


	GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS						  
	CARTA DE AUTORIZACIÓN						
CÓDIGO	AP-BIB-FO-06	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	1 de 1

Neiva, Enero 21 de 2016

Señores

CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

Ciudad

Los suscritos:

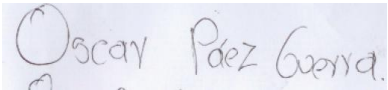
OSCAR EDUARDO PÁEZ GUERRA, con C.C. No. 1075263813 y BRENDA ROJAS CARDOZO, con C.C. No. 1075270630 autores del trabajo de grado titulado ESTIMACIÓN DEL EFECTO COMBINADO DE LA TEMPERATURA Y LA PRESIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO SOBRE LA PRECIPITACIÓN DEL NAFTENATO DE CALCIO presentado y aprobado en el año 2015 como requisito para optar al título de INGENIERO DE PETRÓLEO; autorizamos al CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN de la Universidad Surcolombiana para que con fines académicos, muestre al país y el exterior la producción intelectual de la Universidad Surcolombiana, a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:


- Los usuarios puedan consultar el contenido de este trabajo de grado en los sitios web que administra la Universidad, en bases de datos, repositorio digital, catálogos y en otros sitios web, redes y sistemas de información nacionales e internacionales “open access” y en las redes de información con las cuales tenga convenio la Institución.
- Permita la consulta, la reproducción y préstamo a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato Cd-Rom o digital desde internet, intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer, dentro de los términos establecidos en la Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, Decreto 460 de 1995 y demás normas generales sobre la materia.
- Continúo conservando los correspondientes derechos sin modificación o restricción alguna; puesto que de acuerdo con la legislación colombiana aplicable, el presente es un acuerdo jurídico que en ningún caso conlleva la enajenación del derecho de autor y sus conexos.





De conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, “Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores”, los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

Oscar Eduardo Páez Guerra

Brenda Rojas Cardozo:

Firma: 

Firma: 

	GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS						  
	DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO						
CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	1 de 3

TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO: ESTIMACIÓN DEL EFECTO COMBINADO DE LA TEMPERATURA Y LA PRESIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO SOBRE LA PRECIPITACIÓN DEL NAFTENATO DE CALCIO

AUTOR O AUTORES:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
PÁEZ GUERRA	OSCAR EDUARDO
ROJAS CARDOZO	BRENDA

DIRECTOR Y CODIRECTOR TESIS:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
SEPÚLVEDA GAONA	JAIRO ANTONIO

ASESOR (ES):

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
PINZÓN TORRES	CARMEN
BONILLA CAMACHO	LUIS FERNANDO

PARA OPTAR AL TÍTULO DE: INGENIERO DE PETRÓLEOS

FACULTAD: INGENIERÍA

PROGRAMA O POSGRADO: INGENIERÍA DE PETRÓLEOS





CIUDAD: Neiva

AÑO DE PRESENTACIÓN: 2015

NÚMERO DE PÁGINAS: 92

TIPO DE ILUSTRACIONES (Marcar con una X):

Diagramas Fotografías Grabaciones en discos ___ Ilustraciones en general Grabados ___ Láminas ___ Litografías ___ Mapas ___ Música impresa ___ Planos ___ Retratos ___ Sin ilustraciones ___ Tablas o Cuadros

	GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS					  	
	DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO						
CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	2 de 3

SOFTWARE requerido y/o especializado para la lectura del documento:

MATERIAL ANEXO:

PREMIO O DISTINCIÓN (*En caso de ser LAUREADAS o Meritoria*):

PALABRAS CLAVES EN ESPAÑOL E INGLÉS:






<u>Español</u>	<u>Inglés</u>	<u>Español</u>	<u>Inglés</u>
1. Naftenatos	Naphthenates	6. Dióxido de Carbono	Carbon dioxide
2. Ácidos nafténicos	Naphthenic acid	7. Naftenatos de calcio	Calcium naphthenates
3. Carbonato de calcio	Calcium carbonate	8. Daño a la formación	Formation damage
4. Solubilidad	Solubility	9. Emulsiones	Emulsions
5. Modelo estimativo	Estimation model	10. Medio poroso	Porous medium

RESUMEN DEL CONTENIDO: (Máximo 250 palabras)

El recobro de crudos pesados, maduros y biodegradados implica problemas de aseguramiento de flujo como estabilización de emulsiones de agua en aceite y/o formación de precipitados como el naftenato de calcio. Los problemas que ocasiona el naftenato de calcio varían desde aumento en el daño a la formación por restricción de flujo (perdida de permeabilidad y bloqueo por emulsiones) hasta problemas de tratamiento de petróleo y mala calidad de las aguas residuales.

