros.

¹³ Comisión Nacional De Hidrocarburos 2017.

Cada medio poroso tiene sus características: *porosidad*, el porcentaje de volumen vacío; *permeabilidad*, una medida de la resistencia al movimiento de los fluidos; *mojabilidad*, una medida de la naturaleza superficial de la roca.

Debido a su origen sedimentario, el medio poroso del yacimiento es a menudo heterogéneo, como consecuencia de las variaciones ocurridas durante el largo proceso de sedimentación que formó la roca. Estas heterogeneidades pueden existir a la escala de los poros o bien a la escala macroscópica en forma zonas muy o poco permeables, y eventualmente de grietas. Las heterogeneidades complican las operaciones de producción porque tienden a producir caminos preferenciales y segregaciones.

Un conjunto de yacimientos interconectados pueden formar un play, los más conocidos en México en nuestra región de estudio pueden visualizarse en el Anexos 1.

2.10 Fenómenos involucrados

Para comprender el alcance de los diferentes métodos de recuperación mejorada es indispensable entender la naturaleza de los fenómenos involucrados.

2.10.1 Fenómenos a la escala de los poros - Capilaridad - Adsorción

Asumiendo que el medio poroso contiene solamente una salmuera (W) y el crudo (O), estas dos fases se distribuyen según las leyes de la hidrostática y de la capilaridad.

La ley fundamental de la capilaridad o ecuación de Laplace relaciona la diferencia de presión entre los lados de una interfase (presión capilar P_c) con la curvatura:

$$P_c = \Delta P = P_o - P_w = 2\gamma H \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Donde C es la tensión interfacial y H la curvatura promedio de la interfase. Para una superficie hemisférica la curvatura promedio es el inverso del radio. Para una superficie cualquiera H se expresa como la mitad de la suma de los inversos de los radios de curvatura principales (el mayor y el menor).

La presión es superior del lado de la concavidad, es decir, en el interior de las gotas de la Figura 2.17.

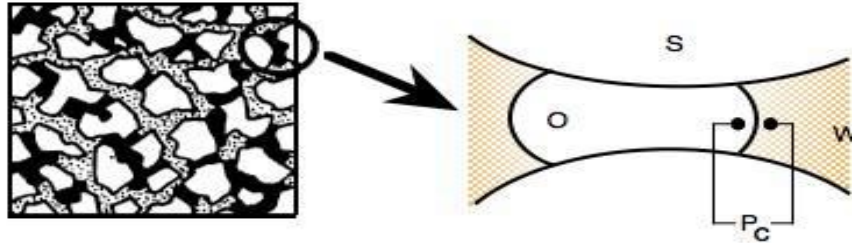


Figura 2.17 Estructura de atrapamiento de los glóbulos de petróleo por capilaridad⁽¹⁴⁾.

La *tensión interfacial* es la energía libre de Gibbs por unidad de área y depende de las sustancias adsorbidas en la interfase. Para el agua en equilibrio con una fase oleosa (hidrocarburo) es del orden de algunas decenas de dina/cm (o mn/m). En presencia de un surfactante se reduce generalmente a 1 ó 0.1 dina/cm, pero en ciertos casos, muy particulares, puede llegar a 0.001 dina/cm.

El contacto trifásico agua (W), crudo (O) y sólido (S) está caracterizado por los ángulos de contacto. La Figura 2.18 indica la definición de los ángulos de contacto θ_O y θ_W .

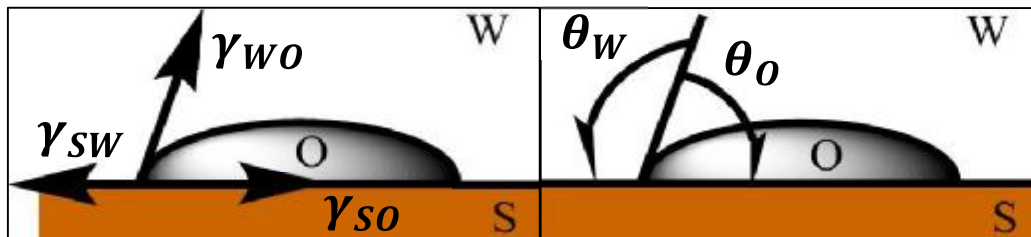


Figura 2.18 Equilibrio de las fuerzas de tensión y ángulos de contacto.

¹⁴ Salager 2005.

A lo largo de la línea de contacto trifásico se ejercen perpendicularmente a esta línea y por unidad de longitud de esta, fuerzas que corresponden a las tensiones interfaciales. El equilibrio se expresa como un balance vectorial entre estas fuerzas cuyas direcciones son las tangentes a las interfases involucradas. Para simplificar, se puede suponer que el sólido es plano en el punto de contacto y utilizar un cálculo de trigonometría elemental para hallar la condición de equilibrio (en proyección sobre la superficie del sólido) llamada condición o triángulo de Neuman (Amirfazli and Neumann 2004):

$$\gamma_{SW} = \gamma_{SO} + \gamma_{WO} \cos \theta_O \quad \text{Ecuación 2.4}$$

$$\gamma_{SW} + \gamma_{WO} \cos \theta_W = \gamma_{SO} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

En general y para evitar confusiones se llama ángulo de contacto θ el ángulo θ_W que corresponde a la fase agua

$$\cos \theta = (\gamma_{SO} - \gamma_{SW}) / \gamma_{WO} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

El valor de θ depende de la tensión interfacial entre O y W (γ_{WO}) y también de las energías libres interfaciales del sólido con los dos fluidos (γ_{SW} y γ_{SO}), es decir de la naturaleza de los fluidos y de la superficie del sólido.

El fluido que posee el ángulo de contacto inferior a 90° es el fluido que *moja* la superficie sólida. Las rocas almacén poseen una naturaleza polar (carbonato $-\text{CO}_3$, sílice SiO_2) y por lo tanto la roca limpia es mojable por el agua. Sin embargo, se observa que en muchos yacimientos el ángulo de contacto θ supera 90° . Esto se debe a que la superficie del sólido está cubierta por una capa de sustancia adsorbida que le confiere un carácter aceitoso (Umar y col. 2018).

Los constituyentes básicos del crudo como el nitrógeno (aminas y amidas), son moléculas susceptibles de presentar una carga positiva que pueden adsorberse sobre la superficie del sólido en los sitios negativos como los silicatos (oxígeno de SiO_2) y llegar a recubrirla como si fuera una capa de pintura. Por el contrario, la superficie de los carbonatos (CO_3Ca , CO_3Mg) es positiva y los compuestos ácidos son adsorbidos. Visto desde fuera la superficie tendrá el aspecto de una capa de estas moléculas orgánicas y como consecuencia

no será mojable por el agua sino por el aceite. Y las gotas de aceites tendrán tendencia en adherirse a la superficie (cambio de mojabilidad) (Anon 2016).

Estos fenómenos de adsorción Figura 2.19 son extremadamente importantes en los métodos de recuperación mejorada (Ayirala, Vijapurapu, y Rao 2006). En efecto, las sustancias surfactantes son susceptibles de adsorberse sobre los sólidos presentes (caliza, sílica, arcillas), y también pueden producirse intercambios iónicos entre los sólidos y la fase acuosa, lo que puede modificar considerablemente la composición de la misma (Standnes y Austad 2003).

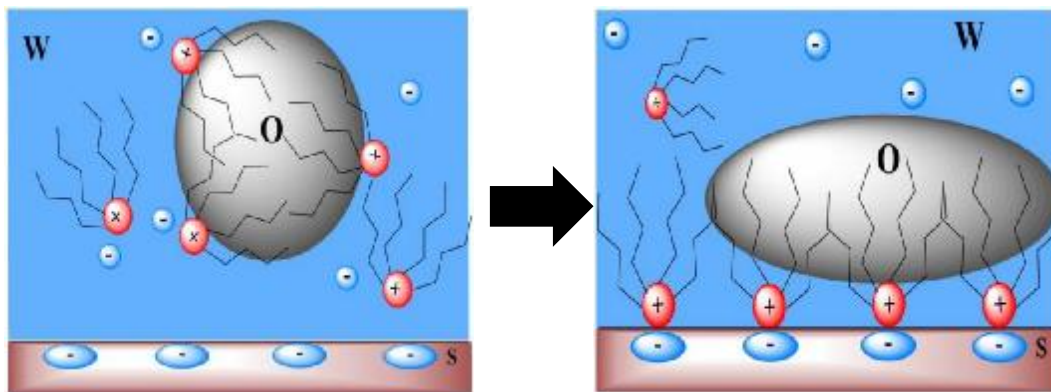


Figura 2.19 Adsorción de surfactante y cambio de mojabilidad⁽¹⁵⁾.

2.10.2 Fenómenos de la escala del medio poroso

Un yacimiento de petróleo tiene una típica estructura porosa. Un medio poroso consiste en redes tridimensionales interconectadas de espacio poroso de tamaño y forma no uniformes, caracterizado por un cierto grado de vacío y superficie específica alta, dependiendo del origen geológico (Perazzo y col. 2018).

¹⁵ Jarrhian y col. 2012.

2.10.3 Drenaje e imbibición

Un medio poroso está caracterizado por su geometría, sin embargo, no es posible definirla en el caso de un medio poroso natural.

La *porosidad* ϕ es la fracción de volumen vacío, la cual varía desde 0.05 para medios muy compactos a 0.26 para un apilamiento hexagonal compacto de esferas rígidas de mismo diámetro. Además de la porosidad se pueden definir algunas otras características tales como la *distribución de tamaño* de poro, y la *tortuosidad* promedio de los poros.

Además de estas propiedades intrínsecas se definen dos, que están relacionadas con el movimiento del fluido monofásico (*permeabilidad*), o con la presencia de dos fluidos *inmiscibles* (*presión capilar* P_c). Finalmente, S_o las *saturaciones* de aceite y S_w las saturaciones de agua, es decir las fracciones volumétricas del volumen poroso ocupado por cada fluido.

Cuando dos fluidos inmiscibles coexisten en equilibrio en un medio poroso, están repartidos según las leyes de la hidrostática y de la capilaridad. La repartición de fluidos depende de la dimensión de los poros, del ángulo de contacto, de la tensión interfacial y de las saturaciones (Salager 2005).

En la práctica se determina experimentalmente la variación de la cantidad $P_c L / \gamma$ en función de las saturaciones, donde L representa una longitud característica del medio, por ejemplo, el diámetro promedio de poro, Esta variación de $P_c L / \gamma$ corresponde a las llamadas curvas de *drenaje e imbibición* Figura 2.20.

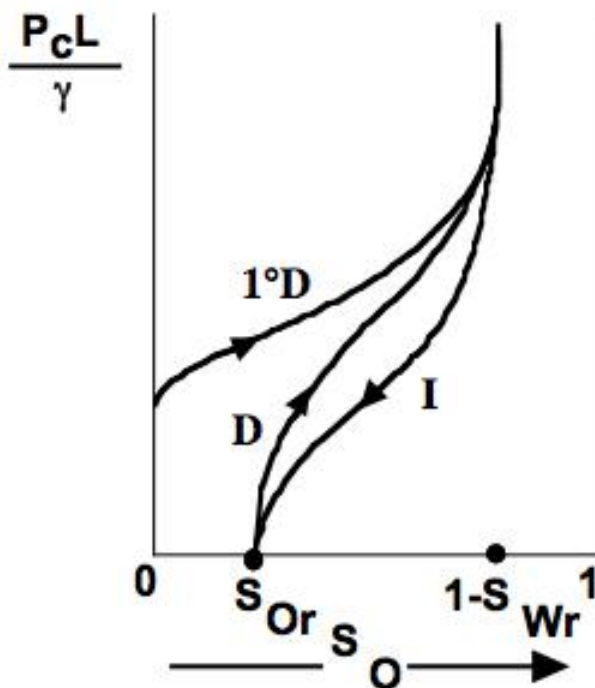


Figura 2.20 Variación de la presión capilar al inyectar sucesivamente agua y aceite en un núcleo⁽¹⁶⁾.

Para obtener estas curvas se toma un núcleo de medio poroso completamente saturado de agua (fluido que moja el sólido) y se le inyecta aceite por alícuotas. Después de cada inyección se espera el equilibrio y se mide la diferencia de presión P_c entre los fluidos.

El desplazamiento de agua por aceite (drenaje) produce la primera vez la curva ($1^\circ D$), que tiende a un valor máximo de S_0 , llamado $(1 - S_{Wr})$ donde S_{Wr} es la *saturación residual* de W después del drenaje (Buckley, Edwards, and Fordham 2007).

Si ahora se reduce la saturación de O inyectando W, se obtiene la curva de imbibición (I), hasta la saturación residual S_{Or} . Al aumentar nuevamente la saturación de O se obtiene la

¹⁶ Salager, 2005.

curva de segundo drenaje (D), y así sucesivamente. Las curvas I y D conforman el *ciclo de histéresis* de la presión capilar. Esto significa que para un cierto estado de saturación del medio poroso (S_O), la presión capilar (el valor de P_C) y a P_C dado la distribución real de los fluidos depende de la historia previa de evolución del sistema.

Los experimentos de imbibición y drenaje muestran que no es posible desplazar completamente uno de los fluidos por el otro. En ambos casos de desplazamiento, existe una saturación residual (S_{Or} y S_{Wr}), típicamente del orden de 20%, que corresponde a un fluido distribuido en forma de glóbulos desconectados uno de los otros y atrapados por las fuerzas capilares.

El estado de saturación residual S_{Or} es el límite que se puede alcanzar mediante un proceso de inyección de agua. En la práctica, nunca se llega a este valor.

2.10.4 Ley de Darcy

El movimiento de un fluido monofásico en medio poroso depende de una propiedad del medio llamada permeabilidad. La permeabilidad se halla experimentalmente al determinar la relación entre la velocidad de movimiento de un fluido y la pérdida de carga (variación de presión) producida.

La ley correspondiente, llamada de Darcy, enuncia una relación lineal, la cual está satisfecha a las bajas velocidades involucradas.

$$\mathbf{u} = \frac{k}{\eta} \frac{dP}{dL} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Donde \mathbf{u} es la velocidad específica o velocidad de filtración, es decir, el flujo volumétrico por unidad de área del medio atravesado: es el caudal volumétrico dividido por el área de sección recta del medio, es decir la velocidad promedio en los poros multiplicada por la porosidad. η es la viscosidad del fluido, $\frac{dP}{dL}$ es el gradiente de presión (incluyendo el gradiente hidrostático si existe una diferencia de nivel) y k es la permeabilidad del medio. Cuando \mathbf{u} se expresa en cm/seg, η en cP, dp/dl en atm*cm, k se expresa en Darcy.

Un darcy es igual a $9.87 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ (Perazzo y col. 2018) y corresponde a un medio bastante permeable. La mayoría de las rocas almacén poseen una permeabilidad del orden de una fracción de Darcy. Un lecho de arena compactado, pero no consolidado posee una permeabilidad de varios Darcy.

La ley de Darcy suministra una información equivalente a la ley de Poiseuille para un capilar cilíndrico, pero esta vez promediada para todos los poros.

$$\text{Ley de Darcy} \quad \mathbf{u} = V\phi = \frac{k}{\eta} \frac{dP}{dL} \quad \text{Ecuación 2.8}$$

$$\text{Ley de Poiseuille} \quad \langle V \rangle = \frac{R^2}{8\eta} \frac{dP}{dL} \quad \text{Ecuación 2.9}$$

Donde k depende del grado de saturación del fluido en el espacio poroso, esto es, de la fracción de volumen de poros ocupado por el fluido, y que puede valer desde cero hasta uno (cero cuando el fluido no está presente y uno cuando el fluido es el único presente). Para estudiar la analogía de la ley de Darcy con la ecuación de Poiseuille hay que tomar $k = 1$, con lo cual desaparece de la ecuación y quedan los mismos términos que en la ecuación de Poiseuille. Se observa que el equivalente de la permeabilidad para un capilar de diámetro R es $\frac{R^2}{8}$ (Lage 1997).

2.10.5 Flujo difásico - Permeabilidades relativas

Cuando los fluidos inmiscibles (O y W) se desplazan conjuntamente en un medio poroso, se puede definir, localmente:

- Las saturaciones S_O y S_W
- Las presiones P_O y P_W cuya diferencia es P_C
- Las velocidades de filtración U_O y U_W

Por analogía con la ecuación de Darcy se escribe:

$$\mathbf{u}_O = \frac{k_O}{\eta_O} \frac{dP_O}{dL_O} \quad \mathbf{u}_W = \frac{k_W}{\eta_W} \frac{dP_W}{dL_W} \quad \text{Ecuación 2.10}$$

Estas relaciones definen los coeficientes k_o y k_w , llamadas permeabilidades efectivas.

La experiencia muestra que las permeabilidades efectivas son siempre inferiores a la permeabilidad del medio poroso. La relación entre una permeabilidad efectiva y la permeabilidad del medio k se llama *permeabilidad relativa* K :

$$K_{ro} = k_o/K \quad K_{rw} = k_w/K \quad \text{Ecuación 2.11}$$

La variación de las permeabilidades relativas tiene el aspecto indicado en la Figura 2.21 para una saturación de aceite comprendida entre los límites S_{or} y S_{wr} ; cada una de las permeabilidades relativas crecen con la saturación correspondiente.

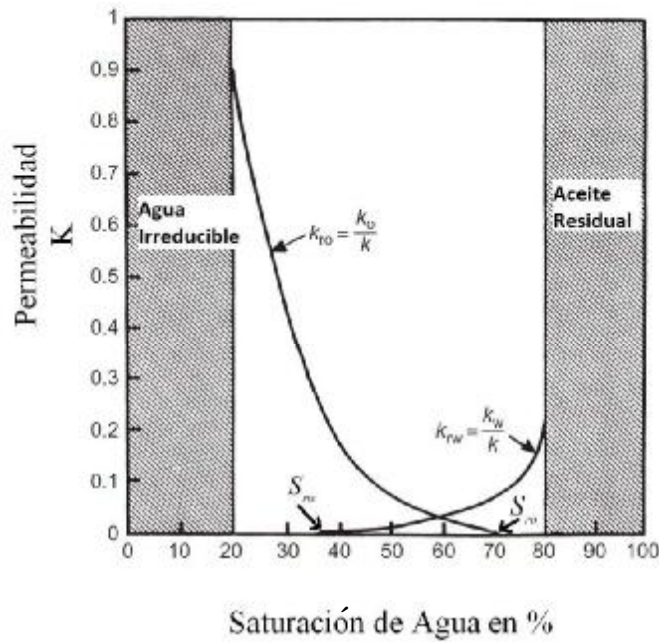


Figura 2.21 Permeabilidades relativas en función de las saturaciones⁽¹⁷⁾.

¹⁷ Tiab y Donaldson 2016a.

Con la Figura 2.21 se puede demostrar que la relación u_w/u_o es decir, la relación agua/aceite (WOR) en los fluidos producidos es igual a la relación de las *movilidades*, siendo la movilidad λ la relación entre la permeabilidad relativa al fluido y la viscosidad del fluido.

$$WOR = (K_{rw}/\eta_w)/(K_{ro}/\eta_o) = \lambda_w/\lambda_o \quad \text{Ecuación 2.12}$$

La experiencia muestra que la posición de las curvas K_{rw} y K_{ro} se desplaza hacia abajo (los K disminuye) cuando la tensión interfacial aumenta, es decir cuando los efectos capilares aumentan, y viceversa. Si la saturación del yacimiento es considerablemente superior a S_{ro} el efecto de la capilaridad es poco importante. Al contrario, cuando S_{ro} se acerca a S_{ro} como en el caso de un yacimiento en fin de recuperación secundaria, los fenómenos capilares se tornan dominantes (Mahmoodi y col. 2018).

2.10.6 Fenómenos a la escala del yacimiento

Los experimentos de laboratorio sobre un núcleo de medio poroso de dimensiones típicas del orden de algunos centímetros o algunas decenas de centímetros difieren del caso de un yacimiento en varios aspectos relativos al cambio de escala.

De una parte, el efecto de la gravedad no es despreciable en un yacimiento de varias decenas de metros de espesor, o en un yacimiento inclinado. En el espesor del yacimiento puede producirse una segregación gravitacional con una mayor saturación S_o en la parte superior. Esto significa que las condiciones cambian a lo largo de un eje vertical.

Por otra parte, la mayoría de los yacimientos presentan heterogeneidades, es decir zonas de menor o mayor permeabilidad. En ciertos casos pueden incluso presentarse fracturas o grietas. En todos casos, los fluidos tienen tendencia en pasar por la vía de menor pérdida de carga, que son las fracturas o las zonas más permeables. El fluido de inyección (W ó W con aditivos) tiene por lo tanto tendencia en pasar en las zonas más permeables y en no penetrar en las demás. Al desplazarse el aceite de las zonas permeables, la saturación S_{rw} aumenta, y por lo tanto también la permeabilidad relativa K_{rw} , lo que agrava la situación y produce caminos preferenciales.

La disposición misma de los pozos inyectoros y productores tiende a resultar en caminos preferenciales aún en ausencia de heterogeneidades. En el clásico five spot con el pozo inyector al centro como indicado en la Figura 2.22 el gradiente de presión se ejerce en línea directa entre el pozo inyector y cada pozo productor, y por lo tanto varía considerablemente de un punto a otro del yacimiento.

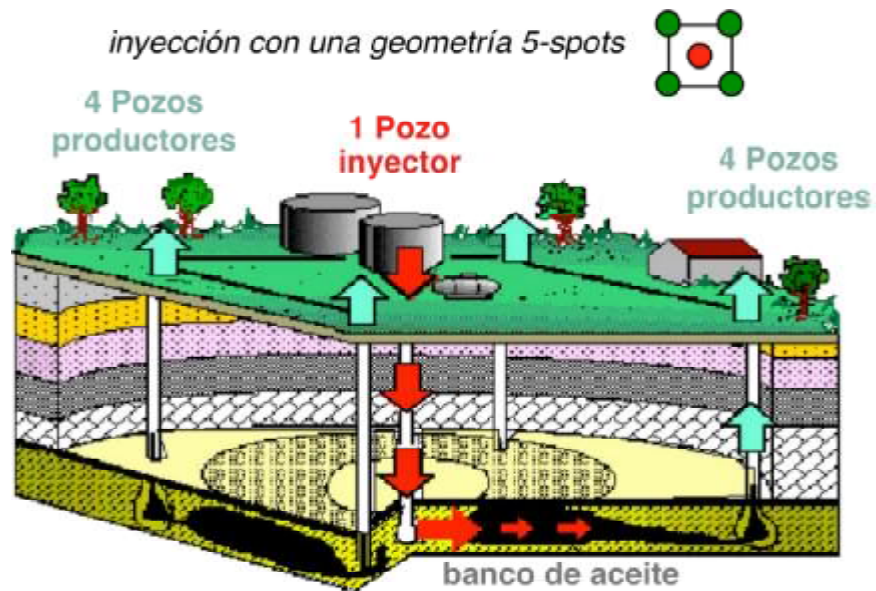


Figura 2.22 Disposición en cinco puntos (five spots) con un pozo inyector en el centro y 4 pozos productores ⁽¹⁸⁾.

Todos estos factores hacen que el flujo multifásico no se puede considerar de tipo pistón a la escala del yacimiento y que la eficiencia de barrido puede ser notablemente reducida por la existencia de caminos preferenciales.

Finalmente conviene notar que existe otro fenómeno susceptible de reducir la eficiencia de barrido. Al intentar "empujar" un fluido viscoso (O) con un fluido menos viscoso (W) pueden

¹⁸ Salager 2005.

producirse inestabilidades interfaciales que resultan en un fenómeno llamado *digitación* o formación de dedos de fluido W que penetran en el fluido O (Figura 2.23). A la escala del yacimiento, estos fenómenos también tienden a producir caminos preferenciales. Una forma de reducirlos es disminuir la velocidad de los fluidos, reducir la viscosidad del aceite (calentamiento) o aumentar la del agua (polímeros) (Homsy 1987).

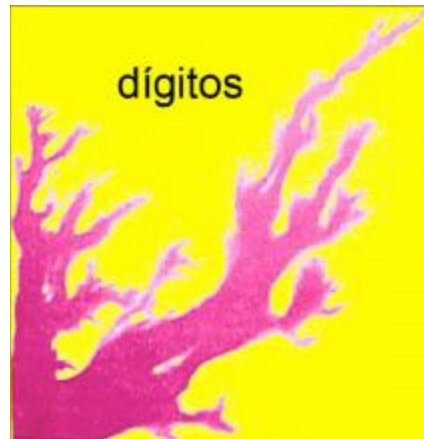


Figura 2.23 Formación de dígitos durante una inyección con movilidad mal controlada.

2.10.7 Movilización por cambio de mojabilidad

La presencia de un surfactante puede modificar la mojabilidad del sólido; sin embargo y a pesar de decenas de estudios, no está claro si es mejor tener una roca mojable por el agua o mojable por el aceite. Lo que sí se sabe, es que el fenómeno clásico de desplazamiento del sólido presentado en los mecanismos de detergencia no se aplica aquí, más que todo porque se carece de la energía mecánica necesaria.

Si la roca es mojada por el aceite, éste tendrá a penetrar en poros de pequeño diámetro y por lo tanto en atraparse más. Sin embargo, al mojar la pared del medio poroso, la fase aceite puede presentar una continuidad a saturaciones muy bajas, y por lo tanto seguir fluyendo.

En el método de movilización por baja tensión la roca es aparentemente mojada por el agua y uno de los papeles del surfactante es evitar la adhesión del aceite a la roca.

Ciertos estudios tienden a mostrar que la inyección de sustancia alcalina aumenta la mojabilidad al agua en los carbonatos (Purswani y Karpyn 2019); otros demuestran lo contrario (Mwangi y col. 2018), como los ácidos nafténicos del crudo se transforman en jabones en presencia de una base, tales cambios pueden probablemente interpretarse por la adsorción del carboxilato en la roca.

Finalmente se debe concluir que existe confusión en cuanto a la importancia de la mojabilidad como mecanismo de movilización, y que, si bien es cierto que un cambio de mojabilidad parece ser favorable en algunos casos, no se puede enunciar reglas generales al respecto (Moosavi y col. 2019).

2.10.8 Perforación

La perforación de pozos es el único método para llegar hasta el yacimiento y remover muestras de roca y aceite que permitan obtener informaciones precisas acerca del yacimiento. El conocimiento del yacimiento se complementa por métodos geofísicos y por pruebas dinámicas. Sin embargo, es importante notar que la información más valiosa acerca de las características del yacimiento se obtiene en base a la disminución de presión producida por la explotación, y por lo tanto no es disponible a la hora de decidir del método de explotación y de la ubicación de los pozos (Tiab y Donaldson 2016b).

La caracterización y estudio del sistema petrolero permite de proponer una historia del funcionamiento del yacimiento y su simulación numérica de ver cuáles serían las consecuencias más importantes del método de la aplicación de una recuperación mejorada.

Carlos y Pérez 2014 determinan un modelo numérico para llevar a cabo la selección de las áreas objetivo optimas en la roca de yacimiento para nuevos pozos darles seguimiento de estos. Shen y col. 2008 integraron, la caracterización de fracturas a lo largo del campo en un modelo numérico 3D, para predecir la distribución de las fracturas y sus propiedades hidráulicas. En ambos trabajos de simulación se integraron la caracterización petrofísica y geológica del campo Cantarell que se obtuvo de los pozos de exploración y su historial de producción.

2.10.9 Condiciones de explotación

La producción de petróleo involucra dos aspectos. El primero es la producción última posible en función de las técnicas empleadas, y el segundo es el ritmo de producción de acuerdo con el comportamiento de los pozos y de los diferentes métodos de estimulación aplicables (fracturación, acidificación, inyección de vapor).

Tradicionalmente se hace la distinción entre dos períodos durante la explotación de un yacimiento: la recuperación *primaria* y la recuperación *secundaria*. Desde el aumento del precio del petróleo al principio de los años 70, se considera además una eventual recuperación *terciaria*, y/o una recuperación (secundaria) *mejorada* (Methods, Oil, and Sands 2016).

a) Recuperación Primaria

Durante este período, el petróleo se drena naturalmente hacia los pozos bajo el efecto del gradiente de presión existente entre el fondo de los pozos y el seno del yacimiento.

En muchos yacimientos profundos la presión es mayor que la presión hidrostática, lo que hace que el petróleo llegue a la superficie con el solo aporte energético del yacimiento. A medida que se expanden los fluidos en el yacimiento, la presión tiende a bajar en forma más o menos rápida según los mecanismos involucrados. En ciertos casos, puede existir un mecanismo de compensación natural que reduzca notablemente la velocidad de decaimiento de la presión, como la compactación de sedimento (subsistencia), la migración de un acuífero activo o la lenta expansión de una bolsa de gas.

Cuando el pozo no es eruptivo o cuando la presión se ha reducido, se necesita un aporte externo de energía para aumentar la presión en fondo de pozo. O bien se bombea el crudo desde el fondo del pozo, o bien se utiliza el método del levantamiento con gas; este consiste en inyectar gas en fondo de pozo de tal forma que el fluido producido sea una mezcla de gas y petróleo de densidad suficientemente baja para llegar a la superficie bajo el efecto de la presión del yacimiento.

El período de recuperación primaria tiene una duración variable, pero siempre se lleva a cabo, ya que permite recoger numerosas informaciones sobre el comportamiento del yacimiento, las cuales son de primera importancia para la planificación de la explotación ulterior.

La recuperación primaria se termina cuando la presión del yacimiento ha bajado demasiado (es decir cuando ya no suben a la superficie los fluidos), o cuando se están produciendo cantidades demasiado importantes de otros fluidos (gas, agua). El porcentaje de recuperación primaria del crudo originalmente en sitio es en promedio del orden de 10-15% pero puede ser tan bajo como 5% en yacimientos sin gas disuelto o alcanzar 20% y aún más en yacimientos que poseen una baja permeabilidad y una bolsa de gas o un acuífero activo.

Antaño se explotaba el yacimiento en recuperación primaria hasta que los gastos de explotación se vuelvan prohibitivos, en cuyo momento se pasaba a los métodos de recuperación secundaria. Hoy en día se inician las operaciones de recuperación secundaria mucho antes de llegar a este punto, y la selección del método de explotación en un yacimiento o en una parte de un yacimiento obedece a criterios de optimización (Satter and Iqbal 2016a).

b) Recuperación Secundaria

Los métodos de recuperación secundarios consisten en inyectar dentro del yacimiento un fluido menos costoso que el petróleo para mantener un gradiente de presión. Estos fluidos se inyectan por ciertos pozos (inyectores), y desplazan o arrastran una parte del petróleo hacia los otros pozos (productores).

Hasta el principio de los años 70, el bajo precio del crudo hacía que los únicos fluidos susceptibles de inyectarse económicamente eran el agua, y en ciertos casos el gas natural.

El drenaje por agua permite elevar la recuperación del aceite originalmente en sitio hasta un promedio de 25-30%, con variaciones desde 15 hasta 40% según los casos (Satter y Iqbal 2016a).

c) Recuperación Terciaria y/o Mejorada

Después de las recuperaciones primaria y secundaria, el yacimiento contiene todavía 60-80% (promedio 72%) del crudo originalmente en sitio. Esto se debe a que la eficiencia de los métodos de recuperación primaria y secundaria está limitada por dos factores:

- A la escala de los poros, el crudo alcanza una saturación residual suficientemente baja para encontrarse en forma de glóbulos discontinuos, atrapados por las fuerzas capilares.
- A la escala del yacimiento existen ciertas zonas en las cuales el fluido inyectado durante la recuperación secundaria no penetra, son zonas de baja permeabilidad, la migración sigue caminos preferenciales, la producción es limitada porque la geometría de implantación de los pozos no es favorable.

