

**EVALUACIÓN DEL IMPACTO DEL CO₂ ASOCIADO A LOS FLUIDOS
PRODUCIDOS SOBRE LA FORMACIÓN DE EMULSIONES**

**CRISTHIAN CAMILO HERNÁNDEZ VÁSQUEZ
JUAN CARLOS PRADA BARRERO**

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
NEIVA-HUILA
2013**

**EVALUACIÓN DEL IMPACTO DEL CO₂ ASOCIADO A LOS FLUIDOS
PRODUCIDOS SOBRE LA FORMACIÓN DE EMULSIONES**

**CRISTHIAN CAMILO HERNÁNDEZ VÁSQUEZ
JUAN CARLOS PRADA BARRERO**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al Título de Ingeniero
de Petróleos**

**Director:
MSc. JAIRO ANTONIO SEPÚLVEDA GAONA
DOCENTE UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA**

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
NEIVA-HUILA
2013**

Nota de aceptación:

Firma del director

Firma del jurado

Firma del jurado

Neiva, _____

DEDICATORIA

A Dios por regalarnos la vida y las herramientas para triunfar en ella y a nuestros padres y hermanos por ser el motivo de alcanzar nuestros sueños...

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por todas las oportunidades y bendiciones que nos ha otorgado a lo largo de nuestras vidas, gracias a él hemos podido cumplir cada una de nuestras metas y seguir soñando con otras nuevas que se volverán realidad en el futuro.

A nuestro director, MSc. Jairo Antonio Sepúlveda Gaona, por su compromiso, colaboración y tiempo dedicado en este proyecto con el fin de transmitir sus conocimientos y experiencias hacia nosotros.

A nuestros padres y hermanos, por su ánimo y apoyo incondicional durante la realización de este proyecto.

A nuestros jurados, Qca. Carmen Pinzón Torres y MSc. Roberto Vargas Cuervo por todas las opiniones y recomendaciones con el fin de evaluar nuestro proyecto de grado.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

1. FUNDAMENTOS BÁSICOS	15
1.1. GENERALIDADES	15
1.2. FORMACIÓN DE EMULSIONES	15
1.3. CLASES DE EMULSIONES.....	16
1.4 TEORÍAS SOBRE LA FORMACIÓN DE EMULSIONES.....	17
1.4.1 Teoría coloidal.....	17
1.4.2 Teoría de la tensión interfacial	17
1.4.3 Teoría del agente emulsificante	17
1.5. ESTABILIDAD DE UNA EMULSIÓN.....	19
1.5.1. FACTORES QUE AFECTAN LA ESTABILIDAD DE UNA EMULSIÓN....	20
2. INFLUENCIA DEL CO ₂ EN LA FORMACIÓN DE EMULSIONES	23
2.1. Ácidos nafténicos	24
2.1.1 Actividad Interfacial de ácidos nafténicos (efecto de la variación del pH de la salmuera, corte de agua y la concentración de ácidos nafténicos.)	25
2.1.2 Dilución de los ácidos nafténicos.	25
2.1.3 Formación de naftenatos.....	26
2.1.4 Extracción y caracterización.....	28
3. MODELAMIENTO DE PRECIPITACIÓN DE NAFTENATO DE CALCIO Y DAÑO A LA FORMACIÓN	29
3.1 MODELO DE PRECIPITACIÓN DE NAFTENATO DE CALCIO	29
3.1.1 Validación del modelo de naftenato de calcio	33
3.1.2 Análisis de sensibilidad para el modelo de precipitación de naftenato de calcio	34
3.2 ANÁLISIS DE DAÑO A LA FORMACIÓN	41
3.2.1 Modelo de Wojtanowicz et al.....	42
3.2.1.1 Taponamiento de las gargantas de los poros.....	42
3.2.1.2 Depositación en la superficie del poro.....	43

4. MODELAMIENTO DE LA ESTABILIDAD DE EMULSIONES	52
4.1 MODELO 1	54
4.2 MODELO 2	56
4.3 MODELO 3	57
5. METODOLOGÍA DE DIAGNÓSTICO Y CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES	65
5.1 Identificar el tipo de petróleo basado en su composición química.....	65
5.2 Análisis TAN (Total acid number)	65
5.3 Seleccionar el método adecuado para el análisis SARA.....	66
5.4 Evaluar la cantidad de sólidos inorgánicos.....	67
5.5 Evaluar el efecto de los aromáticos.....	67
5.6 Determinar la Influencia de agentes tensoactivos	68
5.6.1 Influencia de los asfaltenos	68
5.6.2 Relación asfaltenos/ resinas (A/R)	69
5.6.3 Presencia de ceras (WAP)	69
5.7 Determinar el pH del agua de formación	69
5.8 Evaluar la precipitación de naftenato de calcio	69
5.9 Predecir la viscosidad de la emulsión	69
5.10 Evaluar el índice de estabilidad de la emulsión (ESI).....	70
5.11 Determinar la estabilidad de la emulsión por el modelo de Fingas	70
5.12 Determinar el tipo de emulsión por su conductividad	71
5.13 Prueba de botella	72
6. CONCLUSIONES	75
7. RECOMENDACIONES	76
BIBLIOGRAFÍA	77
ANEXOS	79

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Notación de las ecuaciones para el modelo de naftenatos.	30
Tabla 2 Resumen del modelo de naftenatos, usando la notación de la tabla 1.	33
Tabla 3 Datos de entrada para validación del modelo de naftenatos	33
Tabla 4 Resultados obtenidos en la validación del modelo de naftenatos	34
Tabla 5 Valores de entrada para un pH variable.....	35
Tabla 6 Precipitación de naftenato de calcio en función del pH.....	35
Tabla 7 Valores de entrada para una concentración de calcio variable.....	36
Tabla 8 Precipitación de naftenato de calcio en función de la concentración de calcio	37
Tabla 9 Valores de entrada para una concentración de ácido nafténico variable..	38
Tabla 10 Precipitación de naftenato de calcio en función de la concentración de ácido nafténico.....	39
Tabla 11 Valores de entrada para una variación del corte de agua.....	40
Tabla 12 Precipitación de naftenato de calcio en función del corte de agua (%)...	40
Tabla 13 Datos analíticos y experimentales de la prueba de desplazamiento.....	48
Tabla 14 Valores básicos de entrada al modelo de Fingás	54
Tabla 15 Valores usados para corregir los valores de entrada de las propiedades del crudo para el modelo 1.	54
Tabla 16 Transformaciones para los datos de entrada del modelo 1	55
Tabla 17 Valores usados para corregir los valores de entrada de las propiedades del crudo para el modelo 2.	56
Tabla 18 Transformaciones para los datos de entrada del modelo 2	56
Tabla 19 Valores usados para corregir los valores de entrada de las propiedades del crudo para el modelo 3.	57
Tabla 20 Transformaciones para los datos de entrada del modelo 3	57
Tabla 21 Relación de estabilidades con el tipo de emulsión para los 3 modelos ..	58

Tabla 22 Propiedades de los crudos utilizados para calcular la estabilidad de las emulsiones.....	60
Tabla 23 Resultados obtenidos en el diagnóstico de emulsiones.....	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Tipos de emulsiones: emulsión inversa (izquierda), emulsión normal (derecha).	17
Figura 2 Estabilización de una gota de agua por agentes emulsionantes presentes en el petróleo.	19
Figura 3 Representación esquemática de las sales e iones carbonatos que participan en la formación de emulsiones.....	23
Figura 4 Ejemplos de estructuras de ácidos nafténicos.....	24
Figura 5 Reacciones químicas que ocurren en el medio poroso.	27
Figura 6 Representación esquemática de las interacciones de los asfaltenos y ácidos nafténicos que tienen lugar en la interfase agua-petróleo.....	28
Figura 7 Esquema de un sistema de naftenato de calcio	29
Figura 8 Precipitación de naftenato de calcio en función del pH.....	36
Figura 9 Precipitación de naftenato de calcio en función de la concentración molar de calcio.....	37
Figura 10 Precipitación de naftenato de calcio en función de la concentración (ppm) de calcio.....	38
Figura 11 Precipitación de naftenato de calcio en función de la concentración molar de ácido nafténico.....	39
Figura 12 Precipitación de naftenato de calcio en función del corte de agua (%)..	41
Figura 13 Formación de partículas en la interfase y atascamiento de partículas en la garganta del poro.	41
Figura 14 Vista lateral del mecanismo de taponamiento de las gargantas de los poros.....	42
Figura 15 Representación del mecanismo de taponamiento de las gargantas de los poros. Izquierda: vista de la sección transversal del núcleo intacto, derecha: vista de la sección transversal después del daño.	42
Figura 16 Vista lateral del mecanismo de depositación en la superficie del poro ..	43

Figura 17 Representación del mecanismo de depositación en la superficie del poro. Izquierda: Vista transversal de un núcleo sin daño, Derecha: Vista transversal de un núcleo después del daño.	43
Figura 18 Deterioro de la permeabilidad inicial obtenida con el modelo de taponamiento	49
Figura 19 Ajuste realizado con el modelo de taponamiento	49
Figura 20 Comportamiento de la permeabilidad instantánea en función del tiempo para el modelo de taponamiento.....	50
Figura 21 Deterioro de la permeabilidad inicial para el modelo de depositación ...	50
Figura 22 Ajuste realizado con el modelo de depositación	51
Figura 23 Comportamiento de la permeabilidad instantánea en función del tiempo para el modelo de depositación.	51
Figura 24 Relación entre los resultados experimentales y los del modelo 1	62
Figura 25 Relación entre los resultados experimentales y los del modelo 2.....	62
Figura 26 Relación entre los resultados experimentales y los del modelo 3.....	63
Figura 27 Estabilidad del modelo 3 en función de la viscosidad	63
Figura 28 Estabilidad del modelo 3 en función del contenido de resinas.....	64
Figura 29 Esquema del montaje para la celda y electrodos	71
Figura 30 Variación de la conductividad eléctrica de una emulsión en función de su contenido de agua	72
Figura 31 Metodología de diagnóstico y caracterización de emulsiones	73
Figura 32 Métodos analíticos para diagnóstico y caracterización de emulsiones..	74

RESUMEN

TITULO:

EVALUACIÓN DEL IMPACTO DEL CO₂ ASOCIADO A LOS FLUIDOS PRODUCIDOS SOBRE LA FORMACIÓN DE EMULSIONES

AUTORES:

CRISTHIAN CAMILO HERNÁNDEZ VÁSQUEZ
JUAN CARLOS PRADA BARRERO

PALABRAS CLAVES: *emulsiones, dióxido de carbono, ácido nafténico, naftenato de calcio, estabilidad, asfaltenos, tensión interfacial.*

DESCRIPCIÓN:

Las emulsiones generan diversos problemas en un campo petrolero, por lo tanto se debe evaluar cómo estas se forman, para lograr de manera eficiente una prevención de las mismas, obteniendo así mayores beneficios económicos con prevención en lugar de remediación que actualmente es bastante costosa y representa en muchas ocasiones gran parte del costo de la producción de un barril de petróleo.

La presencia de dióxido de carbono (CO₂) dentro del yacimiento contribuye de manera indirecta a la formación de emulsiones, la emulsión formada genera un bloqueo o restricción al flujo, el cual produce una mayor caída de presión y por tanto un efecto negativo en la producción.

Con el fin de cumplir el objetivo de esta investigación, el cual es evaluar las condiciones a las cuales se forma la emulsión y conocer qué factores son importantes en su estabilidad, se realizó un proceso de recopilación y evaluación de modelos referentes a emulsiones y estabilidad de sus componentes.

Se desarrolló una metodología que ofrece las herramientas necesarias para afrontar este problema y evaluar el daño a la formación mediante el uso de procedimientos analíticos y experimentales para diagnosticar y caracterizar las emulsiones, aunque el modelamiento de este proceso es aún muy complejo. Ya se cuenta con modelos matemáticos capaces de predecir la estabilidad de una emulsión con base en el análisis SARA, viscosidad y densidad del petróleo, además se estudió el comportamiento del ácido nafténico, naftenatos de calcio y asfaltenos como agentes con alto impacto en la emulsificación.

ABSTRACT

TITLE:

EVALUATING THE IMPACT OF CO₂ ASSOCIATED WITH THE PRODUCED FLUIDS ON THE FORMATION OF EMULSIONS

AUTHORS:

CRISTHIAN CAMILO HERNÁNDEZ VÁSQUEZ
JUAN CARLOS PRADA BARRERO

KEYWORDS: *emulsions, carbon dioxide, naphthenic acid, calcium naphthenates, stability, asphaltenes, interfacial tension.*

DESCRIPTION:

Emulsions generate various problems in an oil field, therefore it must be evaluated how these are formed to achieve prevention thereof, thus obtaining greater economic benefits with prevention rather than remediation which is currently fairly expensive and represents in many cases much of the cost of producing a barrel of oil.

The presence of carbon dioxide (CO₂) within the reservoir may be directly or indirectly contribute to the formation of emulsions, the emulsion formed generates a blockage or restriction to the flow, which produces a greater pressure drop and hence a negative effect on production.

With the aim of meet the objectives of this research, which is to evaluate the conditions to which the emulsion is formed and learn what factors are important in its stability, there was a process of collecting and evaluating models concerning stability of emulsions and components.

We developed a methodology that provides the tools necessary to address this problem and evaluate the formation damage using analytical and experimental procedures to diagnose and characterize the emulsions, although the modeling of this process is still very complex. There are already mathematical models capable of predicting the stability of an emulsion based on SARA analysis, oil viscosity and density also studied the behavior of naphthenic acid, calcium naphthenate and asphaltenes as agents with high impact in the emulsification.

INTRODUCCIÓN

En el proceso de producción de petróleo, éste viene acompañado de los demás fluidos del yacimiento como en este caso el agua, la cual se presenta en 2 formas: agua libre la cual es fácilmente separada del crudo y agua emulsionada con aceite que genera complicaciones y causa numerosos problemas operacionales.

En la industria del petróleo, las emulsiones de agua en aceite son más comunes (la mayoría de las producidas en campo son de este tipo) y las emulsiones de aceite en agua son algunas veces llamadas emulsiones inversas. Las emulsiones múltiples son más complejas y consisten en diminutas gotas suspendidas en gotas más grandes las cuales son suspendidas en una fase continua.

Las emulsiones pueden encontrarse en casi todas las fases de producción y procesamiento: en el yacimiento, en fondo de pozo y en cabeza de pozo. Éstas son relativamente débiles a las condiciones de fondo pero llegan a ser más fuertes con la reducción de presión y temperatura.

La complejidad de las emulsiones está relacionada con el diverso número de agentes que de acuerdo a la manera en la que interactúen determinarán la formación y estabilidad de este fenómeno que afecta de manera considerable a la industria.

Las emulsiones causan un número de problemas operacionales tales como declinación de productividad en los pozos, producción de crudo fuera de las especificaciones, creación de altas caídas de presión en las líneas de flujo...etc; por lo tanto deben ser tratadas para romperlas y así reunir las especificaciones de transporte y venta, reducir la corrosión en las facilidades de producción y almacenamiento.

A medida que la ciencia y los proyectos de investigación avanzan, cada vez se tiene más información sobre el impacto de cada uno de los agentes que se encuentran en el yacimiento sobre la formación de emulsiones, es por eso que en el caso del dióxido de carbono (CO₂), nace el interés de analizar las interacciones que este puede tener con los demás fluidos presentes en el reservorio y su relación directa o indirecta en el proceso de formación de emulsiones.

1. FUNDAMENTOS BÁSICOS

1.1. GENERALIDADES

Una emulsión es una suspensión cuasi-estable de finas gotas de un líquido dispersas en otro. El líquido presente como pequeñas gotas es la fase dispersa o interna, mientras que el líquido que lo rodea es la fase continua o externa. Las emulsiones algunas veces son clasificadas de acuerdo al tamaño de las gotas dispersas; considerándose como macroemulsión cuando el rango de las gotas es de 10 a 150 micras y como microemulsión o micela cuando el tamaño de gotas varía de 0.5 a 50 micras.

La presencia de emulsiones es un problema bastante común en campos petroleros y romperlas, o sea separar las fases componentes, es a veces tan costoso que puede representar un alto porcentaje del costo de producción de un barril de crudo.

1.2. FORMACIÓN DE EMULSIONES

Las emulsiones son causadas por turbulencia o agitación ya que el golpeteo causa que una de las fases se disperse en muchas gotas pequeñas, las cuales tienen un gran área colectiva interfacial, sin embargo, como las partículas coalescen, el área total interfacial disminuye. La tensión superficial representa la energía potencial disponible para producir un área interfacial más pequeña. Luego, la tendencia natural es que la coalescencia ocurra. Una tensión interfacial baja, disminuye la coalescencia de las gotas de la emulsión. Dos líquidos puros inmiscibles no pueden formar una emulsión estable sin la presencia de fuerzas estabilizadoras de la emulsión, las pequeñas gotas se unirán nuevamente y decrecerá el área interfacial y la energía total de superficie. Para obtener una emulsión estable, se requiere que exista un tercer componente denominado agente emulsificante o emulsificador el cual tiene dos funciones:

- Disminuir la tensión interfacial entre los líquidos y permitir la formación de una interfase muy extendida comparada con la de las dos fases.
- Estabilizar la fase dispersa.

El típico emulsificador es un agente activo de superficie o surfactante. Las moléculas del surfactante son anfipáticas, es decir, una parte de su molécula es hidrofílica o soluble en agua y la otra es lipofílica o soluble en aceite. Los surfactantes estabilizan las emulsiones por migración a la interfase aceite-agua y forman una película

interfacial alrededor de las gotas. Las moléculas de surfactantes se alinean ellas mismas en la interfase polar hidrofílica en la fase acuosa y en la no polar hidrofóbica en la fase aceite.

1.3. CLASES DE EMULSIONES

Las emulsiones se pueden clasificar de diferentes maneras dependiendo del aspecto que se tenga en cuenta para hacerlo:

De acuerdo a la estabilidad: estables o inestables. Es estable cuando después de formada la única forma de separar las fases es aplicando un tratamiento especial; una emulsión es inestable cuando luego de formada si se deja en reposo durante un tiempo las fases se separan por gravedad.

De acuerdo a la facilidad de romperlas: flojas o duras. Una emulsión estable es floja cuando se puede romper con un tratamiento sencillo y es dura cuando requiere un proceso más complicado.

De acuerdo a su naturaleza: normales, inversas y duales. Una emulsión **normal** es aquella en la cual la fase continua es el aceite y la fase dispersa es el agua; la fracción de agua en la emulsión puede estar entre 10 y 35%. Se le llama emulsión normal porque es la más común y está presente en la mayoría de los campos petroleros.

Una emulsión es **inversa** cuando la fase dispersa es el petróleo y la continua es el agua, se le llama inversa porque es muy raro encontrarla.

Una emulsión **dual** normalmente es aquella en la cual la fase dispersa es una emulsión de petróleo en agua y la continua es petróleo.

Las emulsiones duales e inversas son las más difíciles de romper y generalmente para ello se requieren tratamientos especiales.

Puesto que las partículas de una emulsión están suspendidas libremente en un líquido, obedecen a la ley de Stokes si no están cargadas. Para muchos fines industriales la definición de estabilidad incluye forzosamente la no coalescencia de las partículas de la emulsión y la no sedimentación. La incorporación de aire en una emulsión puede tener como consecuencia la reducción notable de la estabilidad.

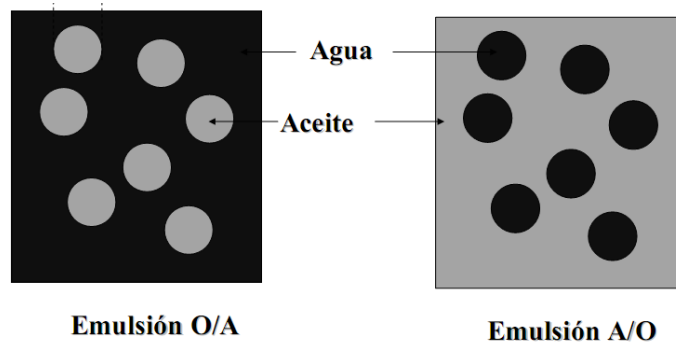


Figura 1 Tipos de emulsiones: emulsión inversa (izquierda), emulsión normal (derecha). Urbaez (1987)

1.4 TEORÍAS SOBRE LA FORMACIÓN DE EMULSIONES

1.4.1 Teoría coloidal

Explica el proceso de emulsificación relacionándolo con la química coloidal. Los coloides son sustancias que permanecen en suspensión en los líquidos siguiendo leyes físicas peculiares que le dan características muy diferentes a las sustancias no coloidales.

Por ejemplo, ciertas arcillas, sustancias coloidales, permanecen suspendidas en el agua por mucho tiempo después de un periodo de agitación que asegure suficiente dispersión de las partículas de arcilla.

1.4.2 Teoría de la tensión interfacial

Las relaciones de tensión interfacial permiten explicar la oclusión de un glóbulo de líquido dentro de otro, debido a que el líquido de tensión interfacial mayor (agua) asume una forma convexa, originando glóbulos esféricos y tiende a presentar la menor superficie al segundo líquido (aceite). Sin embargo, si la tensión interfacial es alta, por ejemplo entre aceite y agua pura, la emulsificación se dificulta porque el aceite tiende a extenderse sobre la superficie del agua formando una capa delgada.

1.4.3 Teoría del agente emulsificante

Las teorías anteriores permiten explicar la formación de emulsiones pero no explican porque las gotas dispersas no se unen al ponerse en contacto, ni la

persistencia de algunas emulsiones. La teoría del agente emulsificante es la más aceptada universalmente, y explica la repulsión de las gotas dispersas a unirse debido a que están recubiertas por una sustancia denominada agente emulsificante, concentrado y retenido en la interfase por el proceso físico denominado absorción. El tipo de emulsión que se forme, normal o invertida, depende de las características del agente emulsificante y su relación con los dos líquidos de acuerdo con las siguientes normas sencillas:

- El líquido que humecta preferencialmente al agente emulsificante será la fase continua de la emulsión.
- Para agentes emulsificantes solubles, el líquido en el cual es soluble el emulsificante será la fase continua.

La acción del emulsificante se puede dar de tres maneras:

- Creando cargas repulsivas sobre la superficie de las gotas de la fase dispersa.
- Formando una película delgada que rodea las gotas de la fase dispersa y evita que las gotas se unan.
- Depositándose como polvo fino sobre las gotas de la fase dispersa.

De acuerdo con la teoría del agente emulsificante, para que se presente una emulsión estable se requiere lo siguiente:

- Presencia de dos fases inmiscibles
- Agitación fuerte
- Presencia de un agente surfactante (emulsificante) el cual es el responsable de la estabilización de la emulsión.

Los agentes emulsificantes son numerosos y pueden ser clasificados de la siguiente manera:

- **Compuestos naturales surfactantes**, tales como asfaltenos y resinas conteniendo ácidos orgánicos y bases, ácidos nafténicos, ácidos carboxílicos, compuestos de azufre, fenoles, cresoles y otros surfactantes naturales de alto peso molecular.
- **Sólidos finamente divididos**, tales como arena, arcilla, finos de formación, esquistos, lodos de perforación, fluidos para estimulación, incrustaciones minerales, productos de la corrosión (por ejemplo sulfuro de hierro, óxidos),

parafinas, asfaltos precipitados. Los fluidos para estimulación de pozos pueden contribuir a formar emulsiones muy estables.