El enfoque principal de este trabajo de investigación es la estimación de la cantidad del naftenato de calcio que precipita dentro de la formación a partir de variables relacionadas con el CO₂, el agua de formación y el aceite. Dado que existe preocupación sobre los efectos que pueda generar el CO₂ asociado al gas de los fluidos producidos, así como su presencia dentro del yacimiento podría estar provocando directa o indirectamente la formación y precipitación del naftenato de calcio. Los naftenatos precipitados generan un bloqueo o restricción al flujo, lo cual causa un daño, una mayor caída de presión y en consecuencia un efecto negativo en la producción.

Es por eso que fue desarrollado un modelo matemático y un software para la estimación de la precipitación del naftenato de calcio, de fácil uso y útil para realizar estimativos y/o predicciones que permitan así obtener mayores beneficios económicos con prevención en lugar de remediación

	GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS					   	
	DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO						
CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	3 de 3

ABSTRACT: (Máximo 250 palabras)

The recovery of mature, biodegraded, heavy oil implies flow assurance problems such as oil – water emulsions stabilization and/or precipitates formation like calcium naphthenate scale formation. The problems caused by calcium naphthenate scale formation ranges from skin effect increases by flow restriction (permeability loss and emulsion blocks) to oil treatments problems and poor quality of wastewater.

The main focus of this research is the estimation of calcium naphthenate quantity that precipitates within the reservoir on the basis of variables related to CO₂, formation water and oil. Since there is a concern about effects that can be generated by CO₂ associated that comes from fluids produced, as well as its presence in the reservoir could create direct or indirectly calcium naphthenate formation and precipitation. The precipitated naphthenates generates a blockade or flow restriction, which causes a skin, higher drop pressure in consequence a negative effect in production.

That's why was developed a mathematical model and software to estimate calcium naphthenate precipitation easy to use, to perform estimates and/or predictions that allow higher economical profits taking prevention instead of remediation.

APROBACION DE LA TESIS

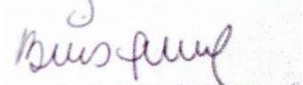
Nombre Presidente Jurado:

Firma: 

Nombre Jurado: Carmen Pinzón Torres

Firma: 

Nombre Jurado: Luis Fernando Bonilla Camacho

Firma: 

**GRUPO DE INVESTIGACIÓN
COMPORTAMIENTO DE FASES**



**ESTIMACIÓN DEL EFECTO COMBINADO DE LA TEMPERATURA Y LA
PRESIÓN DEL DIOXIDO DE CARBONO SOBRE LA PRECIPITACIÓN DEL
NAFTÉNATO DE CALCIO**

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE PETRÓLEOS
NEIVA
2015**

**ESTIMACIÓN DEL EFECTO COMBINADO DE LA TEMPERATURA Y LA
PRESIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO SOBRE LA PRECIPITACIÓN DEL
NAFTÉNATO DE CALCIO**

**BRENDA ROJAS CARDOZO
OSCAR EDUARDO PÁEZ GUERRA**

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

**DIRECTOR:
ING. JAIRO ANTONIO SEPÚLVEDA GAONA, MSc.
DOCENTE UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA**

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE PETRÓLEOS
NEIVA
2015**

A mi madre Esperanza Cardozo

A mi tío Delio Cardozo

A mi hermana Herfil Rojas

Brenda Rojas

A Dios

A mis padres Nancy Guerra y Armando Páez

A toda mi familia

Oscar Páez

AGRADECIMIENTOS

A **Dios Todopoderoso** por sus misterios y su infinita misericordia.

A la **Ilustre Universidad Surcolombiana**, por ser parte de mi formación como profesional. Y a la Facultad de **Ingeniería de Petróleos**, por brindarme la oportunidad de crecer como ingeniera de petróleo.

Al **Ing. Jairo Antonio Sepulveda Gaona**, gracias por haber hecho de mi la persona y la profesional que soy ahora, agradezco su invaluable apoyo y confianza durante mi formación y por haberme brindado la oportunidad de aprender, trabajar y enriquecerme profesionalmente a su lado.

A la **Ing. Carmen Pinzón Torres**, gracias por su asesoramiento, colaboración y revisiones prestadas para la culminación de este proyecto.

A mi compañero de tesis **Oscar Páez**, por haberse aventurado y ser partícipe de la realización y culminación de este trabajo final, gracias por el apoyo recibido y la experiencia compartida durante este tiempo.