Con el aumento del precio del crudo en la década de los 70, ya se volvió económico inyectar otra cosa que agua con el propósito de aumentar la recuperación final y se realizaron numerosas investigaciones en este sentido.

Entre los métodos cuyo propósito es mejorar la eficiencia del desplazamiento mediante una reducción de las fuerzas capilares, se pueden citar la utilización de solventes miscibles con el crudo y la obtención de baja tensión interfacial con soluciones de surfactantes o soluciones alcalinas. Para mejorar la eficiencia de barrido se puede reducir la viscosidad del crudo mediante calentamiento, aumentar la viscosidad del agua con polímeros hidrosolubles, o taponar los caminos preferenciales por ejemplo con espumas.

Los métodos actualmente propuestos para la recuperación mejorada involucran uno o varios de estos aspectos. En lo que se refiere a la utilización de surfactantes, se destacan los siguientes (Satter y Iqbal 2016b):

- Drenaje miscible con microemulsiones
- Drenaje inmisible con soluciones de surfactantes y polímeros (y a veces álcali)
- Inyección de vapor con surfactante – espumas

2.11 Métodos de recuperación mejorada

2.11.1 Generalidades

Se clasifica como recuperación mejorada cualquier método que se aplique o bien después de la recuperación secundaria por drenaje al agua (es entonces terciario) o bien en lugar de los métodos convencionales de recuperación secundaria por inyección de agua. La tendencia actual es aplicar estas técnicas antes de que se termine el drenaje con agua y aún desde el principio del drenaje con agua.

Estos métodos se dividen en dos grandes clases: los métodos térmicos y los métodos de inyección de agua con productos químicos.

- Métodos térmicos
- Inyección cíclica de vapor
- Inyección continua de vapor
- Combustión in situ

Los tres métodos son empleados en la actualidad, y la mayor experticia reside en los campos de California y Venezuela en lo que se refiere a los dos primeros métodos. El tercero ha sido probado, pero es difícil de controlar y no se está utilizando comercialmente.

Consisten esencialmente en inyectar energía y agua en el yacimiento, con el fin de reducir notablemente la viscosidad del crudo.

Son métodos de aplicación casi imprescindible para crudos pesados y extrapesados (Satter y Iqal 2016b).

2.11.2 Estimulación de pozo

Debido a la geometría cilíndrica del flujo en la vecindad de un pozo, la velocidad del flujo varía como el inverso del cuadrado de distancia al pozo. Por lo tanto, es necesario tener una

alta porosidad y alta permeabilidad en la vecindad del pozo, tanto para operaciones de inyección como de producción.

Además de los tratamientos físicos (inyección de vapor, acidificación, fracturación), es a menudo conveniente limpiar la cercanía del pozo de cualquier aceite líquido o sólido atrapado en el medio poroso. La inyección de surfactante en concentración relativamente alta puede provocar una movilización miscible de este aceite.

La adsorción de surfactantes de peso molecular relativamente alto puede permitir hidrofobar la roca, para que en la cercanía del pozo se vuelva entonces mojable por el aceite.

La presencia de surfactante en fondo de pozo puede también aliviar ciertos problemas de producción referidos como daños de formación, por ejemplo, ayudando a suspender los cristales de parafinas, o produciendo una emulsión O/W fácil de quebrar (Al-anzi y col. 2003).

2.12 Modelado del Sistema Petrolero

2.12.1 Definición

El modelado del sistema petrolero (PSM por sus siglas en inglés), es un modelo de datos digitales de un sistema petrolero en el que los elementos y procesos pueden ser simulados teóricamente con el fin de comprender y predecir el comportamiento del yacimiento (Hantschel y Kauerauf 2009). En esta área de estudio, que se conoce como modelado de cuencas, se aplican algoritmos matemáticos a los datos sísmicos, estratigráficos, paleontológicos, petrofísicos, de registros de pozos y demás datos geológicos para reconstruir la evolución térmica y tectónica de las cuencas sedimentarias.

Un modelo del sistema petrolero es dinámico, es decir, que proporciona un registro completo y único de la generación, migración, acumulación y la pérdida de petróleo y/o gas en un sistema petrolero a través del tiempo geológico.

Los procesos geológicos calculados y actualizados en cada etapa incluyen el depósito, la erosión, la compactación, la evolución del de flujo de calor, la convección, la generación de

hidrocarburos, la expulsión de hidrocarburos, la disolución de fase en el agua, la acumulación en las formaciones sedimentarias y el almacén y los caminos de migración/dismigración de hidrocarburos incluyendo las fallas. Estos procesos son simulados en un modelo dinámico de las cuencas sedimentarias y sus fluidos asociados pueden participar en esos procesos.

Esto se hace con el propósito de determinar si las condiciones de eventos pasados resultaron adecuadas para que los hidrocarburos formaran yacimientos potenciales y saber si estos se preservaran o se degradaran térmicamente con el fin de conocer la proporción de aceite con respecto al gas presente actualmente en el yacimiento.

Es necesario recordar que en el modelo se pueden también simular las interacciones químicas que podría haber entre el fluido y la roca. Por ejemplo, la inyección de CO₂ en formaciones carbonatadas, esto permite pensar en futuros sistemas de recuperación mejorada en donde se podría hacer un atrapamiento del CO₂/calor en el sistema petrolero por ejemplo en México en el Norte en las zonas geotérmicas/volcánicas.

Para la construcción de un modelo, los tipos de datos a utilizar dependen de la dimensión y el propósito del modelo; la complejidad y el número de parámetros de entrada aumentan a medida que se realiza un estudio del modelado en 1D, 2D hasta el modelado en 3D.

El modelado de cuencas y sistemas petroleros consta de dos etapas principales: la construcción del modelo y el modelado directo. La primera etapa implica la construcción de un modelo estructural donde se definen datos cronológicos de depósitos y propiedades físicas de cada capa. El método de modelado directo realiza cálculos numéricos sobre el modelo para simular el sepultamiento de los sedimentos, los cambios de presión y temperatura, la maduración del querógeno y la expulsión, migración y acumulación de hidrocarburos principalmente. Con la calibración se comparan los resultados del modelo con datos independientes con el propósito de tener un modelo más veraz (Figura 2.24).

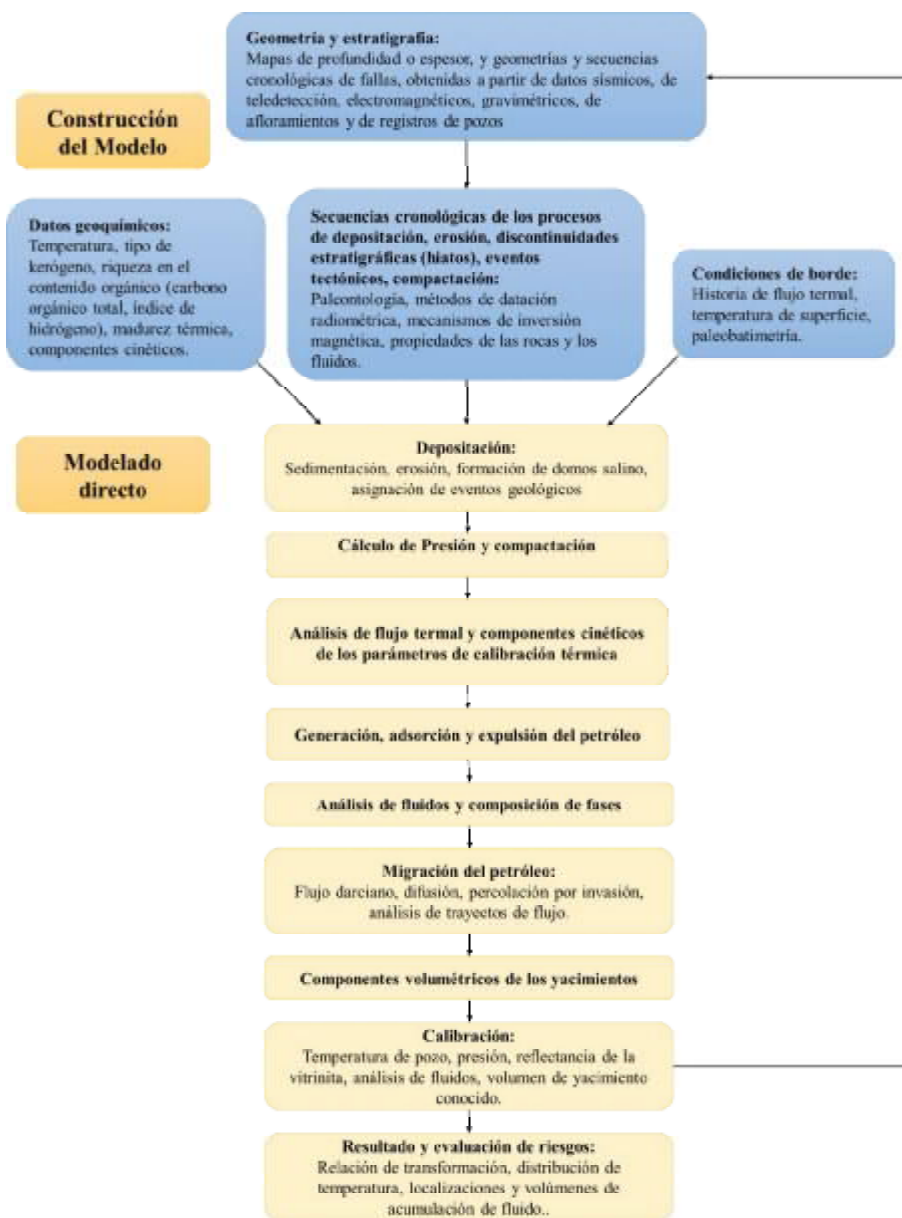


Figura 2.24 Flujo de trabajo para la construcción del modelo del sistema petrolero⁽¹⁹⁾.

¹⁹ Matlak Al-Hajeri y col. 2009.

2.12.2 Software PETROMOD

PETROMOD es un software especializado para el modelado del sistema petrolero (PSM), el cual utiliza una combinación de información sísmica, datos de pozos e información geológica para modelar la evolución térmica/mecánica de una parte de la cuenca sedimentaria. Las principales funciones de PETROMOD, es simular matemáticamente si una roca almacén ha sido cargada con hidrocarburos, en que proporción y con qué composición. La simulación utiliza la cinética de transformación del querógeno de cada una de las rocas madres del sistema petrolero, para estimar las proporciones y composiciones iniciales de los aceites y gases formados térmicamente, tomando en cuenta los aceites y gases formados inicialmente por medios biogénicos durante la sedimentación. Las rocas que generaron estos hidrocarburos cambian mecánicamente durante estos procesos aumentando su presión y haciendo evolucionar su temperatura inclusive por convección del calor durante el tiempo que tardaron en generarse los mismos. Esto permite al modelo simular las rutas de migración que tomaron, las cantidades y tipos de hidrocarburos presentes a condiciones de subsuelo y/o superficie considerando durante estos procesos las fallas, fracturamiento y compactación de los sedimentos.

Durante todos estos procesos, los parámetros de capilaridad pueden evolucionar teniendo en cuenta en esta capilaridad la composición de fluidos, su estado en forma de líquido/vapor y la presencia de estos en contacto con el agua a una cierta temperatura y presión.

Los estudios para el modelado del sistema petrolero pueden ser realizados desde una escala de yacimiento, hasta una escala de exploración (mega-regional). Estos estudios proporcionan un registro completo sobre generación, migración, acumulación y pérdida de petróleo y gas en un sistema petrolero a lo largo del tiempo geológico, permitiendo analizar, comprender y predecir distintas propiedades como relación de gas/aceite y grados API (Piñero y col. 2016) (Baur y Katz 2018).

Sin importar el tipo de dimensión espacial en el que se va a modelar el software, este ejecuta cálculos determinísticos para simular la historia de una cuenca sedimentaria y sus fluidos asociados. Los cálculos requieren un modelo, o una representación numérica de las capas que contienen los sedimentos, la materia orgánica y fluidos con sus propiedades asignadas. En

consecuencia, el modelo se construye a partir de datos geofísicos, geológicos y geoquímicos que van a relacionarse unos con otros. Las capas se subdividen en celdas, dentro de las cuales las propiedades son uniformes. Los programas de computación simulan matemáticamente los procesos físicos que actúan sobre cada celda por medio de métodos de tipo elementos finitos, tomando en cuenta primordialmente las condiciones iniciales de sedimentación y avanzando a través de un incremento de tiempo llegando hasta el presente. Los resultados numéricos del modelo, como la evolución de la porosidad, temperatura, presión, reflectancia de la vitrinita, volumen de las acumulaciones o composición del fluido, pueden compararse con la información de producción/exploración por medio de una calibración visual de la simulación y el modelo puede modificarse para un mejor ajuste de la simulación (Salas y col. 2015) (Ménétrier y col. 2005).

Dentro del software PETROMOD se pueden realizar modelados en varias dimensiones (1D, 2D, 3D). A continuación, se explica en que consiste cada uno de estos módulos de manera general y la importancia de estos y de sus parámetros más importantes en nuestro trabajo.

2.12.2.1 Módulo 1D

Los flujos de trabajo para un modelado en 1D se realizan a partir de datos obtenidos en una posición puntual de la cuenca sedimentaria donde se encuentra el yacimiento, estos datos pueden ser obtenidos por medio de pozos, columnas estratigráficas o simplemente un modelo geológico conceptual (en función del tipo de estudio que se esté haciendo); dentro de este módulo, PETROMOD permite de simular la historia de sepultamiento, la compactación, la evolución térmica, la evolución de la presión, el fracturamiento de los sedimentos, el tiempo de generación de hidrocarburos, y la madurez de la roca entre otros (Figura 2.25) (Schlumberger 2011a).

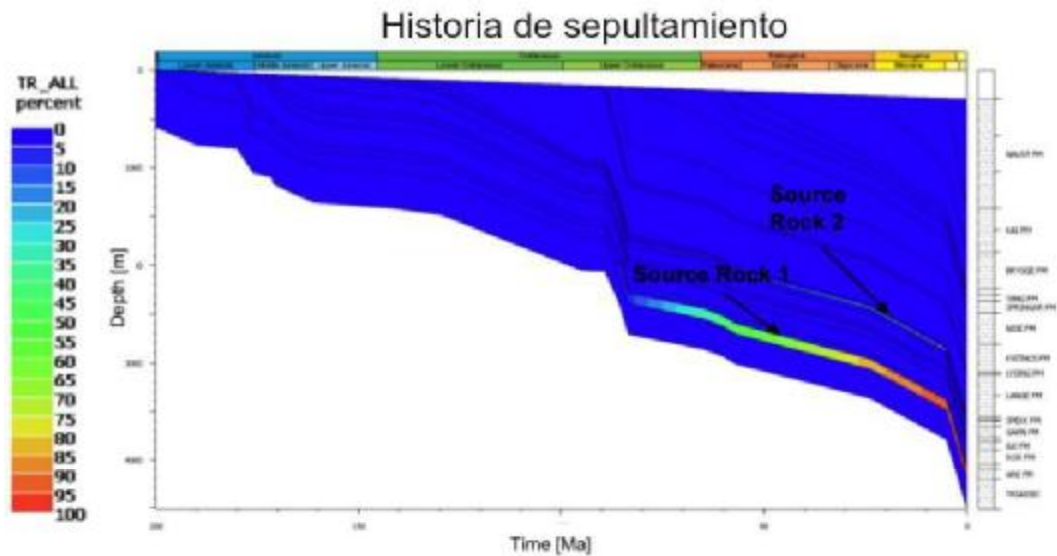


Figura 2.25 Ejemplo del modelo 1D, relación de transformación del querógeno en aceite/gas para dos rocas generadoras⁽²⁰⁾

Es necesario decir que esta etapa es la base de las simulaciones en otras dimensiones de la cuenca (2D y 3D), en la cual numéricamente en 1D no tenemos una migración, aunque si una saturación y una expulsión de fluidos independiente de la evolución del flujo de calor por convección.

Esto nos permite simular puntualmente la actividad de un pozo en el yacimiento, considerando la entrada/salida de los fluidos en cantidades numéricas con respecto al conjunto del yacimiento.

Esta facilidad que nos da el modelo nos permite simular la inyección de fluidos por un pozo si lo hacemos producir teóricamente este fluido en la capa sedimentaria que deseamos en la época geológica actual con la cinética que deseamos.

²⁰ (Vazquez, 2011).

Para realizar esta parte de la simulación es necesario conocer los resultados experimentales del piloto que se realizaron en el campo. Por lo pronto en el presente trabajo esta parte de la simulación no fue realizada pues no se tienen todavía estos datos/resultados.

2.12.2.2 Módulo 2D

Un modelado en 2D, se realiza a partir de la construcción de una o varias secciones obtenidas con datos sísmicos y la retroalimentación del modelo 1D; estas secciones pueden ser reconstruidas con ayuda de un especialista en geología estructural y/o tectónica para así poder observar la evolución mecánica/tectónica en millones de años de la cuenca.

Dentro de este módulo PETROMOD permite simular numéricamente la generación de petróleo en las rocas madres siguiendo la evolución de la composición lateral de facies en la cuenca. Es decir, la simulación toma en cuenta la heterogeneidad mineral y orgánica de los sedimentos depositados durante la formación del yacimiento.

La expulsión, migración y acumulación de los hidrocarburos es simulada siguiendo la cronología de funcionamiento del sistema petrolero y hasta que este permita la formación de las trampas; en estas etapas se puede determinar la calidad y cantidad de hidrocarburos acumulados en el subsuelo y a condiciones de superficie (Schlumberger 2011b).

En el presente trabajo esta es una de las etapas más importantes, pues se puede considerar en esta parte de la simulación del desplazamiento de los fluidos siguiendo los mecanismos de tipo *Darcy* y/o de *percolación* en donde la evolución de las propiedades *capilares* de los fluidos va a ser importantes para la migración y la distribución espacial de estos en el yacimiento.

Una calibración de los datos de entrada y de los resultados del campo piloto es necesaria para la validación de la simulación, esta parte sigue pendiente por los datos experimentales de campo.

2.12.2.3 Módulo 3D

El modelado tridimensional reconstruye los sistemas petroleros a escala de yacimiento o escala de cuenca; tiene la capacidad de exhibir el resultado en 1D, 2D, o 3D, y a través del tiempo, en el cual el modelado puede ser considerado un modelo 4D (Schlumberger 2011c).

2.13 **Parámetros geoquímicos y geofísicos requeridos para realizar un modelado del sistema petrolero**

Para realizar el modelado de un sistema petrolero, se debe contar con información sobre la evolución con el tiempo de las principales propiedades físicas y químicas de las unidades de roca involucradas, parámetros químicos de las rocas generadoras, así como las condiciones de borde del sistema petrolero.

2.13.1 **Propiedades geofísicas**

De igual forma, las principales propiedades que deben especificarse dentro del modelo son las propiedades físicas; estas son la permeabilidad, la cual afecta la eficiencia con la cual pueden ser expulsados los hidrocarburos; la porosidad, el potencial de la roca generadora, el volumen de roca almacén y las características del sello; estas propiedades se asignan a cada capa del proyecto. Estos datos son importantes ya que sirven para hacer cálculos del flujo del fluido y realizar estimaciones volumétricas del yacimiento.

La capacidad calorífica y la conductividad térmica, inferidas usualmente a partir de la litología y la mineralogía son necesarias para los cálculos térmicos con los que se modelan la maduración del querógeno y la generación del petróleo (Matlak Al-Hajeri y col. 2009).

Otro punto importante es la historia de sepultamiento de los sedimentos de una cuenca, a partir de esta, se puede obtener información sobre la profundidad de sepultamiento y la preservación de la materia orgánica, información que está relacionada a su vez con las paléotemperaturas y las paléopresiones a las que estuvieron expuestos los sedimentos durante la compactación. Los datos principales para la construcción de una historia de sepultamiento son la tasa de sedimentación, la compactación tectónica, la erosión, el levantamiento tectónico y el ambiente de depósito.

2.13.2 Parámetros geoquímicos

Una parte de la principal información requerida en el presente trabajo para realizar el modelado es obtenida por el análisis hecho a las rocas generadoras; estos estudios se utilizan como datos de entrada del modelo para simular las reacciones que rigen la degradación térmica de la materia orgánica para la producción de hidrocarburos durante la historia del yacimiento; estos estudios son:

- Carbono orgánico total (COT): Esta propiedad se mide en pirólisis Rock-Eval y el residuo a partir de la combustión de las muestras de rocas.
- Índice de hidrógeno (IH): Se obtiene a través del proceso de pirólisis de las muestras de roca para determinar el potencial de generación del petróleo. (pirólisis Rock-Eval: Es la descomposición térmica de los materiales orgánicos en ausencia de oxígeno. Este proceso se estudia en laboratorio utilizando temperaturas superiores a las que se producen generalmente los hidrocarburos en la naturaleza para compensar el efecto del tiempo. El IH se expresa en mg de hidrocarburo/ gramo de COT).
- Parámetros cinéticos para la conversión térmica del querógeno de la roca generadora en petróleo.
- Reflectancia de la vitrinita (%PRV): Esta medida, aunque no es un dato de entrada, es de gran ayuda al finalizar la simulación, puesto que ayuda para la calibración térmica de datos de salida del modelo.

2.13.3 Condiciones de borde

El modelado del sistema petrolero de una cuenca requiere la reconstrucción de la temperatura a través del tiempo geológico del yacimiento y si es posible de toda la cuenca. Por lo tanto, además de las propiedades de los elementos del sistema petrolero del modelo, se deben evaluar algunas otras propiedades específicas. Estas propiedades son condiciones con las que el software trabaja; se denominan condiciones de borde (boundary condition) estas son:

- Paleo-batimetría (PWD – Paleo Water Deep): Esta propiedad determina la profundidad y localización del depósito correspondiente a cada edad, sus unidades están dadas en [$Prof(m) / Tiem (Ma)$].
- Temperatura de Interfaz agua-sedimento (SWIT – Sediment Water Interface Temperature): Esta condición está relacionada con la evolución de la temperatura conforme se va dando la sedimentación a lo largo del tiempo geológico.
- Paleo-flujo termal (HF – Heat Flow): Este parámetro está relacionado con la cantidad de calor que atraviesa el sistema petrolero por unidad de superficie y tiempo. Este dato se obtiene por la ley de Fourier relacionada con el producto del gradiente geotérmico y la conductividad térmica del medio [$(mW / m^2) (Ma)$].

Los tres datos antes mencionados, son esenciales para calcular la historia de la temperatura de la cuenca.

Los resultados del modelado del sistema petrolero pueden calibrarse comparando la información de campo sobre la historia del yacimiento con los datos de la simulación. Dos parámetros de calibración clave son la temperatura de pozo y la reflectancia de la vitrinita, medidos en los pozos y obtenidos en muestras de pozos, respectivamente. Estas calibraciones ayudan a estimar los paleoflujos de calor del yacimiento (Matlak Al-Hajeri y col. 2009).

2.13.4 Análisis Rock-Eval

Es un método que cuantifica el potencial petrolífero del querógeno y en consecuencia de la roca madre. Para determinar el potencial de la roca madre, se realiza una pirólisis dentro de condiciones experimentales específicas, y se estudia los diferentes productos liberados térmicamente. Esta pirólisis se produce, en un tiempo muy corto (minutos/horas) y a temperaturas muy elevadas con respecto al yacimiento (15°C á 950°C), la descomposición térmica del querógeno que interviene simula la evolución térmica del sepultamiento del yacimiento sedimentario. El método de referencia fue desarrollado en el año 1970 por el Instituto Francés del Petróleo y Petrofina.

El principio de la pirólisis Rock Eval es una pirólisis gradual en un medio abierto de alrededor de 65 mg de roca previamente seca y triturada. Los hidrocarburos producidos por el aumento de la temperatura son analizados a la salida del horno gracias a un detector de ionización de flama (FID por sus siglas en inglés Flame Ionisation Detector). La cantidad de hidrocarburos ya presentes, o hidrocarburos libres, dentro de la roca al inicio del análisis y liberados a la temperatura de 300 °C constituyen el pico **S1** del Rock-Eval, con la diferenciación posible del aceite (pico S1) y del gas (pico S0) presentes dentro de la muestra. Estos hidrocarburos pueden ser nativos o migrados.

El potencial petrolífero residual del querógeno en la etapa de maduración alcanzada por la roca madre durante su muestreo es obtenido por la medición de la cuantificación de hidrocarburos generados entre los 300 y 650 °C en el horno de pirólisis. Ella corresponde al pico **S2** del Rock-Eval.

Este método mide igualmente la cantidad de CO y CO₂ producido durante la pirólisis: corresponde al pico **S3**, donde información adicional sobre la concentración de oxígeno de la materia orgánica. La temperatura del horno justo en el pico S2 es la máxima y se llama **Tmax** corresponde a la temperatura de transformación térmica más rápida del querógeno. Es la temperatura de la transformación más elevada del macérol más importante del querógeno, es un parámetro de maduración de la roca madre. Dentro de una segunda etapa, del análisis Rock-Eval, la muestra residual es quemada con aire entre los 300 a 850 °C. El carbón residual (CO y CO₂) permanecido dentro de la muestra después de la pirólisis es detectada (pico S4) así que la esencia del carbón procede del craqueo térmico de carbonatos (pico S5) Figura 2.26.

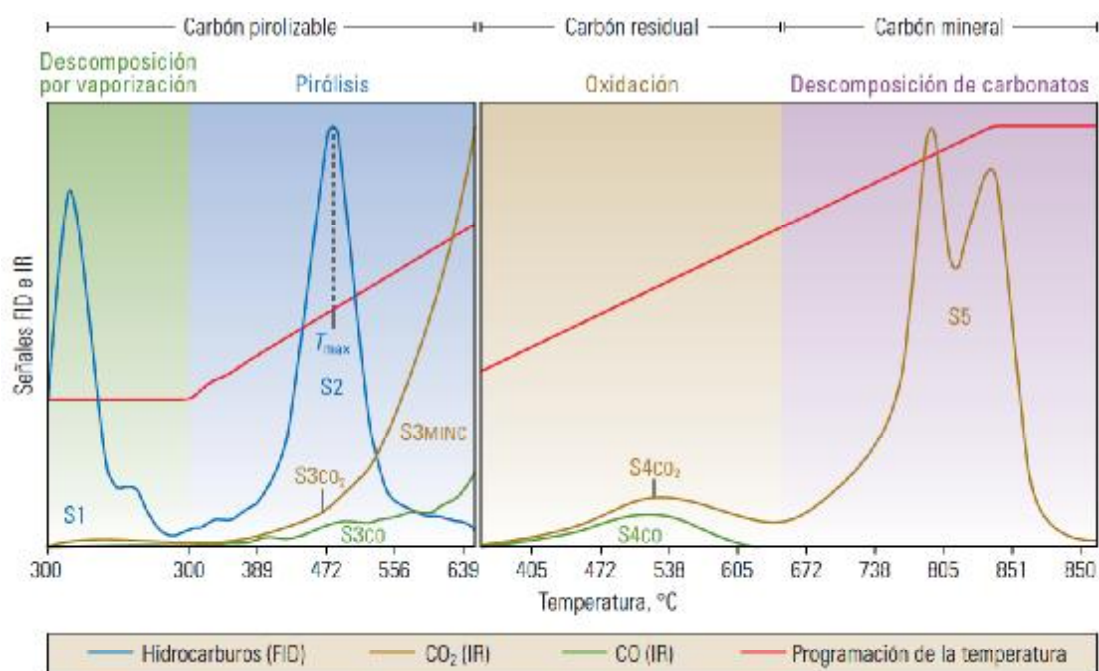


Figura 2.26 Resultados del proceso programado de pirólisis Rock-Eval. (Imagen cortesía de Vinci Technologies SA.)

Carbón Orgánico Total (**COT**): indica el porcentaje en peso de la cantidad de carbón total en la muestra.

Índice de producción (**IP**= $S1/(S1/S2)$): indica el nivel de generación de hidrocarburo.

Índice de hidrógeno (**IH**= $S2 \times 100 / COT$): parámetro clave que indica el tipo de querógeno y su madurez.

Índice de oxígeno: (**IO**= $S3 \times 100 / COT$): está asociado al índice de hidrógeno determinando la madurez de la materia orgánica.

2.13.5 Reflectancia de la vitrinita

El uso de la reflectancia de la vitrinita es una técnica que determina la maduración de la materia orgánica en rocas sedimentarias que fue descrito por Marlies Teichmüller en su estudio en la cuenca Wealden (Keating 2011). La vitrinita es una sustancia brillante formada por la alteración térmica de la lignina y la celulosa en las paredes de las células vegetales,

incluye la telinita, que es material de la pared celular y colinita, que es una sustancia orgánica que rellena las cavidades celulares. La reflectancia de la vitrinita es una medida de reflexión de la luz empleada para la evaluación de madurez térmica del querógeno en la Figura 2.27 se muestra el esquema del fotómetro de medición en un microscopio óptico.

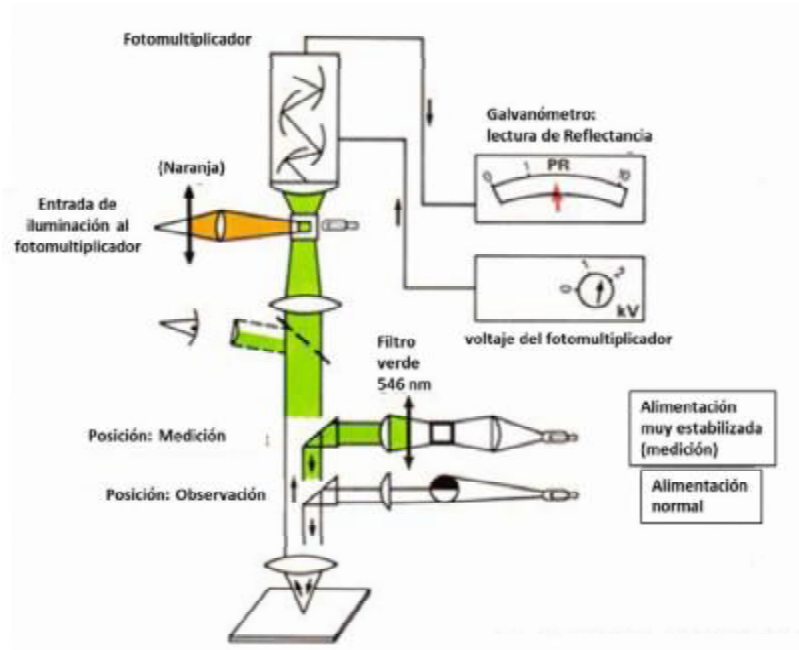


Figura 2.27 Esquema del fotómetro para la medición de Reflectancia de la Vitrinita

La reflectancia de la vitrinita fue utilizada por primera vez para diagnosticar la madurez térmica de los carbones minerales industriales. Esta técnica fue posteriormente expandida para evaluar la madurez térmica de los querógenos (Teichmüller y Durand 1983).