- **Químicos de producción añadidos**, tales como inhibidores de corrosión, biocidas, limpiadores, surfactantes y agentes humectantes. Los surfactantes naturales se definen como macromoléculas con actividad interfacial que tienen un alto contenido de aromáticos y por lo tanto relativamente planas con al menos un grupo polar y colas lipofílicas, con actividad interfacial. Estas moléculas pueden apilarse en forma de micelas. Se forman de las fracciones ácidas de asfaltos, resinas, ácidos nafténicos y materiales porfirínicos. Estos surfactantes pueden adsorberse a la interfase de la gota de agua y formar una película rígida que resulta en una alta estabilidad de la emulsión W/O formada.
- **Partículas sólidas muy finas**. Para ser agentes emulsionantes, las partículas sólidas deben ser más pequeñas que las gotas suspendidas y deben ser mojadas por el aceite y el agua. Luego estas finas partículas sólidas o coloides (usualmente con surfactantes adheridos a su superficie) se colectan en la superficie de la gota y forman una barrera física.

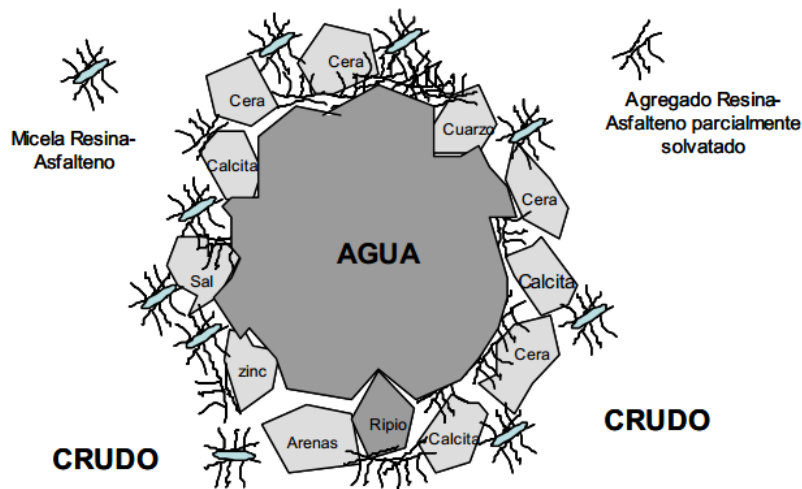


Figura 2 Estabilización de una gota de agua por agentes emulsionantes presentes en el petróleo. Urbaez (1987)

1.5. ESTABILIDAD DE UNA EMULSIÓN

Se conoce como estabilidad el tiempo de conservación sin ruptura de una emulsión en condiciones normales de almacenaje o en movimiento. Debido a que poseen

energía interfacial, las emulsiones son termodinámicamente inestables. La estabilidad de las emulsiones está determinada por cuatro procesos. El primero es la sedimentación de la emulsión, causada por la diferencia de densidad entre las gotas de la emulsión y la fase continua. El segundo proceso es llamado coagulación o floculación, en el cual las gotas de una emulsión simple son agrupadas en grupos más grandes. El tercer proceso es la coalescencia, es decir, que las gotas se hacen cada vez más grandes. El último proceso se denomina madurez Ostwald, éste es un proceso de difusión controlada que puede ocurrir si la fase aceite es ligeramente soluble en agua.

La estabilidad de una emulsión se puede medir por la velocidad con la cual, las gotas de la fase dispersa se agrupan para formar una masa de líquido cada vez mayor que se separa por gravedad (en un proceso conocido como segregación).

Para que una emulsión sea estable debe cumplir con factores como: existir una película interfacial que se pueda considerar como una envoltura alrededor de cada gota dispersada; una tensión interfacial débil gracias a los agentes tensoactivos que hacen que las gotas de la fase dispersa no se junten; los líquidos deben ser inmiscibles (agua y petróleo).

1.5.1. FACTORES QUE AFECTAN LA ESTABILIDAD DE UNA EMULSIÓN

Según Urbaez (1987), la estabilidad de una emulsión depende de los siguientes parámetros:

Tensión interfacial. Una reducción de la tensión interfacial no es suficiente para aumentar la estabilidad de la emulsión. Se ha encontrado recientemente que los sistemas de tensión ultra-baja producen emulsiones inestables. Estudios de tensión interfacial dinámica entre crudo y agua muestran que la tensión disminuye con el tiempo y que se requieren varias horas de contacto para obtener un valor estable.

A partir de las mediciones de tensión interfacial (IFT) se puede concluir que es la fracción de la resina que tiene la más alta afinidad por la interfase. Las resinas pueden reducir el IFT a los valores cerca de 15 mN/m (milinewton /metro; dina/cm). Mientras que los asfaltenos la reducen en 25 mN/m como valor límite. El valor para el petróleo crudo es del orden de 30 mN/m, lo cual revela que hay otros componentes que influyen la IFT además de las resinas y asfaltenos.

Película interfacial. Las gotas dispersas están en constante movimiento, por lo tanto frecuentemente colisionan. Una película interfacial suficientemente fuerte para evitar la coalescencia es absolutamente necesaria para mantener la estabilidad de la emulsión. Una mezcla de surfactantes forma un empaque cerrado, produciendo una película mecánicamente fuerte.

La película interfacial formada estabiliza la emulsión debido a las siguientes causas:

- Aumenta la tensión interfacial. Por lo general, para emulsiones de crudo la tensión interfacial es de 30 a 36 mN/m. La presencia de sales también aumenta la tensión interfacial.
- Forman una barrera viscosa que inhibe la coalescencia de las gotas. Este tipo de película ha sido comparada con una envoltura plástica.
- Si el surfactante o partícula adsorbida en la interfase es polar, su carga eléctrica provoca que se repelan unas gotas con otras.

Relación de volumen de fases. Incrementando el volumen de la fase dispersa se incrementa el número de gotas y/o tamaño de gota y el área interfacial. La distancia de separación se reduce y esto aumenta la probabilidad de colisión de las gotas. Todos estos factores reducen la estabilidad de la emulsión.

Viscosidad de la fase continua. Una viscosidad alta en la fase externa disminuye el coeficiente de difusión y la frecuencia de colisión de las gotas, por lo que se incrementa la estabilidad de la emulsión. Una alta concentración de las gotas también incrementa la viscosidad aparente de la fase continua y estabiliza la emulsión. Las emulsiones son, en general, fluidos no newtonianos.

Tamaño de la gota. Gotas muy pequeñas producen emulsiones más estables porque las gotas más grandes tienden a atraer a gotas más pequeñas. Una gran distribución de tamaños de partículas produce una emulsión menos estable que una distribución uniforme de tamaño de gota.

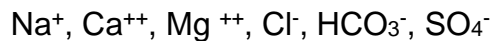
Temperatura. Usualmente, la temperatura tiene un efecto muy fuerte en la estabilidad de la emulsión. Incrementando la temperatura se incrementa la difusión de las gotas, decrece la viscosidad de la fase externa, disminuye la película interfacial y se modifica la tensión superficial. Todos estos cambios reducen la estabilidad de la emulsión.

pH. La adición de ácidos o bases inorgánicos cambia radicalmente la formación de películas de asfaltenos y resinas que estabilizan las emulsiones agua/aceite. Ajustando el pH se puede minimizar la estabilidad de la película que estabiliza la emulsión e incrementar la tensión superficial.

Edad. La edad incrementa la estabilidad de la emulsión porque el tiempo permite que los surfactantes migren a la interfase de la gota. Esta película o piel alrededor de la gota llega a ser más gruesa, más fuerte y más dura. La cantidad de agentes emulsificantes se incrementa por oxidación, fotólisis, evaporación o por la acción de bacterias.

Salinidad de la salmuera. La concentración de la salmuera es un factor importante en la formación de emulsiones estables. Agua fresca o salmuera con baja concentración de sal favorecen la estabilidad de las emulsiones. Por el contrario, altas concentraciones de sal provocan pérdida en la estabilidad de las emulsiones.

El agua salada se encuentra asociada al petróleo en la formación geológica de donde es extraído. El agua producida varía en la cantidad de sales que contienen en solución, algunas tienen densidades mayores de $1,20 \text{ gr/cm}^3$ y los iones que usualmente poseen en su composición son:



Presencia de cationes. Los cationes divalentes como calcio y magnesio tienen tendencia a producir una compactación de las películas adsorbidas y precipitación de sales insolubles en la interfase (*soap*), que estabilizan las emulsiones.

Tipo de aceite. Los crudos de base parafínica usualmente no forman emulsiones estables, mientras que los crudos nafténicos y de base mixta forman emulsiones estables. Ceras, resinas, asfaltenos y otros sólidos pueden influenciar la estabilidad de la emulsión. En otras palabras, el tipo de crudo determina la cantidad y tipos de emulsificadores naturales.

Exposición al aire. Se ha comprobado que las emulsiones se hacen más estables cuando están expuestas al aire. Esto es debido a que el oxígeno en el aire va a reaccionar con los componentes en el crudo para formar un agente emulsificante. Esta acción ocurre rápidamente y solo unos pocos segundos de exposición al aire son necesarios para estabilizar la emulsión en alto grado.

Diferencia de densidad. La fuerza neta de gravedad que actúa en una gota es directamente proporcional a la diferencia en densidades entre la gota y la fase continua.

2. INFLUENCIA DEL CO₂ EN LA FORMACIÓN DE EMULSIONES

El crudo producido en muchos campos contiene grandes cantidades de ácidos nafténicos. La interacción de éstos ácidos con iones metálicos como calcio lleva a la formación de naftenatos. Debido a que el agua de la formación está naturalmente saturada con CO₂, se establece un equilibrio bajo ciertas condiciones de pH. Según Salleh et al (2009), la disminución de la presión debida a la producción causa una desgasificación del CO₂.

Según Civan (2009), la reacción entre el CO₂ y el agua de formación puede ser expresada por la siguiente reacción de equilibrio:



Cuando el CO₂ se libera del aceite a presiones suficientemente bajas se tiene un incremento en el pH, el equilibrio de la ecuación 2.1 se desplaza hacia la izquierda y causa una disminución en la concentración de H⁺. Esta reducción de los protones, produce un exceso de OH⁻ en el agua, lo que aumenta el pH del medio, este hecho es la causa la formación de sales insolubles (naftenato de calcio) o *soaps*. El comportamiento de los naftenatos en los rangos de emulsión floja a dura depende de la composición de cationes de la salmuera y otros factores. Los naftenatos de calcio son compuestos químicos muy activos en la interfase agua-petróleo, y tienden a estabilizar las emulsiones aceite-agua por su afinidad para formar repulsión estérica o electrostática que impide la unión de las pequeñas gotas de aceite o agua.

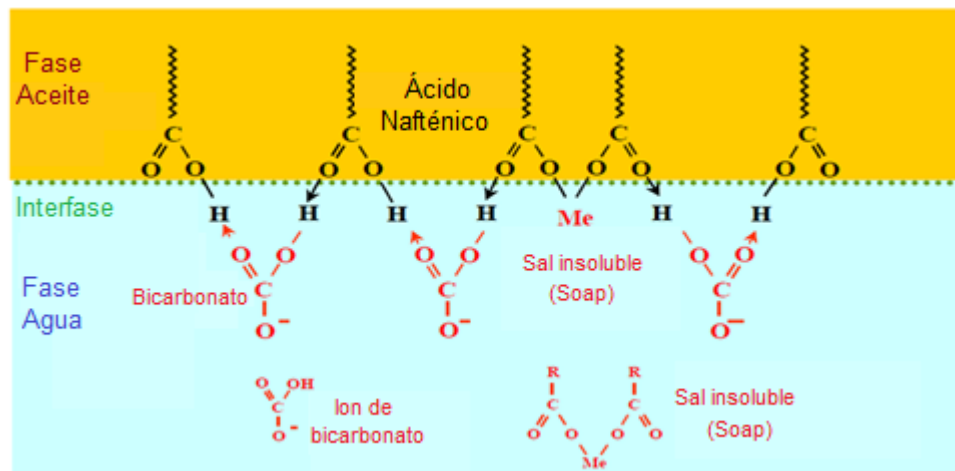


Figura 3 Representación esquemática de las sales e iones carbonatos que participan en la formación de emulsiones. Bretherton et al (2005).

2.1. Ácidos nafténicos

Los ácidos nafténicos (NAs) están clasificados como compuestos unidos a estructuras cíclicas saturadas o a una larga cadena de compuestos alifáticos, con una típica estructura, R-COO-H. El naftenato es el anión R-COO⁻. El término *Soap* denota las sales formadas a partir de la reacción del ácido nafténico con metales, particularmente calcio. Según Salleh et al (2009), los ácidos nafténicos pueden ser representados por la ecuación $C_nH_{2n+z}O_2$, donde n es el número de carbonos y Z representa una serie homóloga. Z puede ser cero (0) o incluso negativo (-2,-4, etc) y refleja la pérdida de hidrógeno o la deficiencia que ocurre cuando un anillo es incluido en la estructura del ácido.

J. Brient (1995), plantea que los ácidos nafténicos son constituyentes normales de todos los crudos, típicamente en el rango de 0 – 4 % peso. Los crudos pesados tienen el contenido de ácidos nafténicos más alto en concentraciones de hasta un 8% en peso, mientras que los crudos parafínicos normalmente tienen el contenido más bajo.

Según Rousseau (2001), estos ácidos se originan durante la biodegradación de los depósitos de petróleo, y se considera que ellos son una clase de marcador biológico, relacionados con la madurez y la biodegradación del crudo. Existen diversos trabajos sobre las propiedades de estos ácidos como los de Lizhuang Zou, y Buxing Han (1997), que determinan los siguientes valores: punto de fusión aproximado de 30°C, punto de ebullición entre 160-198 °C, gravedad específica de 0.982 y una composición elemental de 75.94% de C, 10.66% H, 13.40% O.

Los ácidos nafténicos (NA) y naftenatos de calcio (CaA₂) son una clase de surfactantes naturales comúnmente presentes en los crudos. Según Sjöblom (2003), los naftenatos de calcio aumentan el área interfacial agua/crudo y estabilizan las emulsiones al acumularse en ellas. Además, son muy solubles en agua y su efecto como surfactantes aumenta a pH elevados. Géza Horváth-Szabó (2000).

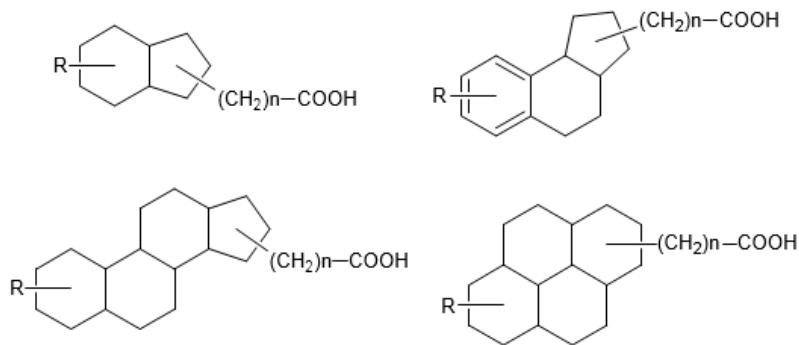


Figura 4 Ejemplos de estructuras de ácidos nafténicos.

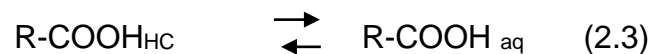
2.1.1 Actividad Interfacial de ácidos nafténicos (efecto de la variación del pH de la salmuera, corte de agua y la concentración de ácidos nafténicos.)

Sjöblom (2002), ha realizado diversos estudios para evaluar la influencia del pH sobre la tensión interfacial en los sistemas crudo-agua-ácidos nafténicos. La tensión interfacial disminuye cuando aumenta el pH de la fase acuosa ocasionando una mayor concentración de ácidos nafténicos en esta fase.

Sjöblom (2003), estableció que a valores de pH mayores al P_{ka} (logaritmo negativo de la constante de disociación ácida del ácido nafténico), pueden causar precipitación severa de naftenatos de calcio, esto se hace más crítico a medida que la concentración de ácido nafténico en el crudo se incrementa, además con las condiciones anteriores y con un corte de agua alrededor del 80% se genera la máxima precipitación de naftenatos de calcio, resultando en la formación de emulsiones altamente viscosas.

2.1.2 Dilución de los ácidos nafténicos.

Los ácidos nafténicos pueden experimentar dos procesos. El primero es que tienden a formar una partición entre las fases aceite y agua durante la producción, de acuerdo a la siguiente ecuación, Civan (2009):



Estos ácidos se distribuyen entre el aceite y la fase acuosa, con una constante de dilución o partición K_{ow} calculada mediante la ecuación 2.5, donde $[HA]_{aq.f}$ y $[HA]_{o.f}$ representan la concentración de ácido nafténico en el aceite y la fase acuosa.

El coeficiente de partición es expresado por:

$$K_{part} = K_{ow} = \frac{[R-COOH_{aq.f}]}{[R-COOH_{o.f}]} \quad (2.4)$$

También expresado como:

$$K_{ow} = \frac{[HA]_{aq.f}}{[HA]_{o.f}} \quad (2.5)$$

Respectivamente con las ecuaciones 2.6 y 2.7 se establecen la concentración de ácido disociado $[A^-]$, la concentración de iones H^+ , representada como $[H^+]$ y la constante acida K_a , respectivamente.

$$[HA_W] = [A^-] + [H^+] \quad (2.6)$$

$$K_a = \frac{[H^+]_f \cdot [A^-]_f}{[HA]_{aq,f}} \quad (2.7)$$

Sjöblom (2003), comprobó que a pH altos las emulsiones se hacen estables gracias a la precipitación de las sales de calcio de los ácidos nafténicos.

El segundo proceso es la disociación, en el cual se aumenta la concentración del ion naftenato, $RCOO^-$, en la interfase aceite-agua, de acuerdo a la siguiente reacción:

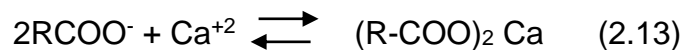
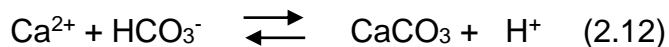
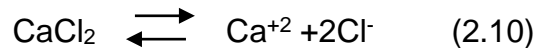


2.1.3 Formación de naftenatos.

Cuando un pozo está en producción, los fluidos producidos están sujetos a la disminución de la temperatura y presión a lo largo de la línea de producción. Una significativa disminución en la presión a medida que los fluidos del yacimiento se acercan al pozo causa que el CO_2 lleve a un aumento de pH. Este incremento en el pH de la salmuera, conduce a la disociación del ácido nafténico.



Ésto causa una superficie activa de naftenatos para formar la interfase aceite-agua. Dependiendo del tipo de cationes presentes en el agua, los naftenatos se unirán con iones metálicos para formar sales insolubles, denominadas soap, principalmente de calcio. Por ejemplo la reacción de formación de sales insolubles de calcio es:



La formación de los carbonatos de calcio actúa negativamente sobre la formación de naftenatos de calcio debido a que la cantidad de calcio que reacciona para la formación de naftenato se reduce, es por eso que la desgasificación del CO₂ hace que las cantidades de carbonato de calcio disminuya y haya una mayor disponibilidad de calcio para que el ion naftenato reaccione con el calcio.

Puesto que el calcio es un catión con carga 2+, el naftenato está formado por la reacción del calcio con dos aniones naftenato. En la figura 5 se describe la dinámica de las reacciones mediante las cuales se genera el naftenato de calcio.

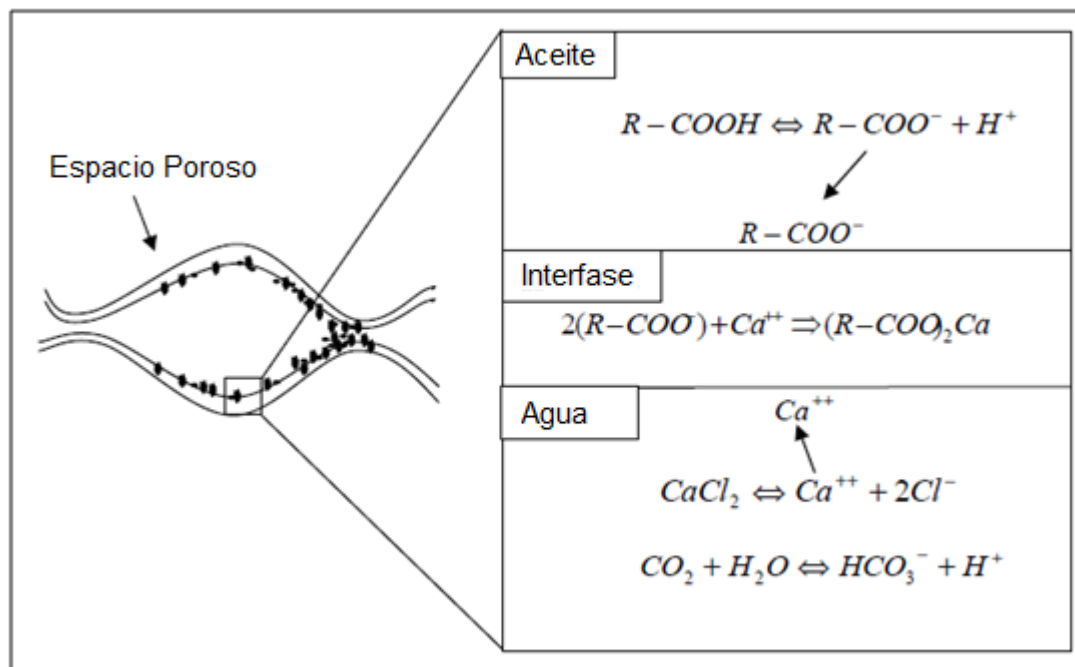


Figura 5 Reacciones químicas que ocurren en el medio poroso. Sarac (2007)

Estas sales insolubles se forman en la superficie de contacto entre el aceite-agua, por lo que su densidad tiene un valor medio entre estas fases. Una vez se forman las sales de naftenatos en el medio poroso pueden causar daño a la formación y deterioro de la permeabilidad. La figura 6 explica los procesos de estabilización de la emulsión a cargo de naftenato de calcio que ocurren en la interfase agua-petróleo.

La precipitación de las partículas capturadas en la garganta de los poros, donde el área abierta al flujo es pequeña, causa que se taponen debido a que las partículas tienden a coalescer sobre ellas. Una vez se determine la existencia de precipitación de estas partículas, se puede establecer el grado de deterioro de la permeabilidad.