Al **Ing. Joseph Moreno**, por su asesoramiento y la ayuda prestada en la realización de este trabajo final de pregrado, gracias por el apoyo recibido para hacer realidad esa pequeña idea.

A mi Madre **Esperanza Cardozo**, Gracias mami por apoyarme, porque gracias a ti estoy aquí, por darme fuerzas, por estar siempre a mi lado, GRACIAS!

A mis tíos **Delio y Linda Cardozo** por el invaluable apoyo y confianza que siempre tuvieron en mí para que yo lograra llegar hasta aquí. GRACIAS!

Brenda Rojas

AGRADECIMIENTOS

A **Dios** por todas sus bendiciones, por brindarme la oportunidad de vivir esta etapa de mi vida.

Al **Ingeniero Jairo Antonio Sepúlveda** por la confianza depositada, por sus consejos, los cuales sin duda tendré en cuenta en mi vida profesional. Trabajar a su lado me permitió no solo enriquecerme en conocimientos, también contribuyó a mi crecimiento personal.

A la **Ingeniera Carmen Pinzón** por su excelente labor como jurado, su disposición y cordial colaboración a lo largo de este trabajo.

A todos los docentes del programa de Ingeniería de Petróleos de la **Universidad Surcolombiana** y los de los demás programas que contribuyeron en mi proceso de formación.

A mi compañera de tesis **Brenda Rojas** por sus ideas, compañerismo, compromiso y dedicación. Hicimos un gran equipo, fue una gran experiencia. Mis mejores deseos para usted.

Al **Ingeniero Joseph Moreno** por su colaboración en parte del proyecto. Sus consejos permitieron sin duda dar avance en este trabajo.

Al **Ingeniero Eber Estrada** y a mis compañeros de trabajo en mi periodo como practicante, los conocimientos y la experiencia adquirida en aquella etapa los aplico en cada compromiso académico y laboral que enfrento.

A mi madre **Nancy Guerra** y a mi padre **Armando Páez** porque a pesar de las adversidades han siempre confiado en mí. Los quiero a los dos.

A mi hermano **Camilo** por su invaluable apoyo. Usted será siempre el mejor ejemplo.

Para finalizar esta lista, doy gracias a mis tíos, tías, a toda mi familia y a mis amigos más allegados quienes son también una familia, porque de una u otra manera todos ellos son para mí un gran apoyo.

Oscar Páez

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	14
1. FUNDAMENTOS BÁSICOS.....	15
1.1 ÁCIDOS NAFTÉNICOS	15
1.1.1 Generalidades	15
1.1.2 Origen de los Ácidos Nafténicos.....	16
1.1.3 Formación de los Ácidos Nafténicos	17
1.1.4 Dilución de los ácidos nafténicos.....	18
1.1.5 Efectos de los ácidos nafténicos en el Crudo	19
1.2 NAFTÉNATOS	20
1.2.1 Generalidades	20
1.2.2 Formación de Precipitados de Nafténato	20
1.2.3 Nafténato de calcio.....	22
1.2.4 Problemas causados por el nafténato de calcio.....	23
1.3 NÚMERO TAN	23
1.3.1 Relación entre el Número TAN y la Precipitación del Nafténato de Calcio	24
1.4 ARN (HIGH MOLECULAR WEIGHT NAPHTHENIC ACIDS).....	25
1.4.1 Hallazgo y Origen de los ARN	25
1.4.2 Relación entre los ARN y la Precipitación de Nafténato de Calcio.....	25
2. INFLUENCIA DEL CO ₂ EN LA FORMACIÓN DEL NAFTÉNATO DE CALCIO.....	27
2.1 SOLUBILIDAD DEL CaCO ₃ EN SALMUERAS	28
2.1.1 Producción de incrustaciones inorgánicas a causa del CO ₂	28
2.1.2 Efecto de la presión en la solubilidad del CaCO ₃	29
2.1.3 Efecto de la temperatura en la solubilidad del CaCO ₃	30
2.1.4 Efecto combinado de la presión y temperatura sobre la solubilidad el CaCO ₃	31
2.2 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL CATION Ca ⁺² SOBRE LA PRECIPITACIÓN DEL NAFTÉNATO DE CALCIO	33
2.3 REACCIÓN DEL Ca ²⁺ CON LOS TETRAÁCIDOS NAFTÉNICOS	34
2.4 INFLUENCIA DEL CO ₂ SOBRE EL pH.....	37
2.5 INFLUENCIA DEL CO ₂ SOBRE LA FORMACIÓN DEL NAFTÉNATO DE CALCIO	37
3. ESTIMACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL CARBONATO DE CALCIO.....	38