La reflectividad (R) se mide mediante un microscopio provisto de un objetivo de inmersión y un fotómetro. Para realizar los estudios se prepara una muestra de materia orgánica insoluble (querógeno), se fija con resina y se pule para ser analizada microscópicamente con luz reflejada. La reflectancia (R_0) se determina en 50-100 partículas y los datos se tratan con técnicas estadísticas estándar (ASTM International 2014).

Tabla 2.3.-Valoración del grado de madurez medido en R_0 .

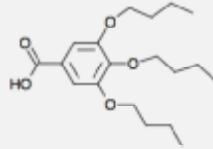
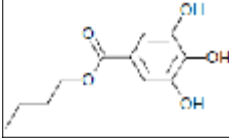
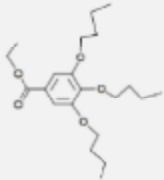
R_0	Grado de madurez
<0.6	<i>Inmadura</i>
0.6 – 1.33	<i>Madura (ventana del aceite)</i>
0.9 – 2	<i>Madura (ventana del gas húmedo)</i>
2.1 – 3	<i>Postmadura (ventana del gas seco)</i>
>3	<i>Postmadura</i>

3. Metodología

3.1 Síntesis y caracterización química de derivados del ácido gálico

La síntesis de las 3 moléculas derivadas del ácido gálico se realizó por esterificación del ácido carboxílico con n-butanol (24) y por eterificación de los grupos hidroxilo con bromuro de butilo (14 y 224).

Tabla 3.1 Moléculas orgánicas sintetizadas

Clave	Nombre	Estructura
14	<i>3,4,5-tributoxi ácido benzoico</i>	
24	<i>3,4,5-trihidroxibutil éster ácido benzoico</i>	
224	<i>3,4,5-tributoxi etil éster ácido benzoico</i>	

3.1.1 Síntesis

3.1.1.1 Materiales para la síntesis

Ácido Gálico

El ácido gálico es un ácido fenólico soluble en agua presente en las uvas y en las hojas de muchas plantas. Los ésteres de ácido gálico, como los taninos, galatos de catequina y galatos alifáticos son potentes antioxidantes in vitro. Sin embargo, el propio ácido gálico también parece tener actividad antioxidante, anticancerígena y antiangiogénica in vitro.

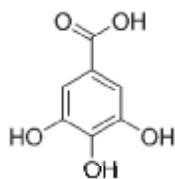


Figura 3.1 Estructura del ácido gálico

Etanol

Es un alcohol también llamado alcohol etílico, que en condiciones normales de presión y temperatura se presenta como un líquido incoloro e inflamable con una temperatura de ebullición de 78,4 °C. Masa molar de 46.07g/mol y densidad de 0.790-0.793 g/cm³.

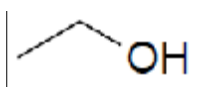


Figura 3.2 Estructura del etanol

Butanol

De la familia de los alcoholes se conoce también como alcohol butílico; solución incolora, clara. Olor fuerte, peso específico 0.81 a 20°C insoluble en agua punto de fusión -89°C y de ebullición 118°C inflamable a los 37°C.

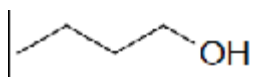


Figura 3.3 Estructura del butanol

Hidróxido de Sodio

es un sólido blanco cristalino sin olor que absorbe la humedad del aire (higroscópico). Es una sustancia manufacturada. Cuando se disuelve en agua o se neutraliza con un ácido libera una gran cantidad de calor que puede ser suficiente como para encender materiales combustibles. El hidróxido de sodio es muy corrosivo. Generalmente se usa en forma sólida o como una solución de 50%.

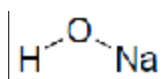


Figura 3.4 Estructura del hidróxido de sodio

Bromobutano

Es un líquido incoloro, aunque las muestras impuras aparecen amarillentas. Es insoluble en agua, pero soluble en solventes orgánicos. Se utiliza principalmente como fuente del grupo butilo en la síntesis orgánica.



Figura 3.5 Estructura del bromobutano

Zinc

En polvo, color gris oscuro inodoro, punto de fusión de 420°C y de ebullición a 907°C, densidad relativa de 7.133 g/cm³ a 25°C, insoluble en agua. Fórmula: Zn, peso molecular 65.39 g/mol. Concentración al 100% de la marca Sigma-Aldrich.

Ácido Clorhídrico.

Ácido inorgánico, líquido transparente de incoloro a ligeramente amarilla, olor picante e irritante, temperatura de ebullición del 108.6°C, de fusión -30°C, densidad 1.184 kg/L a 20°C, completamente soluble en agua, en alcoholes en éter y benceno, insoluble en hidrocarburos. Fórmula. HCl, concentración del 37%, peso molecular 36.46, marca Fermont.

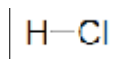


Figura 3.6 Estructura del ácido clorhídrico

Ácido p-toluensulfónico

Cristales rosados, olor débil, punto de fusión de 56°C, punto de ebullición 140°C, solubilidad en agua 750 g/l a 20°C, fórmula C₇H₈O₃S, masa molar 190.22 g/mol, marca Sigma-Aldrich.

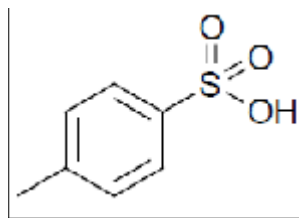


Figura 3.7 Estructura del ácido p-toluensulfónico

Etil galato

Sólido, inodoro con punto de fusión entre 149-153°C, Fórmula: $C_9H_{10}O_5$, marca Sigma-Aldrich al 96%.

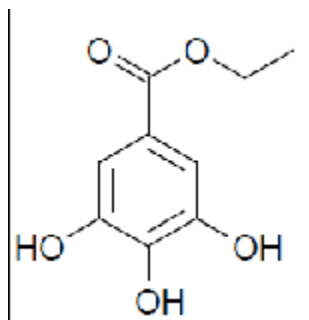


Figura 3.8 Estructura del etil galato

Carbonato de potasio

Aspecto cristalino color blanco, con punto de fusión de 897°C, densidad relativa de 2.428 g/cm³, solubilidad en agua de 138 g/l a 20°C. Fórmula: K_2CO_3 , peso molecular de 138.21 g/mol, marca Sigma-Aldrich con 99% de pureza.

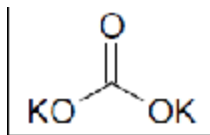


Figura 3.9 Estructura del carbonato de potasio

Dimetilformamida

Líquido incoloro, olor similar al de las aminas, punto de fusión -61°C , punto de ebullición $152.3\text{-}153.5^{\circ}\text{C}$, densidad de 0.95 g/cm^3 a 20°C , viscosidad dinámica de 0.802 mPas a 20°C .
Formula: $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, concentración del 99.8%, marca J.T. Baker.

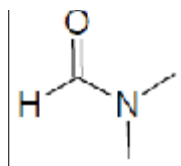


Figura 3.10 Estructura del dimetilformamida

Cloroformo

Líquido claro incoloro, olor dulce, punto de fusión de -63°C y punto de ebullición de $60.5\text{-}61.5^{\circ}\text{C}$ densidad de vapor de 4.12, solubilidad en agua de 8.7 g/l a 23°C y a otros solventes orgánicos a 20°C . Formula: CHCl_3 , peso molecular 119.39 g/mol , pureza de 99% marca J.T.Baker.

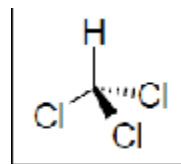


Figura 3.11 Estructura del cloroformo

Agua destilada

Líquido transparente incoloro e inodoro, punto de ebullición a 100°C densidad de 1000 kg/m^3 , densidad relativa 1.032, viscosidad 1.03 cP , índice de refracción entre $1.3325\text{-}1.3335$.
Formula: H_2O , peso molecular de 18.016 g/mol , pureza 100% marca Fermont.

3.1.1.2 Proceso de Esterificación

Preparación de 3,4,5-trihidroxibutil éster ácido benzoico (2₄).

A partir de 8.5 gramos de ácido gálico, 1.8 gramos de ácido p-toluensulfónico, 50 ml de n-butanol. después se añadió zinc a un matraz de destilación de tres bocas instalado con separador de agua, tubo de condensación de reflujo y termómetro. Los materiales fueron mantenidos en un intervalo de temperatura de reacción de 112-121°C bajo reflujo durante 3 horas. Por último se recuperaron cristales blancos por la acción de cristalización mediante disolución saturada llevada a enfriamiento (Zheng y col., 2012).

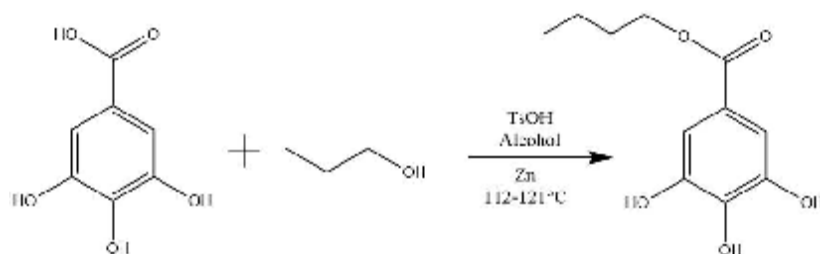


Figura 3.12 Reacción de Esterificación (2₄).

3.1.1.3 Proceso de Esterificación

Preparación de 3,4,5-tributoxi ácido benzoico (1₄)

Primero se colocaron en un matraz balón de fondo plano, 8.5 gramos de ácido gálico (50 mmol), 20 ml de etanol, 12.3 gramos de hidróxido de sodio (NaOH) sólido y 20 ml de agua; se añadió una pizca de zinc en polvo para proteger el grupo carboxilo durante la reacción. Enseguida se calentaron los reactivos previamente por 15 minutos con agitación constante. Una mezcla de 5.82 ml de bromuro butano y 25 ml de etanol se adicionó por goteo al matraz, posteriormente se calentó a reflujo por 5 horas. Posteriormente la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente y se vertió en 100 ml de agua, se ajustó el pH a 2 con ácido clorhídrico al 10%. obteniéndose dos fases líquidas las cuales se llevaron al rotavapor para realizar la separación, recuperando un líquido oscuro (Zheng y col., 2012).

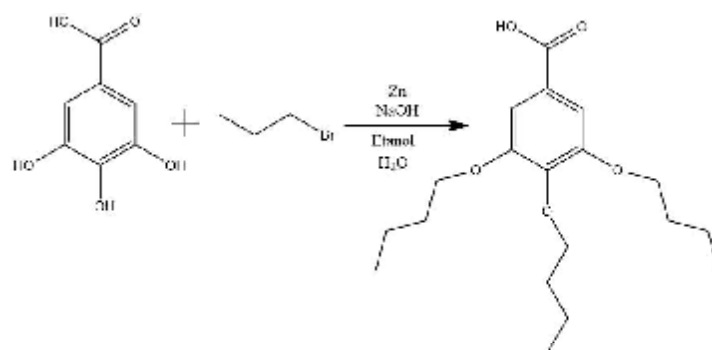


Figura 3.13 Reacción del 3,4,5-tributoxi ácido benzoico (14).

Preparación de 3,4,5-tributoxi etil éster ácido benzoico (2₂₄)

Primeramente, se precalentaron 2 gramos de galato de etilo, 50 ml de dimetilformamida y 5 gramos de carbonato de potasio (K_2CO_3), a $70^\circ C$ durante 15 minutos. Enseguida se adicionó 4 gramos de bromuro de butilo manteniendo la temperatura constante durante 12 horas. A continuación, se añadieron 300 ml de ácido clorhídrico HCl 1M recuperando la fase orgánica con dos lavados de 50 ml de cloroformo y un tercer lavado con 300 ml de agua destilada para recuperar la fase orgánica. Una vez eliminado el solvente, la molécula fue precipitada en etanol (Hersmis y col. 2001).

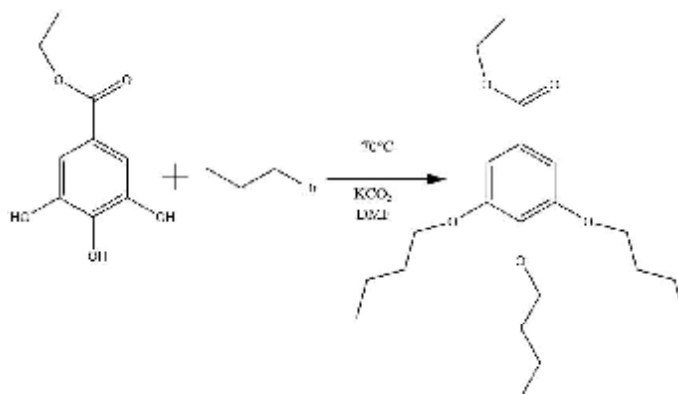


Figura 3.14 Reacción del 3,4,5-tributoxi etil éster ácido benzoico (2₂₄).

3.1.2 Caracterización

3.1.2.1 Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear (RMN, H^+ y C^{13}).

La Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), más comúnmente conocida como espectrometría RMN, es una técnica que explota las propiedades magnéticas de ciertos núcleos. Las aplicaciones más importantes para su uso en química orgánica son la espectrometría RMN de protón (H^+) y carbono (C^{13}). En principio, la RMN es aplicable a cualquier núcleo que posea spin.

Pueden obtenerse muchos tipos de información mediante un espectro RMN. Al igual que la espectrometría de infrarrojo se utiliza para identificar grupos funcionales, el análisis de un espectro RMN unidimensional proporciona información sobre el número y tipo de entidades químicas en una molécula.

El RMN puede utilizarse, entre otras cosas, para estudiar mezclas de analitos, para comprender efectos dinámicos como el cambio en la temperatura y los mecanismos de reacción, y es una herramienta de valor incalculable para la comprensión de la estructura y función de las proteínas y los ácidos nucleicos. Este tipo de espectrometría se puede aplicar a una amplia variedad de muestras, tanto en solución como en estado sólido.

Los datos de RMN 1H y ^{13}C se adquirieron, a una temperatura de $25^{\circ}C$, en un espectrómetro Avance III Brüker 400 MHz. Se usó cloroformo deuterado ($CHCl_3-d_6$) como disolvente; los desplazamientos químicos se expresan en valores δ (ppm) relativos a tetrametilsilano (TMS) como referencia interna.

3.1.2.2 Cromatógrafo de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (CG/EM)

La Cromatografía de Gases - Espectrometría de Masas es una técnica que combina la capacidad de separación que presenta la cromatografía de gases con la sensibilidad y capacidad selectiva del detector de masas. Esta combinación permite analizar y cuantificar mezclas complejas con un alto grado de efectividad.

El sistema empleado fue Clarus 600S de la marca Perkin Elmer utilizando como blanco y disolvente al etanol para las muestras de ácido gálico (AG), etil galato (EG), bromo butano (BB), 3,4,5- tributoxi ácido benzoico (14), 3,4,5- tributoxi etil éster ácido benzoico (224). Las

muestras se disolvieron en etanol en una relación 1:10. El nombre del método y las condiciones del equipo se describen en la Tabla 3.2 y Tabla 3.3.

Tabla 3.2 Método del Cromatógrafo de gases (CG).

FENOL

<i>Duración: 30 min tiempo total</i>	<i>Inyección manual</i>
<i>Temperatura inicial: 50°C del horno</i>	<i>Presión de flujo inicial: 0.8</i>
<i>Ramp1: 10 grados por minuto hasta 120°C con un tiempo fijo de 3 min</i>	
<i>Ramp2: 10 grados por minuto hasta 280°C con un tiempo fijo de 4 min</i>	
<i>Gas: H₂ relación de fractura 10:1 mol</i>	

Tabla 3.3. Método del Espectrómetro de Masas (EM).

SBS 1

<i>Detector de masas desde 15 hasta 350</i>	<i>Tiempo de 0 a 30 min</i>
<i>Método ion: EI+</i>	<i>Tiempo de escaneo: 0.65 seg</i>
<i>Inter-Scan delay: 0.85 seg</i>	

3.1.2.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

La Espectroscopía Infrarroja está basada en la interacción de luz infrarroja con la materia y permite la determinación de grupos funcionales en sistemas moleculares. El espectro infrarrojo de un compuesto proporciona información sobre sus propiedades internas (composición química, impurezas, interacción entre sustituyentes, análisis de grupos funcionales, etc.), por lo que es de gran importancia en el análisis cualitativo. La longitud de onda de cada modo de absorción es función de la masa relativa de los átomos y fuerza de los enlaces.

Se realizaron las pruebas por el método de Reflectancia Total Atenuada (ATR, de seleniuro de zinc) en un Equipo FTIR Spectrum One marca Perkin Elmer, con 12 barridos y una resolución de 4 cm⁻¹ en un rango de 4000 a 400 cm⁻¹.

3.1.2.4 Espectroscopia Ultravioleta Visible

La espectroscopía UV-vis está basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible (radiación con longitud de onda comprendida entre los 160 y 780 nm) por una molécula. La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Debido a ello, la espectroscopía UV-vis se utiliza para la identificación de grupos covalentes insaturados como el grupo carbonilo, etileno y anillos aromáticos presentes en una molécula. Las bandas que aparecen en un espectro UV-vis son anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas.

La caracterización se llevó a cabo en un espectrofotómetro UV-vis Modelo GBC Cintra 303. Utilizando como solvente al etanol se diluyó el 3,4,5-trihidroxi butil éster ácido benzoico (2₄) 0.04 M, 3,4,5-tributoxi ácido benzoico (1₄) 0.03 M, ácido gálico al 0.05 M, bromo butano 0.007 M, el 3,4,5-tributoxi etil ácido benzoico (2₂₄) 0.02 M se disolvió en agua destilada y el butanol 1 M.

3.1.2.5 Determinación de la estabilidad de las emulsiones.

La estabilidad fue monitoreada por medio de la medición del volumen de agua congénita separada de la emulsión por el método de botella. La cantidad de agua separada es directamente proporcional a la inestabilidad de la emulsión por lo tanto destrucción de la película de interfacial, echa por las moléculas orgánicas sintetizadas, y por consecuencia las gotas de agua coalescen iniciando el proceso de desemulsificación (Daaou y Bendedouch 2012).

Las emulsiones de agua congénita-crudo pesado, provenientes del pozo Aguacate 22, se prepararon mezclando crudo y agua congénita con una relación 1:5 v/v, se homogenizó por 5 minutos, se realizaron dos repeticiones para saber el comportamiento de las moléculas de 1₄, 2₄ y 2₂₄ en la emulsión, así como una muestra de emulsión simple sin estabilizador, como blanco, y determinar los volúmenes de agua recuperados después de 24 horas de reposo.

El sonicador se utiliza como homogeneizador para generar las emulsiones, se utilizó un procesador ultrasónico de la marca Hielscher Up200Ht (200W, 26kHz). Cuenta con un sensor de temperatura para controlar las emulsiones ya que pueden reaccionar a temperaturas mayores de 70°C, también se deposita en un recipiente con hielo para controlar la temperatura y pueda permanecer más tiempo en el ultrasónico para lograr una buena emulsión.

Tabla 3.4 Relación de generación de las emulsiones

Prueba	Blanco	1₄	2₄	2₂₄
Agua congénita	15%	15%	15%	15%
Crudo pesado	85%	85%	85%	85%
Molécula orgánica	-	20µl	17mg	17mg

3.1.2.6 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Esta técnica permite la observación y caracterización superficial, entregando información morfológica del material analizando zonas microscópicas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

La muestra 2₂₄ se observó en un Microscopio Electrónico de Barrido Carl Zeiss Evo HD-15 con un sistema integrado de microanálisis de energía dispersiva de rayos X. En el caso de la muestra 2₄ se analizó en un equipo JSM 7401 marca JEOL usando magnificaciones de 100X a 3000X voltaje de aceleración 2 y 1.3 kV a alto vacío.

La muestra 1₄ no fue posible caracterizarla por esta técnica debido a que, a diferencia de las moléculas anteriormente mencionadas, su estado es líquido a temperatura ambiente.

3.2 Modelización numérica de la recuperación asistida de un sistema petrolero mexicano

El siguiente capítulo se realizó, como parte de la colaboración de la tesis en Co-tutela, con la Universidad de Estrasburgo, en la Escuela y Observatorio de Ciencias de la Tierra (EOST).

Corresponde a la parte geológica y petrológica del proyecto, así como la modelación numérica del campo Aguacate, con la finalidad de poder complementar el estudio y fenómenos involucrados con la producción de crudo y su modificación al realizar la extracción mejorada usando químicos.

3.2.1 Localización de la zona piloto en México.

El Campo Aguacate fue elegido para implementar una prueba piloto de recuperación mejorada EOR empleando un nuevo proceso desarrollado inicialmente en la Universidad de Calgary, Canadá, por el grupo de “Catalizadores para mejoramiento de bitúmenes” que forman parte del proyecto SENER en el cual participa el Instituto Tecnológico de Ciudad Madero y el Instituto Mexicano del Petróleo.

Se encuentra al lado del litoral del golfo de México y está justamente en el lugar donde tuvo lugar la abertura del rift que creó este Golfo.

Se trata de un sistema lagunar donde se localiza la plataforma Faja de Oro, colinda con la plataforma Chicontepec Figura 3.15.



Figura 3.15 Localización del Campo Aguacate.

El Campo de Aguacate se encuentra en el Noreste de México, 1 hora y 41 minutos de la ciudad de Poza Rica en autotransporte, y 10.7 km de la ciudad de Naranjos (Amatlán, Tamaulipas), Latitud: 19.2753 Longitud: -96.665. Actualmente 24 son los pozos que producen de 37 perforados para la extracción del crudo.

Se puede observar que en este sistema lagunar las acumulaciones de crudo en verde van en correspondencia con la morfología del Lagon Figura 3.16.

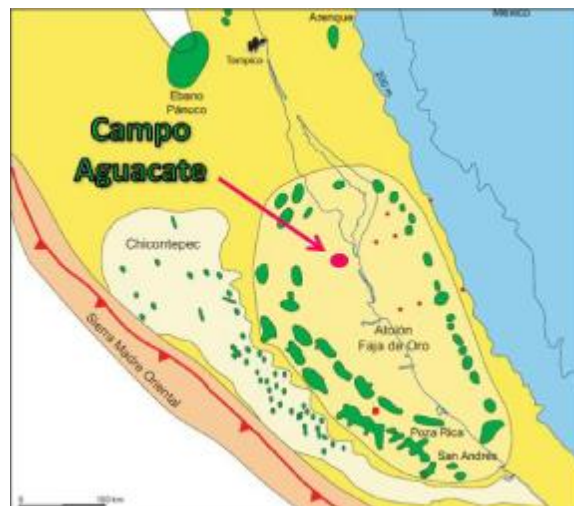


Figura 3.16 Ubicación Geológica del campo aguacate en la plataforma Faja de Oro.

3.2.2 Contexto geológico y sistema petrolero de la Faja de Oro.

3.2.2.1 Geología Estructural

El campo Aguacate es parte de un enorme arrecife que tiene varios depósitos, la llamada "Faja de Oro". En la Figura 3.17 se muestra la alineación del depósito que se originó de la sedimentación y procesos geológicos posteriores.

Este depósito estudiado en este trabajo es de la era mesozoica, del período Cretácico Medio. La formación productora es llamada "El Abra", formada en una plataforma de baja energía, en la parte lagunar de un arrecife (Figura 3.17). La roca es del tipo mudstone-wakstone, con intercalaciones de packstone y grainstone, parcialmente dolomitizado. La zona sufrió varias etapas sub-aéreas en las que el mar abandonó la laguna, provocando fracturas y fallas, así como karsticidad y dolomitización, produciendo así porosidad vugular por disolución.

Estos procesos condujeron a un depósito naturalmente fracturado en una roca carbonatada. Por ello debe ser tratado como una roca de doble porosidad, en donde la mayor parte de la permeabilidad o conductividad provienen de las fracturas. Algunas pruebas de pozo deben realizarse con el fin de evaluar la comunicación y la dirección preferencial del flujo del fluido.

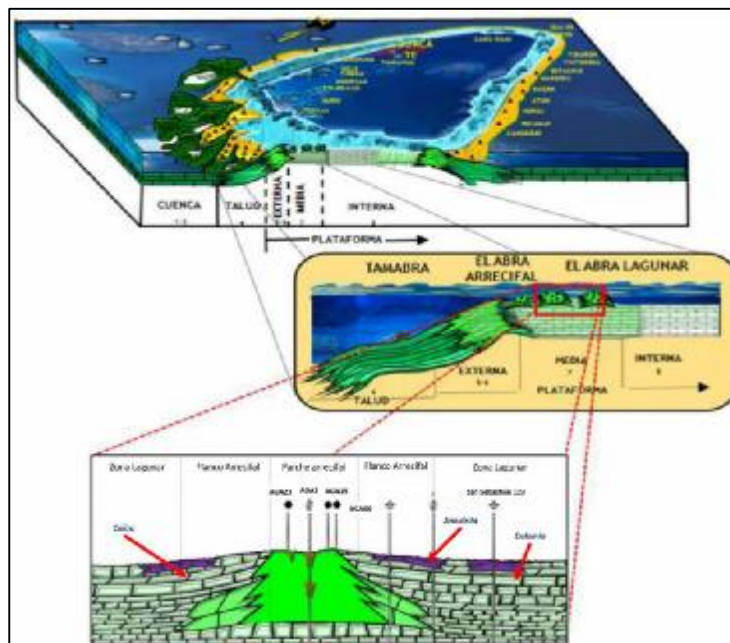


Figura 3.17 Formación "El Abra".

3.2.2.2 Sistema Petrolero

El contexto geológico del sistema petrolero está representado por la columna estratigráfica del Campo Aguacate (Figura 3.18) que está compuesta en la parte más somera compuesto de lutitas y areniscas del Cenozoico que corresponden a las formaciones desde el Mesón hasta Velazco basal. El sello del sistema conformado por margas y calizas arcillosas que corresponden a las formaciones Méndez y San Felipe, que permiten el almacenamiento del petróleo entre las formaciones Agua Nueva y El Abra.

En la parte inferior al finalizar la roca almacén, que a la vez es productora, se puede observar la formación Tamaulipas Inferior del Cretácico que podría funcionar también como sello de la otra roca madre Pimienta (La casita), del Jurásico. Esta otra roca madre está más profunda y está conformada de calizas arcillosas, areniscas y lutitas, considerada también como sistema no convencional que contiene una materia orgánica del tipo continental. Esta roca madre Pimienta (La casita), está conformada en la base por un basamento cristalino, en consecuencia, le sobreyacen sedimentos continentales del Triásico, seguido de rocas marinas carbonatadas del Jurásico Superior, Cretácico Inferior, Cretácico Medio, Cretácico Superior y sedimentos clásticos terciarios como lo muestra la Figura 3.18.

Columna Geológica Campo Aguacate

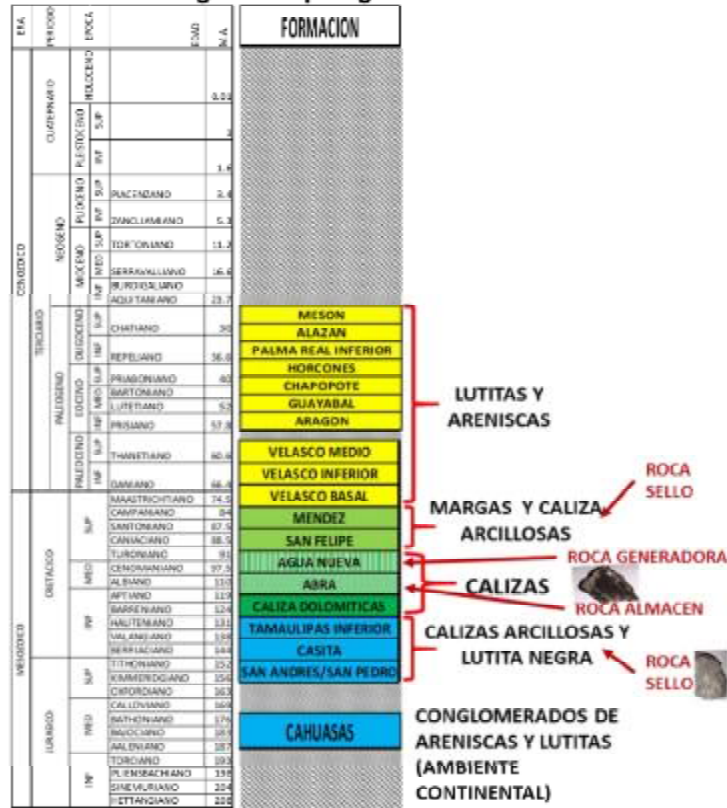


Figura 3.18 Columna geológica campo Aguacate.

Tabla 3.5 Parámetros de evaluación petrofísica campo Aguacate.

PARÁMETROS PETROFÍSICOS

Salinidad del Agua de formación	50,000	ppm
Resistividad del Agua (Rw)	0.065 @ 76°C	Ohm-m
Exponente de Saturación (n)	2	adimensional
Exponente de Cementación (m)	2	adimensional
Factor de Tortuosidad (a)	1	adimensional
Modelo de Saturación de Agua:	Ecuación de Archie	

3.2.2.3 Pozos de muestreo

Se efectuó la caracterización geofísica y geoquímica de muestras provenientes de varios pozos realizados en el área (Aguacate-2, Agucate-3, Agucate-5, Agucate-7, Agucate-28 y Agucate-300; Figura 3.19) para poder inferir las propiedades mecánicas necesarias para la inyección de fluidos en el proyecto de recuperación mejorada.

El total de muestras recuperadas fue de 37 a las cuales se les realizaron los análisis Rock-Eval.



Figura 3.19 Muestras del campo Aguacate del pozo Aguacate-2.

En la Figura 3.20 se pueden identificar en el mapa los pozos, de los cuales se tomaron las muestras, utilizados en este trabajo de investigación, para la caracterización de las muestras y así establecer el paleoflujo térmico de la parte continental del rift del Golfo de México.

La simulación numérica considera los resultados de la caracterización de las muestras de los pozos en relación con la línea sísmica interpretada (línea roja) de orientación Noroeste-Sureste.

Se puede observar los valores de profundidad (isotermas negras) que permiten representar la posición en profundidad de las formaciones donde se inyectarán los fluidos de recuperación mejorada.

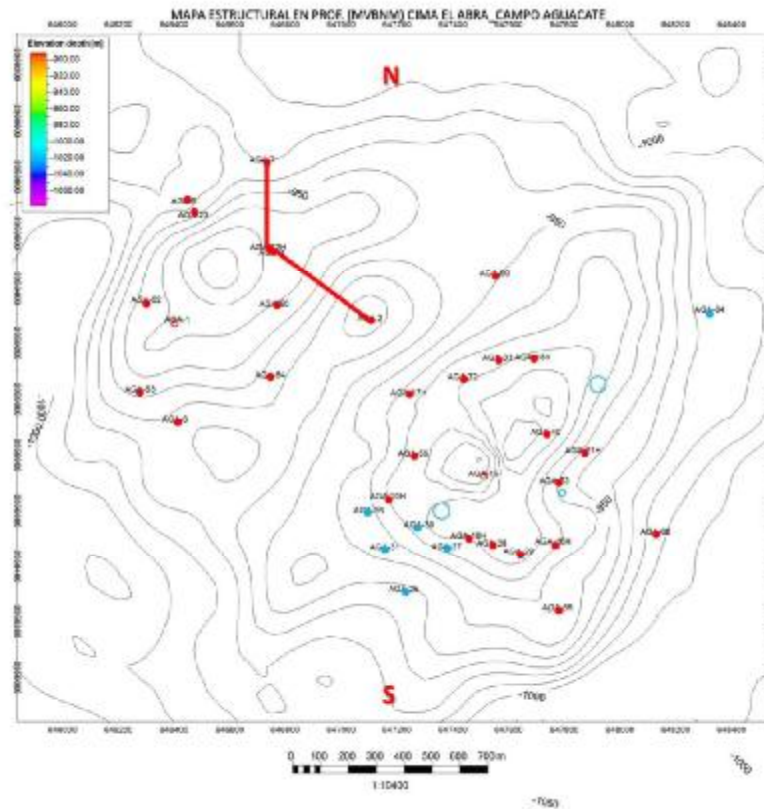


Figura 3.20 Distribución de pozos muestreados y la línea sísmica (línea roja) empleados en la simulación⁽²¹⁾.