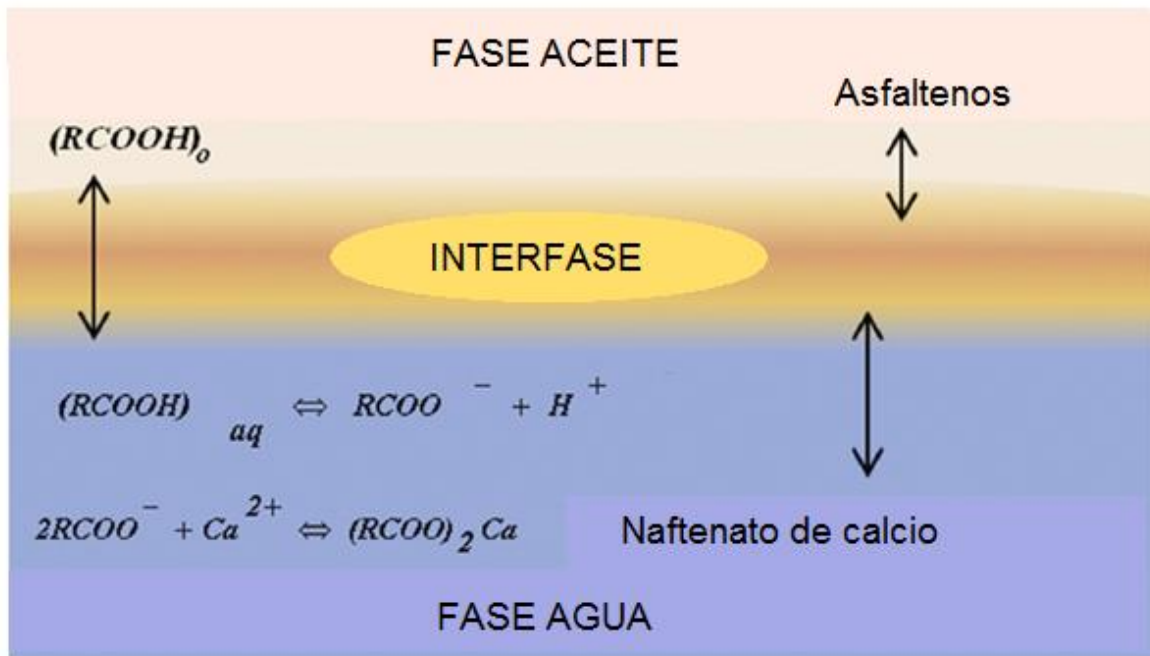


Figura 6 Representación esquemática de las interacciones de los asfaltenos y ácidos nafténicos que tienen lugar en la interfase agua-petróleo. Moradi et al (2013)

2.1.4 Extracción y caracterización

Según Civan et al (2009), la extracción y caracterización de los ácidos nafténicos del crudo son necesarias para tener una clara información sobre el papel de estos ácidos en los procesos de formación de naftenatos. Hay diversas técnicas para caracterizar los ácidos nafténicos las cuales incluyen cromatografía de gas-espectrometría de masa (GC-MS), cromatografía líquida-espectrometría de masa (LC-MS), fotoionización a presión atmosférica (APPI-MS), ionización química de ión negativo a presión atmosférica (APCI-MS), ionización electrospray (ESI) y espectrometría de masa (ESI-MS). Otras técnicas de caracterización son la cromatografía de gas a alta temperatura (HTGC), pirólisis-cromatografía de gas, resonancia magnética nuclear (H NMR, C NMR) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).

3. MODELAMIENTO DE PRECIPITACIÓN DE NAFTENATO DE CALCIO Y DAÑO A LA FORMACIÓN

3.1 MODELO DE PRECIPITACIÓN DE NAFTENATO DE CALCIO

El modelo de precipitación de naftenato de calcio que se utilizó en este proyecto es el de Ahmed (2010), en el que se establecen todas las relaciones y equilibrios químicos que determinan las condiciones para la precipitación de naftenato de calcio (CaA_2).

La solución de este modelo implicó el desarrollo de un programa que permitiera la obtención de resultados con una alta precisión debido a que las variables implicadas en el modelamiento pueden llegar al orden 1×10^{-14} y cualquier error en la manipulación de estas cifras significativas puede producir resultados diferentes a los esperados. Para el modelamiento se desarrolló el programa “*Calcium naphthenate evaluation software*” (CNES), el cual mediante el ingreso de los respectivos datos de entrada, es capaz de predecir la cantidad de naftenato de calcio que se precipitará en la interfase agua-aceite propia de una emulsión. El ácido nafténico en el aceite está denotado como $[\text{HA}]$, y se expresa como la concentración molar del ácido nafténico. La figura 7 ilustra el proceso que determina la formación de naftenato de calcio.

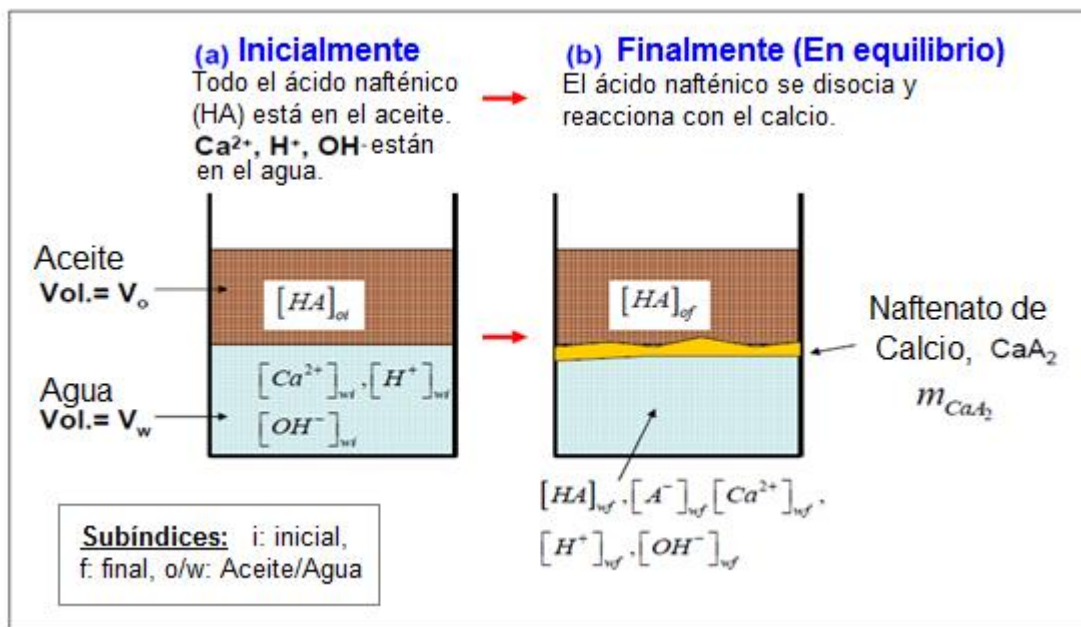


Figura 7 Esquema de un sistema de naftenato de calcio

El modelo conduce a un sistema de 7 ecuaciones y 7 incógnitas, que pueden resolverse numéricamente dadas ciertas condiciones iniciales. Estas incógnitas son los siguientes:

7 incógnitas $\rightarrow [HA]_{o,f}, [HA]_{aq,f}, [H^+]_f, [A^-]_f, [OH^-]_f, [Ca^{2+}]_f, n_{CaA2}$

Para simplificar la manipulación, las 7 ecuaciones desconocidas son identificadas de la siguiente manera:

Concentración en el equilibrio de HA en la fase aceite	$x_1 = [HA]_{o,f}$
Concentración en el equilibrio de HA en la fase agua	$x_2 = [HA]_{aq,f}$
Concentración en el equilibrio del ion H^+ en la fase agua	$x_3 = [H^+]_f$
Concentración en el equilibrio del ion A^- en la fase agua	$x_4 = [A^-]_f$
Concentración en el equilibrio del ion OH^- en la fase agua	$x_5 = [OH^-]_f$
Concentración en el equilibrio del ion Ca^{2+} en la fase agua	$x_6 = [Ca^{2+}]_f$
Número de moles de naftenato de calcio generadas (CaA_2)	$x_7 = n_{CaA2}$

Tabla 1 Notación de las ecuaciones para el modelo de naftenatos.

Las especies principales se muestran en el esquema de la figura 7 donde las condiciones iniciales se muestran en la Figura 7a y la situación final (equilibrio) se muestra en la Figura 7b.

Se debe tener en cuenta que las cantidades $M_{HA}, M_A, M_{Ca}, M_{CaA_2}$ son los pesos moleculares de las distintas especies (donde aproximadamente $M_{HA} \approx M_A$ y $M_{CaA_2} \approx M_{Ca} + 2 M_{HA}$), los subíndices "i" y "f" denotan las concentraciones iniciales y finales (equilibrio) de las diversas especies en la fase aceite (subíndice "o") y fase acuosa (subíndice "aq") y los iones, tales como H^+ , Ca^{2+} , A^- , no requieren ningún subíndice ya que sólo aparecen en la fase acuosa. El conjunto de ecuaciones que rigen este sistema se puede escribir de la siguiente manera:

Equilibrio de solución y partición

(i) La partición del ácido nafténico en el agua y en el aceite se describe por un coeficiente de reparto, K_{ow} , dada por:

$$K_{ow} = \frac{[HA]_{aq,f}}{[HA]_{o,f}} \quad (3.14)$$

Donde el valor típico del K_{ow} es 0.01.

(i) La disociación del ácido nafténico (ácido débil) y el agua vienen dados por la expresión K_a de la siguiente manera:

$$K_a = \frac{[H^+]_f \cdot [A^-]_f}{[HA]_{aq,f}} \quad (3.15)$$

Donde $[A^-]$ es la concentración de ácido disociado (solo aparece en la fase acuosa, no tiene subíndice), además se sabe que, el valor típico de P_{Ka} ($-\log_{10}K_a$) para el ácido nafténico es de 5, donde K_a tiene un valor de 1×10^{-5} .

$$K_w = [H^+]_f \cdot [OH^-]_f \quad (3.16)$$

Donde K_w es del orden, 1.0×10^{-14} .

(i) El producto de solubilidad del naftenato de calcio precipitado (CaA_2) se expresa como:

$$K_{CaA_2} = [Ca^{2+}]_f \cdot [A^-]_f^2 \quad (3.17)$$

Donde K_{CaA_2} es del orden, 1.0×10^{-11} .

Balance de masa

(i) La cantidad inicial (conocida) de las especies "A" en moles (n_{Ai}) es:

$$n_{Ai} = [HA]_{oi} \cdot V_o \quad (3.18)$$

En el equilibrio, "A" aparece en varios componentes y la cantidad final (moles) se expresa como:

$$n_{Af} = [HA]_{of} \cdot V_o + [HA]_{wf} \cdot V_w + [A^-]_f \cdot V_w + 2 \cdot n_{CaA_2} \quad (3.19)$$

Donde, por balance de materiales, $n_{Ai} = n_{Af}$

(i) La cantidad inicial de la especie Ca en moles, $n_{Ca,i}$, es la siguiente:

$$n_{Ca,i} = [Ca^{2+}]_{wi} \cdot V_w \quad (3.20)$$

En el equilibrio, el calcio aparece tanto en solución como también en el precipitado (CaA_2), la cantidad final en moles es:

$$n_{Ca,f} = [Ca^{2+}]_f \cdot V_w + n_{CaA_2} \quad (3.21)$$

Donde, de nuevo por el balance de materiales, $n_{Ca,i}=n_{Ca,f}$ (moles)

Balance de cargas

(iv) La carga inicial total en el sistema considerado, C_i (conocida), es la siguiente:

$$C_i = (2[Ca^{2+}]_{wi} + [H^+]_{wi} - [OH^-]_{wi})V_w \quad (3.22)$$

Esta carga es fijada por las condiciones iniciales mediante la especificación de $[Ca^{2+}]_{wi}$ y $[H^+]$, la carga final en el equilibrio viene dada por:

$$C_f = (2[Ca^{2+}]_f + [H^+]_f - [OH^-]_f - [A^-]_f)V_w \quad (3.23)$$

Donde, por conservación de la carga, $C_f = C_i$.

Por lo tanto, las 7 incógnitas, pueden ser resueltas.

$[HA]_{o,f}$, $[HA]_{aq,f}$, $[H^+]_f$, $[A^-]_f$, $[OH^-]_f$, $[Ca^{2+}]_f$, n_{CaA2}

Un resumen de las ecuaciones del modelo, utilizando la notación en la Tabla 1, se muestra en la Tabla 2:

Ecuaciones de modelamiento de naftenatos	Notación de la tabla 1
$K_{ow} = \frac{[HA]_{aq,f}}{[HA]_{o,f}}$	$\frac{x_2}{x_1} = K_{ow}$
$K_a = \frac{[H^+]_f \cdot [A^-]_f}{[HA]_{aq,f}}$	$\frac{x_3 \cdot x_4}{x_2} = K_a$
$K_w = [H^+]_f \cdot [OH^-]_f$	$x_3 \cdot x_5 = K_w$
$K_{CaA2} = [Ca^{2+}]_f \cdot [A^-]_f^2$	$x_6 \cdot x_4^2 = K_{CaA2}$
$n_{Af} = [HA]_{o,f} \cdot V_o + [HA]_{wf} \cdot V_w + [A^-]_f \cdot V_w + 2 \cdot n_{CaA2}$	$[HA]_{oi} = x_1 + \left(\frac{V_w}{V_o}\right) \cdot x_2 + \left(\frac{V_w}{V_o}\right) \cdot x_4 + \left(\frac{2}{V_o}\right) \cdot x_7$

$n_{Ca,i} = n_{Ca,f} = [Ca^{2+}]_f \cdot V_w + n_{CaA_2}$	$[Ca^{2+}]_{wi} = x_6 + \left(\frac{1}{V_w}\right) \cdot x_7$
$C_i = C_f = V_w(2[Ca^{2+}]_f + [H^+]_f - [OH^-]_f - [A^-]_f)$	$2x_6 + x_3 - x_5 - x_4 = C_i$ <p style="text-align: center;">Donde:</p> $C_i = 2[Ca^{2+}]_{wi} + [H^+]_{wi} - [OH^-]_{wi}$

Tabla 2 Resumen del modelo de naftenatos, usando la notación de la tabla 1.

3.1.1 Validación del modelo de naftenato de calcio

Para implementar el modelo de precipitación de naftenato de calcio se utilizaron los siguientes valores:

K_{ow}	0,01
K_a	1×10^{-5}
K_w	1×10^{-14}
K_{CaA_2}	1×10^{-11}
V_w (L)	1
V_o (L)	1
Peso molecular de A^- (g/mol)	300
Peso molecular de HA (g/mol)	300
pH	9
$[HA]_{oi}$ (M)	0,001
$[Ca^{2+}]_{wi}$ (M)	0,25

Tabla 3 Datos de entrada para validación del modelo de naftenatos

Para este sistema, se calculó que se forman 6,06 mg de naftenato de calcio (CaA_2) y también se observó que, en el equilibrio, aproximadamente el 5% del $[HA]$ original disponible en la fase aceite se precipita, es decir, aproximadamente el 95% de $[HA]$ permanece en la fase aceite, estos resultados fueron comparados con los obtenidos por Mohammed Ahmed (2010) y se observó que el porcentaje de error del software "CNES" es de 0%. Los valores se obtuvieron resolviendo el sistema de 7 ecuaciones y 7 incógnitas citado en la tabla 2:

Variable	Concentración molar, excepto x ₇ (moles)
X ₁	0.000965092
X ₂	9.65092E-06
X ₃	1.52591E-05
X ₄	6.32468E-06
X ₅	6.55345E-10
X ₆	0.249991
X ₇	9.46641E-06

Tabla 4 Resultados obtenidos en la validación del modelo de naftenatos

Debido a que la variable X₇ es la masa del precipitado (naftenato de calcio), se opera de la siguiente manera para llevar el resultado de moles a miligramos (mg) de naftenato de calcio:

Mw HA=300 g/mol

Mw Ca=40.078 g/mol

Mw CaA₂=Mw Ca+2 Mw HA=640.078 g/mol

$$9.46641E - 06 \text{ mol} * 640.078 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * \frac{1000\text{mg}}{1\text{g}} = 6.06 \text{ mg de naftenato de calcio.}$$

3.1.2 Análisis de sensibilidad para el modelo de precipitación de naftenato de calcio

Un amplio rango en las variables de entrada del modelo fue evaluado con el fin de determinar algunas tendencias en la precipitación de naftenato de calcio como agente estabilizador de emulsiones.

Las variables evaluadas fueron:

Efecto del pH.

Se calculó la cantidad de naftenato de calcio (CaA_2) precipitado a diferentes valores de pH de la salmuera. Para esto se mantuvieron constantes los siguientes valores de entrada al modelo.

V_w	1	L
V_o	1	L
$[\text{HA}]_{oi}$	0.001	M
$[\text{Ca}^{2+}]_{wi}$	0.25	M

Tabla 5 Valores de entrada para un pH variable

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

pH	CaA₂ precipitado (mg)
5	0.04
5.5	1.91
6	2.6
6.5	2.82
7	2.91
7.5	3
8	3.22
8.5	3.9
9	6.06
9.5	12.87
10	34.42
10.5	102.55
11	317.65

Tabla 6 Precipitación de naftenato de calcio en función del pH

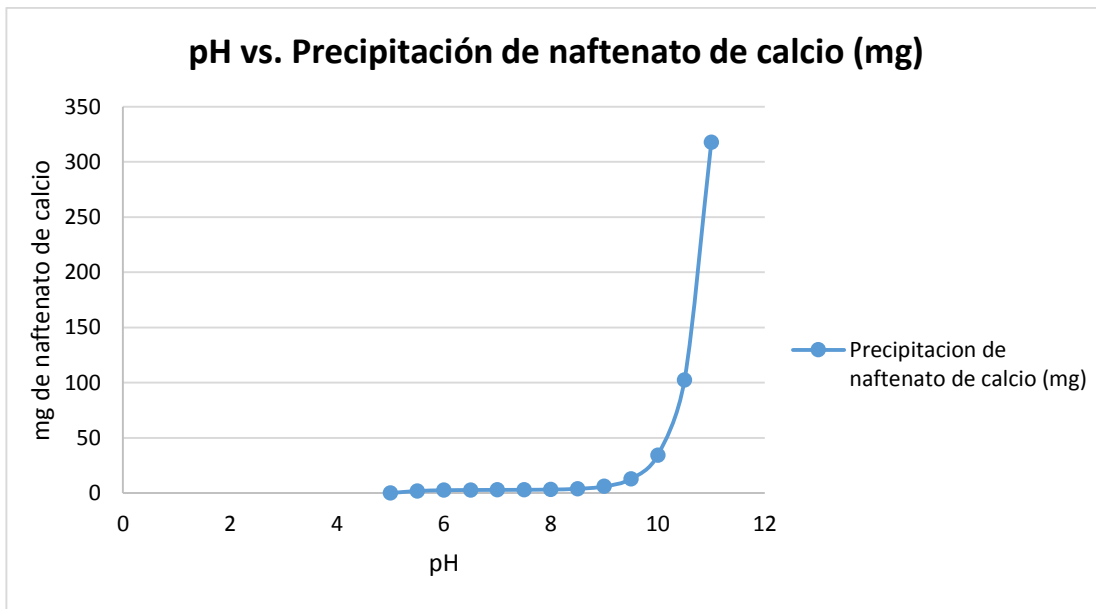


Figura 8 Precipitación de naftenato de calcio en función del pH

En la figura 8 se observa que hay relación directa entre el incremento del pH y la cantidad precipitada de naftenato de calcio, este efecto es atribuido a la liberación de CO₂ del fluido del yacimiento por un cambio en la disminución de presión que conlleva al aumento del pH. En este caso se observa que la precipitación es más severa para pH altos, mayores a 9.0.

Concentración de calcio en el agua de formación

El calcio al disociarse en la salmuera y en conjunto con la disociación del ácido nafténico forma el naftenato de calcio, de ahí la importancia de evaluar el efecto de la concentración molar de este elemento en la salmuera.

Para ésto se mantuvieron constantes los siguientes valores de entrada al modelo.

V_w	1	L
V_o	1	L
[HA]_{oi}	0.001	M
pH	9	

Tabla 7 Valores de entrada para una concentración de calcio variable

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

$[Ca^{2+}]_{wi}$	CaA ₂ precipitado (mg)
1	11.81
0.75	10.4
0.625	9.57
0.5	8.63
0.375	7.51
0.25	6.06
0.125	3.81
0.03875	0

Tabla 8 Precipitación de naftenato de calcio en función de la concentración de calcio

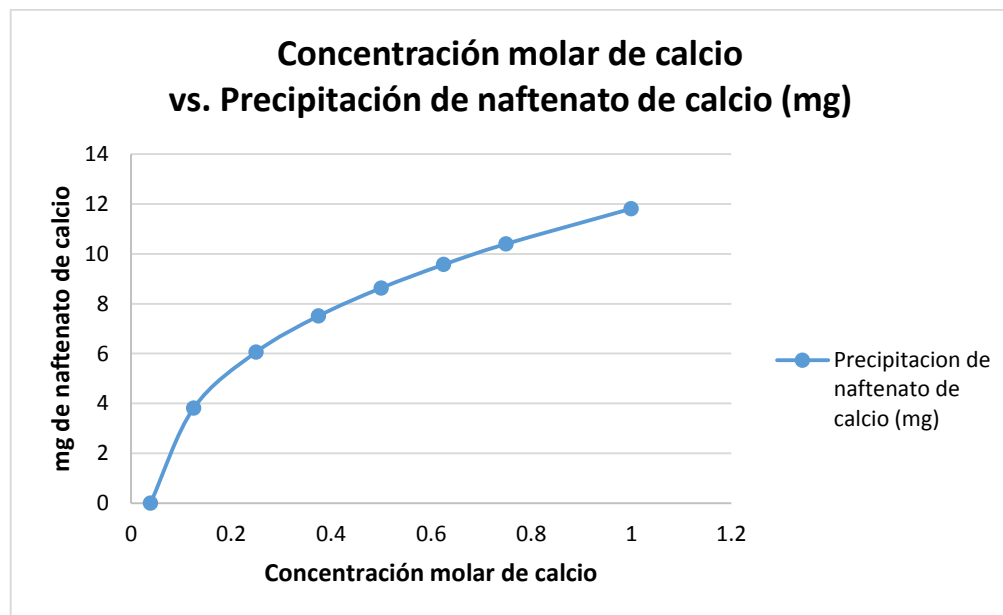


Figura 9 Precipitación de naftenato de calcio en función de la concentración molar de calcio

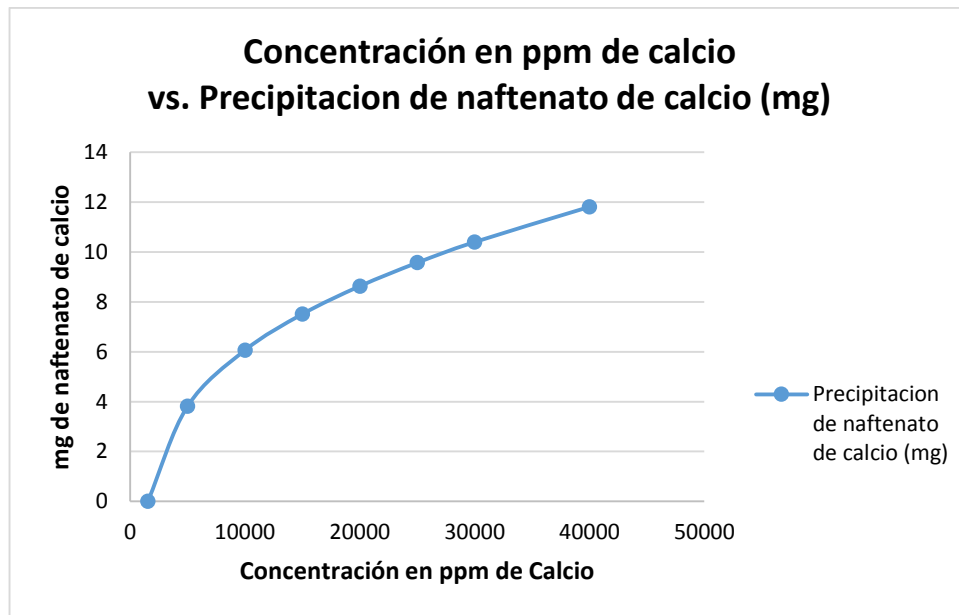


Figura 10 Precipitación de naftenato de calcio en función de la concentración (ppm) de calcio

Como se observa en las figuras 9 y 10, el aumento de la concentración de calcio en la salmuera es crucial en la precipitación de naftenato de calcio ya que produce un incremento en la formación del compuesto.

Concentración molar inicial de ácido nafténico en el crudo

El ácido nafténico después de alcanzar el equilibrio en el sistema agua-petróleo se disocia en el ion naftenato, de ahí la importancia de determinar el efecto de la concentración de este ácido y su relación con la estabilidad de las emulsiones.

Para esto se mantuvieron constantes los siguientes valores de entrada al modelo.