3.1 MODELO BRYOS	39
3.1.1 Método 1.....	40
3.1.2 Método 2.....	45
4. ESTIMACIÓN DE LA FORMACIÓN DEL NAFTÉNATO DE CALCIO.....	51
4.1 MODELO DE AHMED	51
4.2 SOLUCIÓN DEL MODELO DE MOHAMED et al.	52
5. PROGRAMA PARA LA ESTIMACIÓN DE FORMACIÓN NAFTÉNATO DE CALCIO PRECIPITADO	54
5.1 METODOLOGÍA APLICADA	54
5.2 DATOS DE ENTRADA DEL PROGRAMA.....	55
5.3 DATOS DE SALIDA DEL PROGRAMA	55
.....	56
5.4 FUNCIONAMIENTO DEL PROGRAMA.....	56
5.4.1 Sección 1 (Programa)	56
5.4.2 Sección 2 (CaCO ₃).....	57
5.4.4 Sección 4 (CaA ₂).....	59
5.4.5 Sección 5 (CaCo ₃ &CaA ₂).....	59
5.4.6 Sección 6 (PDF).....	60
5.5 ALCANCES Y LIMITACIONES DEL PROGRAMA	61
5.6 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DEL PROGRAMA PARA LA ESTIMACIÓN DE LA PRECIPITACIÓN DEL NAFTÉNATO DE CALCIO	61
5.6.1 Efecto de la presión	61
5.6.2 Efecto de la temperatura.....	63
5.6.3 Efecto del pH.....	64
5.6.4 Efecto de la concentración del ácido.....	66
5.6.5 Efecto del Corte de Agua.....	68
6. CONCLUSIONES	74
7. RECOMENDACIONES.....	75
BIBLIOGRAFÍA	76
ANEXOS	80

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades variables de los ácidos nafténicos (Headley and McMartin, 2004)	16
Tabla 2. Solubilidad de la Calcita (g CaCO ₃ / kg de solución) como función de la Presión y Temperatura del Dióxido de Carbono	31
Tabla 3. Datos reportados de concentración de CaCO ₃ disuelto (DAVIS, MICHAEL, SCOTT. 2006).....	38
Tabla 4. Puntos de la función $y(x)$	42
Tabla 5. Logaritmo natural de los puntos de la función $y(x)$	42
Tabla 6. Valores calculados para los coeficientes del modelo por el Método 1	44
Tabla 7. Puntos de la función $y(t)$	46
Tabla 8. Valores calculados de $y(t)$, $f(t)$ y $g(t)$	47
Tabla 9. Valores calculados de $y(t)$, $f(t)$ y $g(t)$	48
Tabla 10. Valores recalculados de los puntos $q(t)$	48
Tabla 11. Valores calculados para el parámetro r	48
Tabla 12. Valores recalculados para $f(t)$, $g(t)$ y $q(t)$	49
Tabla 13. Comparación entre los valores reportados de CaCO ₃ y los calculados con Bahadory & Zendehboudi y Bryos	50
Tabla 14. Notación de las incógnitas del modelo de precipitación de nafténatos (SEPÚLVEDA, JAIRO, HERNADEZ, CRISTHIAN & PRADA, JUAN. 2013.....	52
Tabla 15. Ecuaciones del modelo de precipitación de nafténatos (SEPÚLVEDA, JAIRO, HERNADEZ, CRISTHIAN & PRADA, JUAN. 2013).....	53
Tabla 16. Valores constantes para la estimación de la formación de carbonato de calcio disuelto y precipitación del nafténato de calcio a una presión variable.....	61
Tabla 17. Formación del carbonato de calcio disuelto y precipitación del nafténato de calcio en función de la presión.	62
Tabla 18. Valores constantes para la estimación de la precipitación del nafténato de calcio a una temperatura variable.....	63
Tabla 19. Formación del carbonato de calcio disuelto y precipitación del nafténato de calcio en función de la temperatura.....	63
Tabla 20. Valores constantes para la estimación de la formación de carbonato de calcio disuelto y precipitación del nafténato de calcio a una pH variable.	65