²¹ Imagen modificada, Cortesía del Instituto Mexicano del Petróleo.

La Figura 3.21 muestra un registro sísmico 2D de la línea Noroeste-Sureste, la que muestra una estructura formada por dos anticlinales, formados por el crecimiento del arrecife, llamado norte y sur debido a su ubicación.

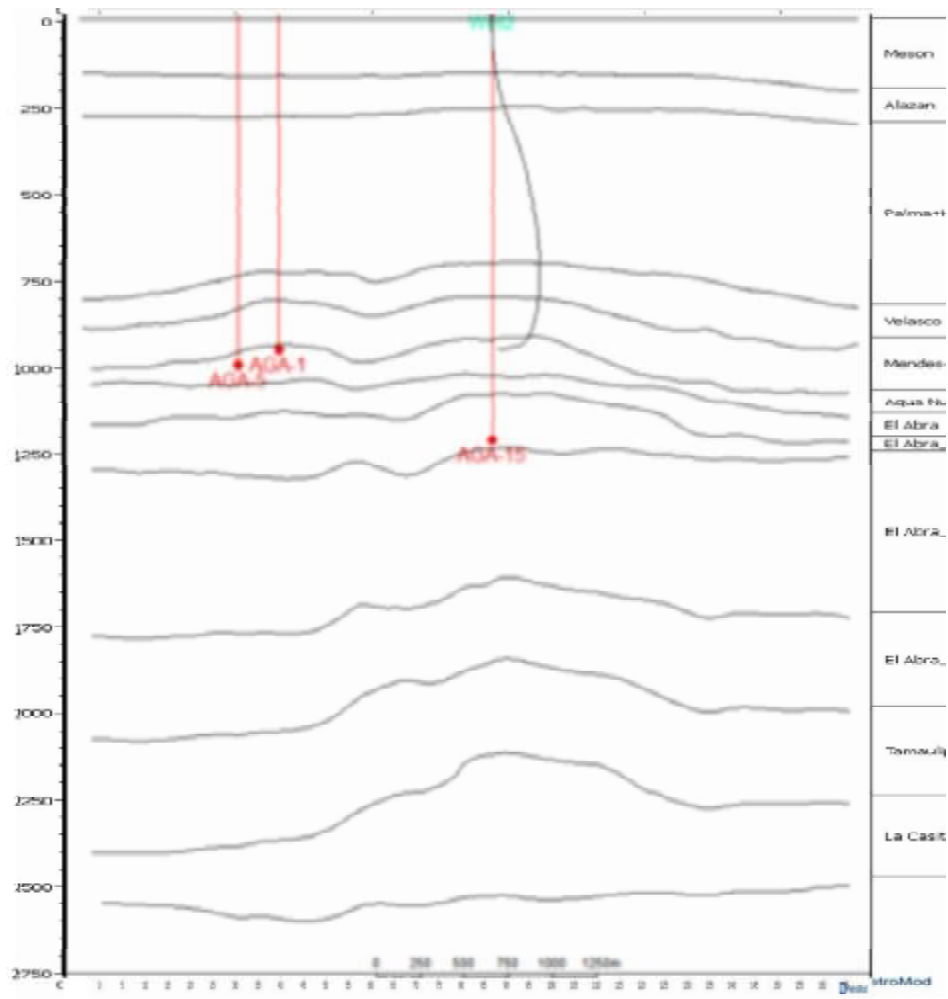


Figura 3.21 Perfil sísmico 2D del Campo Aguacate en profundidad⁽²²⁾.

²² Imagen modificada en PetroMod, Cortesía del Instituto Mexicano del Petróleo.

El norte (N) del mapa muestra una joroba que se descubrió en la exploración de perforación realizada en 1970, la que muestra un carbonato compacto con pocas fracturas. La estructura del sur (S) es la que está en explotación hoy en día.

4. Resultados

4.1 Síntesis y caracterización química de derivados del ácido gálico

4.1.1 Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

El análisis de RMN unidimensional proporcionó información sobre el número y tipo de entidades químicas de las moléculas corroborando la sustitución de los grupos funcionales y su análisis estructural a mayor detalle.

4.1.1.1 3,4,5-tributoxi ácido benzoico (14)

^1H NMR ($\text{CHCl}_3\text{-d}_6$, 400MHz): δ = 7.27 (s, 2H, ortho-H), 4.8 (s, 1H, OH), 4.3 (t, 4H, OCH_2), 4.2 (t, 2H, OCH_2), 1.78 (m, 6H, OCH_2CH_2), 1.45 (m, 6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0.95 (t, 9H, CH_3).

^{13}C NMR ($\text{CHCl}_3\text{-d}_6$, 400MHz): δ = 122 (1C, CCOOH), 108 (2C, C-H), 152 (2C, CO), 131 (1C, CO), 168 (1C, COOH), 69 (1C, OCH_2), 31.1 (1C, OCH_2CH_2), 19.3 (1C, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 13.8 (1C, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

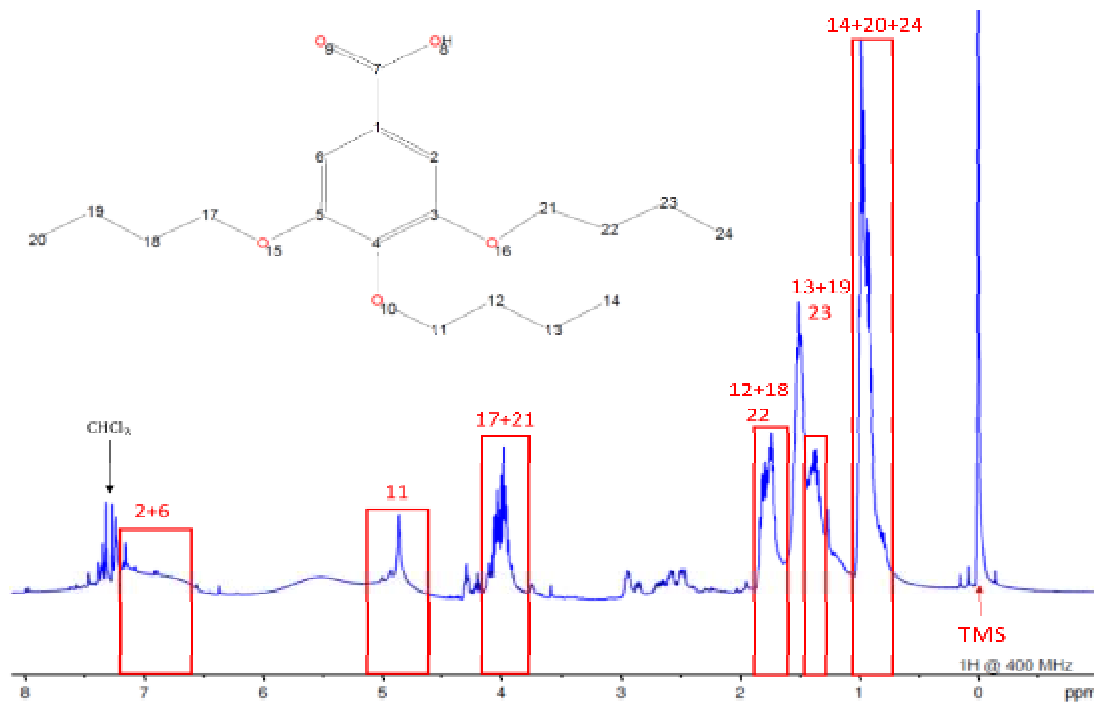


Figura 4.1 Espectro de RMN del 3,4,5-tributoxi ácido benzoico (14).

4.1.1.2 3,4,5-trihidroxi butil éster ácido benzoico (24).

^1H NMR ($\text{CHCl}_3\text{-d}_6$, 400MHz): δ = 7.27 (s, 2H, ortho-H), 6.8 (s, 3H, OH), 4.2 (t, 2H, OCH_2), 1.74 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.4 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0.97 (t, 3H, CH_3).

^{13}C NMR ($\text{CHCl}_3\text{-d}_6$, 400MHz): δ = 121 (1C, CCOO), 110 (2C, C-H), 144.5 (2C, CO), 138 (1C, CO), 166 (1C, COO), 65 (1C, COOCH_2), 31 (1C, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 19 (1C, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 13 (1C, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

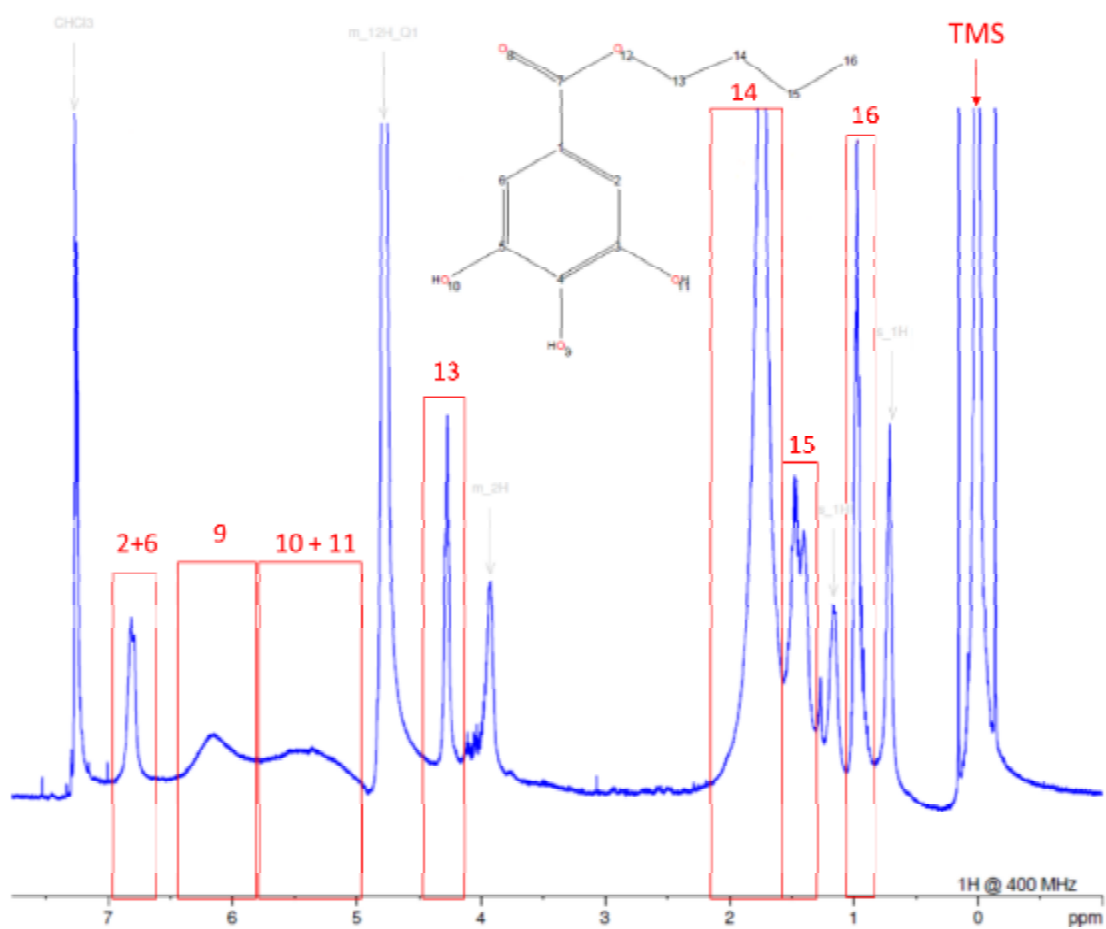


Figura 4.2 Espectro de RMN del 3,4,5-trihidroxi butil éster ácido benzoico (24).

4.1.1.3 3,4,5-tributoxi etil éster ácido benzoico (2₂₄)

¹HNMR (CHCl₃-d₆, 400MHz): δ= 7.26 (s, 2H, ortho-H), 4.37 (t, 2H, COOCH₂), 4.17 (t, 2H, OCH₂), 4.03 (t, 4H, OCH₂), 1.86 (m, 6H, OCH₂CH₂), 1.75 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.55 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.39 (t, 3H, OCH₂CH₃).1.0 (t, 9H, CH₃).

¹³CNMR (CHCl₃-d₆, 400MHz): δ= 125 (1C, CCOO), 108 (2C, C-H), 154 (2C, CO), 139 (1C, CO), 166 (1C, COO), 69 (1C, OCH₂), 61.5 (1C, COOCH₂), 31.1 (1C, OCH₂CH₂), 19.3 (1C, OCH₂CH₂CH₂), 14.1 (1C, COOCH₂CH₃), 13.9 (1C, OCH₂CH₂CH₂).

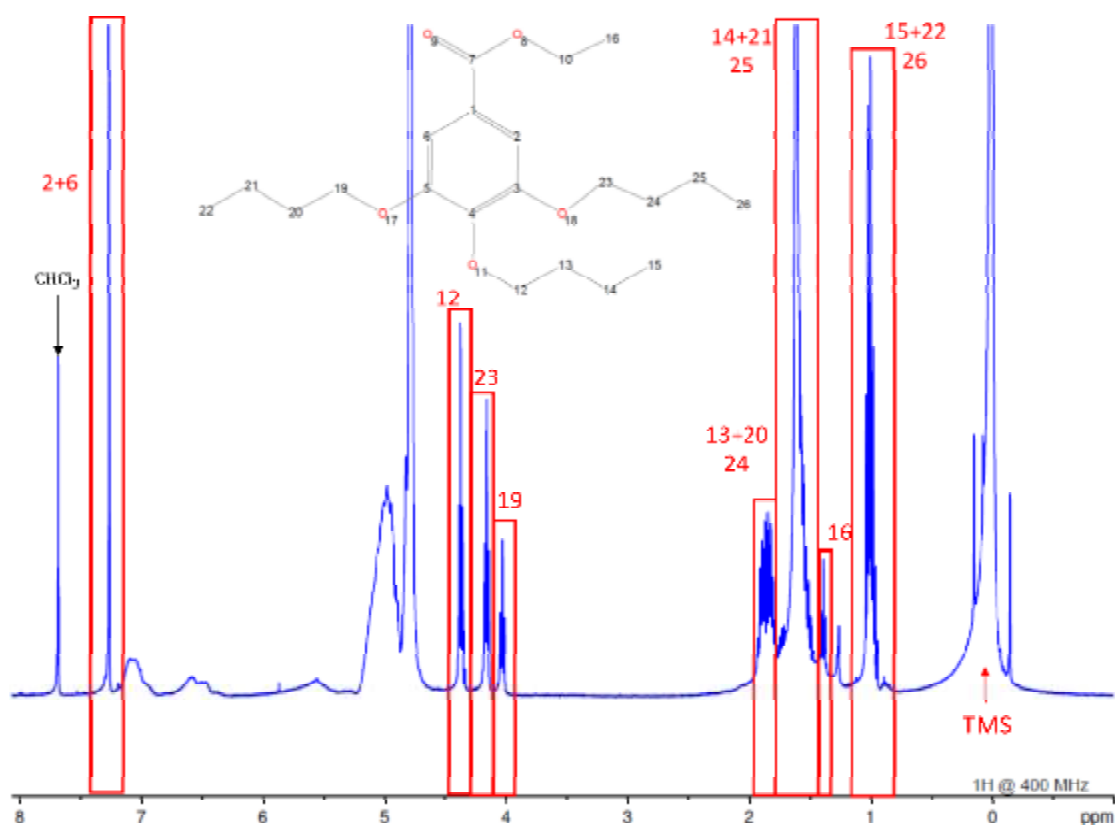
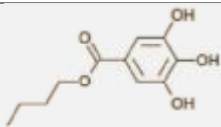


Figura 4.3 Espectro de RMN del 3,4,5-tributoxi etil éster ácido benzoico (2₂₄)

4.1.2 Cromatógrafo de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (CG/EM)

Con el análisis por el sistema CG/EM se obtuvo la identificación de las moléculas objetivo, primero al ser separadas las moléculas en la columna y posterior determinación de los iones característicos debidos a la ruptura de la molécula en el Espectrómetro de masas, el análisis de los picos característicos que presentan 2_4 , 1_4 y 2_{24} se muestra en las Tabla 4.1, Tabla 4.2 y Tabla 3.7, Figura 4.5, Figura 4.6 y Figura 4.4; así como sus precursores.

Tabla 4.1 Determinación del 2_4 por CG-EM.

Tiempo	Compuesto	Masa	Estructura	
22.213	3,4,5-trihidroxibutil éster ácido benzoico	29 (13.39)		
		125 (21.64)		
		39 (14.38)		153 (71.53)
		41 (14.39)		170 (100)
		51 (11.13)		226 (22.67)
		79 (18.14)		

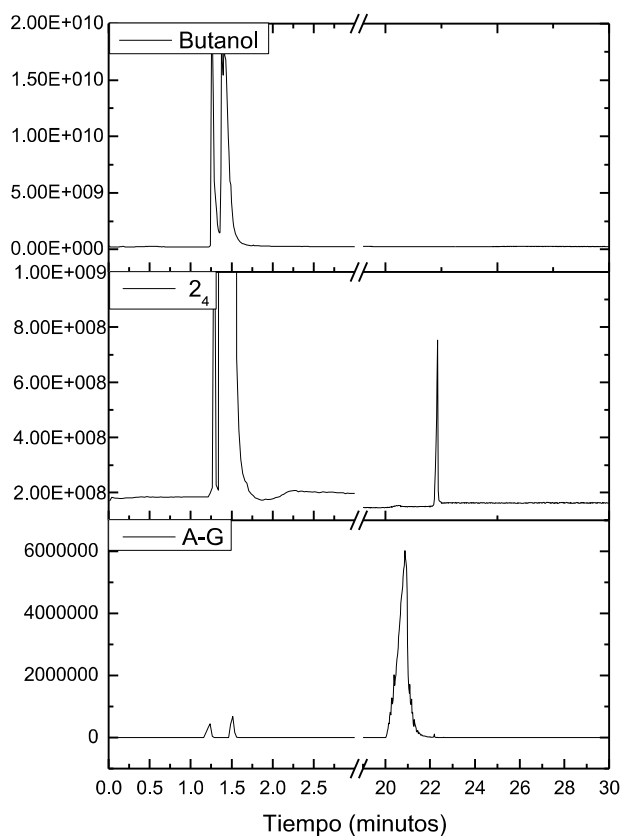
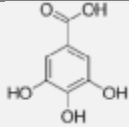
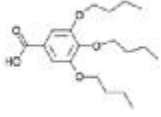
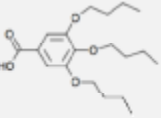
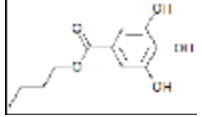
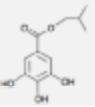


Figura 4.4 Cromatogramas obtenidos de 2_4 , butanol y ácido gálico.

Tabla 4.2 Determinación de 1₄ por CG-Masas.

Tiempo	Compuesto	Masa	Estructura
20.86	<i>Ácido gálico</i>	18 (9.15) 57 (19.73)	
		29 (25.66) 153 (27.3)	
		39 (14.76) 170 (100)	
		41 (29.83) 226 (23.74)	
20.99	<i>3,4,5-tributoxi ácido benzoico</i>	29 (17.45) 153 (26.03)	
		39 (10.43) 170 (100)	
		41 (20.66) 226 (21.20)	
		57 (14.13)	
21.388	<i>3,4,5-tributoxi ácido benzoico</i>	39 (18.58) 153 (30.6)	
		41 (33.27) 170 (100)	
		57 (24.21) 181 (10.09)	
		113 (10.87) 226 (16.38)	
22.688	<i>3,4,5-trihidroxibutil éster ácido benzoico</i>	29 (27.89) 170 (100)	
		41 (31.9) 226 (9.33)	
		57 (26.07) 282 (16.16)	
		153 (11.96)	
24.44	<i>Isobutil galato</i>	29 (22.59) 170 (100)	
		41 (27.74) 226 (12.61)	
		57 (21.92) 282 (11.16)	

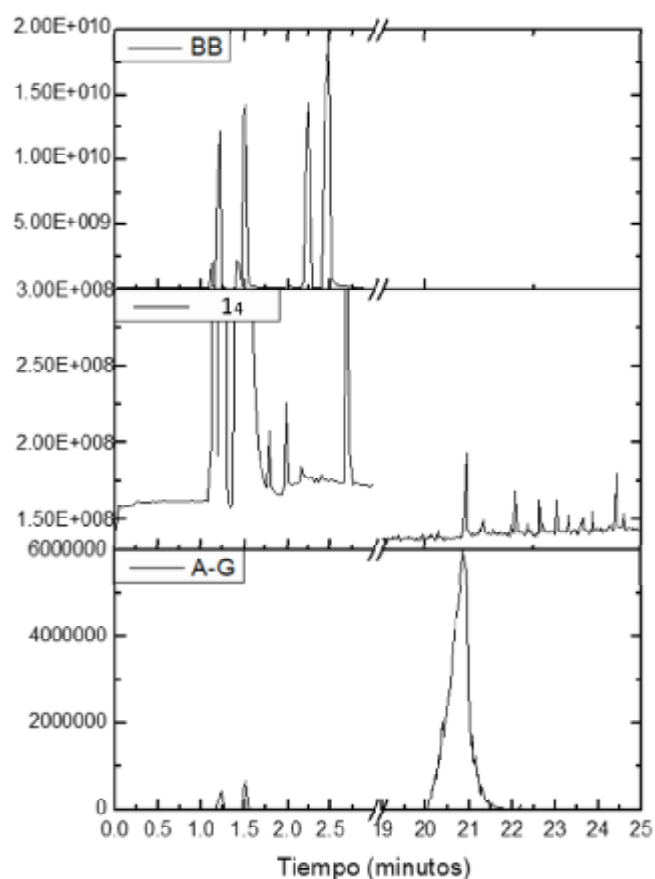
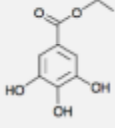
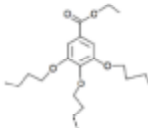
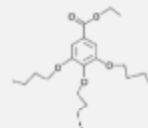


Figura 4.5 Cromatogramas de bromo butano (BB), 14, ácido gálico.

Tabla 4.3 Determinación del 2₂₄ por CG-Masas.

Tiempo	Compuesto	Masa	Estructura
20.213	<i>Etil galato</i>	39 (9.64) 153 (100)	
		51 (11.04) 170 (22.67)	
		79 (16.42) 183 (11.14)	
		125 (30.19) 198 (38.58)	
22.838	<i>3,4,5-tributoxi etil éster ácido benzoico</i>	29 (28.82) 170 (49.63)	
		41 (29.58) 198 (100)	
		57 (21.31) 254 (21.98)	
		124 (13.15) 310 (20.99)	
24.413	<i>3,4,5-tributoxi etil éster ácido benzoico</i>	29 (25.71) 153 (29.67)	
		41 (28.06) 170 (30.85)	
		57 (20.04) 183 (9.67)	
		125 (11.82)	

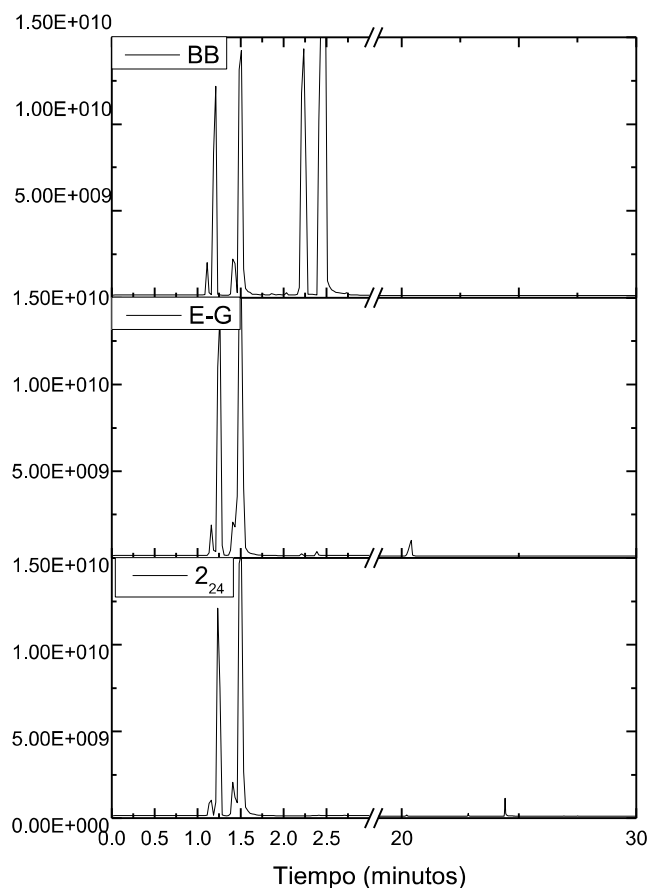


Figura 4.6 Cromatogramas obtenidos de 2₂₄, bromobutano y etil galato.

4.1.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

El ácido gálico presenta (en las Figura 4.7 y Figura 4.8) las bandas características de los grupos fenólicos que tiene el anillo bencénico con los tres enlaces de los grupos hidroxilo (-OH), señales de estiramiento a los 3493 cm^{-1} y 3268 cm^{-1} (Li y col. 2018) y de torsión en el plano a 1365 cm^{-1} (Kolev y col. 2013). Las señales de estiramiento de los enlaces C-O y C-C entre $1200\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, y las vibraciones del C=O aparecen a los 1664 cm^{-1} (Gálico y col. 2015). Las bandas características del anillo aromático se registran en el rango de los 1320 a 1650 cm^{-1} (Kolev y col., 2013), para el ácido gálico se observan tres bandas a 1645 , 1607 y 1541 cm^{-1} que corresponden a estos estiramientos (Ricci y col. 2015).

4.1.3.1 3,4,5-trihidroxi butil éster ácido benzoico (24).

En la Figura 4.7 se encuentran presentes los grupos CH_3 y CH_2 a 2961 , 2937 y 2875 cm^{-1} de los estiramientos asimétricos y simétricos (Robert M. Silverstein, Francis X. Webster 2005), las bandas del grupo éster para el C=O a 1686 cm^{-1} y el C-O-C a 1347 cm^{-1} confirmando la esterificación de la molécula (Gálico y col. 2015). Además se aseguran los grupos aromáticos a 1612 , 1535 y 1459 cm^{-1} (Kolev y col. 2013), desplazados por el cambio de polaridad de la molécula, ocasionada por la adición del butil. Se aprecia la presencia de una banda intensa a los 3412 cm^{-1} correspondiente a los grupos hidroxilo O-H confirmados a números de onda más bajos ubicados en 1098 , 1070 , 1039 cm^{-1} (Li y col. 2018).

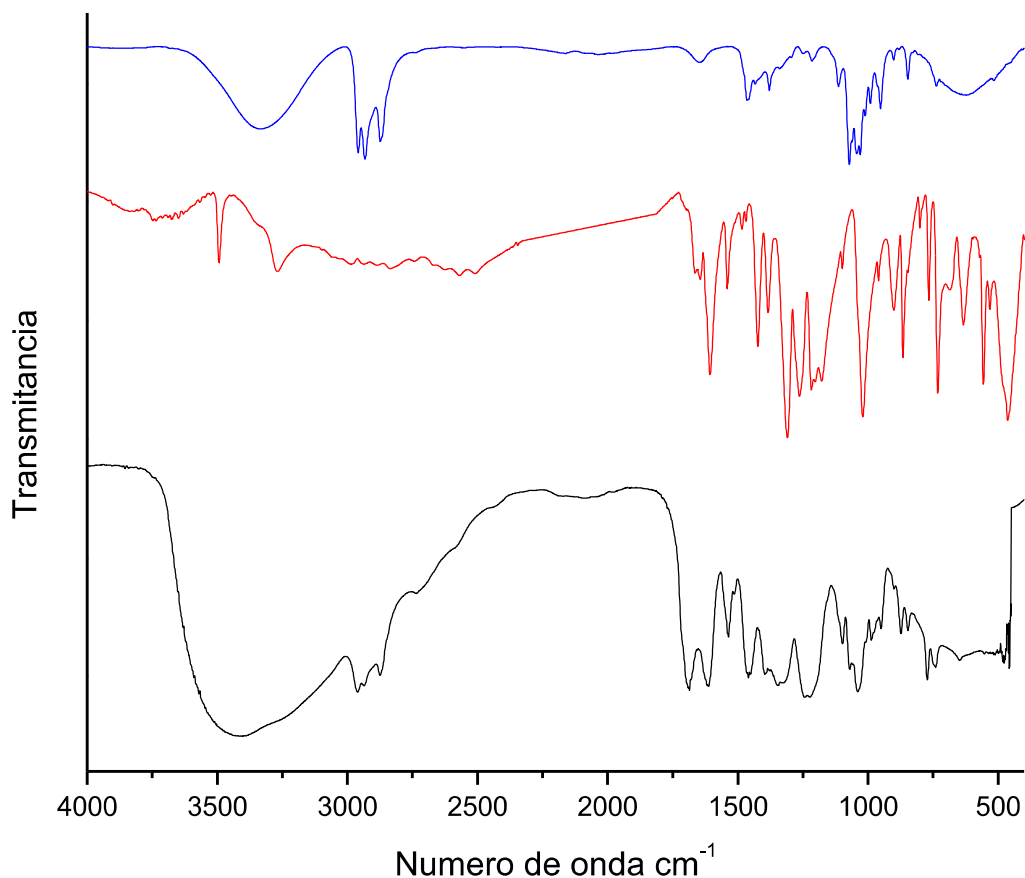


Figura 4.7 Espectros de FTIR del 3,4,5-trihidroxi butil éster ácido benzoico 24 (negro), como precursores ácido gálico (rojo) y butanol (azul).

4.1.3.2 3,4,5-tributoxi ácido benzoico (14)

En la Figura 4.8 se observa, una banda intensa a 3478 cm^{-1} correspondiente a los grupos funcionales O-H (Silverstein y col. 2005). A 2962 y 2929 cm^{-1} se aprecian vibraciones correspondientes a estiramientos asimétricos de enlaces CH_3 y CH_2 respectivamente, a los 2874 y 2857 cm^{-1} atribuido al estiramiento simétrico del CH_3 (Silverstein y col. 2005). Una banda intensa a los 1267 y 1087 cm^{-1} asociada a las vibraciones de estiramiento asimétrico del grupo eter C-O-C (Ricci y col. 2015). Las bandas del grupo carboxílico aparecen a los 1690 y 1388 cm^{-1} representan al C=O y C-OH. Las bandas propias del anillo aromático C=C

aparecen a 1630, 1540 y 1453 cm^{-1} (Kolev y col. 2013), y a los 966 cm^{-1} se atribuye a los H-anillo.