V_w	1	L
V_o	1	L
$[Ca^{2+}]_{wi}$	0.25	M
pH	9	

Tabla 9 Valores de entrada para una concentración de ácido nafténico variable

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

[HA] _{oi} (M)	CaA ₂ precipitado (mg)
0.0001	1.62
0.0005	3.59
0.001	6.06
0.005	25.79
0.01	50.45
0.05	247.58
0.1	493.67
0.5	2448.92
1	4859.69

Tabla 10 Precipitación de naftenato de calcio en función de la concentración de ácido nafténico

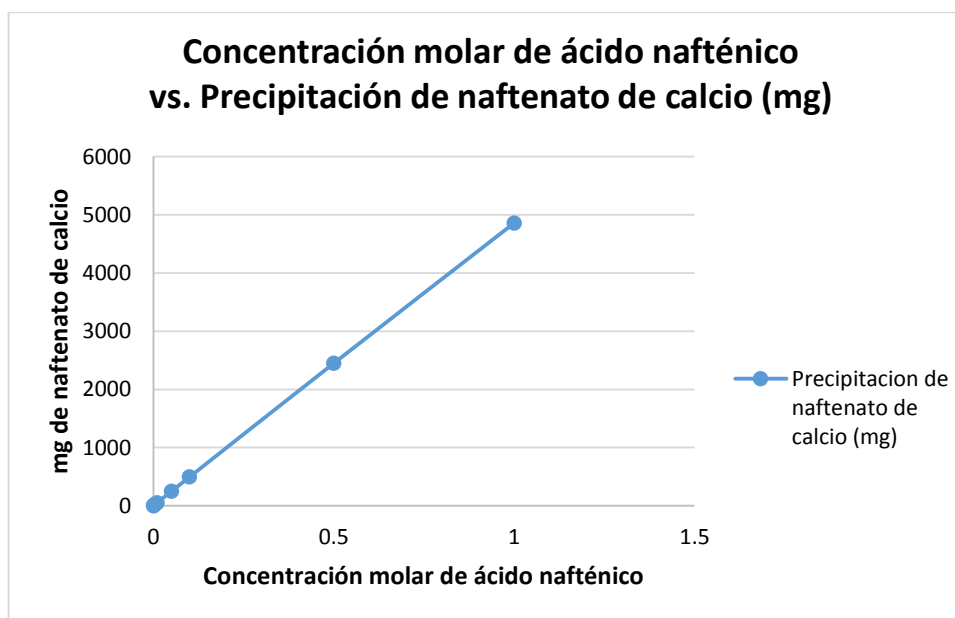


Figura 11 Precipitación de naftenato de calcio en función de la concentración molar de ácido nafténico.

En la figura anterior se ve representada la relación lineal entre la concentración de ácido nafténico y la correspondiente precipitación de naftenato de calcio.

Variación del corte de agua presente en la emulsión.

En las ecuaciones descritas en el modelo, la relación agua-aceite se encuentra incorporada, la variación de esta relación de volúmenes se realizó con un volumen total constante ($V_w + V_o = \text{constante}$), variando la relación (V_w/V_o), el corte de agua se aumentó progresivamente a medida que se disminuía el volumen de aceite presente en la muestra.

Para ésto se mantuvieron constantes los siguientes valores de entrada al modelo.

V_{Total}	2	L
$[HA]_{oi}$	0.001	M
$[Ca^{2+}]_{wi}$	0.25	M
pH	9	

Tabla 11 Valores de entrada para una variación del corte de agua

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Corte de agua %	V_w (L)	V_o (L)	CaA_2 (moles)	CaA_2 (mg)	HA=A disponible (mg)	Ion A^- en el precipitado (mg)	% de A^- precipitado
5	0.1	1.9	9.73E-07	0.62	570	0.58	0.10
10	0.2	1.8	1.94E-06	1.24	540	1.17	0.22
20	0.4	1.6	3.87E-06	2.48	480	2.32	0.48
25	0.5	1.5	4.82E-06	3.09	450	2.89	0.64
30	0.6	1.4	5.77E-06	3.7	420	3.46	0.82
40	0.8	1.2	7.65E-06	4.89	360	4.59	1.27
50	1	1	9.47E-06	6.06	300	5.68	1.89
60	1.2	0.8	1.12E-05	7.17	240	6.72	2.80
70	1.4	0.6	1.28E-05	8.17	180	7.66	4.26
75	1.5	0.5	1.34E-05	8.6	150	8.06	5.37
80	1.6	0.4	1.39E-05	8.93	120	8.37	6.97
85	1.7	0.3	1.42E-05	9.08	90	8.51	9.46
90	1.8	0.2	1.38E-05	8.84	60	8.29	13.81
95	1.9	0.1	1.17E-05	7.46	30	6.99	23.31

Tabla 12 Precipitación de naftenato de calcio en función del corte de agua (%).

En la figura 12 se observa que para las condiciones de la muestra, es decir, los volúmenes de agua y aceite manejados, el volumen total de la muestra, la concentración de calcio en la salmuera, la concentración de ácido nafténico en el aceite y pH, se determinó que la máxima cantidad de naftenato de calcio precipitado se obtiene con un corte de agua cercano al 85% con una cantidad de 9.08 mg, ésto se debe a que aunque la tendencia a precipitarse del ion naftenato se mantiene a cortes de agua mayores a 85%, la cantidad de ácido nafténico disponible para disociarse y formar el naftenato de calcio no es suficiente para mantener el ritmo creciente de precipitación, según Ahmed (2010), el corte de agua de máxima precipitación se puede identificar graficando las curvas de precipitación de naftenato

de calcio, el ácido nafténico (HA) disponible y el % de ion naftenato precipitado (A⁻) en función del corte de agua.

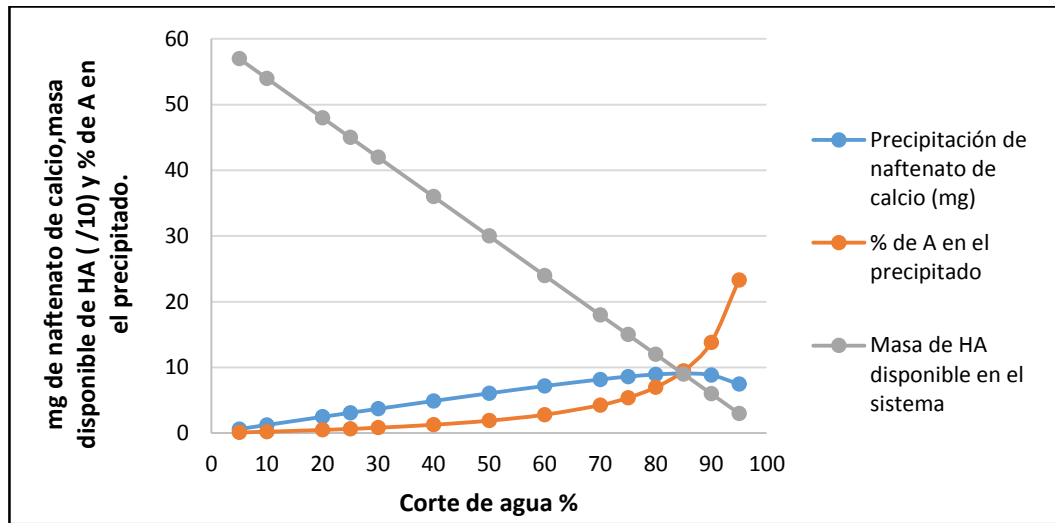


Figura 12 Precipitación de naftenato de calcio en función del corte de agua (%).

3.2 ANÁLISIS DE DAÑO A LA FORMACIÓN

La precipitación de naftenatos causa daño a la formación y pérdida de productividad en el yacimiento. Entre otros problemas se incluyen la emulsificación y la formación de incrustaciones. Los naftenatos se forman en la interfase aceite-agua. Una vez formados en el medio poroso, causan deterioro en la permeabilidad por varios mecanismos. Las partículas se mueven a lo largo de la interfase y luego son capturadas en la garganta de los poros.

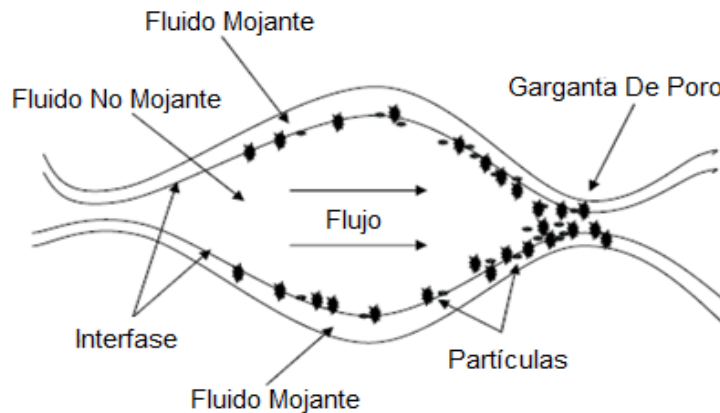


Figura 13 Formación de partículas en la interfase y atascamiento de partículas en la garganta del poro. Civan (2000)

Civan (2007), aplicó una prueba de desplazamiento de núcleos en la que midió el efecto de la formación de naftenato de calcio sobre la reducción de la permeabilidad, durante esa prueba la permeabilidad inicial del núcleo y la permeabilidad instantánea fueron medidas a diferentes tiempos para determinar el deterioro de esta propiedad, los datos obtenidos de esa prueba de desplazamiento serán utilizados en este proyecto para evaluar los mecanismos de daño que producen el deterioro de la permeabilidad generado por partículas de naftenato de calcio mediante el modelo de Wojtanowicz et al.

3.2.1 Modelo de Wojtanowicz et al.

Wojtanowicz et al (1988), modelaron el daño a la formación inducido por la precipitación de naftenato de calcio, los dos mecanismos de daño considerados aquí son:

3.2.1.1 Taponamiento de las gargantas de los poros. Se produce cuando la garganta de un poro es taponada por las partículas y la totalidad del tubo hidráulico pierde la capacidad de transmitir fluidos. La obstrucción del poro puede estar en cualquier lugar a lo largo del tubo hidráulico. En este caso, a diferencia de la depositación en la superficie del poro, las áreas de sección transversal de los tubos de flujo hidráulico se mantienen constantes, pero el número de tubos abiertos para el flujo es reducido. Esto se muestra en las figuras 14 y 15.

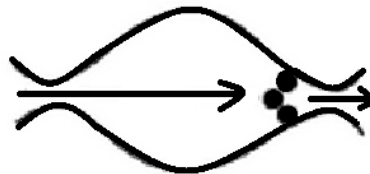


Figura 14 Vista lateral del mecanismo de taponamiento de las gargantas de los poros

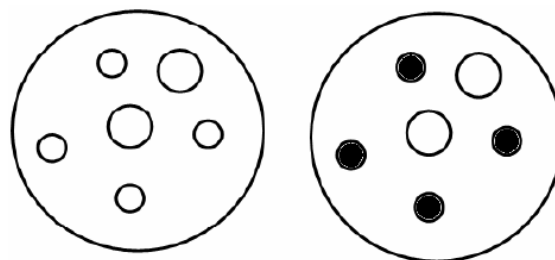


Figura 15 Representación del mecanismo de taponamiento de las gargantas de los poros. Izquierda: vista de la sección transversal del núcleo intacto, derecha: vista de la sección transversal después del daño.

La ecuación para el diagnóstico del mecanismo de taponamiento de las gargantas de los poros es:

$$\frac{k}{k_0} = 1 - c_7[1 - e^{(-k_e t)}] \quad (3.24)$$

Donde:

K: permeabilidad instantánea (md)

K₀: permeabilidad inicial (md)

C₇: coeficiente complejo

K_e: coeficiente de la rata de entrapamiento de la partícula

t: tiempo (min)

3.2.1.2 Depositación en la superficie del poro. Es debido a la depositación gradual de las partículas sobre la superficie de los poros; ésto reduce el área abierta al flujo aunque el número de conductos que transmiten el fluido se mantiene constante, como se muestra en las figuras 16 y 17.



Figura 16 Vista lateral del mecanismo de depositación en la superficie del poro

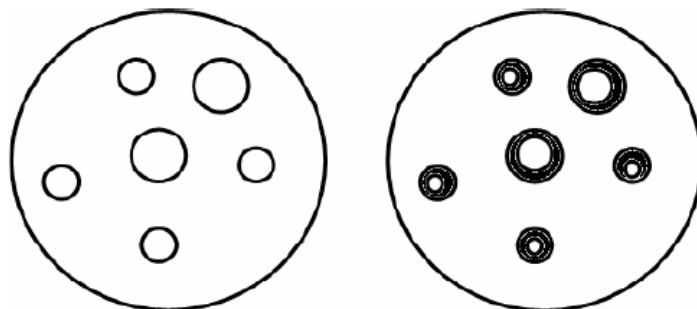


Figura 17 Representación del mecanismo de depositación en la superficie del poro. Izquierda: Vista transversal de un núcleo sin daño, Derecha: Vista transversal de un núcleo después del daño.

La ecuación para el diagnóstico de mecanismo de depositación en la superficie del poro es:

$$(K/K_0)^{1/2} = 1 - C_9[1 - \exp(k_e * t)] \quad (3.25)$$

Donde:

K: permeabilidad instantánea (md)

K₀: permeabilidad inicial (md)

C₉: coeficiente complejo

K_e: coeficiente de la rata de entrampamiento de la partícula

t: tiempo (min)

Procedimiento de la prueba de desplazamiento de núcleos aplicado por Civan (2007):

La configuración utilizada en esa prueba constó de un porta núcleo cilíndrico, dos acumuladores (uno de salmuera y otro para el tolueno), transductores de presión, termopares, y una bomba para la conducción de los fluidos a través del núcleo a un caudal constante.

Inicialmente el núcleo se satura con salmuera (con una concentración dada y pH inicial) a una rata de flujo dada. Luego se desplaza con tolueno a la misma rata que la salmuera, para determinar la permeabilidad inicial, de esta manera se obtiene la permeabilidad original del núcleo (32.4 md). Finalmente se desplaza con tolueno que contiene ácido nafténico.

Se aplica una presión de confinamiento de 1,000 psig y una contrapresión de 200 psig. Se inyectan 2 volúmenes porosos de salmuera con una concentración de calcio en peso de 1 % a un pH inicial de 10, con una velocidad de flujo de 4cc/min. Se miden las presiones en la entrada y la salida del núcleo mientras la salmuera fluía. Después de que el núcleo sea saturado con salmuera, se bombea tolueno puro a través del núcleo a una velocidad de flujo de 4 cc/min para medir la permeabilidad inicial.

La reducción de la permeabilidad se monitorea al desplazar tolueno que contiene ácido nafténico y se registra las presiones en la entrada y la salida del núcleo. La relación entre la permeabilidad instantánea y la inicial vs el tiempo, refleja que las partículas de naftenato de calcio se forman y producen un daño en el núcleo.

Los datos provenientes de la prueba de desplazamiento aplicada por Civan (2007), se encuentran en la tabla 12 en la columna denominada “Datos experimentales”, los ajustes a los datos experimentales están en las columnas llamadas “Modelo de taponamiento” y “Modelo de depositación”.

Los ajustes se obtienen utilizando los datos de tiempo y K/K_0 de la prueba de desplazamiento, luego de reorganizar la ecuación (3.24), despejando $k_e t$ y graficando $LN \{[(K/K_0)-1]/C_7+1\}$ vs t , se ajusta el valor correcto de C_7 para obtener la mejor línea recta con pendiente igual a $-k_e$.

De igual manera reorganizando la ecuación (3.25), y despejando $k_e t$, se grafica $LN \{(((K/K_0)^{1/2}-1)/C_9)+1\}$ vs t , se ajusta el valor correcto de C_9 para obtener la mejor línea recta con pendiente igual a $-k_e$.

DATOS EXPERIMENTALES Civan (2007)			MODELO DE TAPONAMIENTO			MODELO DE DEPOSITACIÓN		
Tiempo (min)	K/K_o Exptal	K Exptal (md)	LN {[(K/K_o)-1]/C₇]+1}	K/K_o Ajustada	K Ajustada (md)	LN{((((K/K_o)^{1/2})-1)/C₉)+1}	K/K_o Ajustada	K Ajustada (md)
3.97351	0.99746	32.31764	-0.00798	0.98656	31.96448	-0.00751	0.98385	31.87668
4.30464	0.99407	32.20780	-0.01871	0.98546	31.92902	-0.01763	0.98254	31.83440
5.29801	0.98814	32.01561	-0.03778	0.98220	31.82341	-0.03563	0.97867	31.70875
6.29139	0.98305	31.85085	-0.05442	0.97898	31.71893	-0.05136	0.97484	31.58488
7.61589	0.97712	31.65866	-0.07419	0.97473	31.58134	-0.07009	0.96983	31.42242
7.94702	0.97119	31.46643	-0.09436	0.97368	31.54726	-0.08923	0.96859	31.38228
8.60927	0.96525	31.27423	-0.11494	0.97159	31.47944	-0.10881	0.96613	31.30257
9.27152	0.96017	31.10948	-0.13293	0.96951	31.41211	-0.12595	0.96369	31.22360
10.59600	0.95424	30.91728	-0.15433	0.96540	31.27889	-0.14638	0.95889	31.06788
11.58940	0.95000	30.78000	-0.16990	0.96235	31.18021	-0.16128	0.95534	30.95299
12.91390	0.94407	30.58780	-0.19211	0.95834	31.05028	-0.18257	0.95069	30.80230
14.56950	0.93644	30.34069	-0.22142	0.95341	30.89047	-0.21073	0.94500	30.61786
15.89400	0.93051	30.14846	-0.24483	0.94953	30.76465	-0.23328	0.94054	30.47338
17.54970	0.92458	29.95626	-0.26879	0.94475	30.60988	-0.25642	0.93508	30.29651
19.53640	0.91949	29.79154	-0.28980	0.93913	30.42780	-0.27675	0.92869	30.08964
20.86090	0.91441	29.62679	-0.31126	0.93545	30.30855	-0.29756	0.92453	29.95488
22.84770	0.90848	29.43459	-0.33689	0.93003	30.13285	-0.32248	0.91844	29.75737
24.50330	0.90424	29.29728	-0.35562	0.92560	29.98929	-0.34072	0.91348	29.59691
26.49010	0.89915	29.13256	-0.37855	0.92038	29.82037	-0.36311	0.90769	29.40917
27.81460	0.89407	28.96780	-0.40203	0.91697	29.70975	-0.38608	0.90392	29.28687
29.80130	0.88898	28.80305	-0.42607	0.91194	29.54677	-0.40966	0.89838	29.10756
31.45700	0.88475	28.66577	-0.44655	0.90783	29.41359	-0.42979	0.89388	28.96185
33.11260	0.88136	28.55593	-0.46325	0.90379	29.28277	-0.44624	0.88949	28.81945
34.76820	0.87627	28.39118	-0.48882	0.89982	29.15428	-0.47148	0.88519	28.68025
37.08610	0.87203	28.25390	-0.51065	0.89439	28.97820	-0.49307	0.87934	28.49061
39.40400	0.86695	28.08915	-0.53749	0.88909	28.80647	-0.51968	0.87367	28.30691
41.05960	0.86271	27.95187	-0.56041	0.88538	28.68641	-0.54247	0.86973	28.17922
43.70860	0.85763	27.78711	-0.58864	0.87959	28.49873	-0.57060	0.86361	27.98081

45.69540	0.85254	27.62236	-0.61768	0.87535	28.36145	-0.59964	0.85916	27.83663
48.67550	0.84746	27.45764	-0.64759	0.86917	28.16098	-0.62962	0.85270	27.62754
51.65560	0.83983	27.21052	-0.69420	0.86317	27.96686	-0.67655	0.84650	27.42671
55.29800	0.83559	27.07321	-0.72108	0.85611	27.73793	-0.70370	0.83926	27.19198
57.61590	0.82966	26.88102	-0.75995	0.85176	27.59686	-0.74311	0.83483	27.04849
59.93380	0.82712	26.79866	-0.77708	0.84751	27.45929	-0.76053	0.83054	26.90939
62.91390	0.82288	26.66134	-0.80631	0.84220	27.28739	-0.79033	0.82521	26.73679
65.23180	0.81864	26.52407	-0.83641	0.83819	27.15746	-0.82112	0.82121	26.60721
68.21190	0.81441	26.38679	-0.86745	0.83318	26.99513	-0.85297	0.81625	26.44639
70.52980	0.81017	26.24948	-0.89949	0.82940	26.87242	-0.88596	0.81252	26.32564
73.84110	0.80424	26.05728	-0.94613	0.82415	26.70238	-0.93421	0.80739	26.15946
76.82120	0.80085	25.94744	-0.97380	0.81958	26.55446	-0.96294	0.80296	26.01600
80.46360	0.79661	25.81016	-1.00949	0.81420	26.38001	-1.00015	0.79778	25.84816
84.76820	0.79153	25.64541	-1.05407	0.80810	26.18249	-1.04685	0.79197	25.65991
88.41060	0.78814	25.53561	-1.08493	0.80316	26.02239	-1.07932	0.78731	25.50872
91.72190	0.78475	25.42577	-1.11678	0.79883	25.88221	-1.11297	0.78325	25.37739
95.03310	0.78136	25.31593	-1.14968	0.79466	25.74696	-1.14786	0.77937	25.25163
100.00000	0.77797	25.20610	-1.18370	0.78867	25.55293	-1.18410	0.77385	25.07287
103.64200	0.77373	25.06882	-1.22791	0.78448	25.41712	-1.23143	0.77003	24.94894
106.62300	0.77119	24.98643	-1.25542	0.78117	25.30988	-1.26102	0.76703	24.85176
110.92700	0.76949	24.93154	-1.27417	0.77657	25.16100	-1.28126	0.76290	24.71792
114.23800	0.76695	24.84915	-1.30300	0.77318	25.05108	-1.31247	0.75987	24.61989
118.21200	0.76525	24.79423	-1.32269	0.76927	24.92425	-1.33386	0.75641	24.50763
121.19200	0.76102	24.65695	-1.37366	0.76644	24.83265	-1.38953	0.75392	24.42714
123.84100	0.75848	24.57459	-1.40554	0.76400	24.75366	-1.42455	0.75179	24.35813
126.82100	0.75593	24.49220	-1.43848	0.76134	24.66746	-1.46093	0.74948	24.28324
129.13900	0.75339	24.40984	-1.47253	0.75933	24.60230	-1.49873	0.74775	24.22694
130.79500	0.75000	24.30000	-1.51983	0.75792	24.55674	-1.55157	0.74653	24.18773
133.44400	0.74746	24.21764	-1.55682	0.75573	24.48553	-1.59320	0.74465	24.12670
136.42400	0.74407	24.10780	-1.60838	0.75333	24.40783	-1.65168	0.74261	24.06047
140.06600	0.74153	24.02541	-1.64888	0.75050	24.31619	-1.69800	0.74021	23.98287
143.70900	0.73814	23.91561	-1.70554	0.74778	24.22806	-1.76340	0.73792	23.90877