Tabla 21. Formación del carbonato de calcio disuelto y precipitación del nafténato de calcio en función del pH. Estimación realizada con Bryos Naphthenate Program.	65
Tabla 22. Valores constantes para la estimación de la formación de carbonato de calcio disuelto y precipitación del nafténato de calcio para una concentración de ácido nafténico en la fase aceite variando	67
Tabla 23. Solubilidad del carbonato de calcio y precipitación del nafténato de calcio en función de la concentración del ácido nafténico en la fase aceite. Estimación realizada con Bryos Naphthenate Program.	67
Tabla 24. Valores constantes para la estimación de la formación de carbonato de calcio disuelto y depositación del nafténato de calcio variando el corte de agua en la muestra.	68
Tabla 25. Formación del carbonato de calcio disuelto y precipitación del nafténato de calcio en función de la concentración del corte de agua en la muestra.	69
Tabla 26	70
Tabla 27. Formación del carbonato de calcio disuelto y precipitación del nafténato de calcio en función de la concentración del corte de agua en la muestra.	71
Tabla 28.	72
Tabla 29. Formación del carbonato de calcio disuelto y precipitación del nafténato de calcio en función de la concentración del corte de agua en la muestra.	72
Tabla 30. Efecto de las variables de entrada de Bryos Naphthenate Program sobre la formación del carbonato de calcio disuelto y la precipitación del nafténato de calcio ...	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Representación esquemática de las sales monovalentes-estructuras de iones carbonatos que participan en la formación de emulsiones. (Bretherton et al., 2005)	17
Figura 2 Ejemplo de las estructuras de los ácidos nafténicos	18
Figura 3. Representación esquemática de las diferentes interacciones de los componentes asfálticos y nafténicos que tienen lugar en la interfase agua-petróleo durante el fenómeno de particionamiento. (Moradi et al., 2013)	22
Figura 4. Representación esquemática del daño a la formación por taponamiento en la garganta de los poros.	23
Figura 5. Relación Entre °API y TAN (Rosseau et al., 2001).....	24
Figura 6. MS Espectro de masa de depósitos ácidos de un crudo en particular usando espectrómetro LC/MS con ARN	26
Figura 7. Efectos de la desgasificación del CO ₂ durante la producción de crudo. (ROUSSEAU y otros, 2001)	27
Figura 8. Influencia de la presión del CO ₂ sobre la solubilidad del CaCO ₃ a 24°C(75.2°F)	30
Figura 9 Efecto de la temperatura sobre la solubilidad del CaCO ₃ a 0.987 atm de presión de CO ₂	30
Figura 10 Solubilidad del CaCO ₃ en soluciones a varias concentraciones de NaCl a 25°C (77°F)	32
Figura 11 Efecto de la presión del CO ₂ a varias temperaturas sobre la solubilidad del CaCO ₃ en agua pura.....	32
Figura 12. Solubilidad del CaCO ₃ en soluciones de agua y NaCl a una presión de CO ₂ de 12 atm	32
Figura 13. Fotografía de sistemas aceite (tolueno) – agua (pH=9 con Ca ²⁺) con ácido nafténico.....	33
Figura 14. Esquema de la interacción entre iones calcio y vesículas Na ₄ BP-10 dependiendo de la concentración de Ca ²⁺	35
Figura 15. Concentración de BP-10(tetraácido) en la fase aceite.....	36
Figura 16. Gráfica de la función $y(x)=1.3e^{0.02x} (1-0.7e^{-0.5x})$	42
Figura 17. Gráfica de la función $y(t)=2.2e^{0.07t} (1-0.4e^{-0.3t})$	46
Figura 18. Esquema de un sistema de nafténato de calcio (Mohamed et al., 2010)	51

Figura 19. Bryos Naphthenate Program Sección 1 (PROGRAMA).....	57
Figura 20. Bryos Naphthenate Program Sección 2 (CaCO ₃).....	58
Figura 21. Bryos Naphtenate Program Sección 3 (Ca ⁺⁺).....	58
Figura 22. Bryos Naphthenate Program Sección 4 (CaA ₂).....	59
Figura 23. Bryos Naphthenate Program Sección 5 (CaCo ₃ &CaA ₂).....	59
Figura 24. Bryos Naphthenate Program Sección 6 (PDF).....	60
Figura 25. Formación de carbonato de calcio disuelto y precipitación del nafténato de calcio en función de la presión. Estimación realizada con Bryos Naphthenate Program.	62
Figura 26. Formación de carbonato de calcio disuelto y precipitación del nafténato de calcio en función de la temperatura. Estimación realizada con Bryos Naphthenate Program.....	64
Figura 27. Formación de carbonato de calcio disuelto y precipitación del nafténato de calcio en función del pH. Estimación realizada con Bryos Naphthenate Program.	66
Figura 28. Formación de carbonato de calcio disuelto y precipitación del nafténato de calcio en función de la concentración del ácido nafténico en la fase aceite. Estimación realizada con Bryos Naphthenate Program.	68
Figura 29. Formación de carbonato de calcio disuelto y precipitación del nafténato de calcio en función del corte de agua. Estimación realizada con Bryos Naphthenate Program.....	70
Figura 30	71

RESUMEN

TÍTULO:

ESTIMACIÓN DEL EFECTO COMBINADO DE LA TEMPERATURA Y LA PRESIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO SOBRE LA PRECIPITACIÓN DEL NAFTÉNATO DE CALCIO

AUTORES:

BRENDA ROJAS CARDOZO
OSCAR EDUARDO PÁEZ GUERRA

PALABRAS CLAVES: Nafténato de calcio, ácidos nafténicos, dióxido de carbono, carbonato de calcio, modelo estimativo.