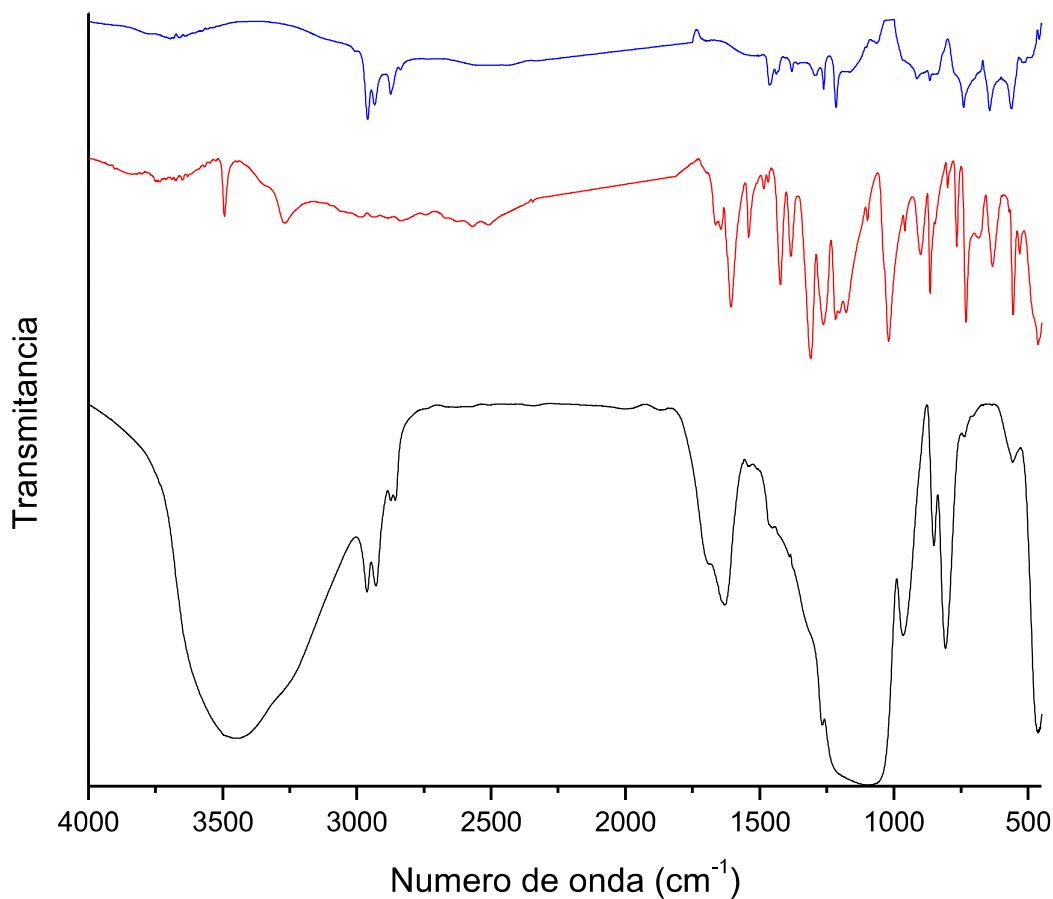


Figura 4.8 Espectros de FTIR entre el 14 (negro), como precursores ácido gálico (rojo) y bromobutano (azul).

4.1.3.3 3,4,5-tributoxi etil éster ácido benzoico (2₂₄)

La Figura 4.9 muestra las bandas características de los grupos CH_3 y CH_2 a 2959, 2932 y 2872 cm^{-1} (Silverstein y col. 2005), confirmando la eterificación del etil galato apareciendo a los 1258 y 1092 cm^{-1} las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico respectivamente del grupo éter C-O-C (Ricci y col. 2015). En la banda a 1729 y 1319 cm^{-1} aparecen las

vibraciones de los ésteres C(=O)-O a 1606, 1567, 1488 y 1463 cm^{-1} se localizan los grupos aromáticos (Kolev y col. 2013).

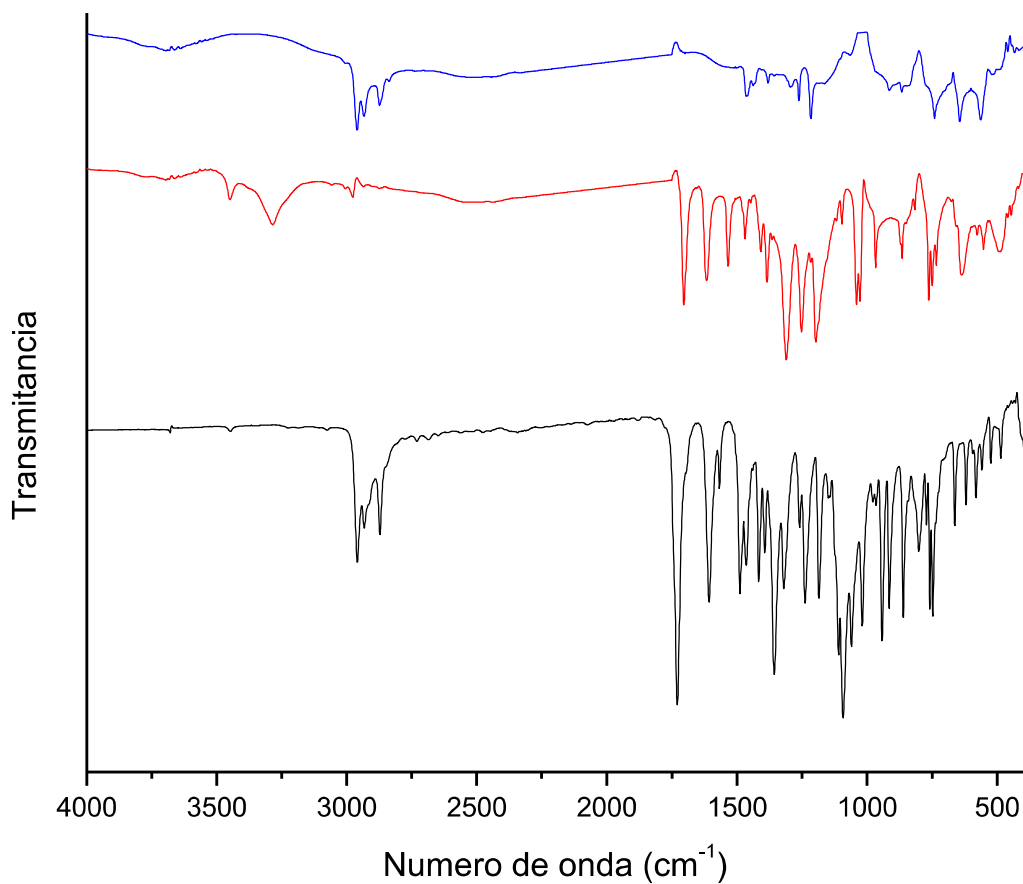


Figura 4.9 Espectros de FTIR entre 224 (negro), como precursores etil galato (rojo) y bromobutano (azul).

Los resultados de los Espectros de FTIR nos confirman la presencia de los grupos de cada una de las moléculas, referenciados en otros trabajos realizados, principalmente la sustitución de la eterificación y esterificación en los carboxílicos e hidroxilo respectivamente.

4.1.4 Espectroscopía UV- Visible (UV-Vis)

Los espectros de UV-visible de los hidrocarburos aromáticos, se caracterizan por tres bandas de transmisión π - π (Liu y col. 2013). Los anillos aromáticos son cromóforos que tiene tres bandas de máxima absorbancia $\pi \rightarrow \pi^*$ a longitudes de onda de 184 (no observable al

encontrarse fuera de rango), 204 y 256 nm. Los grupos hidroxilos (-OH) tienen efecto auxocrómico en estos cromóforos, particularmente en la banda de los 256 nm, y su presencia causa un desplazamiento de estas bandas hacia longitudes de ondas más largas (efecto batocrómico) (Cuesta y col. 2015). Por lo tanto, en el caso del ácido gálico son 214-269 nm por efecto de los tres grupos hidroxilo (Hussain y col. 1979).

4.1.4.1 3,4,5-trihidroxi butil éster ácido benzoico (2₄)

El espectro del 2₄ presenta señales a 216 y 274 nm correspondientes a las vibraciones del anillo aromático al presentar un desplazamiento batocrómico respecto al ácido gálico debido al grupo éster. Aparece una señal a los 201 nm atribuible al grupo éster por el “fenómeno de absorción final” asociado con una transición n-σ*, cuyo máximo de absorción habitualmente se encuentra por debajo de los 200 nm, pero parte de la banda se aprecia por encima de este valor siendo el mismo caso del butanol por los grupos hidroxilo respectivamente (Figura 4.10).

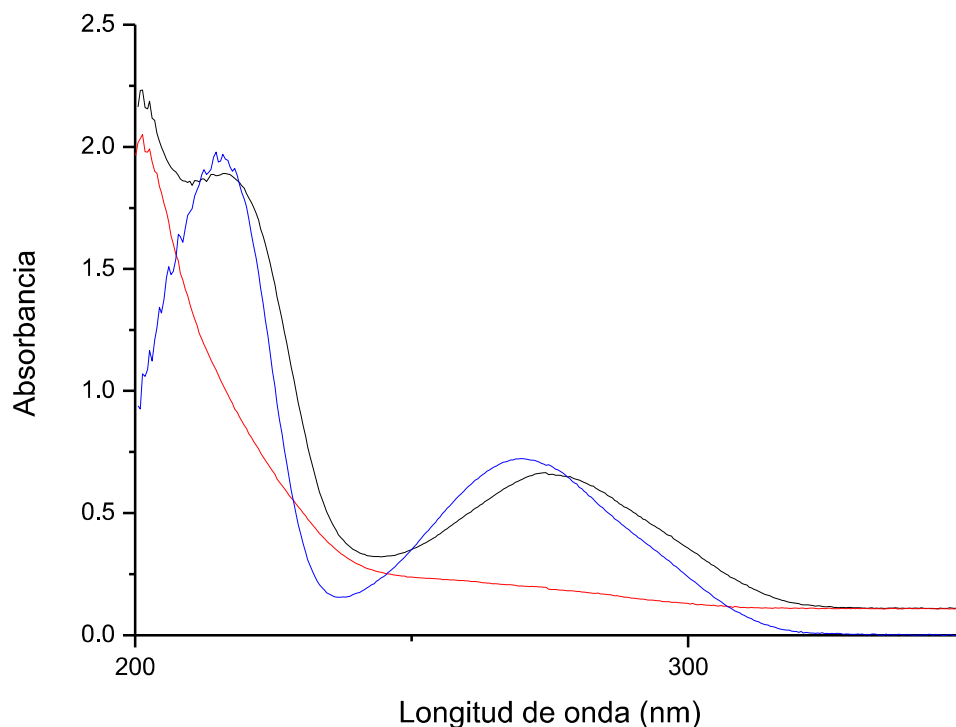


Figura 4.10 Espectro UV-visible de 2₄ (negro), como precursores ácido gálico (azul) y butanol (rojo).

4.1.4.2 3,4,5-tributoxi ácido benzoico (1₄)

En 1₄ se registran las dos bandas atribuidas al anillo aromático a 211 y 261 nm, se observa el efecto hipsocrómico además de un hombro a los 275 nm que sugiere la eterificación de los tres hidroxilos del anillo (Figura 4.11).

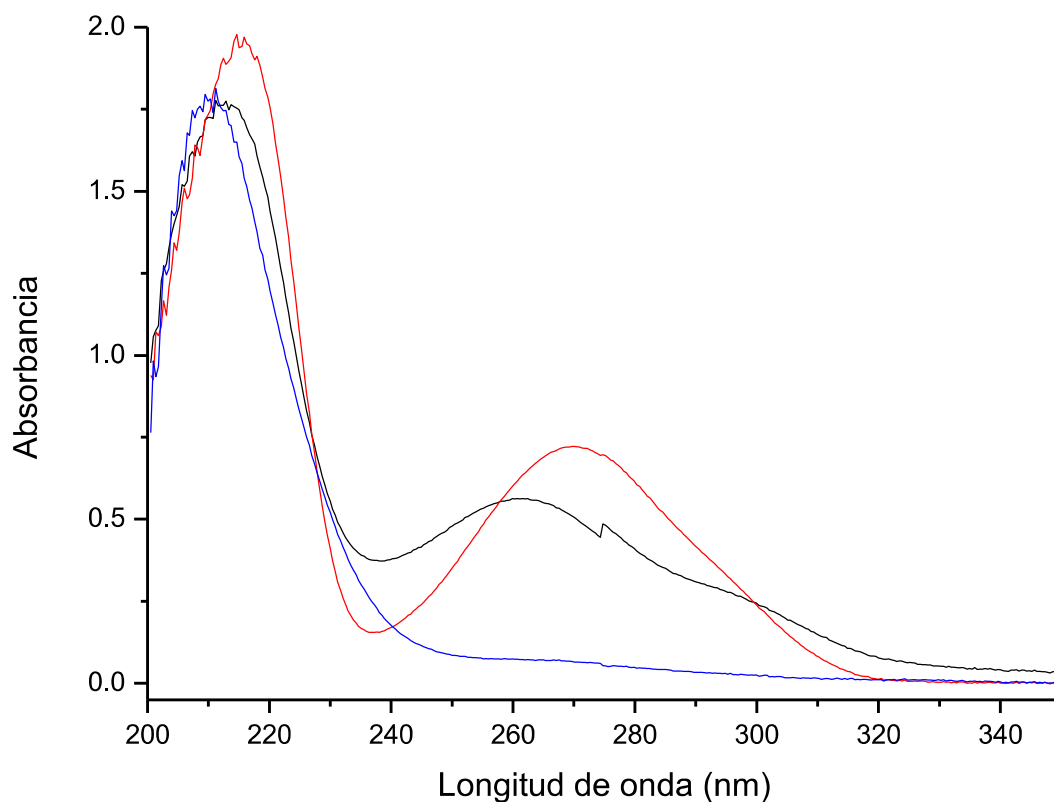


Figura 4.11 Espectro UV-visible de 1₄ (negro), como precursores ácido gálico (rojo) y bromobutano (azul).

4.1.4.3 3,4,5-tributoxi etil éster ácido benzoico (2₂₄)

En 2₂₄ se disolvió en agua destilada y tomando en cuenta el efecto hipocrómico del disolvente sobre la interacción con la molécula se observan dos registros, uno a los 196 nm asignada al éster y apreciando una disminución en la absorbancia a los 260 nm a su vez teniendo un efecto hipsocrómico presumiblemente por la ausencia de los grupos hidroxilo (Cuesta y col. 2015) (Figura 4.12).

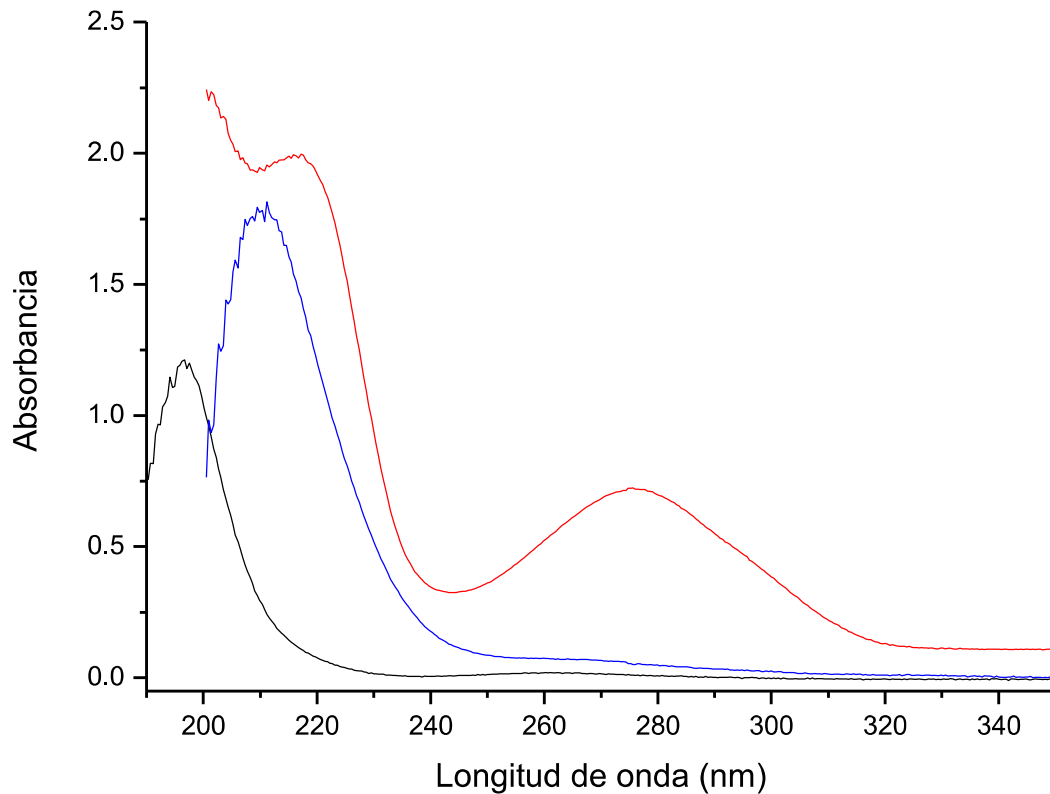


Figura 4.12 Espectro UV-visible de 2₂₄ (negro), como precursores etil galato (rojo) y bromobutano (azul).

4.1.5 Estabilidad de las emulsiones.

Después de las 24 horas de realizar la emulsificación con el sonificador, se determinó que los mejores resultados de estabilización de la emulsión, reteniendo mayor cantidad de agua congénita, los presenta 2₂₄ al mantener el 50% del volumen de agua congénita emulsificada, es decir 9 ml, y estabilizada en el crudo contra el 40% de volumen de agua congénita correspondiente a 7.5 ml.

Tabla 4.4 Agua libre después de 24 hrs por la prueba de botella.

Emulsiones	Crudo (ml)	14 (ml)	24 (ml)	2 ₂₄ (ml)
Primera prueba	15	9	2	7.5
Segunda prueba	15	10	3	7.5

4.1.6 Microscopia electrónica de Barrido (MEB-ED).

La muestra 2₂₄ presenta nucleación y crecimiento acicular con crecimiento equiaxial, este mecanismo de crecimiento confiere una morfología fibrilar al material y por consiguiente una alta área superficial de contacto (Figura 4.13). El análisis elemental determino el porcentaje atómico del C a 74.67% y el O en 23.96%.

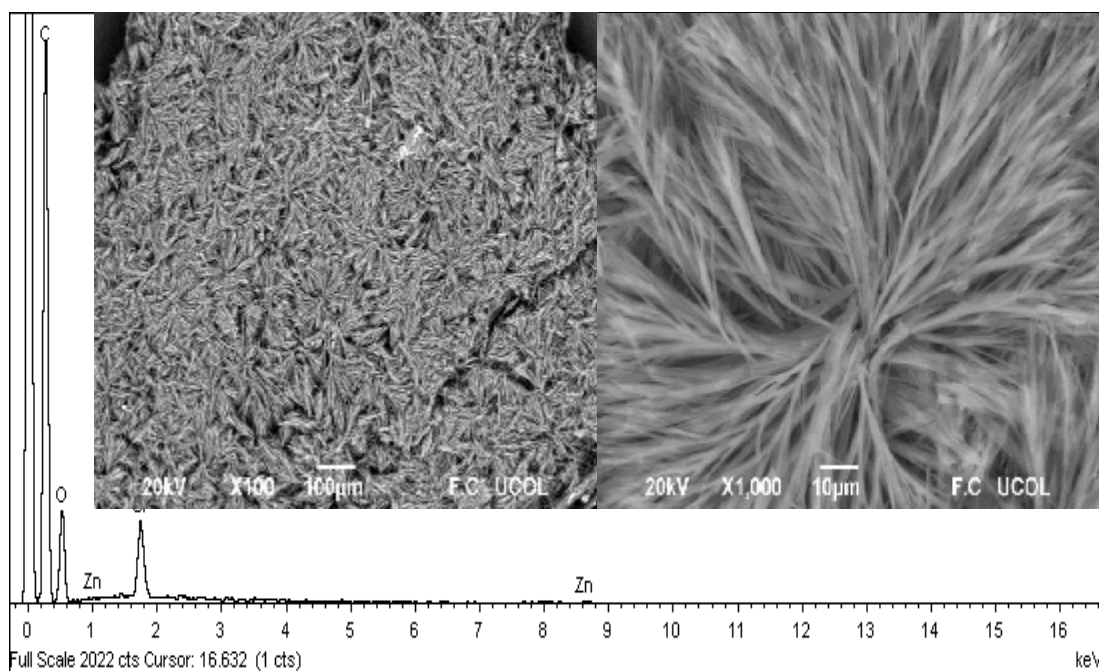


Figura 4.13 Morfología del 3,4,5-tributoxi etil ácido benzoico (2₂₄) por MEB-ED.

En 2₄ se observan fracturas frágiles transgranulares con presencia de un crecimiento columnar semielíptico lo cual habla de un crecimiento preferencial anisotrópico con la presencia de cavidades en distintos relieves (facetas o niveles nanométricos), con fractura frágil transgranular (Figura 4.14).

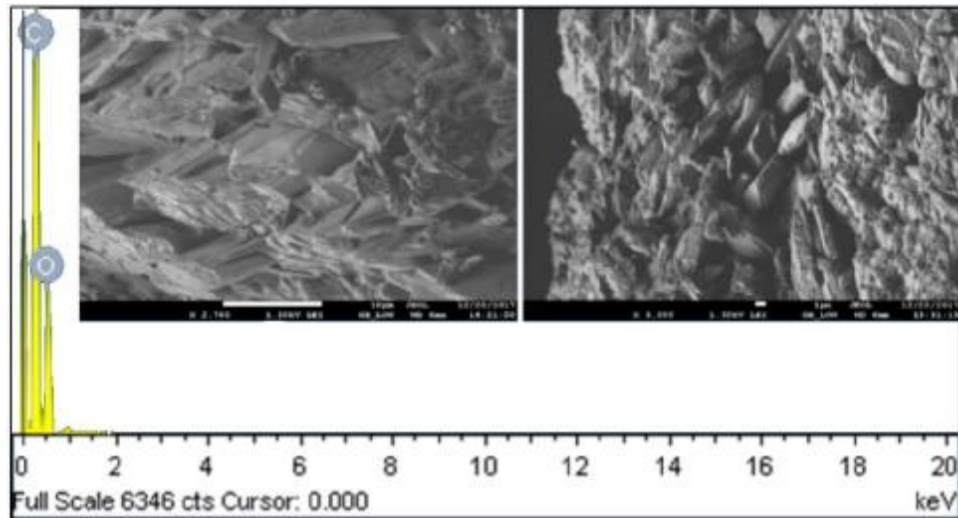


Figura 4.14 Morfología del butil galato (24) por MEB-ED.

4.2 Modelización numérica de la recuperación asistida de un sistema petrolero mexicano

4.2.1 Propiedades geofísicas

La determinación de las propiedades geofísicas se determinaron por medio de los registros históricos de los análisis de exploración del campo Aguacate que fueron obtenidas por el IMP y PEMEX, las condiciones de pozo (Tabla 4.5), la litología (Figura 4.15) y mineralogía. Estos datos fueron alimentados en el modelo numérico de simulación.

Tabla 4.5 Condiciones geofísicas del Campo Aguacate.

Campo	Aguacate
Porosidad	<i>16%</i>
Permeabilidad	<i>400-800 md</i>
Viscosidad	<i>4115-147 cp</i>
Densidad del Aceite	<i>0.8920-0.909 g/cm³</i>
Gravedad API	<i>13-15 °API</i>
Salinidad del Agua	<i>46,000-50,000 ppm NaCl</i>
Temperatura del yacimiento	<i>62°C</i>

**DISEÑO DE EXPLOTACIÓN
POZA RICA**

INICIO PERF.: 22-MARZO-1970
 TERMINO POZO: 29-DICIEMBRE-1970
 (Pozo Taponado, Invasión de Agua Salada)
 ACTUALIZADO: 20-FEBRERO-2006

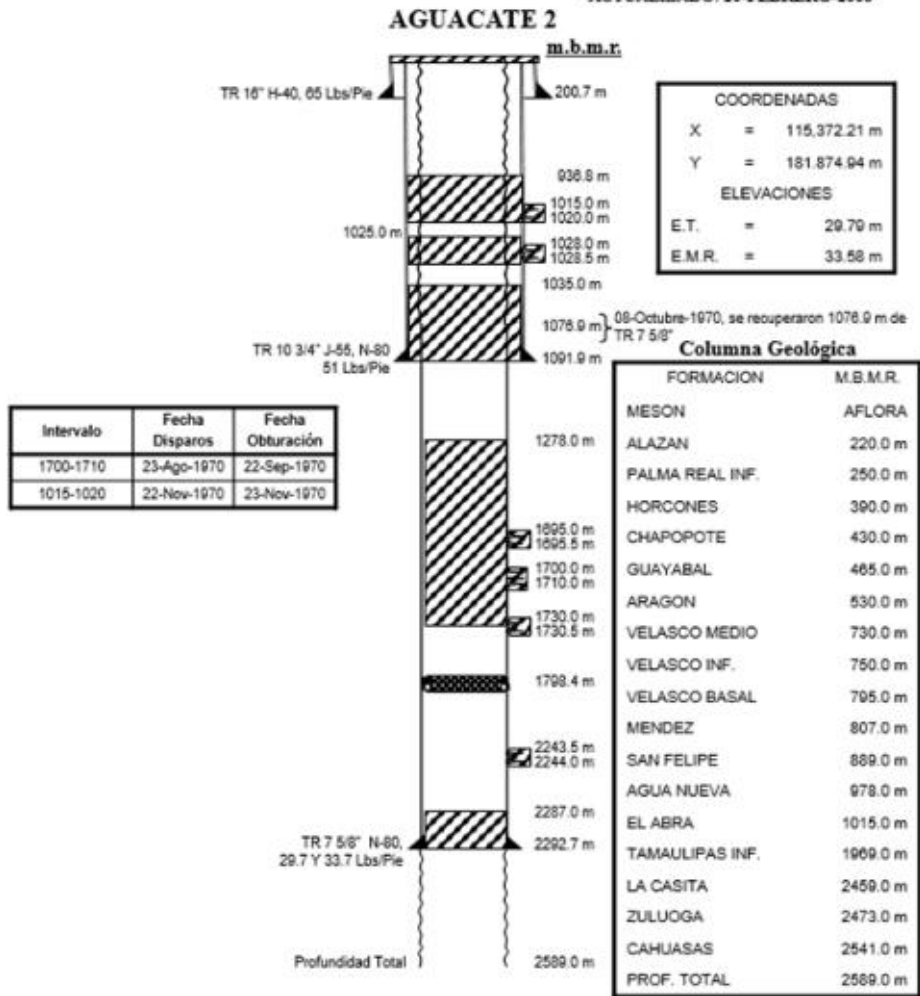


Figura 4.15 Columna Litológica Aguacate-2⁽²³⁾.

²³ Cortesía de PEMEX Exploración.

4.2.2 Propiedades geoquímicas

4.2.2.1 Transformación del querógeno en crudo y evolución del potencial petrolero

En la Tabla 4.6 se muestran los resultados de los análisis Rock-Eval realizada durante la estancia en la Universidad de Estrasburgo en Francia y en el Centro de Investigación de Geología Aplicada de la Universidad de Coahuila.

Las muestras son cortesía de la litoteca de PEMEX exploración de Poza Rica Veracruz como parte del proyecto SENER en colaboración con el Instituto Mexicano del Petróleo y el Tecnológico de Ciudad Madero, y corresponden a seis pozos del campo Aguacate a diferentes profundidades con un total de 37 muestras.

Tabla 4.6 Resultados del análisis Rock-Eval de las muestras de roca.

Muestras	S1	S2	S3	Tmax	IP	IH	IO	COT
A.28 N2-1	0.1	1.26	0.29	426	0.08	336	78	0.38
A.28N1-2	0.37	23.4	0.72	416	0.02	517	16	4.53
A.2N10-1	0.01	0.09	0.21	437	0.07	68	162	0.13
A.2N11-2	0.01	0.06	0.34	431	0.14	43	262	0.13
A.2N12-2	0.01	0.11	0.19	438	0.1	267	466	0.04
A.2N13-2.136	0.09	1.67	0.3	418	0.05	405	73	0.41
A.2N13-2.148	0.16	3.62	0.23	413	0.04	487	30	0.74
A.2N1-4	6.43	29.72	0.69	426	0.18	690	16	4.31
A.2N14-2	0.06	1.41	0.12	424	0.04	556	46	0.25
A.2N15-3	0.31	5.92	0.16	425	0.05	681	19	0.87
A.2N16-8	0.03	0.08	0.28	433	0.27	101	357	0.08
A.2N17-1	0.04	0.09	0.22	334	0.32	82	212	0.11
A.2N2-4	7.38	33.67	0.81	425	0.18	721	17	4.67
A.2N3-3	2.45	7.48	0.43	422	0.25	618	36	1.21
A.2N4-1	0.08	0.77	0.42	435	0.09	354	196	0.22
A.2N4-10	0.05	0.78	0.13	429	0.06	524	88	0.15
A.2N4-5	0.14	0.69	0.45	431	0.17	241	155	0.29
A.2N5-3	0.01	0.28	0.24	349	0.04	201	171	0.14
A.2N5-9	0.77	1.52	0.19	421	0.34	485	61	0.31

A.2N6-2	0.03	0.13	0.46	445	0.16	79	273	0.17
A.2N7-1	0.01	0.11	0.31	442	0.11	73	201	0.16
A.2N8-4	0.02	0.18	0.29	437	0.1	142	229	0.13
A.300N2-2	0.01	0.15	0.44	429	0.09	176	505	0.09
A.300N2-8	0.02	0.14	0.3	435	0.11	65	134	0.22
A.300N3-7	0.03	0.09	0.15	426	0.24	68	106	0.14
A.3N16-11	6.56	18.97	0.26	427	0.26	671	9	2.83
A.3N16-14	8.41	28.88	0.25	429	0.23	708	6	4.08
A.3N16-2	6.14	19.14	0.33	425	0.24	649	11	2.95
A.3N16-3	3.92	9.91	0.27	426	0.28	557	15	1.78
A.3N16-5	6.51	19.32	0.26	424	0.25	665	9	2.9
A.3N18-1	3.55	9.03	0.14	424	0.28	616	9	1.47
A.3N18-3	1.87	4.51	0.13	424	0.29	556	16	0.81
A.3N18-5	3.27	8.54	0.28	426	0.28	625	21	1.37
A.5N1-1	0.5	2.6	0.9	429	0.16	201	70	1.29
A.5N1-2	0.24	4.28	0.48	435	0.05	390	44	1.1
A.7N1-1	0.22	3.8	0.63	433	0.05	407	67	0.93
A.7N1-2	4.73	15.4	0.24	429	0.23	665	10	2.32

La determinación de la evolución térmica de la materia orgánica correspondiente a cada formación muestreada se realizó considerando su potencial petrolero (IH) y la temperatura de pirólisis de transformación del querógeno en crudo (Tmax; °C). Para esto se utilizó la gráfica de Espitalié (Figura 4.16).