147.68200	0.73644	23.86069	-1.73513	0.74493	24.13583	-1.79785	0.73555	23.83177
151.65600	0.73220	23.72338	-1.81318	0.74221	24.04744	-1.88975	0.73329	23.75855
156.62300	0.73051	23.66846	-1.84619	0.73896	23.94218	-1.92909	0.73062	23.67206
160.92700	0.72881	23.61357	-1.88030	0.73628	23.85542	-1.97007	0.72844	23.60139
164.90100	0.72797	23.58610	-1.89783	0.73391	23.77881	-1.99125	0.72653	23.53947
169.53600	0.72373	23.44882	-1.99031	0.73128	23.69352	-2.10457	0.72442	23.47106
173.51000	0.72288	23.42134	-2.00989	0.72913	23.62372	-2.12892	0.72270	23.41551
178.14600	0.72119	23.36643	-2.05022	0.72673	23.54599	-2.17950	0.72081	23.35412
183.11300	0.72034	23.33898	-2.07100	0.72429	23.46691	-2.20579	0.71890	23.29220
188.74200	0.71949	23.31154	-2.09222	0.72168	23.38228	-2.23280	0.71687	23.22655
192.05300	0.71695	23.22915	-2.15878	0.72021	23.33485	-2.31869	0.71574	23.19004
196.35800	0.71525	23.17423	-2.20574	0.71838	23.27566	-2.38043	0.71435	23.14478
200.99300	0.71441	23.14679	-2.23006	0.71651	23.21494	-2.41279	0.71292	23.09870
206.29100	0.71186	23.06439	-2.30684	0.71448	23.14915	-2.51692	0.71140	23.04920
210.92700	0.71017	23.00948	-2.36151	0.71280	23.09459	-2.59300	0.71014	23.00850
216.22500	0.70848	22.95459	-2.41929	0.71097	23.03550	-2.67539	0.70879	22.96478
220.86100	0.70848	22.95459	-2.41929	0.70946	22.98649	-2.67539	0.70768	22.92882
225.49700	0.70678	22.89967	-2.48067	0.70802	22.93988	-2.76536	0.70663	22.89488
231.12600	0.70593	22.87220	-2.51284	0.70637	22.88633	-2.81365	0.70544	22.85622
235.43000	0.70339	22.78984	-2.61601	0.70517	22.84753	-2.97437	0.70458	22.82843
240.39700	0.70254	22.76236	-2.65294	0.70386	22.80493	-3.03438	0.70365	22.79816
244.37100	0.70170	22.73492	-2.69124	0.70285	22.77246	-3.09817	0.70294	22.77526
248.01300	0.70170	22.73492	-2.69124	0.70197	22.74390	-3.09817	0.70232	22.75523
251.32500	0.70000	22.68000	-2.77259	0.70120	22.71889	-3.23967	0.70178	22.73779
256.29100	0.69915	22.65256	-2.81586	0.70009	22.68302	-3.31875	0.70102	22.71295

Tabla 13 Datos analíticos y experimentales de la prueba de desplazamiento

Los datos experimentales y ajustados con los modelos fueron graficados para realizar un mejor análisis:

- **Modelo de taponamiento**

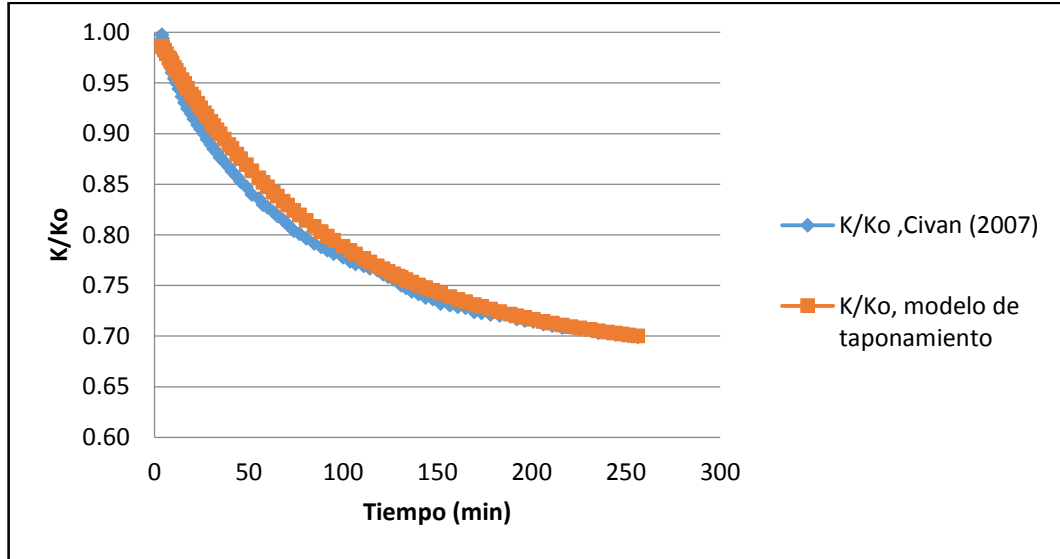


Figura 18 Deterioro de la permeabilidad inicial obtenida con el modelo de taponamiento

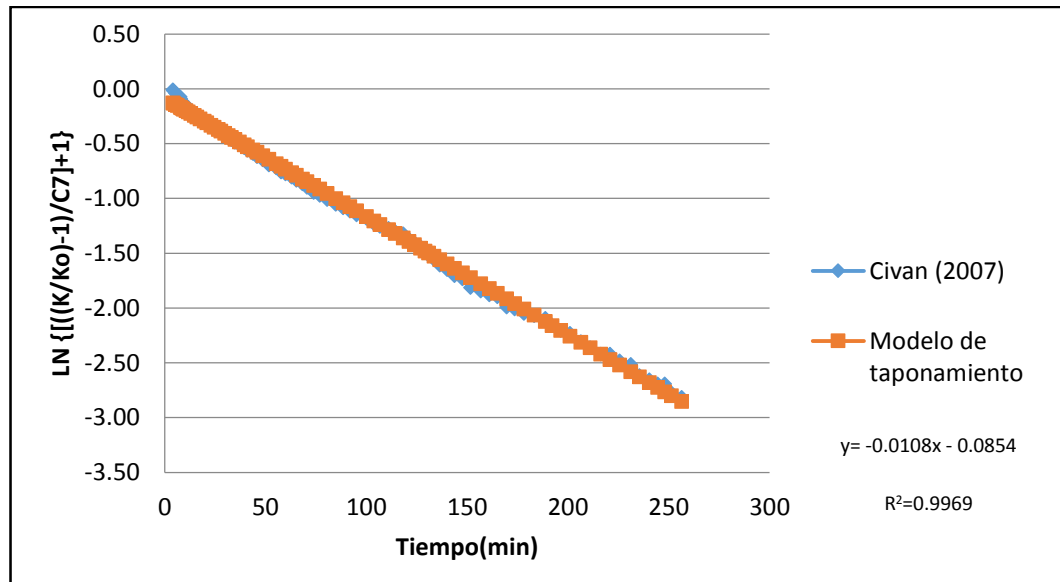


Figura 19 Ajuste realizado con el modelo de taponamiento

En la figura 19, para el ajuste con modelo de taponamiento se obtuvo un valor de $C_7=0.32$ y un valor de $K_e=0.0108$, el coeficiente de regresión R^2 fue igual a 0.9969 lo que indica que se logró un buen ajuste.

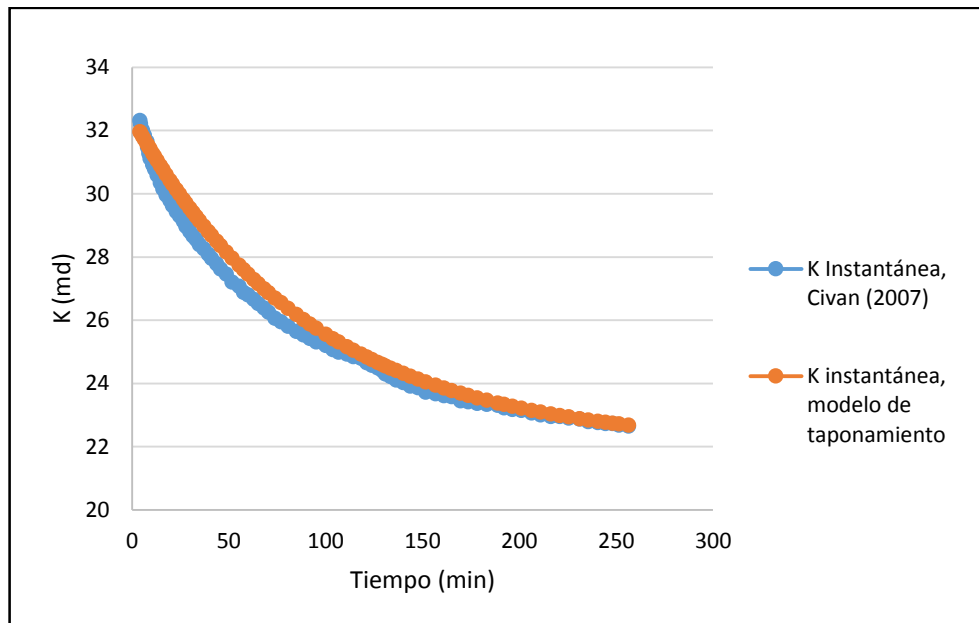


Figura 20 Comportamiento de la permeabilidad instantánea en función del tiempo para el modelo de taponamiento

- **Modelo de depositación**

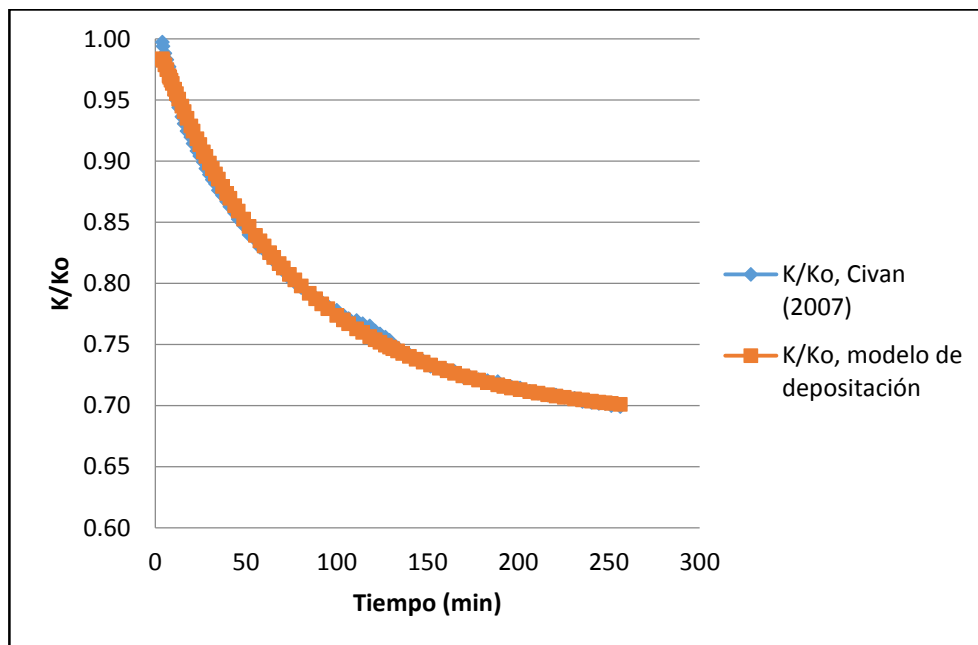


Figura 21 Deterioro de la permeabilidad inicial para el modelo de depositación

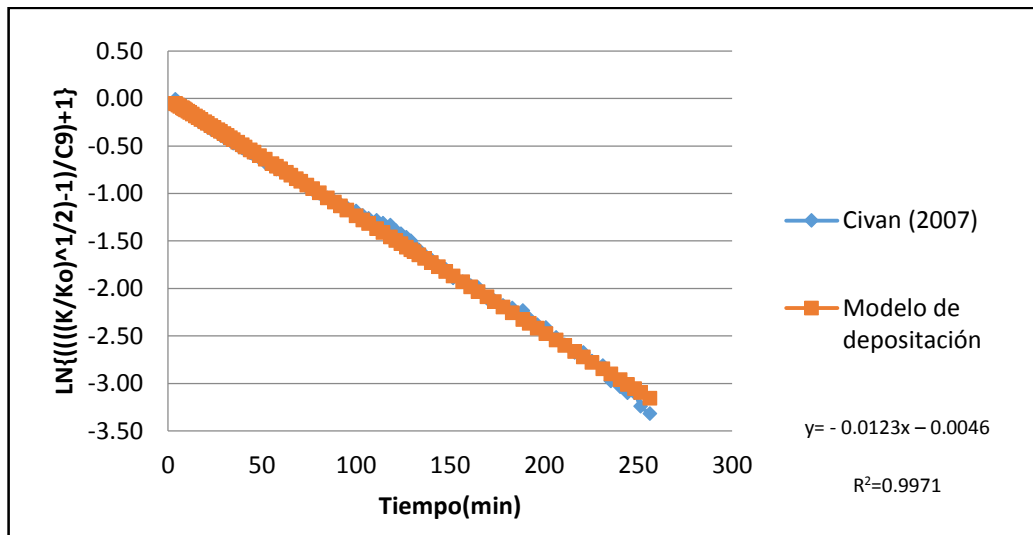


Figura 22 Ajuste realizado con el modelo de depositación

En la figura 22, para el ajuste con el modelo de depositación se obtuvo un valor de $C_9=0.17$ y un valor de $K_e=0.0123$, el coeficiente de regresión R^2 fue igual a 0.9971, el cual es un valor aún mejor que el coeficiente R^2 del modelo de taponamiento, esto da como resultado que el modelo de depositación es el que rige para este caso el daño a la formación, por ende las partículas de naftenato de calcio se estarán depositando en la superficie del poro provocando una disminución al área de flujo y no estarán taponando la garganta de los poros.

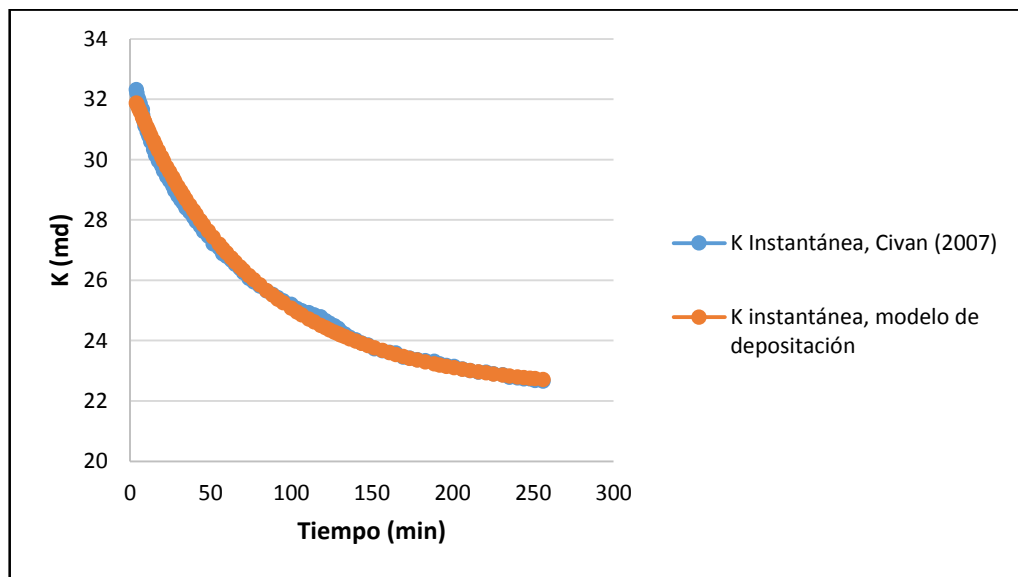


Figura 23 Comportamiento de la permeabilidad instantánea en función del tiempo para el modelo de depositación.

4. MODELAMIENTO DE LA ESTABILIDAD DE EMULSIONES

El modelamiento de emulsiones, dentro de la industria del petróleo, es de los que tiene mayor complejidad, debido a que son muchos los factores que influyen en la formación de emulsiones, y los efectos no son continuos ni lineales en el proceso; mediante procesos analíticos y experimentales se ha establecido la influencia de agentes como la precipitación de naftenatos de calcio provenientes de las interacciones entre el ácido nafténico y el agua de formación, así como también los asfaltenos y las películas de éstos que se forman en la interfase agua-petróleo, lo que conlleva a una mayor estabilidad de la emulsión. Las ecuaciones que modelan matemáticamente el comportamiento de las emulsiones deben estar apoyadas por estudios de precipitación de asfaltenos y naftenatos para evaluar el estado de la interfase y contribuir a un estudio más profundo del proceso de emulsificación.

Descripción de los tipos de emulsión según Fingas (2010)

Emulsión estable: son sustancias de color marrón rojizo, pueden permanecer estables durante al menos 4 semanas bajo condiciones de laboratorio. Las propiedades promedio del aceite requerido para formar una emulsión estable son: densidad 0,9 g / ml; contenido de resinas de 9%; contenido de asfaltenos de 5%, y una relación asfaltenos/resinas de 0.6.

Emulsiones meso-estables: son líquidos viscosos de color marrón rojizo, las propiedades promedio del aceite necesarias para formar una emulsión de este tipo son: densidad 0,9 g / ml; contenido de resinas 16%, y contenido de asfaltenos de 8%; relación asfaltenos/resinas menores de 0,5.

Emulsiones con baja incorporación de la fase dispersa (entrained): son líquidos viscosos de color negro, con una densidad promedio de 0,97 g / ml.

Emulsiones inestables: son aquellos aceites que no forman cualquiera de los otros tres tipos de emulsiones y se caracterizan por el hecho de que el aceite no mantiene cantidades significativas de agua después de la mezcla con esta. Hay una gama mucho más amplia de propiedades del aceite para formar este tipo de emulsión. Por ejemplo, rangos de viscosidades (mPa.s = cP) muy bajos (menores a 1000 mPa.s) o muy altos (mayores a 10000 mPa.s)

Aspectos de la formación de la emulsión según Fingas (2010)

Los aceites de baja viscosidad o sin cantidades significativas de asfaltenos y resinas no forman ningún tipo de emulsión y retienen menos de aproximadamente 6% de agua.

Los aceites de muy alta viscosidad (típicamente $> 10.000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) tampoco forman ningún tipo de emulsión y por lo tanto, se clasifican como emulsiones inestables. Esto es probablemente debido a la incapacidad de las gotas de agua de penetrar la masa de aceite.

La proporción de asfaltenos/resinas puede afectar el proceso de formación de emulsiones. Si la cantidad de resinas es demasiado alta, los asfaltenos se solubilizarán en las resinas y su migración se verá afectada hacia la interfase agua-aceite, creándose una barrera entre los asfaltenos y las gotas de agua.

Así, en el caso de contenido demasiado alto de resina, se producirá desestabilización. Si la viscosidad del aceite es demasiado alta, las gotas de agua no pueden penetrar la masa de aceite y por lo tanto no se formarán emulsiones. En viscosidades de aceite de moderadas, aproximadamente 1000 a $10000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, las gotas de agua pueden ser retenidas solo por el efecto de la viscosidad.

Método de Fingas et al para predecir estabilidad de emulsiones

Fingas et al (2010), han propuesto modelos que fueron validados con una amplia gama de crudos provenientes de todas partes del mundo, de ahí su aplicación generalizada de su trabajo.

El método de Fingas et al utiliza 5 datos los cuales provienen del análisis SARA (saturados, resinas, asfaltenos), densidad y viscosidad del aceite; desarrollaron un conjunto de modelos los cuales varían en la manipulación de las variables y los coeficientes de las ecuaciones:

DATO DE ENTRADA	SÍMBOLO	UNIDADES
Densidad@15°C	D	g/ml
Viscosidad@15°C	V	mPa.s=cP
Contenido de Saturados	S	%
Contenido de Resinas	R	%
Contenido de Asfaltenos	A	%

Tabla 14 Valores básicos de entrada al modelo de Fingas

4.1 MODELO 1

Fingas propone modificar los valores de entrada de acuerdo a unos valores de referencia, en el caso del primer modelo que presentó las correcciones se encuentran en la tabla 16.

Parámetro	forma	Valor de corrección
Densidad(D)	Exponencial	2.5
Viscosidad(V)	Logaritmo natural	5.8
Contenido de saturados(S)	Estándar %	45
Contenido de resinas(R)	Estándar %	10
Contenido de asfaltenos(A)	Estándar %	4
Proporción Asfaltenos/Resinas (A/R)	Estándar	0.6

Tabla 15 Valores usados para corregir los valores de entrada de las propiedades del crudo para el modelo 1.

Parámetro	Símbolo	Unidades
Densidad	Dst	Sí (expD <2.5 , 2.5-expD, expD-2.5)
Viscosidad	Vst	Sí (Ln V<5.8 , 5.8- Ln V, Ln V -5.8)
Contenido de saturados	Sst	Sí (S < 45 , 45 - S, S - 45)
Contenido de resinas	Rst	Sí (R < 10 , 10 - R, R - 10)
Contenido de asfaltenos	Ast	Sí (A < 4 , 4 - A, A - 4)
Proporción Asfaltenos/Resinas	A/Rst	Sí (A/R<0.6 , 0.6 – A/R , A/R -0.6)

Tabla 16 Transformaciones para los datos de entrada del modelo 1

El tipo de emulsión resultante se calcula con la ecuación 4.1:

$$\begin{aligned}
 \text{Estabilidad 1} = & 17.8 + 0.013*Sst - 1.49*Rst - 12.6*A/Rst - 0.073*Vst^3 + 0.0019*Rst^3 \\
 & + 0.00016*Ast^3 - 4.23*A/Rst^3 - 0.59*\ln (Vst) + 1.59*\ln (Rst) + 4.028*\ln(A/Rst) + \\
 & 3.72 \times 10^{-26} * \text{Exp} (Vst)^2 + 1.207 * \text{Exp}(A/Rst)^2 + 0.022 * (\text{Log}Dst/Dst^2) \\
 & + 0.11 * (\text{Log}A/Rst/A/Rst^2) \quad (4.1)
 \end{aligned}$$

Donde:

- **Estabilidad:** es la estabilidad del tipo de emulsión resultante.
- **Sst** es el contenido transformado de saturados
- **Rst** es el contenido transformado de resinas
- **A / Rst** es la relación transformada asfaltenos / resinas
- **Vst³** es el cubo de la viscosidad transformada
- **Rst³** es el cubo del contenido de resina transformada
- **Ast³** es el cubo del contenido de asfaltenos transformado
- **A/Rst³** es el cubo de la relación A / R transformado
- **Ln Vst** es el logaritmo natural (ln) de la viscosidad transformada
- **ln Rst** es el logaritmo natural (ln) del contenido de resina transformado
- **lnA / Rst** es el logaritmo natural (ln) de la proporción de asfaltenos / resinas transformada
- **Exp (Vst) ²** es el exponencial de la viscosidad transformada al cuadrado
- **Exp (A / Rst) ²** es el exponencial de la relación A / R al cuadrado
- **LogDst/Dst²** es el logaritmo (base 10) del exponencial de la densidad dividido por el cuadrado de la densidad transformada

Nota:

- Si los valores de Rst y Ast son cero (0), se debe poner como valor predeterminado 20.1
- Si el valor de A/Rst es cero (0), se debe se debe poner como valor predeterminado 0.01

4.2 MODELO 2

Parámetro	forma	Valor de corrección
Contenido de saturados(S)	Estándar %	45
Contenido de resinas(R)	Estándar %	10
Contenido de asfaltenos(A)	Estándar %	4

Tabla 17 Valores usados para corregir los valores de entrada de las propiedades del crudo para el modelo 2.