DESCRIPCIÓN:

El recobro de crudos pesados, maduros y biodegradados implica problemas de aseguramiento de flujo como estabilización de emulsiones de agua en aceite y/o formación de precipitados como el nafténato de calcio. Los problemas que ocasiona el nafténato de calcio varían desde aumento en el daño a la formación por restricción de flujo (perdida de permeabilidad y bloqueo por emulsiones) hasta problemas de tratamiento de petróleo y mala calidad de las aguas residuales.

El enfoque principal de este trabajo de investigación es la estimación de la cantidad del nafténato de calcio que precipita dentro de la formación a partir de variables relacionadas con el CO₂, el agua de formación y el aceite. Dado que existe preocupación sobre los efectos que pueda generar el CO₂ asociado al gas de los fluidos producidos, así como su presencia dentro del yacimiento podría estar provocando directa o indirectamente la formación y precipitación del nafténato de calcio. Los nafténatos precipitados generan un bloqueo o restricción al flujo, lo cual causa un daño, una mayor caída de presión y en consecuencia un efecto negativo en la producción.

Es por eso que fue desarrollado un modelo matemático y un software para la estimación de la precipitación del nafténato de calcio, de fácil uso y útil para realizar estimativos y/o predicciones que permitan así obtener mayores beneficios económicos con prevención en lugar de remediación

ABSTRACT

TITLE:

ESTIMATION OF THE COMBINED EFFECT OF TEMPERATURE AND CARBON DIOXIDE PRESSURE ON CALCIUM NAPHTHENATE PRECIPITATION

AUTHORS:

BRENDA ROJAS CARDOZO
OSCAR EDUARDO PÁEZ GUERRA

KEYWORDS: Calcium naphthenate, naphthenic acid, carbon dioxide, calcium carbonate, estimation model.

DESCRIPTION:

The recovery of mature, biodegraded, heavy oil implies flow assurance problems such as oil – water emulsions stabilization and/or precipitates formation like calcium naphthenate scale formation. The problems caused by calcium naphthenate scale formation ranges from skin effect increases by flow restriction (permeability loss and emulsion blocks) to oil treatments problems and poor quality of wastewater.

The main focus of this research is the estimation of calcium naphthenate quantity that precipitates within the reservoir on the basis of variables related to CO₂, formation water and oil. Since there is a concern about effects that can be generated by CO₂ associated that comes from fluids produced, as well as its presence in the reservoir could create direct or indirectly calcium naphthenate formation and precipitation. The precipitated naphthenates generates a blockade or flow restriction, which causes a skin, higher drop pressure in consequence a negative effect in production.

That's why was developed a mathematical model and software to estimate calcium naphthenate precipitation easy to use, to perform estimates and/or predictions that allow higher economical profits taking prevention instead of remediation.

INTRODUCCIÓN

El CO₂ asociado al gas de los fluidos producidos es una preocupación fuerte dentro de la industria petrolera, dado que con el pasar de los años se le ha atribuido ser el causal de distintos problemas en la producción y por ende es una preocupación constante cuando en los campos se tiene una alta presencia de este gas; este hecho ha impulsado distintos estudios para precisar la incidencia del CO₂ dentro de los distintos problemas sufridos en campo.

La presencia de dióxido de carbono (CO₂) dentro del yacimiento contribuye de manera indirecta a la formación de nafténatos. Los nafténatos tienden a acumularse en la interfaz petróleo/agua y actúan como surfactantes para ayudar a estabilizar las emulsiones y una vez se precipiten y se depositen en los poros, generan un bloqueo o restricción al flujo, el cual produce una mayor caída de presión y por tanto un efecto negativo en la producción.

Este trabajo se basa en un proceso de recopilación y evaluación de modelos referentes a la formación de nafténatos, para lograr el desarrollo de un modelo predictivo encaminado a la prevención de los mismos, 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.