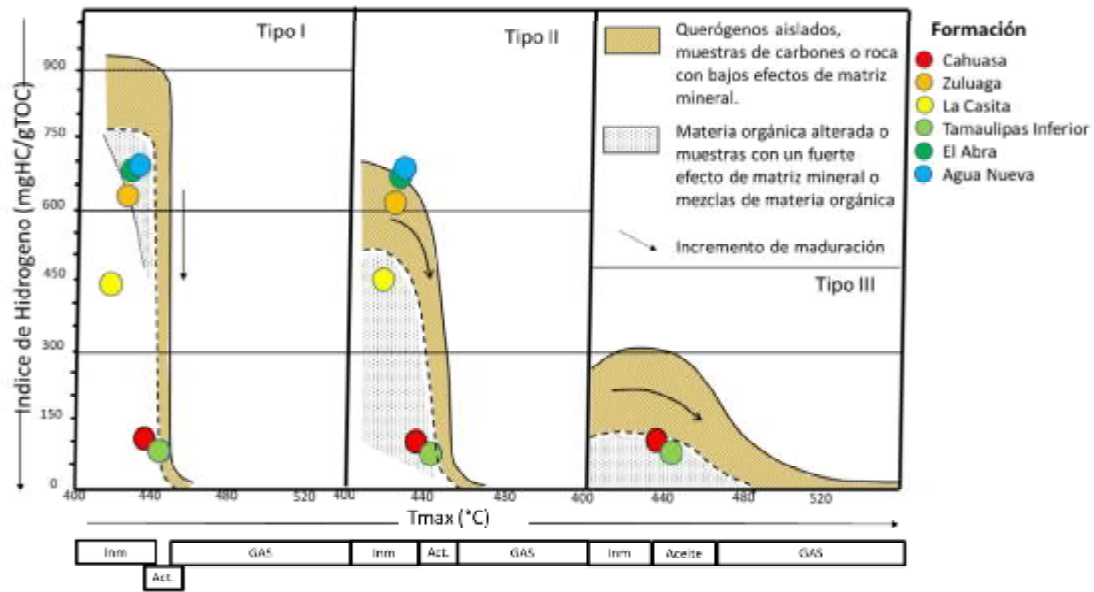


Figura 4.16 Evolución biogénica de los querógenos de las rocas madres de acuerdo con Espitalié⁽²⁴⁾.

Se puede observar que las formaciones Agua Nueva, El Abra y Zuluaga se encuentran entre los tipos I y II es decir que los querógenos de estas rocas madres/almacén son de origen lacustre y marino. Las formaciones Cahuasa y Tamaulipas Inferior por su carácter de origen continental se acoplan al Tipo III. En la faja de Oro, La Casita de la formación Pimienta corresponde de acuerdo con estos análisis Rock-Eval más al tipo II (por estar posicionada en el área de la materia orgánica alterada).

²⁴ Espitalié 1986

De una manera general la formación del aceite se efectúa cuando el %PRV es superior a 0.5% y el Tmax pasa de los 430°C como lo muestra la Figura 4.17, podría considerarse que es una parte del querógeno considerado inmaduro y solo se acercan a la ventana del aceite las formaciones más profundas Cahuasa y Tamaulipas Inferior (correspondiente al %PRV en un promedio de 0.7).

Solo dos pozos de la formación el Abra se encuentran próximas a 0.5% PRV considerándose inmaduras las demás formaciones. En la Figura 4.17 se observa que el pozo A-2 se considera el de mayor representatividad de este fenómeno para utilizarlo en la simulación numérica en el PETROMOD, al abarcar el comportamiento de la mayoría de las formaciones, estas distribuidas entre los tres tipos considerando la formación Agua Nueva del tipo I y II de acuerdo con la Figura 4.16.

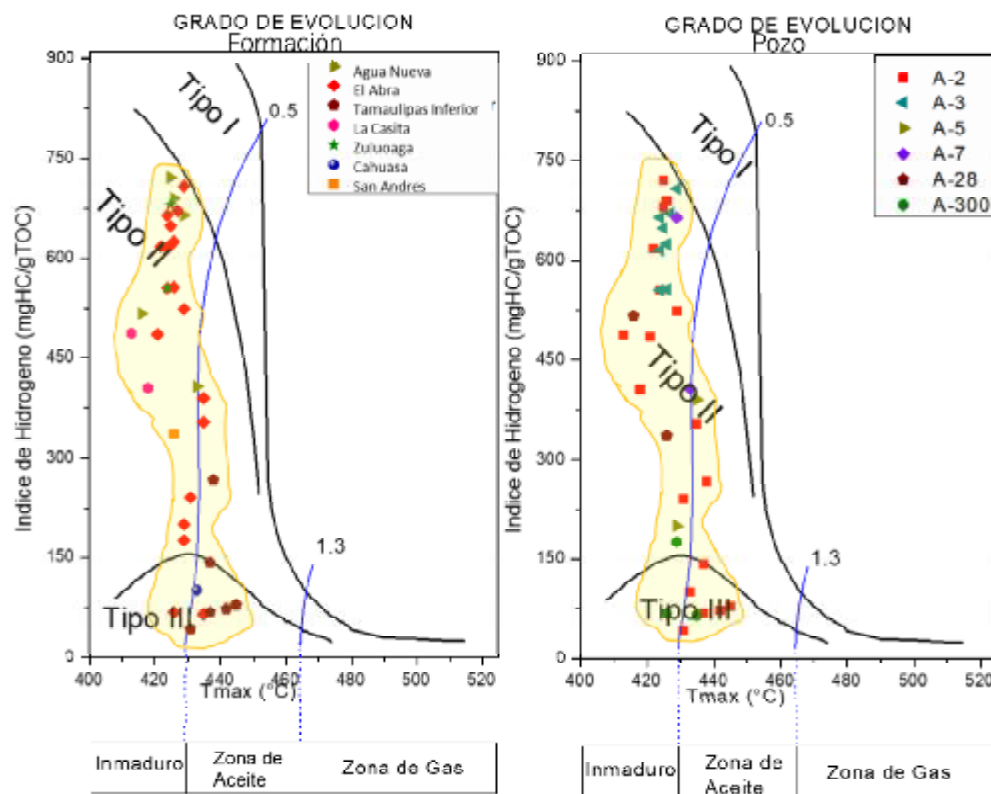


Figura 4.17 Grado de evolución por formación y por pozos, Campo Aguacate.

Se determinó el potencial genético inicial que va en la relación de S1+S2 y TOC% de los resultados de Rock-Eval (Figura 4.18). Las rocas de las formaciones estudiadas tienen algunas veces un potencial generador alto. Es decir que las rocas almacén El Abra que estamos utilizando para la inyección en recuperación mejorada va desde potencial de generación de hidrocarburo alto a bueno, moderado y hasta pobre. Esta heterogeneidad es importante pues la inyección de fluidos calientes que se va a realizar en piloto, va a transformar el querógeno, produciendo a la vez más crudo y en consecuencia elevará la presión y cambiara la composición de los hidrocarburos que fueron formados naturalmente.

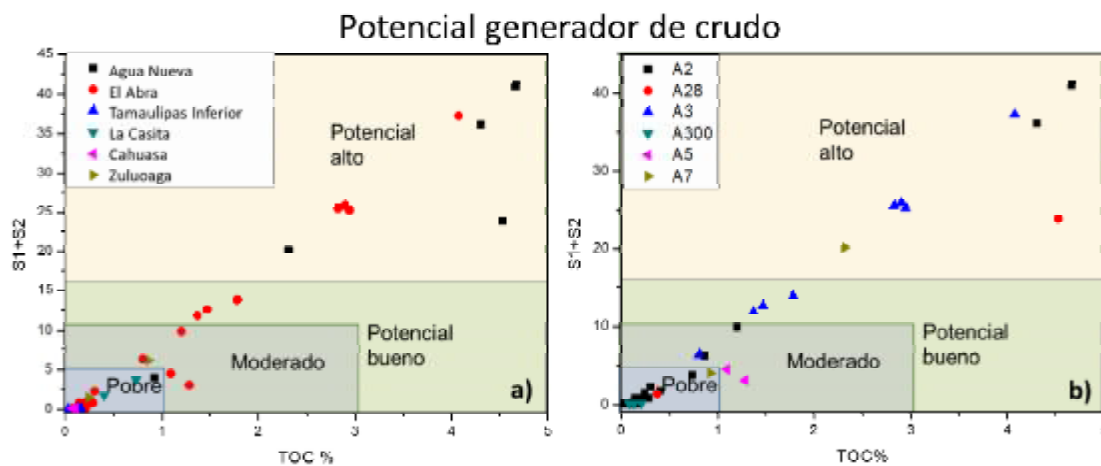


Figura 4.18 Potencial generador a) por formación y b) pozos. Datos del análisis Rock-Eval.

Como se puede observar en la Figura 4.19 la cantidad de querógeno ($\% \text{TOC} \cdot \text{IH} / 100$) que tienen las rocas madre/almacén, El Abra y Agua Nueva que son en general inmaduras, van algunas veces hasta la entrada de la ventana del aceite por lo cual se producen algunos aceites pesados, su riqueza es algunas veces muy alta y puede ir desde los 700 miligramos de hidrocarburos por gramos de carbón orgánico total hasta cero.

Por lo cual indica una heterogeneidad muy importante de la materia orgánica en las rocas que son consideradas almacén, en conclusión, las formaciones El Abra y Agua Nueva, debido principalmente al origen del querógeno, son consideradas sin duda nuestro sistema petrolero estudiado como no convencional.

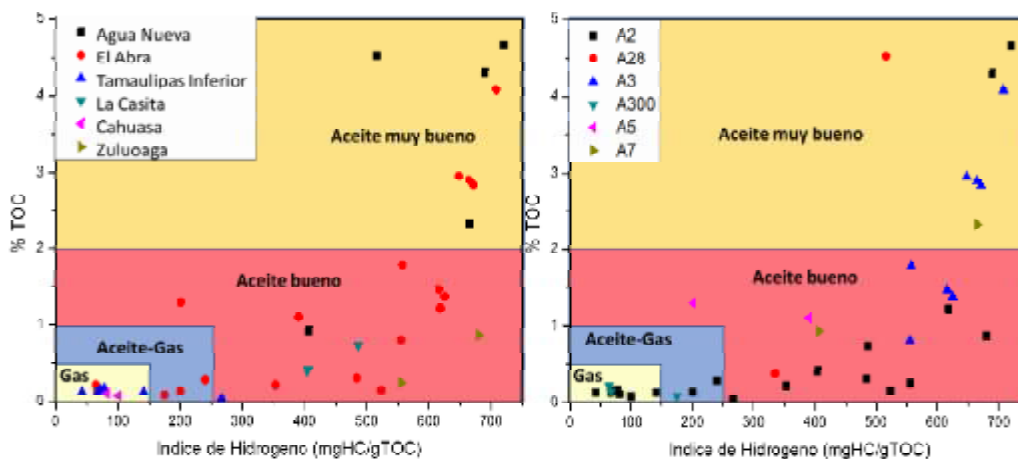


Figura 4.19 Cantidad de querógeno, %TOC x IH. Datos del análisis Rock-Eval.

4.2.2.2 Reflectancia de la vitrinita %PRV

Los análisis del %PRV de vitrinita que se realizaron en el laboratorio del EOST en Francia fueron las muestras de núcleos del pozo Aguacate de la formación el Abra (Figura 4.20). La reflectancia va desde los 0.6 a 1.19 R_o.

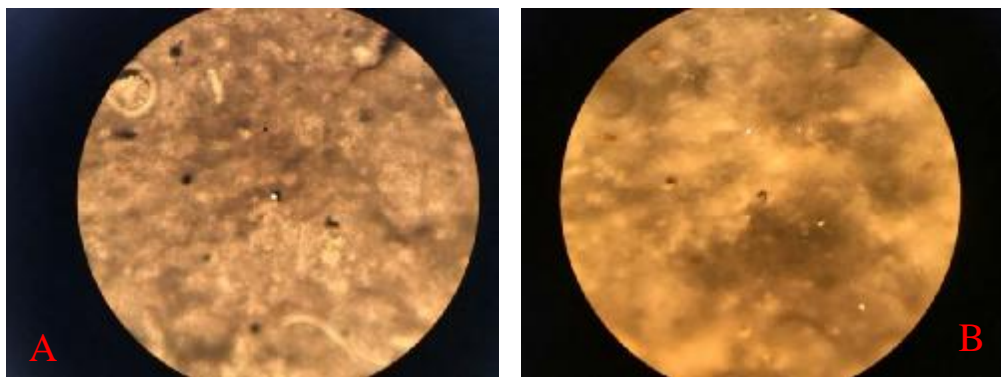


Figura 4.20 A) Vista por transmitancia de la vitrinita que es opaca. B) Vista de la reflectancia de la misma vitrinita.

La tendencia de evolución térmica, clásica para los carbones continentales del Tipo III, de la gráfica de Teichmüller y Durand 1983 donde se interrelacionan el %PRV y el Tmax del Rock-Eval, no corresponden con las muestras del campo Aguacate, descartando así que sean del tipo continental, en la Figura 4.21 se aprecia que la tendencia de las formaciones El Abra,

Agua Nueva y Tamaulipas Inferior no corresponden con los Tipos I y III. Lo que confirma que nuestro sistema es de un Tipo II de origen Marino-Lacustre.

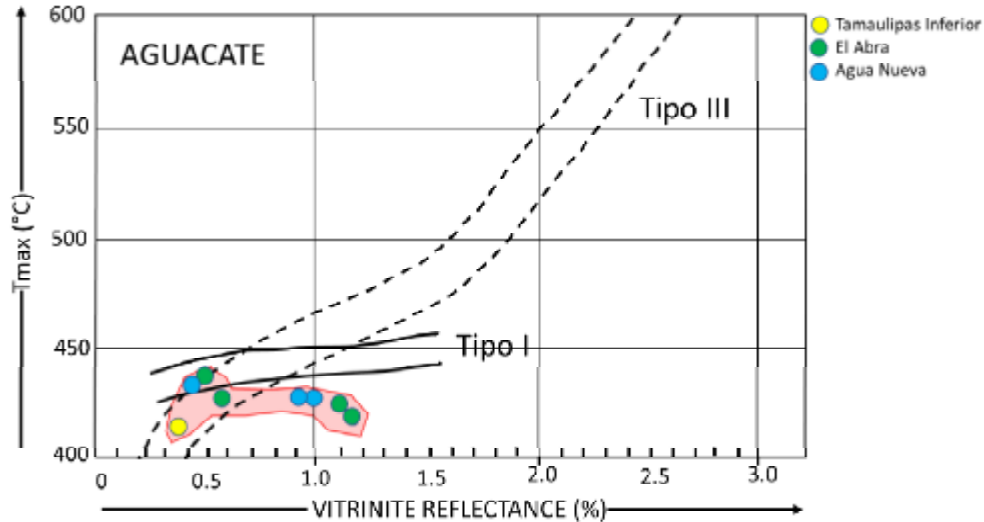


Figura 4.21 Correlación de Tmax y %PRV de las muestras de campo Aguacate (adaptado de Teichmüller y Durand, 1983, área punteada).

4.2.3 Evolución térmica del rift del golfo de México

Los resultados de la simulación de evolución de la temperatura en la superficie entre el agua y el sedimento en el Lagon, se puede observar en la Figura 4.22 (Anexos 2) que corresponde a la simulación realizada con el modelo de Wygrala, 1989, considerando la localización de la plataforma con respecto a las coordenadas del Golfo de México. La línea negra representa la paleotemperatura entre la superficie y el agua siguiendo con el tiempo la historia de formación del golfo de México.

Esta Paleotemperatura cambió ligeramente de 20 a 28°C como máximo siguiendo la historia de abertura del Golfo de México considerando así su geodinámica y tectónica de placas que formó el continente americano.

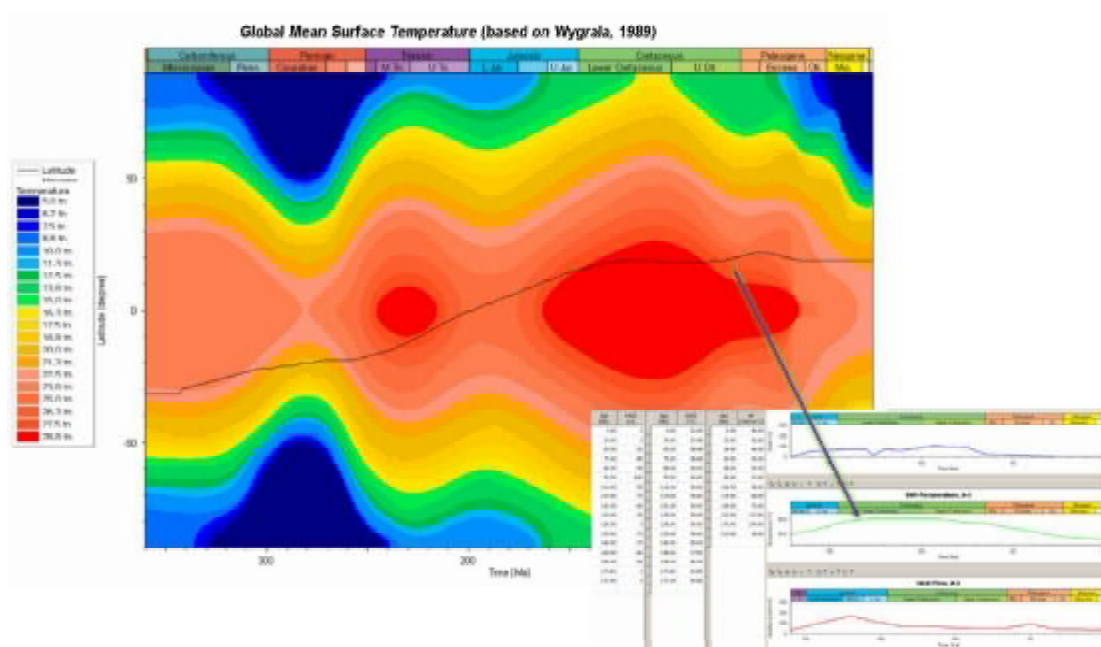


Figura 4.22 Evolución térmica del campo Aguacate (Fisura del Golfo de México)⁽²⁵⁾.

4.2.4 Simulación de la expulsión y la migración.

4.2.4.1 Modelado 1D

Selección de columna litológica, facies, edades de correlación y espesor en pozos

Se presentan los valores de las tablas para cada pozo en PetroMod Figura 4.23 complementado por la columna geológica de la Figura 3.18 (Anexos 3) y la información de los pozos de la Figura 4.15.

²⁵ Tomada del PetroMod con datos de Paleotemperaturas de Wygrala 1989

Layer	Top [m]	Base [m]	Thick. [m]	Eroded [m]	Depo. from [Ma]	Depo. to [Ma]	Eroded from [Ma]	Eroded to [Ma]	Lithology	PSE	TOC [%]	Kinetic	HI mgHC/gTOC
Meson	0	216	216	100	27.00	23.00	23.00	0.00	Shale (typical)	Overburden Rock			
Alazan	216	246	30		31.00	27.00			SHALE	Overburden Rock			
Palma real inferior	246	386	140		34.00	31.00			SHALE	Overburden Rock			
Horcónes	386	426	40		36.60	34.00			SHALE	Overburden Rock			
Chapopote	426	461	35		40.00	36.60			SHALE	Overburden Rock			
Guayabal	461	526	65		52.00	40.00			SHALE	Overburden Rock			
Aragon	526	726	200		55.00	52.00			SHALE	Overburden Rock			
Velasco Medio	726	746	20	750	60.00	57.00	57.00	55.00	SHALE	Overburden Rock			
Velasco inferior	746	791	45		64.00	60.00			SHALE	Overburden Rock			
Velasco basal	791	803	12		66.40	64.00			SHALE	Overburden Rock			
Mendes	803	885	82		84.00	66.40			Marl	Seal Rock	0.14	Vazquez(2018)_TI,II(Aguacate)	63.00
San Felipe	885	974	89		88.50	84.00			Limestone (organic rich - typical)	Seal Rock	0.19	Vazquez(2018)_TI,II(Aguacate)	77.66
Agua nueva	974	1011	37		91.00	88.50			Limestone (ooid grainstone)	Source Rock	4.31	Vazquez(2018)_TI,II(Aguacate)	690.00
EL ABRA	1011	1956	945		111.50	91.00			LIMEdolom	Source Rock	0.38	Vazquez(2018)_TI,II(Aguacate)	403.80
Tamaulipas inferior	1956	2455	499		144.00	111.50			LIMEdolom	Reservoir Rock	0.13	Vazquez(2018)_TI,II(Aguacate)	112.00
LA CASITA	2455	2469	14		152.00	144.00			Tuff (basaltic)	Source Rock	0.57	Vazquez(2018)_TI,II(Aguacate)	446.00
Zuloaga	2469	2537	68		169.00	152.00			LIMEdolom	Underburden Rock	0.56	Vazquez(2018)_TI,II(Aguacate)	618.50
Cahuasas	2537	2585	48		187.00	169.00			SANDcongl	Underburden Rock	0.10	Vazquez(2018)_TI,II(Aguacate)	91.50
						187.00							

Figura 4.23 Condiciones estratigráficas, cargadas al PetroMod.

Parámetros de la cinética de producción de querógeno

Para poder simular numéricamente la expulsión y migración actual del crudo generado en el sistema no convencional, se necesitan saber cuáles son las cantidades y naturaleza de los hidrocarburos que se forman con la temperatura del yacimiento, para esto se procedió a determinar las energías de activación de las reacciones de formación del crudo a partir del querógeno que se van a emplear en la simulación del yacimiento. Veremos más adelante en el modelado que esta configuración también contribuye a la calibración de Tmax (Calibración, página 110).

Para esto se empleó un programa de simulación numérica que se realizó en la Universidad de Estrasburgo para modelar la forma del pico S2 de los querógenos de las rocas madres estudiadas. Este programa está basado en la ecuación de Arrhenius e integra varios parámetros producidos en los análisis Rock-Eval para determinar las energías de activación de la cinética de transformación del querógeno (Figura 4.24, Anexos 4).

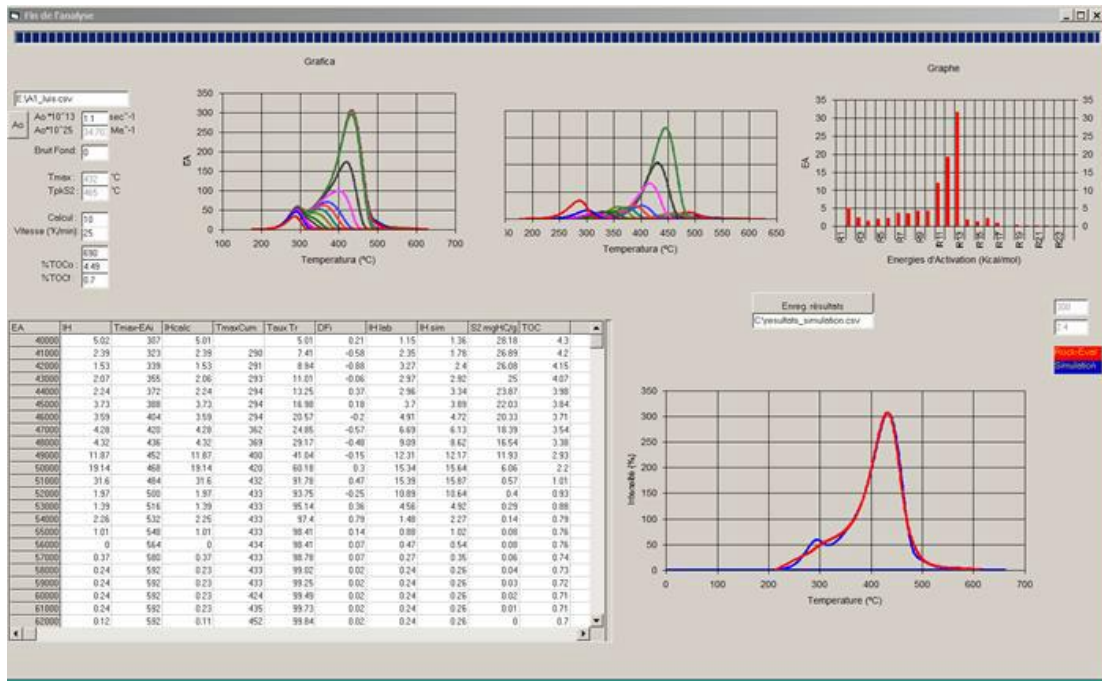


Figura 4.24 Cinética Martínez & Vazquez2018_TI,II(Aguacate).

Condiciones de frontera

Los valores de flujo de calor, usados son Jarvis y Mckenzie 1980 dados por Alzaga 2008 (Figura 4.25).

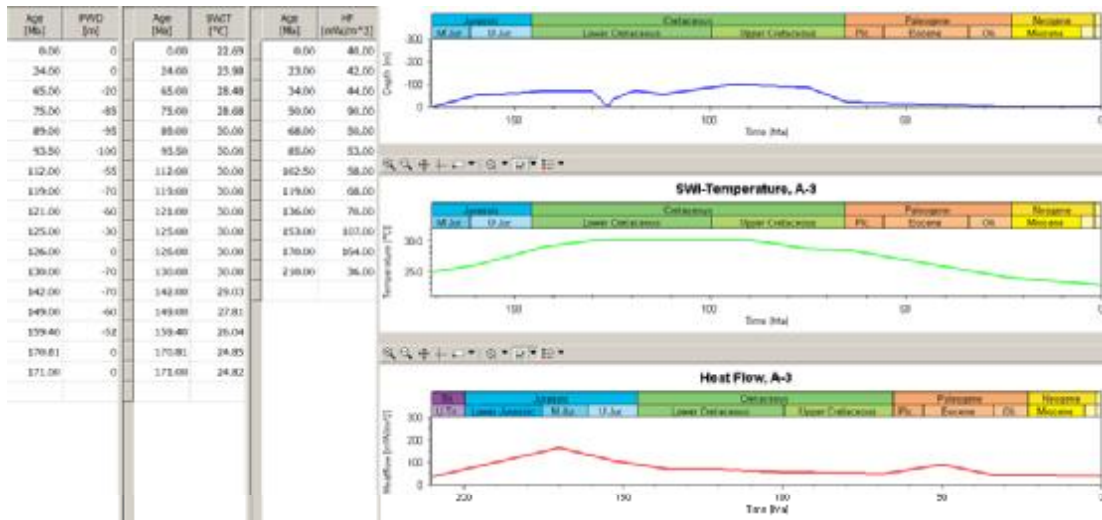


Figura 4.25 Flujo de Calor aplicable a campo Aguacate.

Resultados del modelado 1D

Los resultados de la simulación del enterramiento del pozo A2 después de su calibración térmica y cinética con el flujo de calor del Golfo de México, nos muestran que la temperatura aumentó considerablemente a partir de la edad de la erosión a los 57 millones de años como se aprecia en la Figura 4.26(Anexos 6a). El levantamiento tectónico en donde se llevó a cabo la erosión produjo una variación de calor que permitió aparentemente producir crudo y expulsar una parte de éste Figura 4.26 (Anexos 6b). Esto influyó en la disminución del potencial petrolero del querógeno y lo cual nos lo muestran las zonas de hidrocarburos, produciendo en particular aceite pesado al inicio de la ventana del aceite Figura 4.26 (Anexos 6 c y d).

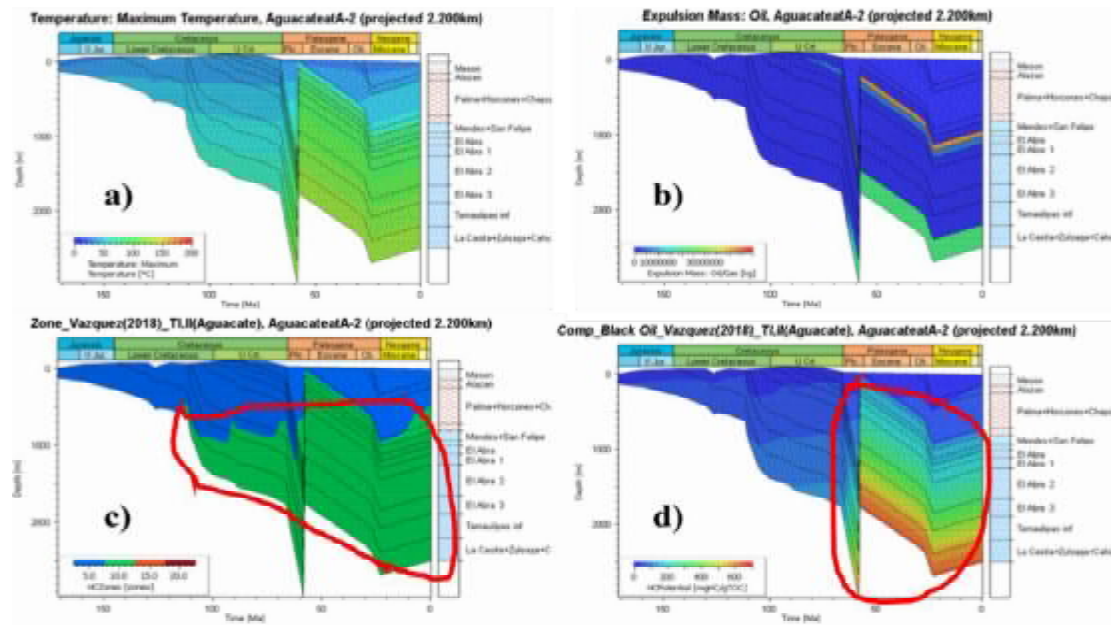


Figura 4.26 Resultados de la simulación 1D del pozo A-2, a) temperatura máxima del pozo 100°C, b) zonas de expulsión de hidrocarburo 40000000 Kg, c) zonas hidrocarburo 10 y d) composición de aceite 600

Es necesario decir que este modelado básico del pozo puede ser utilizado en el futuro para simular la inyección de fluidos calientes cuando esta se realice en el campo en forma piloto. Actualmente la simulación solamente muestra los resultados de lo que la naturaleza realizó

geológicamente en esas formaciones de ese sistema petrolero para formar hidrocarburos en un sistema no convencional.

La manera en que se puede simular la inyección de fluidos calientes consiste en meter en el punto en donde se va a inyectar una cinética de producción de esos fluidos a la época actual que se va a activar con la temperatura a la cual se inyecten los fluidos en un tiempo muy corto. Por lo pronto esto no se ha hecho pues no se tienen los resultados de las experiencias piloto.

4.2.4.2 Modelado 2D

El modelado 2D comienza importando el extracto de línea sísmica con Petrel en el software PetroMod. Una vez que se importa la línea sísmica, se dibujó los horizontes en el software y se reconocen las litologías (Figura 4.27, Anexos 7).