Parámetro	Símbolo	Unidades
Contenido de saturados	Sst	Sí (S < 45 , 45 - S, S - 45)
Contenido de resinas	Rst	Sí (R < 10 , 10 - R, R - 10)
Contenido de asfaltenos	Ast	Sí (A < 4 , 4 - A, A - 4)

Tabla 18 Transformaciones para los datos de entrada del modelo 2

Para este modelo, el tipo de emulsión resultante se calcula con la ecuación 4.2:

$$\begin{aligned} \text{Estabilidad 2} = & 5667 - 9520 \cdot \text{Den} - 3.99 \cdot \text{Visc} + 0.138 \cdot \text{Sst} + 2.16 \cdot \text{Rst} - 0.395 \cdot \text{Ast} \\ & + 17.9 \cdot \text{A/R} + 224 \cdot \exp(\text{den}) + 2.88 \cdot 10^{-10} \cdot \exp(\text{Rst}) - 4.35 \cdot \exp(\text{A/R}) + 16823 \cdot \ln(\text{Den}) \\ & + 10.5 \cdot \ln(\text{Visc}) - 0.671 \cdot \ln(\text{Sst}) + 0.147 \cdot \ln(\text{Rst}) + 0.107 \cdot \ln(\text{Ast}) + 1.62 \cdot \ln(\text{A/R}) \quad (4.2) \end{aligned}$$

Donde:

- **Estabilidad:** es la estabilidad del tipo de emulsión resultante.
- **Den** es el exponencial de la densidad
- **Visc** es el logaritmo natural (ln) de la viscosidad
- **Sst** es el contenido transformado de saturados
- **Rst** es el contenido transformado de resinas
- **Ast** es el contenido transformado de asfaltenos
- **A / R** es la relación (no transformada) de asfaltenos / resinas

Nota:

- Si los valores de Rst y Ast son cero (0), se debe poner como valor predeterminado 20.1

4.3 MODELO 3

Parámetro	forma	Valor de corrección
Contenido de saturados(S)	Estándar %	45
Contenido de resinas(R)	Estándar %	10
Contenido de asfaltenos(A)	Estándar %	4

Tabla 19 Valores usados para corregir los valores de entrada de las propiedades del crudo para el modelo 3.

Parámetro	Símbolo	Unidades
Contenido de saturados	Sst	Sí (S < 45 , 45 - S, S - 45)
Contenido de resinas	Rst	Sí (R < 10 , 10 - R, R - 10)
Contenido de asfaltenos	Ast	Sí (A < 4 , 4 - A, A - 4)

Tabla 20 Transformaciones para los datos de entrada del modelo 3

Para este modelo el tipo de emulsión resultante se calcula con la ecuación 4.3:

$$\text{Estabilidad 3} = -15.3 + 1010 \cdot \text{Den} - 3.66 \cdot \text{Visc} + 0.174 \cdot \text{Rst} - 0.579 \cdot \text{Ast} + 34.4 \cdot \text{A/R} + 1.02 \cdot \exp(\text{Den}) - 7.91 \cdot \exp(\text{A/R}) - 2740 \cdot \ln(\text{Den}) + 12.2 \cdot \ln(\text{Visc}) - 0.334 \cdot \ln(\text{Sst}) - 3.17 \cdot \ln(\text{Rst}) + 0.99 \cdot \ln(\text{Ast}) - 2.29 \cdot \ln(\text{A/R}) \quad (4.3)$$

Donde:

- **Estabilidad:** es la estabilidad del tipo de emulsión resultante.
- **Den** es el exponencial de la densidad
- **Visc** es el logaritmo natural (ln) de la viscosidad
- **A / R** es la relación (no transformada) de asfaltenos / resinas
- **Sst** es el contenido transformado de saturados
- **Rst** es el contenido transformado de resinas
- **Ast** es el contenido transformado de asfaltenos

Nota:

- Si los valores de Rst y Ast son cero (0), se debe poner como valor predeterminado 20.1

Los valores obtenidos con cada uno de los modelos de estabilidad, se compararán con los valores de la tabla 21 para clasificar la emulsión de acuerdo a su estabilidad.

Estabilidad calculada		Otras Propiedades	Tipo de emulsión	Promedio de estabilidad
Mín.	Máx.			
5	29		Estable	13
-10	4		Meso-estable	-2
-20	3	D > 0.94 ó < 1.0 V > 6000	"Entrained"	-7
-4	-18	D > 0.85 ó < 1.0 v < 100 ó > 800.000 A ó R < 1.5%	Inestable	-15

Tabla 21 Relación de estabilidades con el tipo de emulsión para los 3 modelos

Cálculo experimental según Fingas (2013)

La estabilidad de la emulsión se puede calcular partiendo de las propiedades reológicas de la emulsión.

$$Estabilidad\ Experimental = 2\ Ln\left(\frac{X_{pr}}{10000}\right)$$

Dónde:

$$X_{pr} = \frac{Módulo\ Complejo}{Viscosidad} * \frac{Módulo\ Elástico}{Viscosidad}$$

Los tres modelos de Fingas fueron aplicados a diversos crudos del mundo, se aplicaron las transformaciones correspondientes a las variables de entrada y se diagnosticó la estabilidad de las emulsiones que formarían esos crudos de acuerdo a sus propiedades y composición.

En la tabla 22 se encuentra la lista de los crudos que fueron objeto de estudio junto con sus datos de análisis SARA, densidad y viscosidad, los resultados obtenidos están en la tabla 23 en la cual se diagnosticó la estabilidad de las emulsiones de los aceites.

Crudo	Densidad (@15°C)	Viscosidad (@15°C)	Saturados	Resinas	Asfaltenos
	g/ml	mPa.s	%	%	%
Arabian Light	0.8658	14	51	6	3
Caño limón	0.8961	103	57	8	9
Caño limón	0.9077	254	56	8	10
Caño limón	0.92	1350	51	10	11
Garden Banks 426	0.8993	136	56	10	3
Hebron M-04	0.9344	676	46.4	9.1	12.7
Hebron M-04	0.9423	1442	40.1	11.5	13.8
Lucula	0.8904	6118	62	9	4
Malongo	0.897	6359	60	10	3
Mississippi Canyon 72	0.9095	195	52	11	3
Point Arguello Light	0.8739	22	57	9	7
Point Arguello Light	0.9289	671	45	12	11
Takula	0.8637	110	65	8	2
Takula	0.886	844	62	10	4
Takula	0.8961	3148	60	11	4
Carpenteria	0.9482	3426	31	22	11
Green Canyon 65	0.9559	800	36	15	4
Green Canyon 65	0.9716	4250	32	16	8
Santa Clara	0.9672	22760	28	23	17
Irene	0.9591	8514	37.7	32.7	19

Tabla 22 Propiedades de los crudos utilizados para calcular la estabilidad de las emulsiones. Fingas (2013)

Crudo	Estabilidad visual (Fingas)	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Estabilidad exptal (Fingas)	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3
Arabian Light	Estable	Meso	Estable	Estable	23.3	2.5	17.6	24.1
Caño limón	Estable	Estable	Estable	Estable	19.9	8.0	16.9	20.0
Caño limón	Estable	Estable	Estable	Estable	15.1	8.2	13.7	16.5
Caño limón	Estable	Estable	Estable	Estable	9.9	6.8	5.6	7.4
Garden Banks 426	Estable	Estable	Estable	Estable	6.7	7.1	7.0	7.2
Hebron M-04	Estable	Estable	Estable	Estable	4	6.1	6.5	8.9
Hebron M-04	Estable	Estable	Estable	Estable	5.2	7.4	2.4	5.1
Lucula	Estable	Estable	Estable	Estable	3.6	6.3	2.7	7.1
Malongo	Estable	Estable	Estable	Estable	0.6	4.6	-1.6	0.7
Mississippi Canyon 72	Estable	Estable	Estable	Estable	9.5	10.1	4.7	6.0
Point Arguello Light	Estable	Estable	Estable	Estable	22.7	6.7	19.1	23.5
Point Arguello Light	Estable	Estable	Estable	Estable	10.7	9.2	7.3	9.0
Takula	Estable	Estable	Estable	Estable	17.8	8.8	11.9	18.4
Takula	Estable	Estable	Estable	Estable	10.5	6.8	7.2	9.9
Takula	Estable	Estable	Estable	Estable	5.1	8.0	2.3	5.8
Carpenteria	Meso	Meso	Meso	Meso	-4.8	-2.8	-3.1	-1.7
Green Canyon 65	Meso	Estable	Meso	Meso	0	6.1	-3.6	-1.1
Green Canyon 65	Meso	Meso	Meso	Meso	-5.6	1.8	-5.6	-3.7
Santa Clara	Meso	Meso	Meso	Meso	-8.5	-7.2	-8.7	-7.2
Irene	Entrained	Entrained	Entrained	Entrained	-5.1	-3.8	-6.7	-4.0

Tabla 23 Resultados obtenidos en el diagnóstico de emulsiones

Con base en los resultados obtenidos de las tablas 22 y 23 se construyeron gráficas con el fin de obtener más información acerca del modelamiento de emulsiones.

Para evaluar cuál de los 3 modelos de Fingas et al modela mejor la formación de emulsiones, se buscó la relación entre los resultados experimentales obtenidos por Fingas y los analíticos obtenidos por cada modelo.

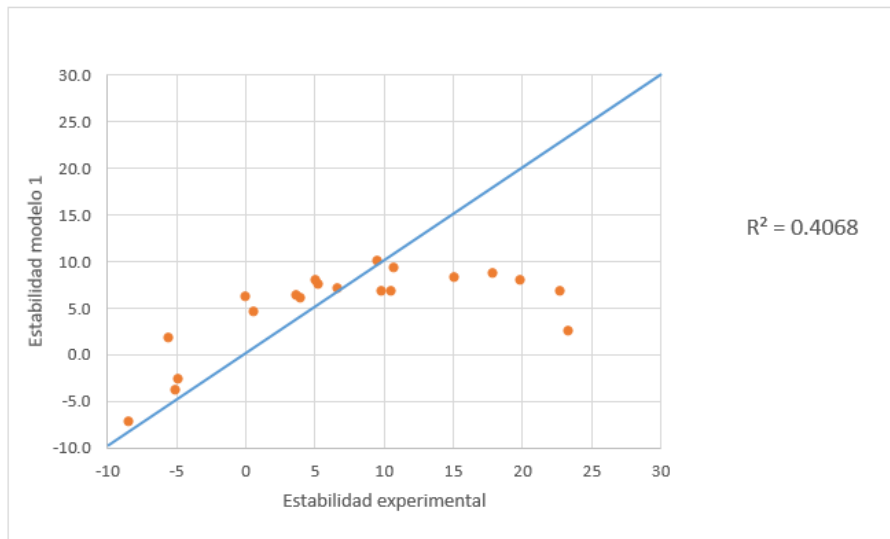


Figura 24 Relación entre los resultados experimentales y los del modelo 1

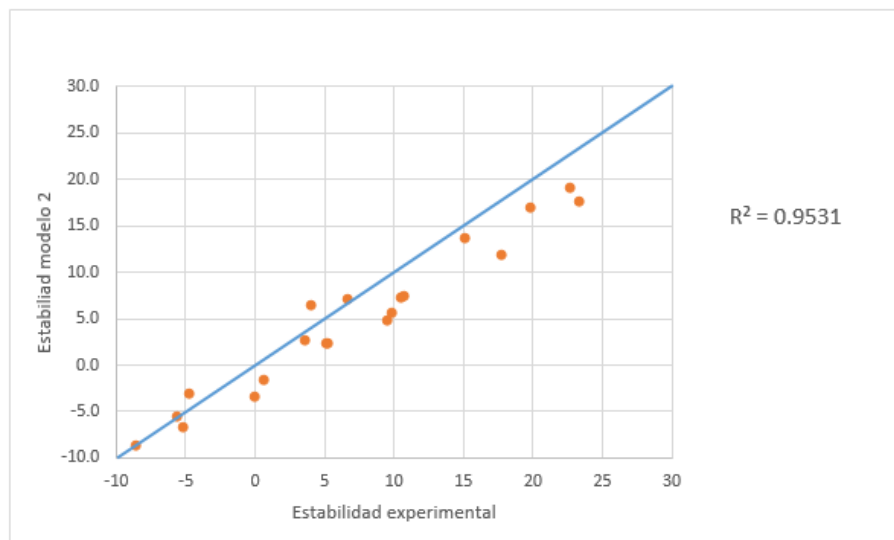


Figura 25 Relación entre los resultados experimentales y los del modelo 2

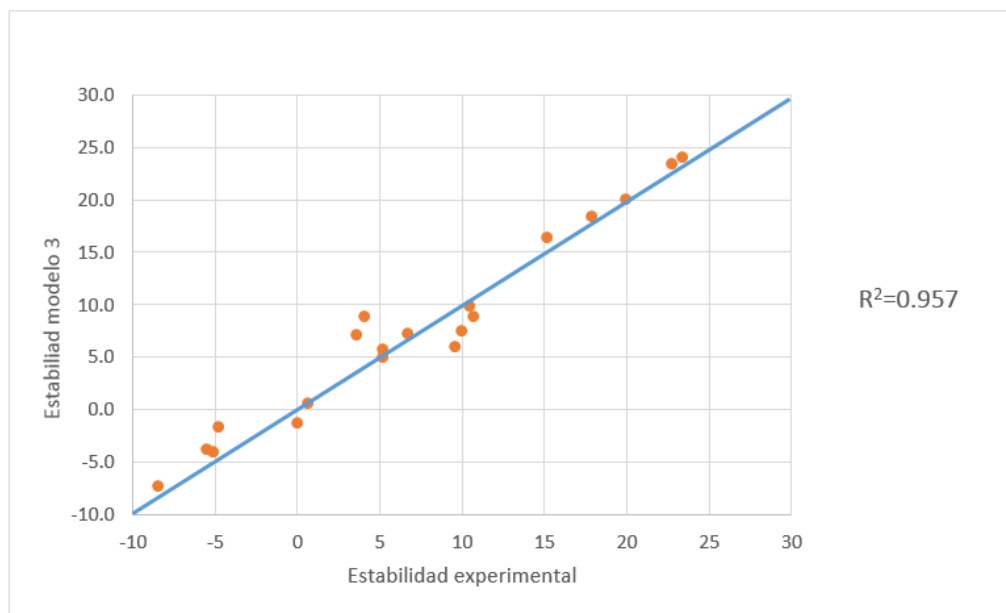


Figura 26 Relación entre los resultados experimentales y los del modelo 3

Al analizar las gráficas 24,25 y 26 con sus respectivos coeficientes de correlación se determinó que el modelo que más se aproxima a los datos experimentales es el modelo 3. Para establecer algunas relaciones entre las propiedades del crudo y la estabilidad de las emulsiones del mejor modelo fueron analizadas gráficas que involucran viscosidad y la cantidad de resinas presentes en el petróleo.

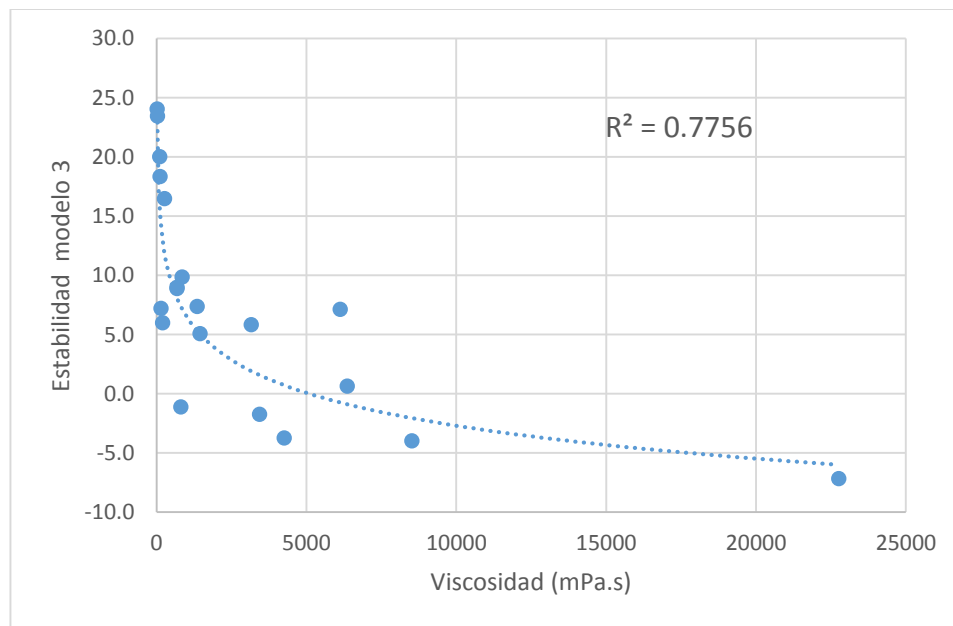


Figura 27 Estabilidad del modelo 3 en función de la viscosidad

En la figura 27 las estabilidades altas están relacionadas con viscosidades bajas, ésto se debe a que crudos con altas viscosidades (mayores a 10000 mPa.s), no permiten que las pequeñas gotas de agua interactúen y sean capaces de penetrar la fase aceitosa y generar emulsiones estables.

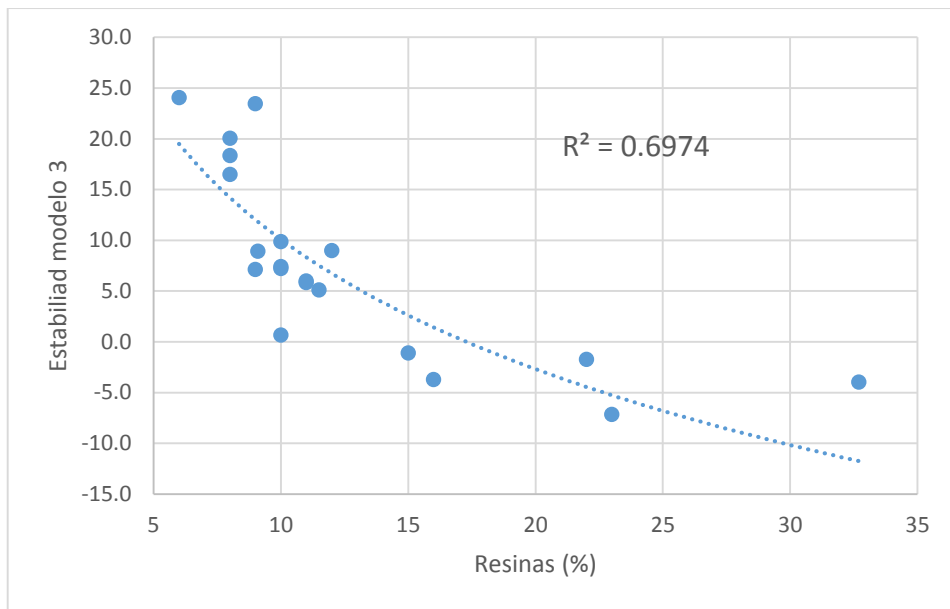


Figura 28 Estabilidad del modelo 3 en función del contenido de resinas

El modelo 3 de Fingas responde con la teoría planteada anteriormente acerca del contenido de resinas, de acuerdo a ésto, a un bajo contenido de resinas los asfaltenos se precipitan y estabilizan la emulsión y a un alto contenido de resinas los asfaltenos se solubilizan, como está planteado en la figura 28.

5. METODOLOGÍA DE DIAGNÓSTICO Y CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES

Como se sabe, el crudo es una mezcla de varios componentes hidrocarburos y otros componentes no hidrocarburos que se denominan contaminantes, que durante los procesos de producción y acondicionamiento presentan problemas pues se pueden precipitar o separar parcialmente creando emulsiones. En este capítulo se presenta una síntesis de procedimientos para determinar cuándo un pozo puede tener una emulsión, cómo se originan y cuál puede ser el tratamiento para su remediación.

Procedimiento de evaluación

Para el análisis de las emulsiones se deben tener en cuenta un conjunto de técnicas analíticas y experimentales que sirven como herramientas para diagnosticar y caracterizar las emulsiones de acuerdo con sus propiedades y las de sus componentes.

5.1 Identificar el tipo de petróleo basado en su composición química

- **Parafínico:** compuesto principalmente de parafina y es de color claro.
- **Nafténico:** sus componentes principales son los naftenos y los hidrocarburos aromáticos. Es muy viscoso y de coloración oscura.
- **Mixtos:** incluye componentes de los crudos parafínicos y nafténicos.

Los crudos con aceite de base parafínica usualmente no forman emulsiones estables, mientras que los crudos nafténicos y de base mixta forman emulsiones estables.

Un ejemplo de una emulsión inestable es cuando se mezcla crudo liviano parafínico con agua pura, después de agitar se observa el agua se dispersa en el crudo pero si se deja en reposo por un tiempo las fases se separan.

5.2 Análisis TAN (Total acid number)

El método de índice de acidez total (TAN) es una medida de calidad usada para determinar el contenido de ácido nafténico en un crudo. Los crudos con un alto TAN = 0.80 - 8.0 mg KOH/g de aceite, gravedades API entre 18 - 27 y ricos en ácidos nafténicos, son susceptibles de formar naftenatos de calcio los cuales generan

emulsiones muy estables, aunque se ha aceptado ampliamente que se consideran crudos ácidos a aquellos cuyo TAN es mayor a 0.5 miligramos de KOH.

La concentración de ácidos en un crudo se expresa como el número de mg de KOH (base fuerte) necesarios para neutralizar 1 g de crudo. Esta determinación se hace mediante la norma ASTM D-664.

$$TAN = \frac{Volumen_{base} * concentración_{base} * M.W_{base}}{Peso de la muestra de crudo} \quad (5.1)$$

Donde:

$Volumen_{base} = Volumen de KOH (mL)$

$concentración_{base} = Concentración molar de KOH \left(\frac{n}{L} = \frac{mn}{mL}\right)$

$M.W_{base} = Peso molecular del KOH (56.1 \frac{mg}{mn})$

$Peso de la muestra de crudo = g$

Las mediciones de TAN emplean procedimientos potenciométricos o colorimétricos para indicar el punto final de la titulación. Los dos procedimientos ASTM más comúnmente utilizados son D664 y D974, D5770, método de micro-colorimétrico (IP 431=ASTM D3339) y el método de P.C. Mandal et al.

5.3 Seleccionar el método adecuado para el análisis SARA.

Debido a que el modelo de Merv Fingas para la estabilidad de emulsiones, utiliza como valores de entrada, los contenidos de saturados, resinas y asfaltenos provenientes del análisis SARA, se debe tener una fundamentación adecuada a la hora de elegir el método propicio para la ejecución del análisis.

Dentro de los métodos más relevantes para realizar el análisis SARA se encuentran:

- Cromatografía líquida a alta presión (HPLC)
- Cromatografía de capa fina con detector de ionización de llama (TLC-FID)
- Método de separación por columnas (ASTM D 2007-93), usando n-hexano para separar los asfaltenos.

De manera general, los resultados que ofrece el método TLC-FID comparado con el ASTM, la cantidad de saturados y aromáticos podría ser sobreestimada significativamente, lo que conlleva una mayor divergencia con respecto a los resultados del ASTM; un caso análogo sucede con el método HPLC donde las

diferencias con el método ASTM radican en la evaluación de volátiles y saturados, además que este método no se recomienda aplicarlo en crudos medianos debido a su problema con las fracciones livianas del hidrocarburo.

Según Wang et al (2002), el método de referencia para las demás técnicas de análisis SARA es el ASTM D 2007-93; este procedimiento es una separación cromatográfica de los componentes no asfálticos del aceite a través de dos columnas: una columna de arcilla llena de atapulgita que adsorbe las resinas y una segunda columna empaquetada con silica gel activada que separa aromáticos de la fracción de saturados. Se utiliza una mezcla 50:50 de tolueno y acetona para recuperar la fracción de resina de la arcilla. Los compuestos aromáticos se pueden recuperar por extracción Soxhlet con silica gel en tolueno caliente. Los componentes volátiles perdidos durante el proceso se deben calcular por diferencia de peso.

5.4 Evaluar la cantidad de sólidos inorgánicos

El método ASTM 4807, se aplica en la determinación de sólidos inorgánicos en los crudos y ha sido validado para aceites con contenido de sólidos de hasta 0,15 % en masa, la unidad de medida aceptada para este método es % en masa.