Por tanto, el objetivo de esta investigación es predecir la concentración depositada del nafténato de calcio en un sistema CO₂-aceite-salmuera, y con ello poder diagnosticar el impacto negativo sobre la producción de hidrocarburos debido a la formación de emulsiones estables (bloqueo por emulsiones). Para cumplir con ello, se desarrolló un modelo que permite estimar la cantidad del nafténato de calcio precipitado a partir de variables relacionadas con el CO₂, el agua de formación y el aceite producido. A través del modelo se ofrece una herramienta predictiva que de la posibilidad de afrontar a tiempo dicho problema producido por los nafténatos.

1. FUNDAMENTOS BÁSICOS

1.1 ÁCIDOS NAFTÉNICOS

1.1.1 Generalidades

El término **ácidos nafténicos** hace referencia a una mezcla isomérica de ácidos carboxílicos, en esencia ácidos monocarboxílicos, que contiene uno o varios anillos alicíclicos saturados fusionados (Tomczyk et al; 2000; Zhao et al., 2012).

Típicamente estos ácidos se componen de un grupo de ácido carboxílico único unido a un anillo ciclo-pentano o hexano, ya sea directamente o a través de una cadena alifática. Tienen fórmula general, R-COO-H, en donde el nafténato es el anión R-COO-. Y como la mayoría de las fracciones del crudo es una mezcla compleja de componentes.

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. (Salleh et al., 2009)

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 (Brient et al., 2000).

Este diverso grupo de ácidos monocíclicos saturados y carboxílicos policíclicos, correspondiente a los ácidos representa un componente importante como materia prima del petróleo crudo al igual que como generador de residuos durante el proceso de producción de petróleo en algunas situaciones (tales como la etapa de desalación).

Tabla 1. Propiedades variables de los ácidos nafténicos (Headley and McMartin, 2004)

Parámetro	Característica general
Color	Amarillo pálido, ámbar oscuro, marrón amarillento, negro
Olor	Esencialmente impartido por la presencia de impurezas de fenol y azufre.
Estado	Líquido viscoso
Peso molecular	Generalmente entre 140 y 450 gr/grmol
Solubilidad	< 50 mg/l a pH 7 en agua
	Completamente soluble en solventes orgánicos
Densidad	Entre 0,97 y 0,99 g/cm ³
Índice de refractividad	Aproximadamente 1,5
pK _a	Entre 5 y 6
Log K _{ow} (coeficiente de particionamiento de octanol en agua)	Aproximadamente 4 a pH 1
	Aproximadamente 2,4 a pH 7
	Aproximadamente 2 a pH 10
Punto de ebullición	Entre 250°C y 350°C
Nota: Todos los valores varían mucho con la fuente y la composición de ácidos nafténicos. Los valores también varían entre los compuestos nativos y bitumen extraído.	

1.1.2 Origen de los ácidos nafténicos

Los ácidos nafténicos son constituyentes naturales del petróleo, fluido en el cual evolucionan por medio de la oxidación de los naftenos (cicloalcanos). Antes de que se estudiara con mayor profundidad la presencia de los ácidos nafténicos en el crudo, su formación se atribuía al proceso de refinamiento, lo cual se sigue considerando posible en algunos casos, sin embargo se ha mostrado que solo una pequeña cantidad de estos ácidos se forma durante este proceso (Costantinides and Arich, 1967)

Actualmente, con los estudios desarrollados, se considera que hay tres medios o mecanismos para que los ácidos nafténicos se incorporen en el crudo.

a. Por componentes ácidos que se encontraban en la roca fuente. Es decir, son derivados de la materia orgánica original de la cual se formó el petróleo crudo (plantas y animales)

b. Nuevos ácidos formados durante la biodegradación. Cabe resaltar que la eliminación de los compuestos no ácidos lleva a un aumento relativo de la concentración de ácidos orgánicos.

Los ácidos nafténicos (AN) y el nafténato de calcio (CaA₂) son una clase de surfactantes naturales comúnmente presentes en los crudos. El nafténato de calcio aumenta el área interfacial agua/crudo y estabiliza las emulsiones al acumularse en ellas (Sjöblom, 2003). Además, es muy soluble en agua y su efecto como surfactante aumenta a pH elevados, mayores a 7.9, (Géza Horváth-Szabó, 2000).