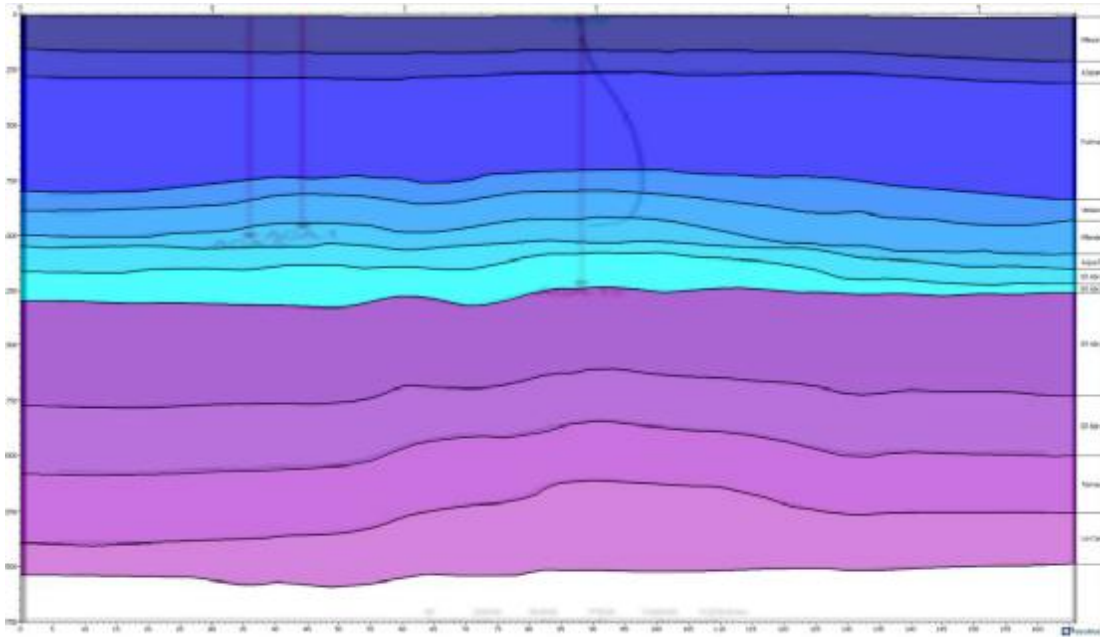


Figura 4.27 Horizontes de la línea sísmica del campo Aguacate. Modelado 2D PetroMod.

Erosiones

Se determinaron dos erosiones del sistema en cada uno de los pozos; es de 100 metros en la formación Meson y 750 metros en Velasco Medio. Estos parámetros fueron empleados en la calibración del Tmax y los parámetros de la cinética de reacción del querógeno.

Calibración

Para calibrar tomamos el máximo de Tmax porque la roca madre está al comienzo de la ventana del petróleo (y sabemos que hay producción de petróleo) para que la curva pase por los puntos (Figura 4.28, Anexos 5). Para calibrar se emplearon los parámetros de erosión, las paelotemperaturas (Figura 4.22) y la cinética de generación de los hidrocarburos a partir del querógeno (Figura 4.24).

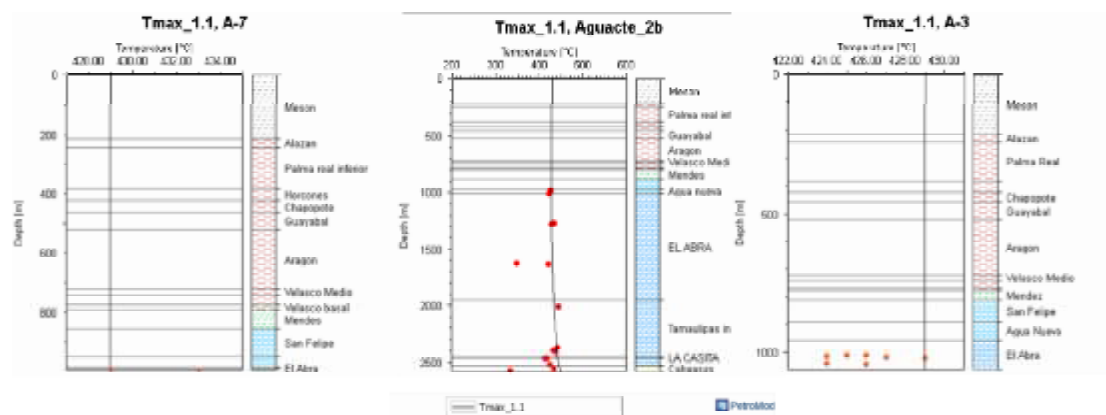


Figura 4.28 Calibración de Tmax de los pozos A-2, A-3 y A-7, PetroMod.

Se puede observar en la calibración puntos medidos en los análisis más débiles que el representados por la evolución de la curva, esto es debido probablemente a la circulación de fluidos calientes naturales en el yacimiento. Esto se observa también en la aumentación en esta época del flujo de calor del rift en el Golfo de México.

Podemos decir con esta calibración que ya tenemos los parámetros actuales de formación de hidrocarburos a partir del potencial de la roca madre para poder simular lo que va a pasar con la temperatura cuando se inyecten los fluidos calientes.

Resultados de modelado 2D

Las acumulaciones de aceite y los vectores de migración comienzan a los 57 M.A. en la formación Agua Nueva. Hay vectores que se remontan desde la formación la Casita, lo que indica que es posible que las acumulaciones en Agua Nueva provienen de esta (Figura 4.29, Anexos 8.) y que esta roca madre se comporte también como sello. La interpretación en el modelado 1D puede ser la misma considerando la evolución de presiones en la posición de la acumulación. La cantidad total al actual de hidrocarburo es de 22.31 MMbbls teniendo en cuenta que el modelo simula un espesor de la línea sísmica de 1 km.

La Casita es una roca madre no convencional y si bien esta fracturada aún tiene potencial petrolero. Lo que nos permite concluir es que si finalmente se encuentra en condiciones de seguir produciendo petróleo esta puede también tener un rol durante la inyección de fluidos calientes.

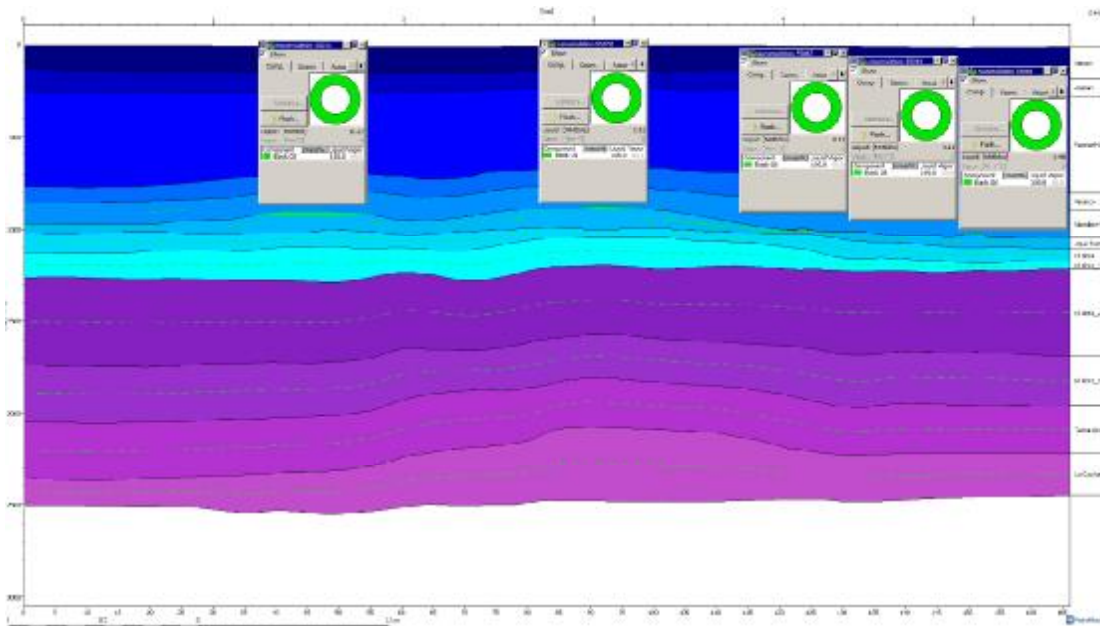


Figura 4.29 Vectores de migración (flechas verdes) y acumulación (verde), Modelado 2D al actual.

Sin embargo, la interpretación de la línea sísmica que se proporcionó para este estudio no presenta fallas ni fracturas lo cual es muy extraño en este sitio en donde llega un Rift y en donde el yacimiento se formó por medios tectónicos.

Si se toman en cuenta este aspecto las líneas de migración y de circulación de fluidos van a cambiar en nuestra simulación.

4.2.5 Recuperación mejorada

Para la determinación de los parámetros de producción usando la recuperación mejorada, ocupamos los datos de producción. En 1971 se llegó a producir 1 MBIsD por día, Actualmente se producen 654 miles de BIsD.

Se cambian los parámetros del crudo en el editor de propiedades físicas y químicas de software PETROMOD. Al determinar la calibración del sistema modificado obtendremos la producción estimada con la recuperación mejorada de la molécula 3,4,5-tributoxi etil galato (2₂₄) la que aporta mayor estabilidad a las emulsiones. Y se determinó un aumento de producción de 22.19 MMBIs a 22.23 MMBIs (Figura 4.30) y el cambio en la acumulación de la trampa va de 9.85 MMBIs a 9.89 MMBIs (Figura 4.31).

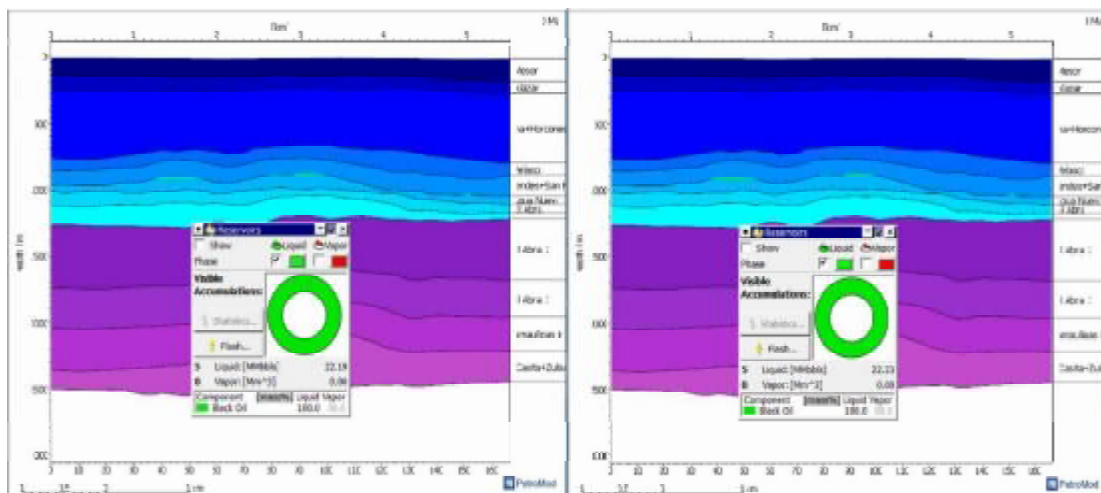


Figura 4.30 Modelo 2D con parámetros de la recuperación mejorada; izquierda: modelo calibrado, derecha: modelo con la recuperación mejorada.

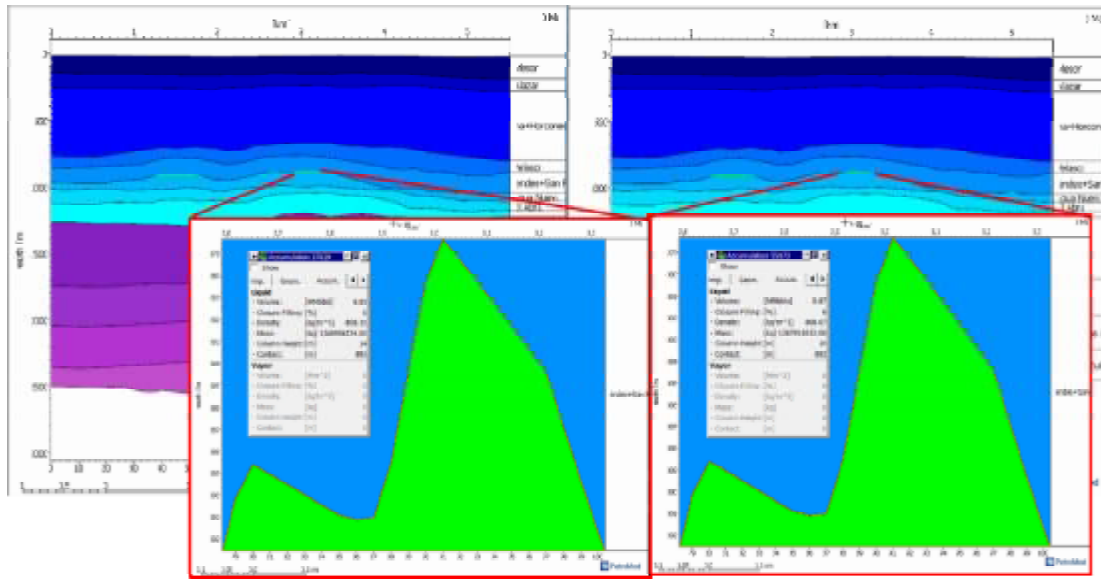


Figura 4.31 Modelo 2D con parámetros del volumen acumulado en las trampas; izquierda: modelo calibrado, derecha: modelo con la recuperación mejorada.

La finalidad del modelo numérico del yacimiento Aguacate, es poder elucidar los fenómenos involucrados al realizar la recuperación mejorada en cualquiera de sus modalidades y predecir los resultados finales para escoger los mejores métodos.

Se realizaron solamente una parte de las simulaciones que estaban planeadas y con un grado de detalle mínimo, para dejar planteadas las bases a partir de las cuales puedan basarse las simulaciones futuras cuando se realice las pruebas piloto.

5. Conclusiones

La esterificación y eterificación del ácido gálico, de cadenas hidrocarbonadas de bajo número de carbonos, se estableció para darle a la molécula de ácido gálico el carácter dipolar propio de los surfactantes siendo el resultado las estructuras de las tres moléculas 3,4,5-trihidroxi butil éster ácido benzoico (2₄), 3,4,5-tributoxi ácido benzoico (1₄) y 3,4,5-tributoxi etil éster ácido benzoico (2₂₄).

Los análisis de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), la Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (CG-Masas), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-vis) elucidaron las estructuras químicas deseadas de las moléculas (2₄), (1₄) y (2₂₄). La Microscopia electrónica de Barrido muestra para la molécula 3,4,5-trihidroxi butil éster ácido benzoico (2₄) presenta un crecimiento columnar semielíptico y el 3,4,5-tributoxi etil galato (2₂₄) una morfología fibrilar que favorece la estabilización de la emulsión.

Los resultados más significativos, de la estabilidad de las emulsiones por medio de la prueba de botella, los presenta la molécula 2₂₄ al mantener el 50% del volumen de agua congénita emulsificada y estabilizada en el crudo contra el 40% de 1₄. Se considera a esta molécula como modelo para la simulación numérica.

De acuerdo con los datos modelados de los resultados del análisis Rock-Eval, se determinó que las muestras más significativas corresponden a la formación El Abra y Agua Nueva siendo la formación El Abra a su vez una roca madre inmadura del tipo Marino-Lacustre.

Las formaciones El Abra y Agua Nueva, donde se localiza nuestro almacén, tienen un potencial petrolífero alto, y una buena generación de hidrocarburos.

Los resultados promedios del análisis por reflectancia a la vitrinita de 0.6 a 1.19 R_o, confirman que nuestra roca madre el Abra es una roca inmadura que se encuentra en la ventana del aceite y con gran potencial de generación de crudo. También descartan que sea de materia continental tipo III.

La simulación numérica del campo Aguacate, determino con la calibración del Tmax de los análisis Rock-Eval las erosiones que van de 100 m y 750 m, las cuales eran desconocidas. Y se estableció la cinética de generación de hidrocarburos del querógeno (modelo desarrollado por Martinez&Vazquez2018_TI,II(Aguacate)) y las paleotemperaturas propias del yacimiento Aguacate, las cuales hasta ahora se usaban de otros campos vecinos como los de la sonda de Campeche (modelo Santamaría Orozco).

El momento crítico de expulsión del sistema petrolero se dio a los 57 M.A., en la formación Agua Nueva debido al sepultamiento previo a la erosión, produciendo principalmente crudo pesado.

Lo que puede pasar con la inyección de un fluido orgánico caliente de hasta 300°C es muy impreciso decirlo. Esto es debido a que no se tiene la información sobre las fracturas y las fallas, así como el hecho de que se van a producir un nuevo petróleo pesado durante la inyección. En esas condiciones teniendo en cuenta que esas formaciones son también no convencionales, probablemente se va a tapar la inyección y si eso no sucede, probablemente el fluido inyectado pueda irse a otras formaciones más permeables sin poder empujar los hidrocarburos naturalmente presentes de las rocas madres.

6. Trabajos Futuros

Para la parte de la síntesis de las moléculas orgánicas, trabajar en la optimización del método de síntesis de la molécula 3,4,5-tributoxi ácido benzoico (14) es una alternativa para futuros trabajos.

Determinar las interacciones de las moléculas sintetizadas con las rocas para obtener más parámetros petrofísicos y optimizar el modelado numérico.

Para el modelo numérico puede ser empleado también para la simulación de otros agentes químicos diferentes a los surfactantes, como serían los catalizadores o líquidos iónicos (realizando las modificaciones acordes a cada agente químico), teniendo un estimado de la reacción de estos dentro del yacimiento y la producción de éste, además de los cambios en los parámetros geofísicos y geoquímicos de existir el caso.

Un desarrollo en la simulación ya realizada puede ser el de producir teóricamente una fracturamiento de las formaciones involucradas en el sistema petrolero propuesto esto se podría hacer también considerando una inyección de CO₂ para poder también almacenar este en profundidad.

7. Productos de la Tesis

- Artículo en una revista indexada: “Synthesis and Evaluation of Emulsions with Gallic Acid Derivatives”; American Journal of Engineering Research (AJER) E-ISSN: 2320-0847 p-ISSN: 2320-0936 Volume-7, Issue-12, pp-74-79. Aceptado: 18-12-2018.
- Artículo en revisión: Modelización numérica de la recuperación asistida de la Faja de Oro. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana.
- Doble titulación en Cotutela con la Universidad de Estrasburgo, Francia Doctorado en Petrofísica.

8. Bibliografía

- Al-anzi, Ealian, Steve Davies, Dan Fu, and Frank Chang. 2003. "Reacciones Positivas En La Estimulación de Yacimientos Carbonatados." *Oilfield Review* 30–47.
- Alonso, Fco. Javier. 2006. *La Porosidad de Las Rocas Carbonatadas*.
- Alzaga, Humberto. 2008. "Architecture et Remplissage Sédimentaire Du Bassin Profond Du Golfe Du Mexique: Modélisation Stratigraphique et Structurale Du Transect de Tuxpan." Université de Montpellier 2.
- Amani, Mahmood, M. Idris, Abdul Ghani M, Dela Rosa N, A. Carvero, and R. Yrac. 2017. "An Experimental Study on the Application of Ultrasonic Technology for Demulsifying Crude Oil and Water Emulsions Journal of Petroleum & An Experimental Study on the Application of Ultrasonic Technology for Demulsifying Crude Oil and Water Emulsions." *Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology* 8(3):1–12.
- Amirfazli, A. and A. W. Neumann. 2004. "Status of the Three-Phase Line Tension." *Advances in Colloid and Interface Science* 110:121–41.
- Anon. 2016. "Wettability." Pp. 319–57 in *Petrophysics*.
- Antón, R. E. and J. L. Salager. 1985. "An Improved Graphic Method to Characterize a Surfactant." *Journal of Dispersion Science and Technology* 6(2):245–53.
- ASTM International. 2014. "ASTM D7708-14, Standard Test Method for Microscopical Determination of the Reflectance of Vitrinite Dispersed in Sedimentary Rocks."
- Ayirala, Subhash C., Chandra S. Vijapurapu, and Dandina N. Rao. 2006. "Beneficial Effects of Wettability Altering Surfactants in Oil-Wet Fractured Reservoirs." *Journal of Petroleum Science and Engineering* 52(1–4):261–74.
- Baur, Friedemann and Barry Katz. 2018. "Some Practical Guidance for Petroleum Migration Modeling." *Marine and Petroleum Geology*.
- Becher, Paul. 1977. "Emulsions: Theory and Practice."
- Becker, J. R. 1997. *Crude Oil Waxes, Emulsions, and Asphaltenes*. Pennwell Books.
- Buckley, Jill S., John Edwards, and Edmund Fordham. 2007. "Los Fundamentos de La Mojabilidad." *Oilfield Review* 48–67.
- Burrola, Francisco De La O. and Luis Martinez. 2018. "Petrographic and Geochemical Study Integrated Coal and Shale Gas from Sabinas Basin and Chihuahua in Northern Mexico : Estimation of Gas Methane Resources." Université de lorraine.
- Camacho Ortegon, Luis Fernando. 2009. "Origine-Evolution-Migration et Stockage, Des

Hydrocarbures Dans Le Bassin de Sabinas, NE Mexique: Étude Intégrée de Pétrographie, Géochimie, Géophysique et Modélisation Numérique 1D-2D et 3D.” Nancy Université.

- Carlos, Ing and Ulises Pérez. 2014. “Modelado Estático Del Campo Cantarell y Verificación de Predicciones Con Pozos Recientemente Perforados , Sonda de Campeche , México Modeling the Cantarell Field and Static Verification of Predictions with Recently Drilled Wells , Campeche , Mexico.” *Ingeniería Petrolera* 54(7):376–84.
- Cawley, S., M. Saunders, Y. Le Gallo, B. Carpentier, S. Holloway, G. Kirby, T. Bennison, L. Wickens, R. Wickramaratna, and T. Bidstrup. 2005. “The NGCAS Project—Assessing the Potential for EOR and CO₂ Storage at the Forties Oilfield, Offshore UK.” Pp. 713–50 in *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations—Results from the CO₂*. Vol. 2, edited by D. C. Thomas and S. M. Benson. Berkeley, CA, USA: Elsevier Ltd.
- Chadouli, Kheira and Luis Martinez. 2018. “Caractérisation Pétrographique Appliquée à La Modélisation Pétrolière : Étude de Cas Kheira Chadouli.” Université de Lorraine.
- Comisión Nacional De Hidrocarburos. 2017. *Atlas Geológico CUENCA TAMPICO-MISANTLA*. México.
- Daaou, Mortada and Dalila Bendedouch. 2012. “Water PH and Surfactant Addition Effects on the Stability of an Algerian Crude Oil Emulsion.” *Journal of Saudi Chemical Society* 16(3):333–37.
- Espitalié, J. 1986. “Use of Tmax as a Maturation Index for Different Types of Organic Matter. Comparison with Vitrinite Reflectance.” *Thermal Modelling in Sedimentary Basins* 44:475–96.
- Gafonova, Olga V and Harvey W. Yarranton. 2001. “The Stabilization of Water-in-Hydrocarbon Emulsions by Asphaltenes and Resins.” *Journal of Colloid and Interface Science* 241(2):469–78.
- Gálico, D. A., C. V Nova, R. B. Guerra, and G. Bannach. 2015. “Thermal and Spectroscopic Studies of the Antioxidant Food Additive Propyl Gallate.” *Food Chemistry* 182:89–94.
- Hantschel, Thomas and Armin I. Kauerauf. 2009. *Fundamentals of Basin and Petroleum Systems Modeling*. London, New york: Springer Science & Business Media.
- Hersmis, M. C., A. J. H. Spiering, R. J. M. Waterval, J. Meuldijk, J. A. J. M. Vekemans, and L. A. Hulshof. 2001. “3,4,5-Tri-Dodecyloxybenzoic Acid: Optimisation and Scale-Up of the Synthesis.” *Organic Process Research & Development* 5(1):54–60.
- Homsy. 1987. “Viscous Fingering In.” *Ann. Rev. Fluid Mech.* 19:271–311.
- Huc, Alain-Yves and Roland Vially. 2013. “New Perspectives for Fossil Fuels: Hydrocarbons in ‘Unconventional’ Settings.” Pp. 77–102 in *Global Change, Energy Issues and Regulation Policies*, edited by J. B. Saulnier and M. D. Varella. Springer

Science+Business Media Dordrecht 2013.

- Hussain, Nargis, Maryam H. Modan, S. Ghulam Shabbir, and S. A. H. Zaidi. 1979. "Antimicrobial Principles in Mimosa Hamata." *Journal of Natural Products* 42(5):525–27.
- Ivanov, Ivan B. and Peter A. Kralchevsky. 1997. "Stability of Emulsions under Equilibrium and Dynamic Conditions." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 128(1):155–75.
- Jarrahan, Kh, O. Seiedi, M. Sheykhan, M. Vafaie Sefti, and Sh Ayatollahi. 2012. "Wettability Alteration of Carbonate Rocks by Surfactants: A Mechanistic Study." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 410:1–10.
- Jarvis, Gary T. and D. A. N. P. Mckenzie. 1980. "Sedimentary Basin Formation with Finite Extension Rates Gary T." 48:42–52.
- Keating, Mark. 2011. "A History of Organic Agriculture." *Oil & Gas Science and Technology* 58(2):42.
- Kolev, Iliyan N., Svetlana P. Petrova, Rositsa P. Nikolova, Louiza T. Dimowa, and Boris L. Shivachev. 2013. "Synthesis, Characterization, and Crystal Structure of 2-Iodo-3,4,5-Trimethoxybenzoic Acid." *Journal of Molecular Structure* 1034:318–24.
- Lage, J. L. 1997. *The Fundamental Theory of Flowthrough Permeable Media from Darcy to Turbulence T*. Elsevier Science Ltd.
- Li, Qian, Hongyu Pu, Peixiao Tang, Bin Tang, Qiaomei Sun, and Hui Li. 2018. "Propyl Gallate/Cyclodextrin Supramolecular Complexes with Enhanced Solubility and Radical Scavenging Capacity." *Food Chemistry* 245:1062–69.
- Liu, Jun, Jian feng Lu, Juan Kan, and Chang hai Jin. 2013. "Synthesis of Chitosan-Gallic Acid Conjugate: Structure Characterization and in Vitro Anti-Diabetic Potential." *International Journal of Biological Macromolecules* 62:321–29.
- Luis, Jose, Olivia S. Maldonado, Ricardo Lucas, Francesc Comelles, M. Jes, Isabel Medina, and Juan Carlos. 2011. "Synthesis and Characterization of Phenolic Antioxidants with Surfactant Properties: Glucosyl- and Glucuronosyl Alkyl Gallates s Gonz A." *Tetrahedron* 67:7268–79.
- Maestro, Armando, Eva Santini, Dominika Zabiegaj, Sara Llamas, Francesca Ravera, Libero Liggieri, Francisco Ortega, Ramón G. Rubio, and Eduardo Guzman. 2015. "Particle and Particle-Surfactant Mixtures at Fluid Interfaces: Assembly, Morphology, and Rheological Description." *Advances in Condensed Matter Physics* 2015.
- Magoon, Leslie B. and Wallace G. Dow. 1994. "The Petroleum System: Chapter 1: Part I. Introduction." Pp. 3–24 in *M 60: The Petroleum System--From Source to Trap*. AAPG Special Volumes.