El procedimiento consiste en filtrar una cantidad conocida de crudo con tolueno a 90 °C a través de una membrana de 0.45µm, la cual debe ser pesada antes de iniciar la prueba, al utilizar el tolueno como solvente se removerá gran cantidad del material orgánico asociado con los sólidos incluyendo los componentes más pesados del crudo como resinas, asfaltenos y ácidos nafténicos, después se realiza un secado a 105 °C y se registra el peso de la membrana, por diferencia de peso de la membrana se determina la cantidad de sólidos inorgánicos (en porcentaje) presentes en el crudo, luego, los sólidos son examinados usando microscopía electrónica y se clasifican como arcillas (0-3.9 µm) o limos (3.9 - 62.5 µm).

Los sólidos inorgánicos aumentan la estabilidad de una emulsión, entre más pequeñas sean las partículas, mayor será el impacto en la adsorción de resinas y asfaltenos.

5.5 Evaluar el efecto de los aromáticos

Elsharkawy et al (2008), desarrollaron un procedimiento para evaluar el efecto del contenido de aromáticos (variación del contenido de tolueno y heptano) sobre la estabilidad de la emulsión, el procedimiento consiste en:

- Se prepara la emulsión utilizando agitándola y se determina el contenido de agua separada por medio de una prueba de botella
- Para determinar el efecto de los aromáticos en el crudo se empieza a variar la proporción de heptol X (mezcla de heptano y tolueno), donde X es el porcentaje en volumen de heptano, es decir, si X es igual al 60%, hay 60% de heptano en proporción a un 40% en volumen de tolueno.
- Se observa el comportamiento de la emulsión variando la mezcla de heptol al 100, 80, 60, 40 y 20%, en cada cambio de concentración se dejan 10 horas de reposo y se cuantifica el agua separada.

Culminado este procedimiento se puede determinar los porcentajes de contenido de aromáticos para los cuales ocurre la máxima o mínima separación del contenido de agua presente en la emulsión.

5.6 Determinar la Influencia de agentes tensoactivos

Las emulsiones están estabilizadas por agentes tensoactivos que tienden a concentrarse en la interfase agua-aceite donde forman películas interfaciales, que generalmente conducen a la disminución de la tensión interfacial (IFT) y promueven la dispersión y emulsificación de las pequeñas gotas.

5.6.1 Influencia de los asfaltenos

A concentraciones bajas de asfaltenos no hay estabilidad de emulsión. La estabilidad de algunas emulsiones aumenta cuando la concentración de asfaltenos aumenta. Esto puede ser por la tendencia que tienen los asfaltenos para agregarse, formando películas en la interfase con propiedades viscoelásticas y resistencia mecánica alta que cubren las gotas de agua y reduce la coalescencia. Las técnicas y sus procedimientos (Ver Anexo 1) para evaluar la estabilidad y presencia de asfaltenos son:

- Contenido de asfaltenos (IP 143-57)
- Umbral de floculación de asfaltenos (método de la mancha)
- Índice de inestabilidad coloidal (CII)
- Predicción de la estabilidad de los asfaltenos mediante análisis SARA (Stankiewicz, et al)
- Predicción de la estabilidad de los asfaltenos mediante la utilización del análisis SARA para petróleos puros (Sepúlveda et al).
- Índice de refracción (Método de Fan et al)

5.6.2 Relación asfaltenos/ resinas (A/R)

Los asfaltenos se solubilizan en cantidades significativas de resinas, en esta situación no contribuyen a la estabilidad de una emulsión; cuando la cantidad de resinas es insuficiente los asfaltenos se precipitan y por ende funcionan como agentes emulsificantes.

Cuando la relación asfaltenos/ resinas (A/R) es mayor a 0.6 los asfaltenos se precipitan y si es menor a ese valor se solubilizan en las resinas y no generan emulsiones estables.

5.6.3 Presencia de ceras (WAP)

La adición de cera promueve la estabilidad de emulsiones. A temperatura superior de la temperatura de cristalización de cera, el aceite y la fase acuosa se separan inmediatamente. Mientras a temperaturas por debajo de la temperatura de cristalización de la cera, se forma una emulsión más estable. Es bien sabido que las partículas sólidas pueden estabilizar la emulsión dificultando la coalescencia.

5.7 Determinar el pH del agua de formación

El CO₂ a medida que se libera por efecto de disminución de presión en el yacimiento, incrementa los valores de pH lo cual de manera indirecta contribuye a estabilizar la emulsión.

5.8 Evaluar la precipitación de naftenato de calcio

Como se ha explicado anteriormente, mediante el modelo de Ahmed (2010), se puede hallar la cantidad de naftenato de calcio generado en la interfase agua-petróleo lo que contribuye a estabilizar la emulsión e impedir la coalescencia de las pequeñas gotas de agua.

5.9 Predecir la viscosidad de la emulsión

Existen una serie de modelos analíticos los cuales permiten el cálculo de la viscosidad de las emulsiones con base en parámetros relacionados con la fase continua y fase dispersa (Ver anexo 1).

El primer conjunto de modelos depende de la viscosidad de la fase continua μ_c y de la fracción en volumen de la fase dispersa ϕ .

- Einstein
- Van
- Brinkman
- Thomas

El segundo conjunto de modelos depende de la viscosidad de la fase continua μ_c , la viscosidad de la fase dispersa μ_d , y de la fracción en volumen de la fase dispersa ϕ .

- Taylor
- Levinton and Leighton
- Barnea and Mizrahi

5.10 Evaluar el índice de estabilidad de la emulsión (ESI)

Kokal et al (2000), desarrollaron un método para medir la estabilidad de una emulsión cuantitativamente, llamado índice de estabilidad, o ESI. El agua total separada en una prueba de botella regular a una dosis de demulsificante dada es promediada para determinar un índice de estabilidad para la emulsión, el procedimiento se muestra en (Anexo 1).

ESI es definido como:

$$ESI = \frac{\sum \text{Agua separada a una concentración de demulsificante dada y/o tiempo (\%)}}{\sum \text{No experimentos}} \quad (5.2)$$

Donde el agua separada está en porcentaje de BSW. Los rangos de ESI van de cero (no separación) a 100% (separación completa). El índice de separación proporciona una medición de la dureza de la emulsión o estabilidad: para índices bajos, la emulsión es más dura (más estable). El índice debe ser citado a la temperatura de la prueba, el demulsificante usado y el rango de la dosis de demulsificante probada. Esto es muy útil para la comparación de la estabilidad de emulsión de diferentes fuentes.

5.11 Determinar la estabilidad de la emulsión por el modelo de Fingas et al

Con la aplicación del modelo de Fingas et al, se puede predecir la estabilidad de una emulsión y clasificarla como: estable, meso-estable, entrained o inestable.

5.12 Determinar el tipo de emulsión por su conductividad

Según Salager (2004), cuando se aplica una diferencia de potencial entre dos electrodos situados en una solución electrolítica, los iones son 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 electrodos.
- La resistencia eléctrica del medio.

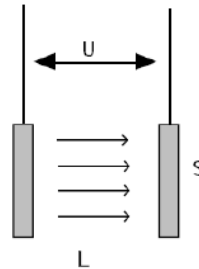


Figura 29 Esquema del montaje para la celda y electrodos

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

$$R = \rho * \frac{L}{S} \quad (5.3)$$

Donde ρ es la resistividad del medio (Ω/cm) y R es la resistencia eléctrica del paralelepípedo (Ω). El inverso de la resistencia se llama **conductancia** (c) y el inverso de la resistividad se llama conductancia específica o **conductividad** (k). La conductividad es la conductancia de un cubo de un centímetro de arista de cierto material. Se expresa en unidad $\Omega^{-1} cm^{-1}$ o Siemens por cm: S/cm . El término S/L se llama constante de la celda.

La conductividad de una emulsión de O/W se calcula según Brugeman con la ecuación 5.4:

$$K = K_w * (1 - \phi)^{3/2} = K * f^{3/2} \quad (5.4)$$

Donde ϕ indica la fracción volumétrica de fase interna, f la fracción de fase externa, y K_w es la conductividad de la fase acuosa. Para emulsiones W/O en las cuales la conductividad de la fase aceite es mucho menor que la del agua se utiliza la ecuación 5.5.

$$K = K_o * \frac{(1+\phi)*(2+\phi)}{(1-\phi)*(2-\phi)} \quad (5.5)$$

En la práctica se encuentra que en un medio emulsionado, agitado constantemente, la conductividad de una emulsión O/W varía en forma proporcional al contenido de agua y se utiliza la ecuación 5.6. (Ver figura 30).

$$K = K_w * (1 - \phi) = K_w * f \quad (5.6)$$

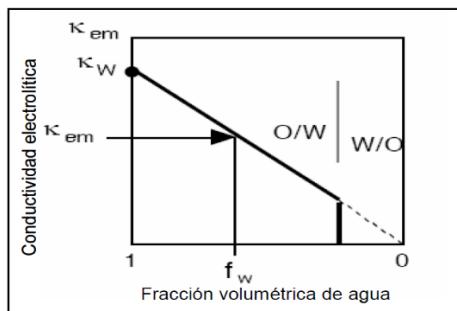


Figura 30 Variación de la conductividad eléctrica de una emulsión en función de su contenido de agua

5.13 Prueba de botella

La prueba de botella ayuda a determinar el aditivo químico más efectivo para romper la emulsión. Los resultados de esta prueba indican la menor cantidad de aditivo necesario para separar la mayor cantidad de agua de la emulsión W/O (Ver Anexo 1).

En las figuras 31 y 32 se encuentran de manera esquemática la metodología de diagnóstico y caracterización de emulsiones y los métodos analíticos necesarios para realizar ese proceso.

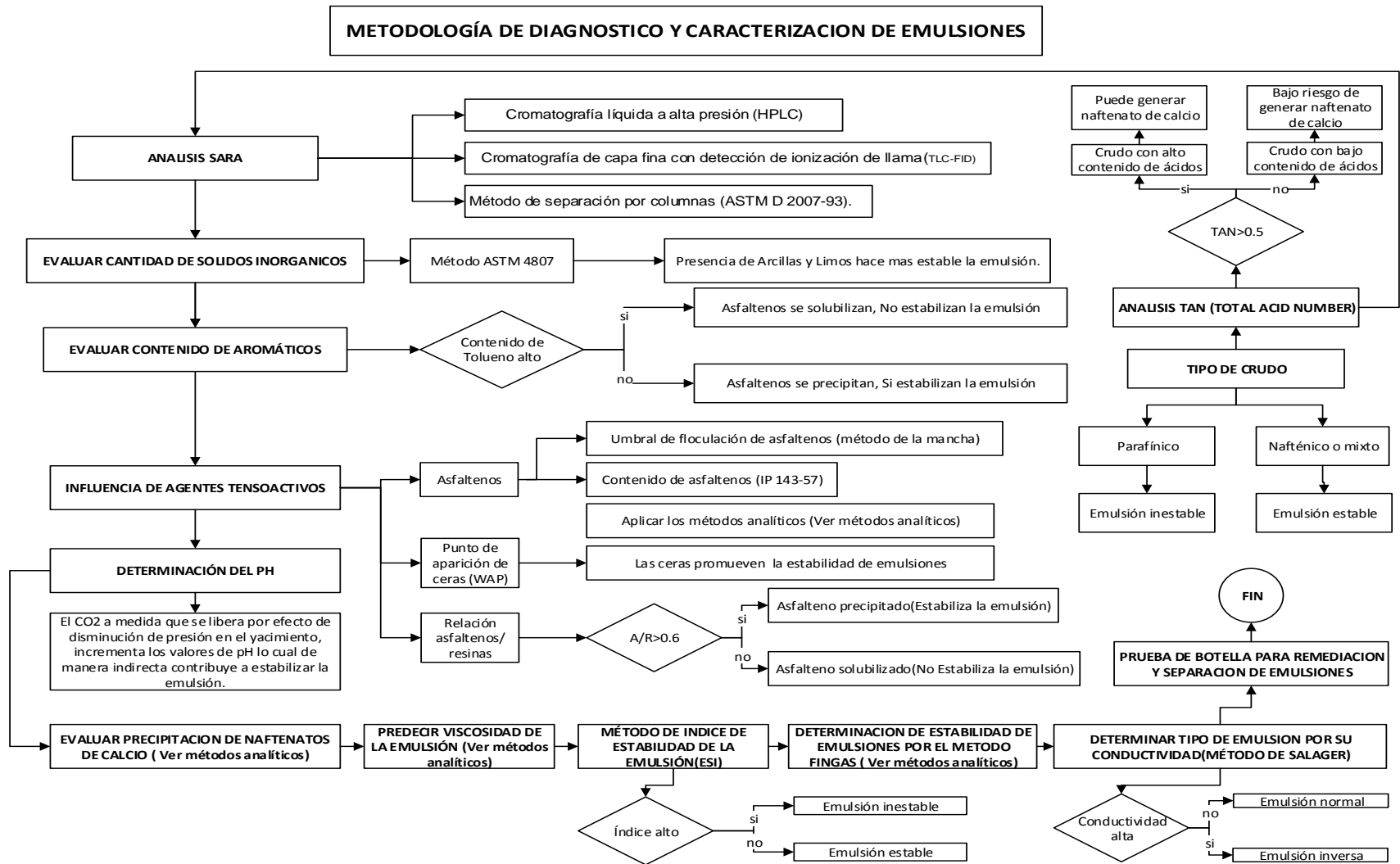


Figura 31 Metodología de diagnóstico y caracterización de emulsiones

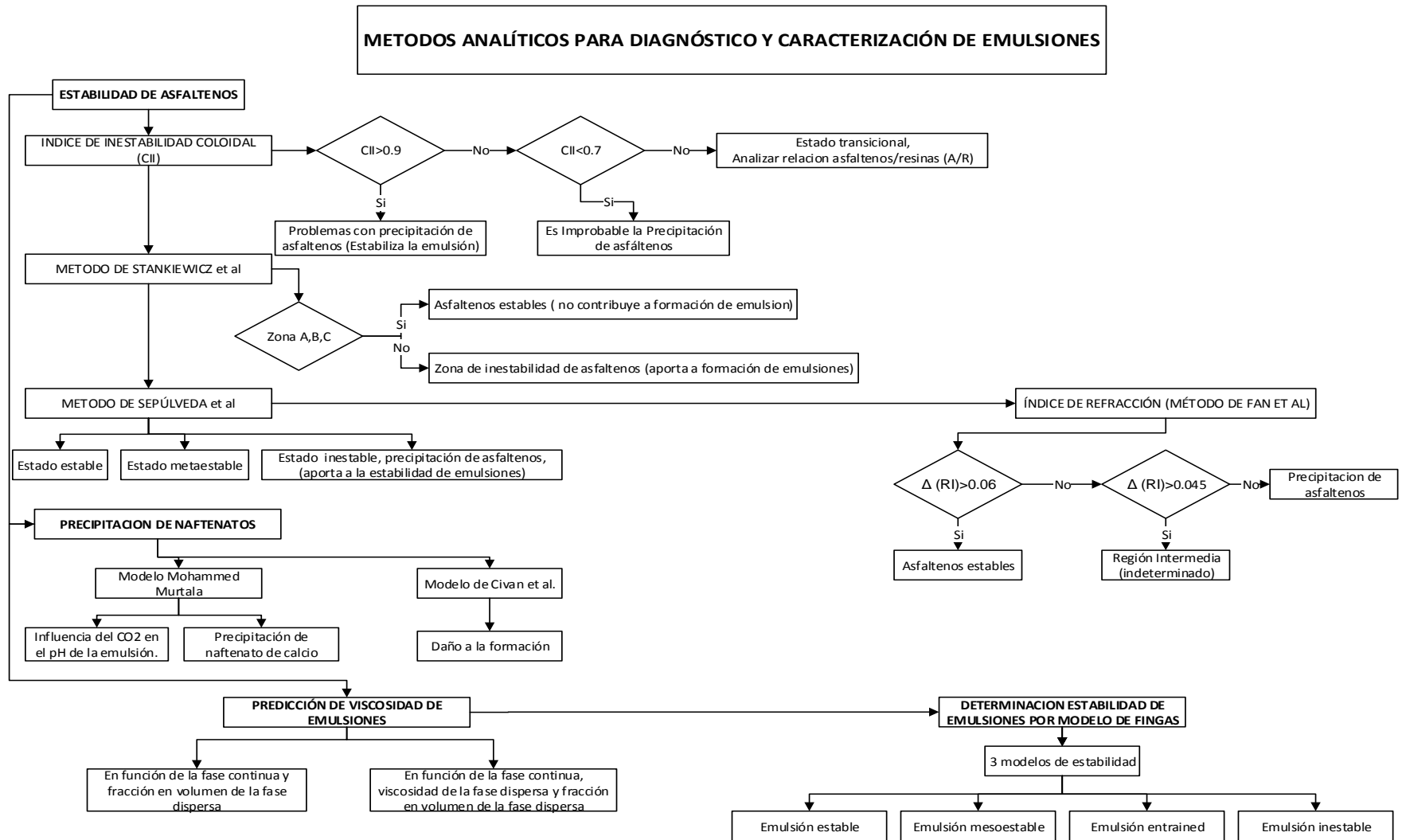


Figura 32 Métodos analíticos para diagnóstico y caracterización de emulsiones

6. CONCLUSIONES

- El modelamiento de la estabilidad de las emulsiones es un proceso muy complejo que exige datos experimentales y una determinación visual de la estabilidad de la emulsión para que los resultados provenientes de los modelos matemáticos sean soportados por una amplia gama de información.
- Mediante un análisis de sensibilidad aplicado al modelo de precipitación de naftenato de calcio utilizando el software “CNES”, se determinaron las condiciones propicias para las precipitaciones máximas de este compuesto como lo son el incremento del pH, la concentración de calcio en la salmuera, la concentración de ácido nafténico en el crudo y el corte de agua para el cual se encontró que a porcentajes de agua altos la precipitación se incrementa, lo cual se debe a la acción del calcio presente en ella.
- Se identificó el impacto del CO₂ en la formación de emulsiones, a través del incremento del pH y la precipitación de naftenato de calcio que de acuerdo a las condiciones de la interfase agua-petróleo, las concentraciones de los componentes en la fase agua y aceite será un agente que impedirá la coalescencia de las gotas de agua y estabilizará por ende a las emulsiones.
- Se desarrolló una metodología de diagnóstico y caracterización de emulsiones basada en métodos experimentales y analíticos enfocados en los factores más importantes y críticos a la hora de la formación de emulsiones con el fin de que esta sea una ayuda y guía para la industria del petróleo en la temática de emulsiones.
- Se validó cómo y cuáles son los mecanismos de daño a la formación proveniente de la precipitación de naftenato de calcio dentro del medio poroso, lo cual es la causa de disminución de la producción en cualquier campo ya que una variable tan importante como la permeabilidad es reducida con el tiempo ya sea por el taponamiento de las gargantas de los poros o la depositación de las partículas precipitadas en la superficie de los poros lo cual reduce de manera desfavorable el área al flujo.

7. RECOMENDACIONES

- Continuar con la investigación referente al impacto del CO₂ sobre la formación de emulsiones con el fin de identificar nuevos mecanismos por los cuales este gas induzca a una mayor estabilidad de esta problemática en la industria del petróleo.
- Para aplicar los modelos de estabilidad de emulsiones los cuales se basan en el análisis SARA se debe procurar que los análisis se realicen bajo los mismos procedimientos experimentales y en lo posible que sean obtenidos por un mismo laboratorio.
- Obtener mayor cantidad de análisis SARA pertenecientes a crudos colombianos para caracterizar y diagnosticar las emulsiones que generan estos aceites mediante la aplicación de los modelos de Fingas et al.
- Ampliar la gama de métodos analíticos y experimentales para la caracterización y diagnósticos de emulsiones con el fin de evaluar otros factores que influyan en la formación de emulsiones.

BIBLIOGRAFÍA

AHMED, MOHAMMED MURTALA . 2010. *Characterization, modelling, prediction and inhibition of Naphthenate deposits in oilfield production.* Edinburgh, UK : Heriot-Watt University, 2010.

BRETHERTON, N, SMITH, S y KEILTY, G. 2005. *Naphthenate Control: Is Acetic Acid Injection the Answer?* Aberdeen, United Kingdom : SPE, 2005. 99115-MS-P.

CIVAN, F. 2000. *Reservoir Formation Damage-Fundamentals, modeling, assessment and mitigation.* Houston, Texas, USA : Gulf Pub. Co, 2000.

CIVAN, F y SARAC, J. 2009. *Mecanismos, parámetros y modelamiento del daño a la formación inducido por las sales de naftenatos.* Oklahoma : Universidad de Oklahoma, 2009.

ELSHARKAWY, ADEL M., y otros. 2008. *Water-in-Crude Oil Emulsions in the Burgan Oilfield: Effects of Oil Aromaticity, Resins to Asphaltenes Content ($R/(R+A)$), and Water pH.* Safat, Kuwait : Taylor and Francis Group, 2008.

FAN, T, WANG, J y BUCKLEY, J. 2002. *Evaluating crude oils by SARA analysis.* Tulsa, Oklahoma : SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, 2002. SPE 75228.

FINGAS, M, YETILMEZSOY, K y FIELDHOUSE, B. 2010. *Modeling Water-in-Oil Emulsion. J. of Mult.-Valued Logic & Soft Computing.* 2010. Vol. 18, pp. 329–353..

FINGAS, MERV. 2013. *New Models for Water-in-Oil Emulsion Formation.* Edmonton, Alberta : Spill Science, 2013.

FINGAS, MERV y FIELDHOUSE, BEN. 2004. *Formation of water-in-oil emulsions and application.* Ottawa, Canada : Emergencies Science and Technology Division, Environmental Technology Centre, Environment Canada, 2004.

GHAMDI, AL, y otros. 2007. *Experimental investigation of emulsion stability in GOSPs, Part II, Emulsion behavior.* Anaheim, California : SPE, 2007. 109888.

KOKAL, SUNIL y WINGROVE, MARTIN. 2000. *Emulsion Separation Index: From Laboratory to Field Case Studies.* Dallas, Texas : SPE 61135, 2000.

LIZHUANG, ZOU, BUXING, HAN y HAIKU, YAN. 1997. *Enthalpy of Adsorption and isotherms for adsorption of naphthenic acid onto clays.* s.l. : Journal of colloid and interphase science, 1997. 201-233.

- MARFISI , S y SALAGER, J. 2004.** *Deshidratación de Crudos - Principios y Tecnologías.* Mérida, Venezuela : Universidad de los Andes, 2004. 5101.
- MORADI, MEHRNOOSH, TOPCHIY, ELENA y LEHMANN, TERESA. 2013.** *Impact of ionic strength on partitioning of naphthenic acids.* Laramie,WY, USA : FUEL, 2013. 112.
- ROUSSEAU, G, ZHOU, H y HURTEVENT, C. 2001.** *Calcium carbonate and naphthenate mixed in deep-offshore fields.* Aberdeen,UK : SPE, 2001.
- SALAGER, JEAN LOUIS. 2004.** *Cuaderno FIRP S747-B.* Mérida,Venezuela : Universidad de los Andes, 2004.
- SALLEH, KHALIDA, NEDEEM, MUHAMMAD y AZHAN, ARIF. 2009.** *Remediación de una emulsión estable de naftenato para campos petroleros en Malasia.* Texas,USA : SPE, 2009.
- SARAC, SUKRU. 2007.** *Experimental investigation and modeling of naphthenate soap deposition kinetics in petroleum reservoirs.* Norman,Oklahoma : Oklahoma University, 2007.
- SEPULVEDA, JAIRO, MEDINA, YAMILETH y BONILLA, JUAN. 2010.** *Predicción de la estabilidad de los asfaltenos mediante la utilización del análisis sara para petróleos puros.* Neiva,Huila : Universidad Surcolombiana, 2010. 53-112.
- SJÖBLOM , JOHAN. 2003.** *Our current understanding of water-in-crude oil emulsions, Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 100-102, 399-473.* 2003.
- URBAEZ, J. 1987.** *Tratamiento de crudos.* San Tomé : Corpoven S.A, 1987.
- WANG, JIANXIN y BUCKLEY, JILL. 2002.** *Evaluating crude oils by SARA analysis.* Tulsa,Oklahoma : SPE, 2002. 75225.
- WOJTANOWICZ, A, KRILOV, Z y LANGLINAIS, J. 1988.** *Experimental Determination of Formation Damage Pore blocking mechanisms.* s.l. : ASME,Journal of energy resources technology, 1988. Vol 110.