- Mahmoodi, Ali, Aliyar Javadi, and Behnam Sedae Sola. 2018. "Porous Media Acidizing Simulation: New Two-Phase Two-Scale Continuum Modeling Approach." *Journal of Petroleum Science and Engineering* 166:679–92.
- Mandal, Ajay, Abhijit Samanta, Achinta Bera, and Keka Ojha. 2010. "Role of Oil-Water Emulsion in Enhanced Oil Recovery." *ICCCE 2010 - 2010 International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Proceedings (Iccke)*:190–94.
- Matlak Al-Hajeri, Mubarak, Saeed Mariam Al, Jan Derks, Thomas Fuchs, Thomas Hantschel, Armin Kauerauf, Dietrich Welte, Martin Neumaier, Oliver Schenk, Oliver Swientek, Nicky Tessen, and Björn Wygrala. 2009. "Basin and Petroleum System Modeling." *Oilfield Review* 2(7):1253–62.
- Mccarthy, Kevin, Martin Niemann, Daniel Palmowski, and Kenneth Peters. 2011. "La Geoquímica Básica Del Petróleo Para La Evaluación de Las Rocas Generadoras." *Oilfield Review* 3:36–47.
- McLean, Joseph D. and Peter K. Kilpatrick. 1997. "Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions." *Journal of Colloid and Interface Science* 189(2):242–53.
- Ménétrier, Cédric, Marcel Élie, Luis Martinez, and Antoine Le. 2005. "Estimation de La Température Maximale d ' Enfouissement Du Toarcien et Du Callovo-Oxfordien Au Centre Du Bassin de Paris Par Les Marqueurs Organiques." *Comptes Rendus Geoscience* 337:1323–30.
- Methods, Enhanced Recovery, Heavy Oil, and Tar Sands. 2016. *General Methods of Oil Recovery*.
- Migahed, M. A. and A. M. Al-Sabagh. 2009. "Beneficial Role of Surfactants as Corrosion Inhibitors in Petroleum Industry: A Review Article." *Chemical Engineering Communications* 196(9):1054–75.
- Miles, Jennifer A. 1994. "Glossary of Terms Applicable to the Petroleum System." Pp. 643–44 in *The Petroleum System--From Source to Trap*. AAPG Special Volumes.
- Milos, F. S. and D. T. Wasan. 1982. "Emulsion Stability of Surfactant Systems near the Three Phase Region." *Colloids and Surfaces* 4(1):91–96.
- Moosavi, R., M. Rayhani, M. R. Malayeri, and M. Riazi. 2019. "Impact of Monovalent and Divalent Cationic and Anionic Ions on Wettability Alteration of Dolomite Rocks R." *Journal of Molecular Liquids* 1–27.
- Mouillac, J. 2009. "Reservoir (Sandstone and Carbonate) Characteristics in Petroleum Exploration Geology." P. 248 in *Edition Total Professor Association (TPA)*, editado por TOTAL. Paris: 2009.
- Mousavi, Masoumeh, Tahereh Abdollahi, Farideh Pahlavan, and Elham H. Fini. 2016. "The

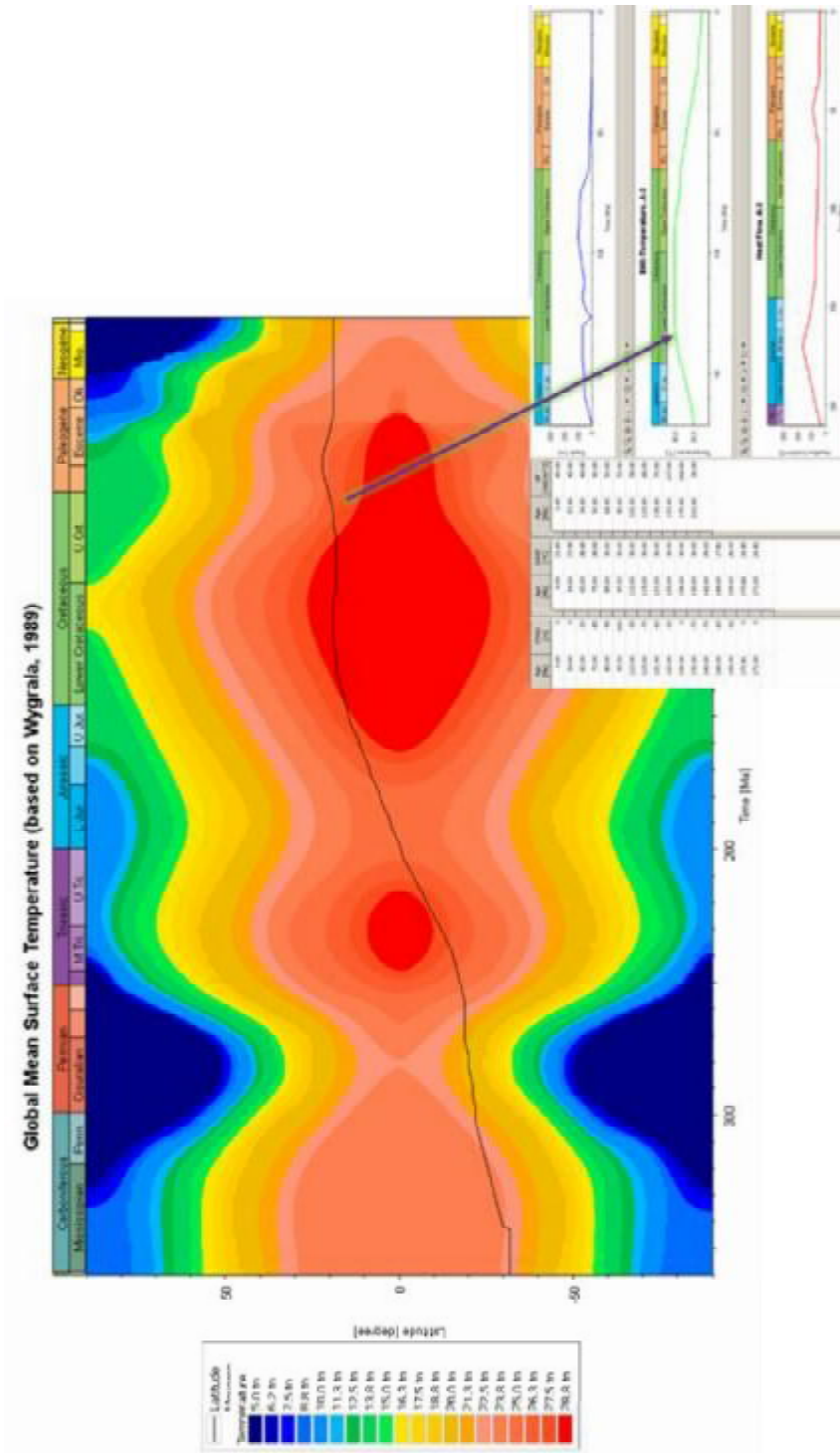
- Influence of Asphaltene-Resin Molecular Interactions on the Colloidal Stability of Crude Oil.” *Fuel* 183:262–71.
- Mwangi, Paulina, Patrick V Brady, Mileva Radonjic, and Geoffrey Thyne. 2018. “The Effect of Organic Acids on Wettability of Sandstone and Carbonate Rocks.” *Journal of Petroleum Science and Engineering*.
- National Center for Biotechnology Information. 2004. “Gallic Acid.” *PubChem Compound Database; CID=370*,.
- Osmany Cuesta R, Ingrid Márquez H, Mercedes Campo F. 2015. *Introducción a La Caracterización Estructural de Flavonoides*. primera. Machala, Ecuador: Universidad Técnica de Machala UTMACH.
- Perazzo, Antonio, Giovanna Tomaiuolo, Valentina Preziosi, and Stefano Guido. 2018. “Emulsions in Porous Media: From Single Droplet Behavior to Applications for Oil Recovery.” *Advances in Colloid and Interface Science*.
- Piñero, Elena, Christian Hensen, Matthias Haeckel, Wolf Rottke, Thomas Fuchs, and Klaus Wallmann. 2016. “3-D Numerical Modelling of Methane Hydrate Accumulations Using PetroMod.” *Marine and Petroleum Geology*.
- Purswani, Prakash and Zuleima T. Karpyn. 2019. “Laboratory Investigation of Chemical Mechanisms Driving Oil Recovery from Oil-Wet Carbonate Rocks.” *Fuel* 235(November 2017):406–15.
- Ricci, Arianna, Kenneth J. Olejar, Giuseppina P. Parpinello, and Paul A. Kilmartin. 2015. “Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in the Characterization of Tannins.” *Taylor & Francis* (January 2015):37–41.
- Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, David J. Kiemle. 2005. “Spectrometric Identification of Organic Compounds.” *Journal of Molecular Structure* 512.
- Salager, Jean-louis. 2005. *FIRP S357-C: Recuperacion Mejorada Del Petroleo*. 1ra ed. Mérida, Venezuela: Universidad de los Andes.
- Salager, Jean-Louis. 2002. “Surfactantes : Tipos y Usos.” *Cuaderno FIRP S300-A. Módulo de Enseñanza En Fenomenos Interfaciales. Universidad de Los Andes* 2:54.
- Salager, Jean-Louis, I. Loaiza-Maldonado, M. Minana-Perez, and F. Silva. 1982. “Surfactant-Oil-Water Systems near the Affinity Inversion Part i: Relationship between Equilibrium Phase Behavior and Emulsion Type and Stability.” *Journal of Dispersion Science and Technology* 3:279–92.
- Salager, Jean Louis. 1999. “Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones Para Obtener Las Propiedades Deseadas.” *Estado Del Arte, Parte C. Cuaderno FIRP S747--C. Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela* 1–22.

- Salas, Ramon, Joan Guimer, Robert Ondrak, Ramon Mas, Silvia Omodeo-sal, Jos Arribas, Isabel Su, and Luis Martinez. 2015. "Subsidence and Thermal History of an Inverted Late Jurassic-Early Cretaceous Extensional Basin (Cameros , North-Central Spain) Affected by Very Low- to Low-Grade Metamorphism." *Basin Research* 1–19.
- Santamaría Orozco, Demetrio Marcos, Myriam Adela Amezcua Allieri, and Teresita de Jesús Carrillo Hernández. 2009. "Generación de Petróleo Mediante Experimentos de Pirólisis: Revisión Sobre El Conocimiento Actual." *Boletín de La Sociedad Geológica Mexicana* 61(3):353–66.
- Sarmiento, Anaya, David Vel, Arturo Trejo Rodr, Esther Romero, Archivo Imp, Pedro Esp, Carlos Elenes, and Luis Enrique Ram. 2015. *Biblioteca Visual Del Petróleo*. Segunda Ed. editado por Instituto Mexicano del Petroleo. Ciudad de México: 2015.
- Satter, Abdus and Ghulam M. Iqbal. 2016a. "11 - Primary Recovery Mechanisms and Recovery Efficiencies." Pp. 185–93 in *The Fundamentals, Simulation, and Management of Conventional and Unconventional Recoveries*, editado por A. Satter and G. M. B. T.-R. E. Iqbal. Boston: Gulf Professional Publishing.
- Satter, Abdus and Ghulam M. Iqbal. 2016b. "17 - Enhanced Oil Recovery Processes: Thermal, Chemical, and Miscible Floods." Pp. 313–37 in *The Fundamentals, Simulation, and Management of Conventional and Unconventional Recoveries*, editado por A. Satter and G. M. B. T.-R. E. Iqbal. Boston: Gulf Professional Publishing.
- Schlumberger. 2011a. "PetroMod 1D Software." 1. Retrieved (<https://www.software.slb.com/products/petromod?tab=Library&subtab=ProductSheet> s).
- Schlumberger. 2011b. "PetroMod 2D Software." 1–2. Retrieved (<https://www.software.slb.com/products/petromod?tab=Library&subtab=ProductSheet> s).
- Schlumberger. 2011c. "PetroMod 3D Software." 1–2. Retrieved (<https://www.software.slb.com/products/petromod?tab=Library&subtab=ProductSheet> s).
- Shen, Feng, Antonio Pino Villavicencio, Jesus Hernandez Garcia, Arturo Vazquez, and Joseluis Rodriguez Avendano. 2008. "Characterization and Modeling Study of the Carbonate-Fractured Reservoir in the Cantarell Field , Mexico." *Society of Petroleum Engineers This SPE* 115907.
- Sjöblom, J., E. E. Johnsen, A. Westvik, M. H. Ese, J. Djuve, I. H. Auflem, and H. Kallevik. 2001. "Demulsifiers in the Oil Industry." *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology* 1.
- Standnes, Dag C. and Tor Austad. 2003. "Wettability Alteration in Carbonates: Interaction between Cationic Surfactant and Carboxylates as a Key Factor in Wettability Alteration

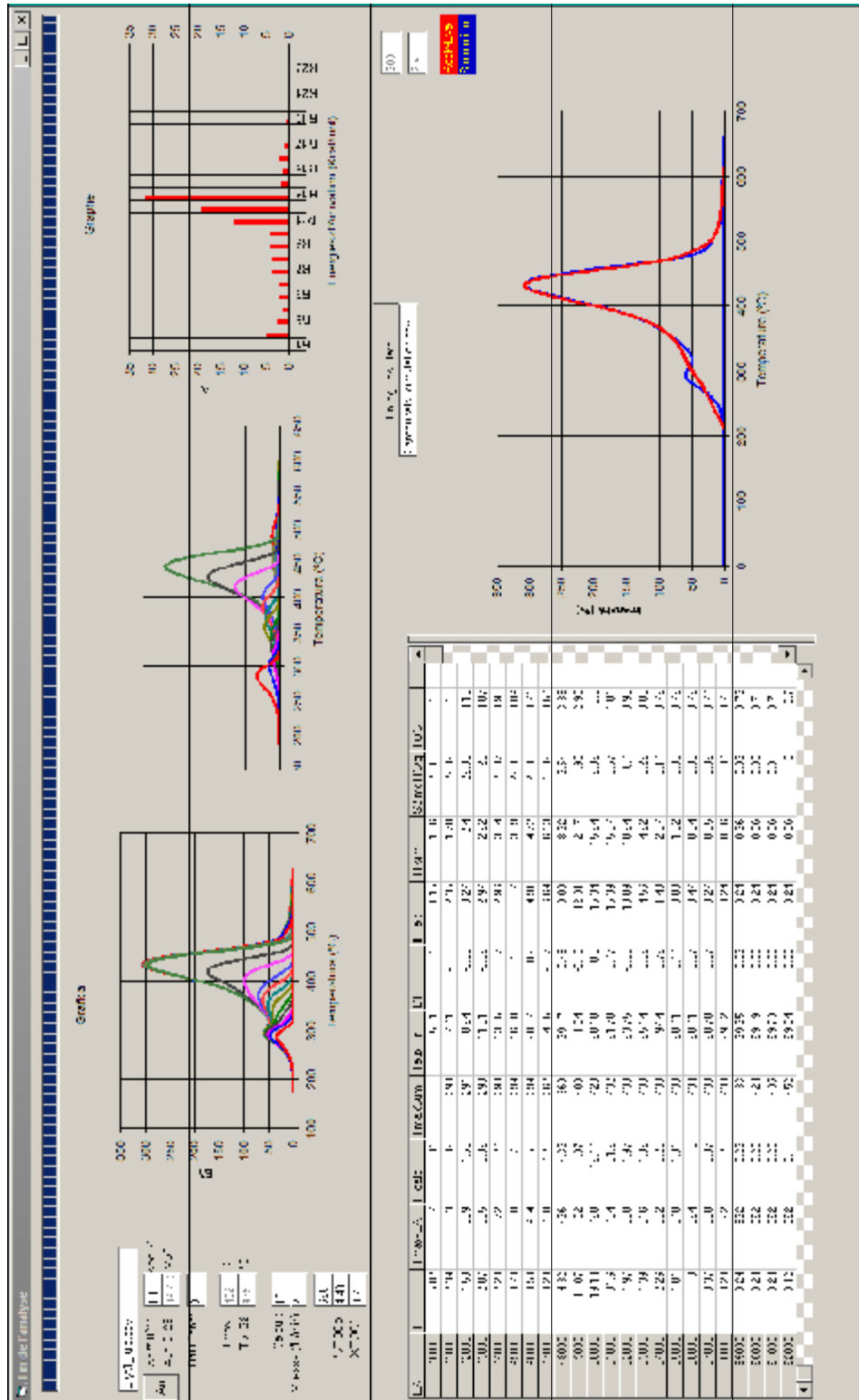
- from Oil-Wet to Water-Wet Conditions.” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 216(1–3):243–59.
- Teichmüller, Marlies and B. Durand. 1983. “Fluorescence Microscopical Rank Studies on Liptinites and Vitrinites in Peat and Coals, and Comparison with Results of the Rock-Eval Pyrolysis.” *International Journal of Coal Geology* 2(3):197–230.
- Tiab, Djebbar and Erle C. Donaldson. 2016a. *Fluid-Rock Interactions*.
- Tiab, Djebbar and Erle C. Donaldson. 2016b. “Reservoir Characterization.” Pp. 583–640 in *Petrophysics*.
- Umar, Abubakar Abubakar, Ismail Bin Mohd Saaid, Aliyu Adebayo Sulaimon, and Rashidah Bint Mohd Pilus. 2018. “A Review of Petroleum Emulsions and Recent Progress on Water-in-Crude Oil Emulsions Stabilized by Natural Surfactants and Solids.” *Journal of Petroleum Science and Engineering* 165:673–90.
- Wygrala, Björn. 1989. *Integrated Study of an Oil Field in the Southern Po Basin, Northern Italy*. Publikationen vor 2000.
- Yamashita, Y, R. Miyahara, and K Sakamoto. 2017. “Chapter 28 - Emulsion and Emulsification Technology.” Pp. 489–506 in *Cosmetic Science and Technology*, editado por Kazutami Sakamoto, R. Y. Lochhead, H. I. Maibach, and Yuji Yamashita. Amsterdam: Elsevier.
- Zheng, Min Yan, Yong Sheng Wei, Yuan Zi Gu, Shan Wang, and Nai Ni Guo. 2012. “Synthesis and Properties of Dendrimer Liquid Crystal Based on Ester and Ether of Gallic Acid.” *Advanced Materials Research* 554–556:60–64.
- Zolfaghari, Reza, Ahmadun Fakhru’l-Razi, Luqman C. Abdullah, Said S. E. H. Elnashaie, and Alireza Pendashteh. 2016. “Demulsification Techniques of Water-in-Oil and Oil-in-Water Emulsions in Petroleum Industry.” *Separation and Purification Technology* 170:377–407.

9. Anexos

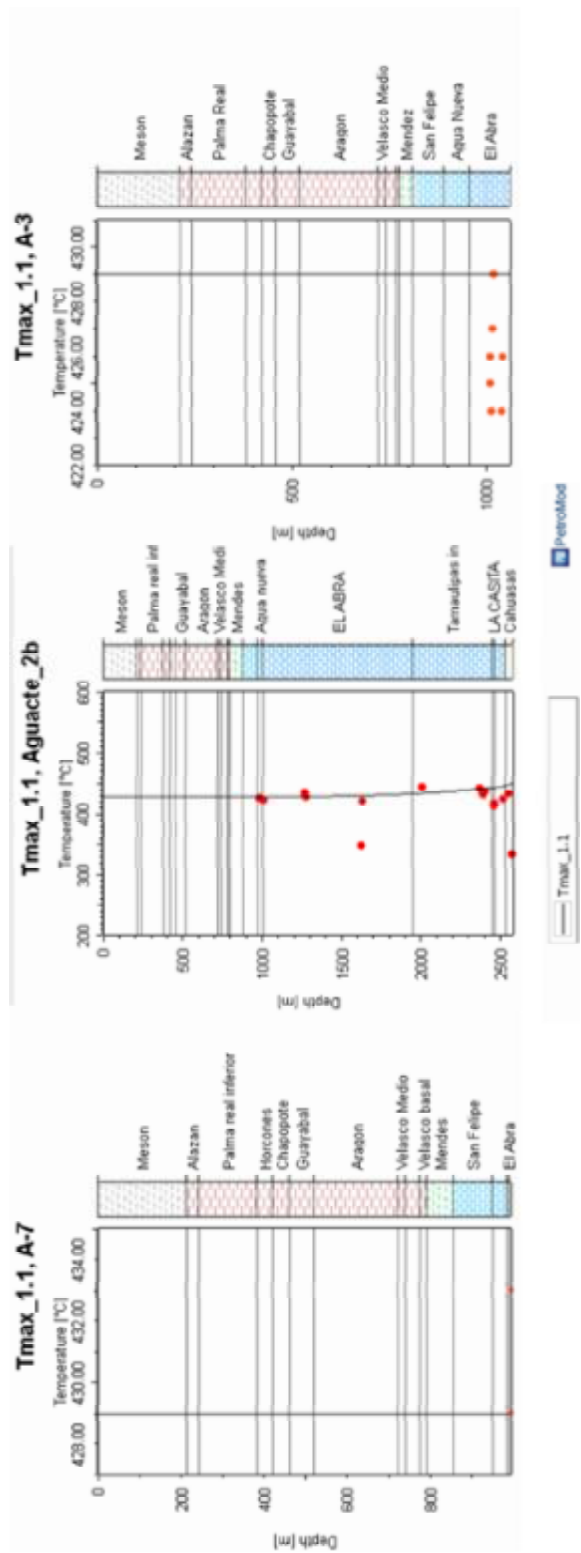
PLAY	ROCA ALMACÉN	SELO	TRAMPA	TIPO DE HIDROCARBURO	CAMPOS
San Andrés	Grainstones oolíticos dolomíticos, porosidad primaria y secundaria (San Andrés, Kimmeridgiano)	Calizas arcillosas (Pimienta)	Estratigráficas (acuñamientos contra altos de basamento, cambio de facies)	Aceite ligero (Titoniano-Oxfordiano-Kimmeridgiano)	Arenque, San Andrés
Tamaulipas Inferior	Calizas pelágicas fracturadas (Tamaulipas Inferior, Berrisiano-Aptiano)	Calizas arcillosas (Tamaulipas Inferior, Otates)	Estructurales, combinadas (anticlinales, bajo discordancia)	Aceite pesado a ligero	Tamaulipas-Constituciones
San Felipe - Agua Nueva	Calizas fracturadas de cuenca (San Felipe-Agua Nueva, Turoniano-Campaniano)	Margas (Méndez)	Estructurales (pliegues y zonas de fractura asociadas a fallas)	Aceite pesado a ligero (Titoniano)	Ébano, Pánuco
Tamabra	Brechas y turbiditas de talud carbonatado, porosidad primaria y secundaria (Tamabra, Albiano-Cenomaniano)	Calizas arcillosas compactas (Tamaulipas Superior, Agua Nueva)	Combinadas (por cambio lateral de facies y basculamiento)	Aceite ligero (Titoniano)	Poza Rica, Tres Hermanos
El Abra	Arenas carbonatadas karstificadas de margen de plataforma, porosidad primaria y secundaria (El Abra, Albiano-Cenomaniano)	Calizas arcillosas y lutitas (Agua Nueva, San Felipe, Méndez, Terciario)	Estratigráficas (paleorelieve de depósito)	En tierra aceite pesado a ligero, condensado y gas asociado en la parte marina (Titoniano)	Cerro Azul, Santa Agueda, Atam, Bagre
Chicontepec	Areniscas turbidíticas de complejos de canal y abanicos submarinos (Chicontepec, Paleoceno-Eoceno)	Lutitas intercaladas (Chicontepec)	Estratigráficas y combinadas (cambio lateral de facies, bajo discordancia, asociadas a pliegues)	Aceite pesado a ligero (Titoniano-Terciario)	Agua Fría, Tajín, Coapechaca, Soledad
Mioceno - Plioceno	Areniscas de barras costeras (Mioceno-Plioceno)	Limolitas arcillosas intercaladas (Mioceno-Plioceno)	Estructurales (anticlinal de rollover, cierre contra falla)	Gas seco y húmedo	Lankahuasa, Sihini



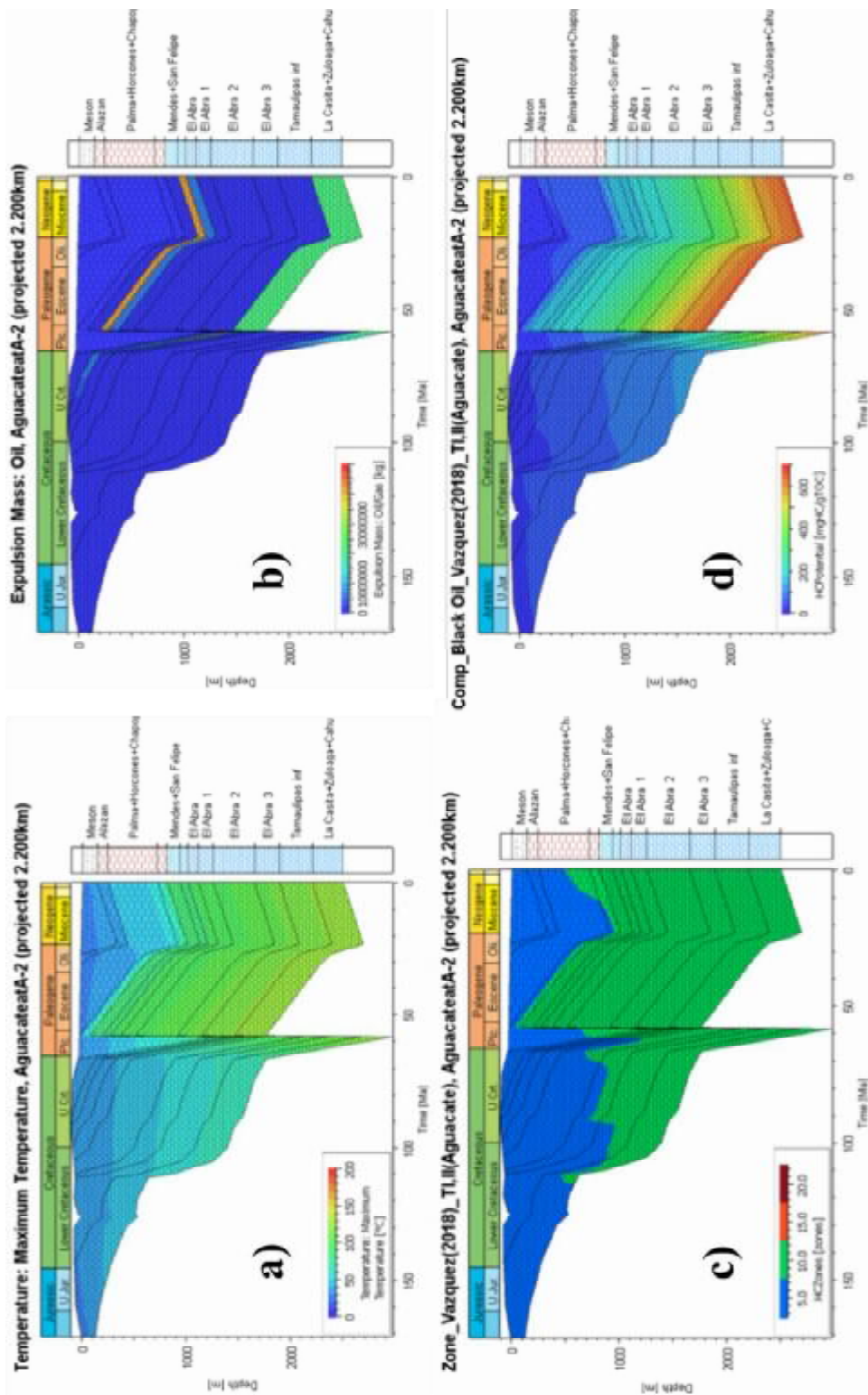
Anexos 2 Evolucion térmica del campo Aguacate (Apertura del Golfo de México), Paleotemperaturas ((Wygrala 1989).



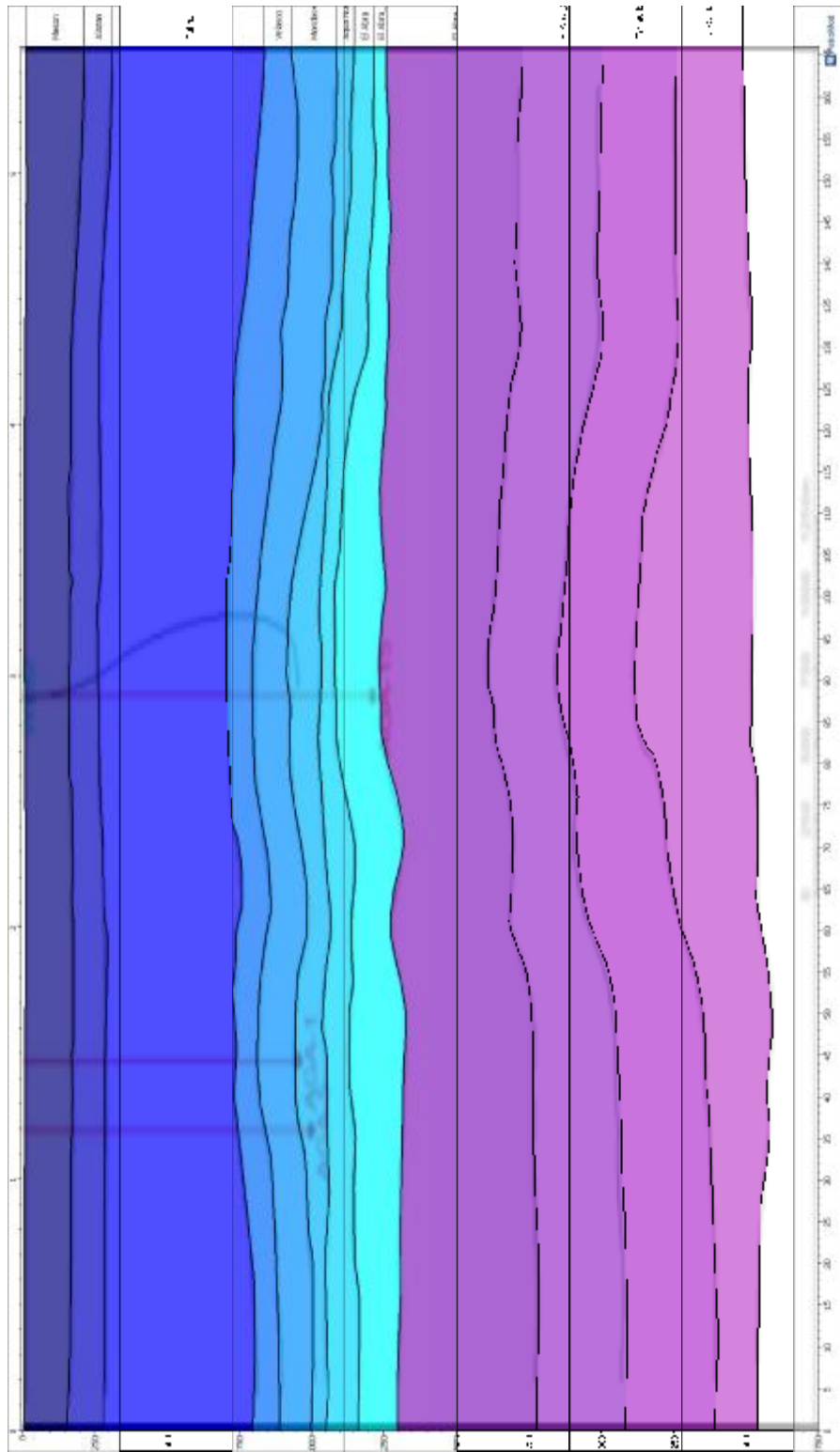
Anexos 4 Cinética de Vazquez- cuyo factor (marco rojo) cambia a valor de 690.



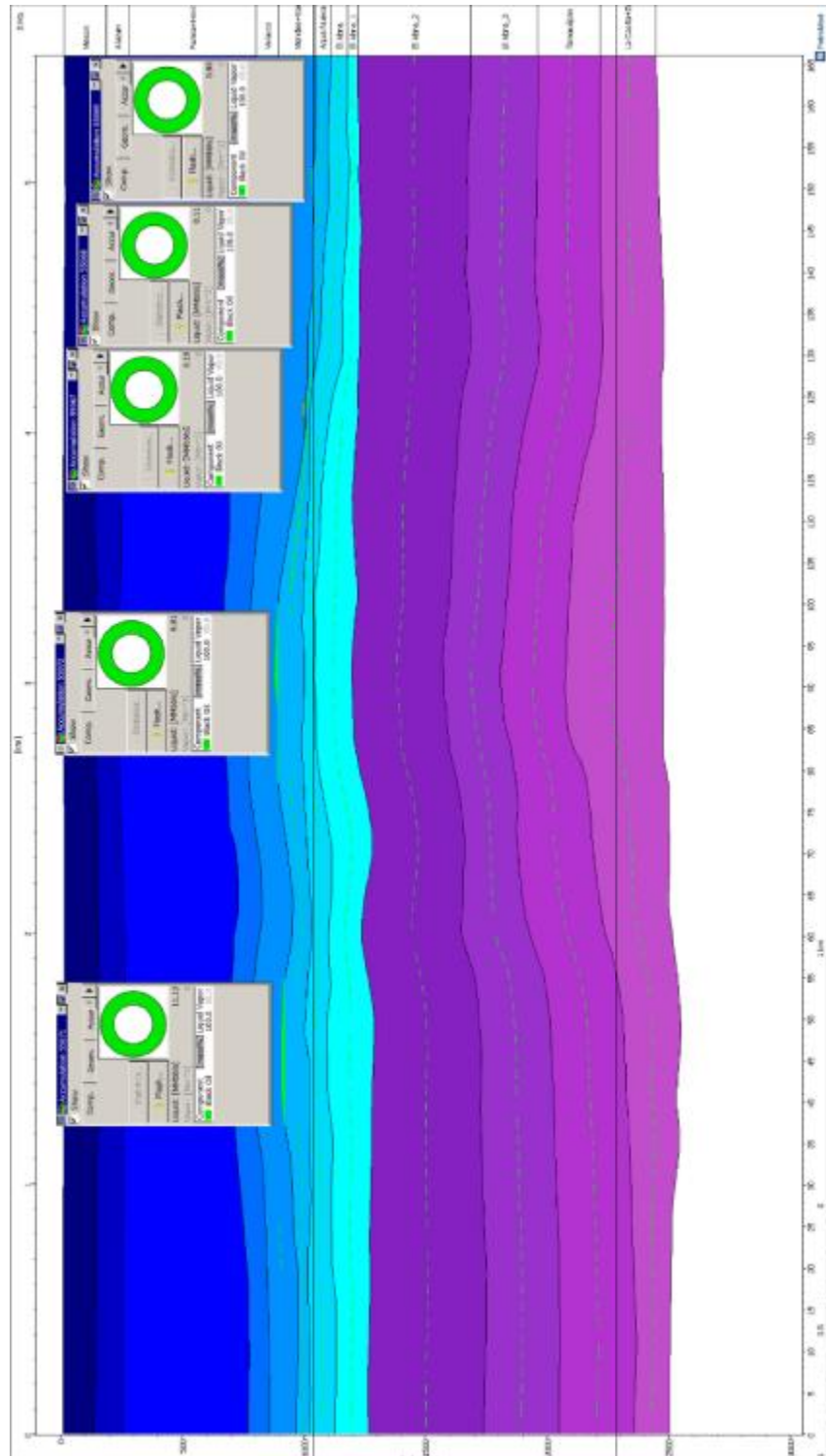
Anexos 5 Calibración de la Reflectancia de la Vitrinita para A-7, A-2 y A-3.



Anexos 6 Resultados de enterramiento de la simulación 1D, pozo A-2.



Anexos 7 Horizontes de la línea sísmica del campo Aguacate, Modelado 2D PETROMOD.



Anexos 8 Vectores de migración (flechas verdes) y acumulación (verde), Modelado 2D al actual.