ANEXOS

Anexo 1

PROCEDIMIENTOS PARA TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y ANALÍTICAS USADAS EN LA CARACTERIZACIÓN Y DIAGNÓSTICO DE EMULSIONES

A1. OBTENCIÓN DEL UMBRAL DE FLOCULACIÓN DE ASFALTENOS (MÉTODO DE LA MANCHA)

Este método permite observar que tan dispersos se encuentran los asfaltenos en el petróleo, los cuales afectan la estabilidad de la emulsión. El procedimiento que se utiliza es el siguiente:

1. Pesar 3 g de la muestra en un vaso de precipitado de 50 ml, con n-heptano contenido en una bureta. Se procede a titular, agregando inicialmente 0,2 ml de n-heptano, agitando la muestra.
2. Tomar una porción de la mezcla con un gotero y sobre un papel filtro colocar una gota, observar la presencia de una aureola dentro de la gota formada en el papel filtro, en la cual se indica la precipitación de los asfaltenos en el crudo.
3. Si no hay presencia de aureola, se sigue titulando con volúmenes de n-heptano, agitando la muestra.

A2. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ASFALTENOS (IP 143-57)

El contenido de asfaltenos se obtiene siguiendo el procedimiento que se describe a continuación:

1. Colocar 100 ml de la muestra en un vaso de precipitado y calentar hasta 500 °F.
2. Pesar aproximadamente 3 g del residuo sólido y colocarlo en un balón de 250 ml, Luego añadir 150 ml de n-Heptano.
3. Dejar hervir la muestra bajo reflujo en un extractor Soxhlet por una hora, luego retirar el balón y dejarlo enfriar tapado por 3 horas.

4. Filtrar la muestra con papel de filtro, habiendo limpiado varias veces el recipiente con n-heptano caliente. De esta manera se obtiene en la solución de filtrado los naftenos o (ceras, aceites y resinas) y sobre el papel de filtro quedan los asfaltenos
5. Someter el precipitado remanente en el papel de filtro a reflujo en el extractor con benceno durante dos horas.
6. Colocar el benceno con los asfaltenos disueltos a una capsula de evaporación limpia y seca, previamente pesada, calentando hasta que el benceno se evapore.
7. Dejar enfriar la cápsula con los asfaltenos y pesarla.

A3. ÍNDICE DE INESTABILIDAD COLOIDAL (CII)

El índice de inestabilidad coloidal (CII) considera un petróleo crudo como un sistema coloide hecho de pseudocomponentes saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Se calcula como la proporción de la suma de las fracciones de los saturados y asfaltenos sobre la suma de las fracciones aromáticas y resinas.

$$CII = \frac{\text{Saturados} + \text{Asfaltenos}}{\text{Resinas} + \text{Aromáticos}} \quad (1)$$

Los aceites con un CII debajo 0.7 son considerados estables mientras con un CII arriba 0.9 son considerados muy inestables. Un CII de 0.7-0.9 muestra indicios de un aceite con inestabilidad moderada. Los autores reportan que cuando dependiendo del valor numérico del CII así mismo será el problema relacionado:

CII < 0.7 indica que es improbable que el crudo muestre problemas de producción relacionados con asfaltenos. En este caso se procede analizar el efecto del corte de agua, el pH del agua de la emulsión, presencia de solidos inorgánicos, el efecto de la aromaticidad y el efecto del aumento de las concentraciones de resinas y ceras manteniendo la cantidad de asfaltenos constante.

CII > 0.9 indica que es muy probable que el crudo muestre problemas durante la producción relacionados con asfaltenos.

0.7 > CII < 0.9 indica un estado es transicional, no se puede determinar si el problema está relacionado con asfaltenos. Para este caso la situación es más compleja pues se hace necesario estudiar los diferentes parámetros individuales y la combinación de algunos para determinar el comportamiento de la emulsión.

A4.PREDICCIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS MEDIANTE ANÁLISIS SARA (Stankiewicz, et al)

El efecto de la concentración sobre la estabilidad del crudo se puede ver en la siguiente figura cuando la relación de asfaltenos / aromáticos está ajustado a 01:03, la zona estable se puede dividir en 3 zonas, marcados como A, B y C.

La **zona A** representa que el crudo se mantendrá estable entre todo el rango de proporción de saturados / aromáticos, lo que demuestra que la estabilidad de petróleo podría ser independiente de la cantidad de saturados o aromáticos debido a lo suficiente cantidad de resina en el aceite. Moléculas de resina son capaces de producir una "envoltura" protectora alrededor de los grupos de asfaltenos y prevenir su agregación por mecanismo de repulsión estérico.

En la **zona B**, sin embargo, no hay suficiente resina para dispersar los asfaltenos y por lo tanto la relación de saturados / aromáticos deben limitarse a valores bajos para mantener estable el aceite.

La **Zona C** se considera como una parte de la fase estable aun cuando la relación saturados/aromáticos presenta valores muy bajos.

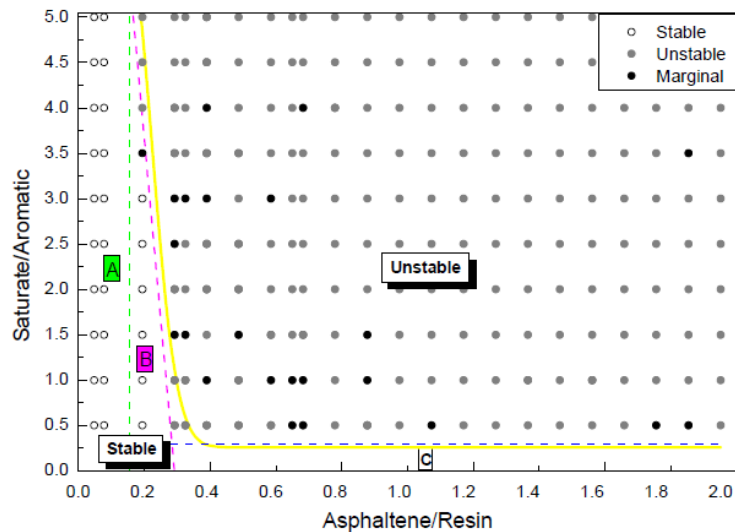


Figura 1 Zona de estabilidad e inestabilidad para el Stankiewicz Plot

A5. PREDICCIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DEL ANÁLISIS SARA PARA PETRÓLEOS PUROS
Sepulveda et al (2010)

Se basa en el análisis de los parámetros fisicoquímicos del fraccionamiento SARA, para que la herramienta (STABILITY CROSS PLOT) permita caracterizar los crudos con respecto a su estabilidad. Actualmente existen dos métodos conocidos para el mismo propósito; el Índice de Inestabilidad Coloidal y el Stankiewicz Plot, sin embargo, para una acertada determinación de la estabilidad es necesario tener en cuenta no sólo los parámetros fisicoquímicos del fraccionamiento SARA de estos métodos, sino también las relaciones entre ellos. El método STABILITY CROSS-PLOT, fue desarrollado con base en el comportamiento de diferentes crudos, con y sin problemas de precipitación de asfaltenos y un previo análisis cualitativo cuantitativo de las fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos y las relaciones entre estas, generando cuatro gráficos que en conjunto determinarán la estabilidad de cualquier muestra de petróleo cuyo análisis SARA sea conocido previamente, con un grado de confiabilidad mayor al de los métodos preexistentes.

Sumatoria	Estado
>30	ESTABLE
<15	INESTABLE
$15 \leq T \leq 30$	META-STABLE

Tabla 1. Rangos de estabilidad obtenidos a partir del análisis cualitativo-cuantitativo.

Inicialmente se grafica la relación [Aromáticos/Asfaltenos] Vs. [(Resinas*Aromáticos)/ (Saturados*Asfaltenos)], y se escoge la mejor tendencia, como se muestra en las figuras 2 y 3.

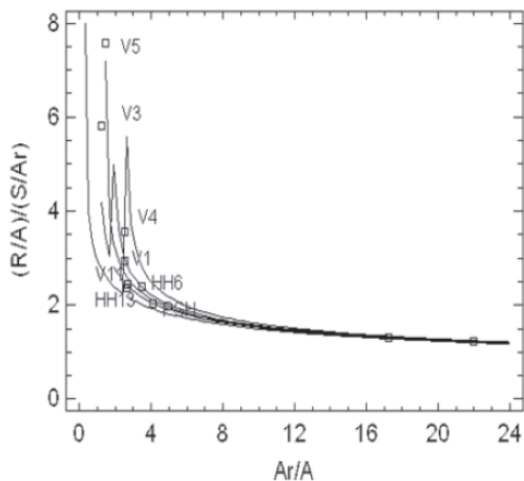


Figura 2. Transformaciones de potencia.

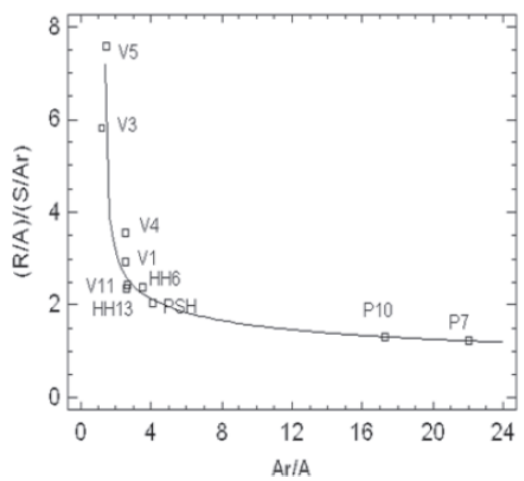


Figura 3. Tendencia representativa.

La ecuación del modelo ajustado, que en adelante se llamará SCP 1, mostrado como una línea sólida, es: Ecuación 1. SCP 1.

Donde:

$$Y = (R \cdot A) / (S \cdot Ar)$$

$$X = Ar/A$$

Usando el mismo procedimiento se construyen las curvas [(Resinas/Asfaltenos) / (Saturados /Aromáticos)] Vs [Resinas/Asfaltenos] (SCP 2), [Saturados Aromáticos] Vs [Resinas/Asfaltenos] (SCP 3) y [(Resinas/Asfaltenos)/ (Saturados /Aromáticos)] Vs [Aromáticos/(Saturados*Asfaltenos)] (SCP 4), es necesario ver el comportamiento de cada una de las muestras en las cuatro (4) gráficas para así obtener un único resultado que caracterice el estado de los asfaltenos.

La ecuación del modelo ajustado, se llamará SCP 1, luego los análisis SARA para las muestras de crudos son graficados y denominados SCP 1, SCP 2, SCP 3 y SCP 4, tal como se observa en las figuras 4, 5,6 y 7.

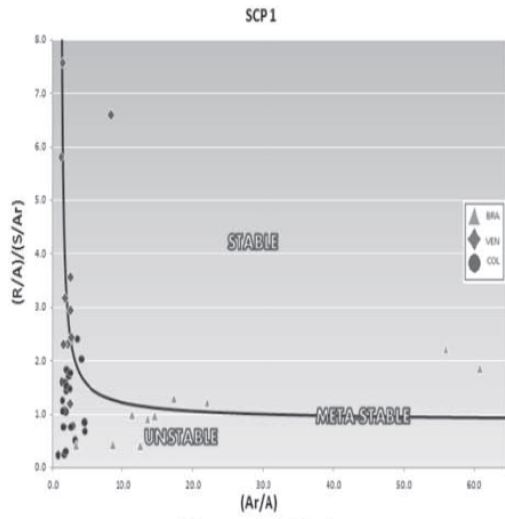


Figura 4. SCP 1.

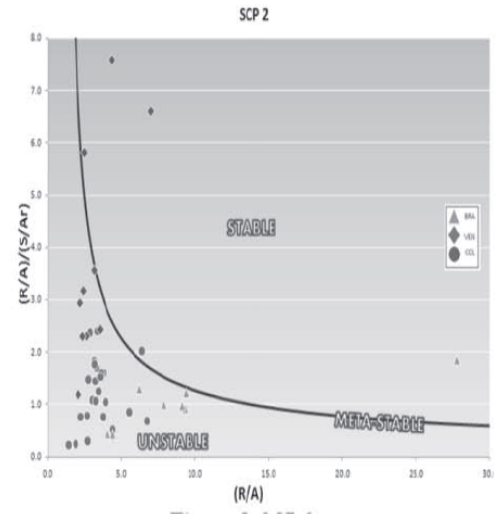


Figura 5. SCP 2.

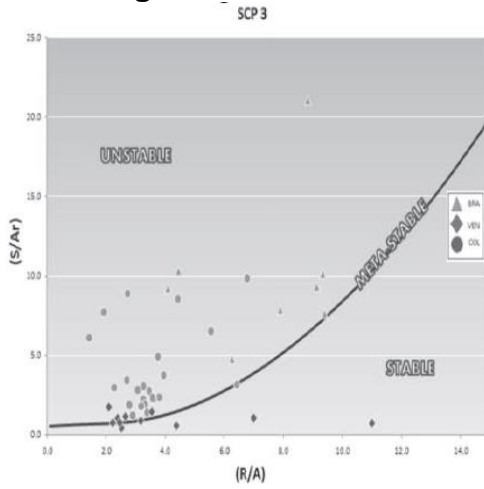


Figura 6. SCP 3.

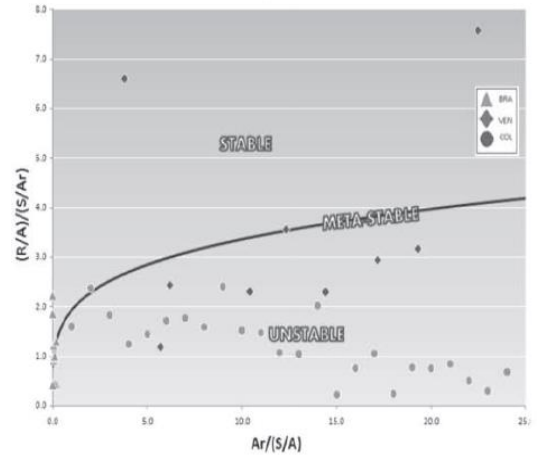


Figura 7. SCP 4.

El SCP es aplicable a crudos de cualquier lugar del mundo cuyo análisis SARA sea conocido previamente, para una determinación precisa de la estabilidad de los asfaltenos.

A6. ÍNDICE DE REFRACCIÓN DE FAN (2002)

Fan y sus colaboradores relacionaron el índice de refracción del aceite, (RI) oil, con la fracciones obtenidas del análisis SARA por medio de la siguiente ecuación empírica.

$$\text{(RI) oil} = 0.001452 \times S + 0.0014982 \times A + 0.0016624 \times (R+As) \quad (2)$$

Donde:

S=% Saturados

A=% Aromáticos

R=% resinas

AS= % Asfaltenos

Fan et al (2002), definieron el PRI como el índice de refracción de la precipitación de asfaltenos en el inicio con un valor de 1.44 y propuso que la diferencia entre el índice de refracción del aceite (RI) y el PRI se puede utilizar como una medida de la estabilidad de los asfaltenos, definido la siguiente manera:

$$\Delta (RI) = (RI) \text{ oil} \times PRI. \quad (3)$$

Y propuso los siguientes criterios de estabilidad:

(i) Petróleo con $\Delta (RI) > 0,060$ es más propenso a tener asfaltenos estables

(ii) Petróleo con $\Delta (RI) < 0,045$ es más propensos a tener problemas de depósitos de asfaltenos

(iii) Petróleo con $0.045 < \Delta (RI) < 0,060$ están en una región intermedia (Incertidumbre)

A7. MODELOS PARA VISCOSIDAD RELATIVA EN EMULSIONES

Autor	Modelo	Referencia
Einstein	$\frac{\mu_e}{\mu_c} = 1 + 2.5\phi \quad (4)$	Barnea and Mizrahi (1973)
Van	$\frac{\mu_e}{\mu_c} = \exp\left(\frac{2.5\phi}{1-0.609\phi}\right) \quad (5)$	Barnea and Mizrahi (1973)
Brinkman	$\frac{\mu_e}{\mu_c} = (1 + \phi)^{-2.5} \quad (6)$	Pal (1987) Angeli and Hewitt (1998)
Thomas	$\frac{\mu_e}{\mu_c} = 1 + 2.5\phi + 10.05\phi^2 + 0.00273\exp(16.6\phi) \quad (7)$	Barnea and Mizrahi (1975)
Taylor	$\frac{\mu_e}{\mu_c} = 1 + 2.5\phi A$ $A = \left[\frac{\mu_c + 2.5\mu_d}{2.5\mu_c + 2.5\mu_d} \right] \quad (8)$	Barnea and Mizrahi (1975)
Levinton and Leighton	$\frac{\mu_e}{\mu_c} = \exp\left[2.5A \left(\phi + \phi^{5/3} + \phi^{11/3}\right)\right]$ $A = \left[\frac{\mu_c + 2.5\mu_d}{2.5\mu_c + 2.5\mu_d} \right] \quad (9)$	Barnea and Mizrahi (1975)

Barnea and Mizrahi	$\frac{\mu_e}{\mu_c} = B \left[\frac{\frac{2}{3}B + \frac{\mu_d}{\mu_c}}{B + \frac{\mu_d}{\mu_c}} \right]$ $B = \exp \left[\frac{5\phi A}{3(1-\phi)} \right]$ $A = \left[\frac{\mu_c + 2.5\mu_d}{2.5\mu_c + 2.5\mu_d} \right] \quad (10)$	Barnea and Mizrahi (1975)
---------------------------	--	---------------------------

Tabla 2. Modelos para calcular la viscosidad de emulsiones.

VARIABLE	DESCRIPCIÓN
μ_c (Pa.s)	Viscosidad de la fase continua
μ_d (Pa.s)	Viscosidad de la fase dispersa, μ_e / μ_c incrementa cuando μ_d disminuye
ϕ	Fracción en volumen de la fase dispersa, μ_e / μ_c aumenta cuando ϕ incrementa. Después de que se llega al punto de inversión μ_e / μ_c disminuye cuando ϕ incrementa.

Tabla 3. Parámetros utilizados en los modelos de viscosidad de emulsiones.

A8. PRUEBA DEL ÍNDICE DE SEPARACIÓN DE EMULSIÓN (ESI)

La prueba emulsión de la botella es un ensayo cuantitativo y el procedimiento se describe a continuación.

- La muestra de emulsión por lo general se pone a prueba tan pronto como sea posible después de recibir en el laboratorio. Las muestras se vuelven a mezclar con un agitador de botella estándar, generalmente 2 minutos. (La misma cantidad de agitación debe ser incorporado en todas las pruebas).
- Se lleva la muestra de emulsión a tubos de centrifuga estándar de 100 ml.
- Los tubos de centrifugación se colocan en un baño de agua durante un mínimo de 30 minutos para alcanzar la temperatura deseada.

- La dosis requerida del producto químico se añade a los tubos de centrifuga. La cantidad de producto químico se basa en la cantidad total de emulsión (aceite y agua).
- Los tubos se agitan un número determinado de veces (aproximadamente 20 batidos de mano) y se coloca en el baño de agua a la temperatura deseada.
- La cantidad de agua separada se mide con el tiempo (5, 10, 15 y 20 minutos).
- Después de 20 minutos, los tubos son centrifugados durante otros 20 minutos a la temperatura deseada y se miden las cantidades finales de agua separada.
- Generalmente estos experimentos se deben hacer en conjunto para investigar el efecto de ciertas variables. Se debe mantener todas las variables constantes excepto la que esté bajo investigación.

El índice de separación de la emulsión se calcula a partir de los datos medidos de separación de aceite-agua.

Notas

1. La comparación directa de las dosis del desemulsificante obtenida en el laboratorio con observaciones de campo siempre deben hacerse con cautela debido a que los experimentos de laboratorio se realizan en condiciones estáticas y en el campo se está bajo condiciones dinámicas. Por otra parte, las pruebas de ESI se hacen en crudo muertos, mientras que en el campo se opera con crudos 'vivos' (gas disuelto). Sin embargo, las pruebas de laboratorio son excelentes para (a) detección de muestras en cabeza de pozo para emulsiones duras, (b) la evaluación de los posibles demulsificantes y (c) evaluar los efectos de diferentes variables en el comportamiento de la emulsión, porque todas las condiciones se mantienen constantes, a excepción de la variable objeto de la investigación.

2. A pesar de que ESI cuantifica las pruebas de botellas, tiene un límite y un alcance de reproducibilidades debido a una serie de posibles errores. Estos incluyen: (a) los errores de muestreo, (b) errores del operador, (c) no se puede leer el nivel de agua separada correctamente debido a que el aceite tiene una tendencia a adherirse a las paredes del vidrio, (d) errores de temperatura.

A9. PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR LA PRUEBA DE BOTELLA Marfisi et al (2004)

Se requiere seleccionar una muestra representativa de la corriente de producción de la emulsión, la cual debe reunir las siguientes características:

- Ser representativa de la emulsión a ser tratada.
- Contener cantidades representativas de los químicos presentes en el sistema, tales como inhibidores de corrosión y parafinas.
- Debe ser fresca para evitar la estabilización por envejecimiento de la emulsión.
- Simular las mismas condiciones de agitación y calentamiento tanto como sea posible.

El procedimiento consiste básicamente en preparar una serie de botellas graduadas y añadir 100 ml de la emulsión agua en crudo fresca o preparada en laboratorio, se dosifican diferentes concentraciones del producto deshidratante a cada botella dejando una botella sin deshidratante (botella patrón), se homogeneiza la mezcla y se colocan las botellas en un baño termostático a la temperatura deseada. Cada 30 minutos se lee el volumen de agua coalescida y se observa la calidad de la interfase, del agua separada y de las paredes del tubo. Con esta data se construye la gráfica de Porcentaje de agua separada en función del tiempo, así como la gráfica de estabilidad, que permite conocer el tiempo necesario para separar $\frac{1}{2}$ ó $\frac{2}{3}$ del volumen de fase acuosa. Tales gráficas permiten determinar la eficiencia del deshidratante.

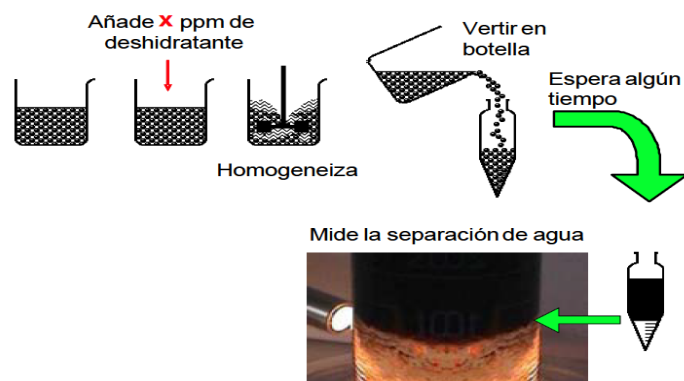


Figura 8 Procedimiento para la realización de una prueba de botella