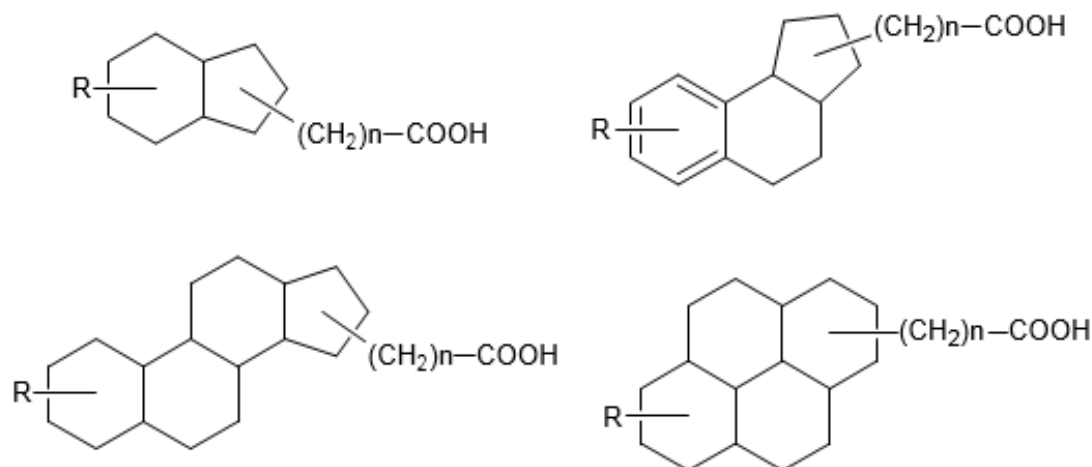


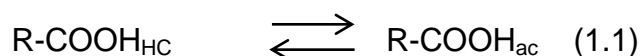
Figura 2. Ejemplo de las estructuras de los ácidos nafténicos

Se han 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, 2002).

Sjöblom, estableció que a valores de pH mayores al pKa del ácido nafténico pueden causar precipitación severa de nafténato 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 nafténato de calcio, resultando en la formación de emulsiones altamente viscosas.

1.1.4 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, y otros, 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 (1.2), donde $[HA]_{f.ac}$ y $[HA]_{f.o}$ representan la concentración de ácido nafténico en la fase acuosa y en el aceite.

El coeficiente de partición es expresado por:

$$K_{part} = K_{ow} = \frac{[R-COOH]_{f.ac}}{[R-COOH]_{f.o}} \quad (1.2)$$

También expresado como:

$$K_{ow} = \frac{[HA]_{f.ac}}{[HA]_{f.o}} \quad (1.3)$$

Con las ecuaciones (1.4) y (1.5) se establecen la concentración de ácido disociado $[A^-]$, la concentración de iones H^+ , representada como $[H^+]$ y la constante acida K_a , respectivamente.

$$[HA_w] = [A^-] + [H^+] \quad (1.4)$$

$$K_a = \frac{[H^+].[A^-]}{[HA]_{f.ac}} \quad (1.5)$$

Sjöblom 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 de nafténatos, $RCOO^-$, en la interfase aceite-agua, de acuerdo a la siguiente reacción:



1.1.5 Efectos de los ácidos nafténicos en el crudo

Los ácidos nafténicos se encuentran predominantemente en crudos innmaduros, pesados biodegradados, estos son crudos ácidos que comúnmente tienen niveles de parafina bajos y mayores densidades en comparación con crudos no ácidos. Dicho de otra manera, las parafinas y la gravedad API de un crudo disminuyen con el incremento en el contenido de ácidos.

Algunos de los efectos producidos por los ácidos nafténicos en el crudo son los siguientes:

Estabilización de las Emulsiones: Los ácidos nafténicos muestran una fuerte actividad interfacial, son los responsables de que se formen emulsiones estables, requiriendo mayores gastos de energía para separar el agua del crudo.

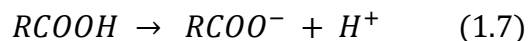
Alto Contenido de hidrocarburos y de nafténatos en las aguas de producción

Formación de Precipitados: Los ácidos nafténicos reaccionan con cationes metálicos (especialmente calcio) para formar nafténatos insolubles también conocidos como “soaps”.

1.2 NAFTÉNATOS

1.2.1 Generalidades

Cuando un pozo está en producción, los fluidos producidos están sujetos a la disminución de la temperatura y presión en el yacimiento y 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 CO₂ lleve a un aumento de pH. Este incremento en pH del sistema de salmuera, conduce a la disociación del ácido nafténico.

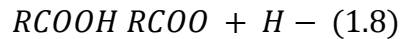


Los nafténatos ($RCOO^{-}$) son la sal del ácido nafténico, son también como “soaps”; son químicamente muy activos y tienden a estabilizar las emulsiones aceite/agua. La formación de nafténatos causa una reducción significativa en la tensión interfacial (Havre et al. 2003). De esta manera, la reducción en la estabilidad de la emulsión puede ser tomada como una medida de la cantidad del nafténato presente en la interfase agua-aceite.

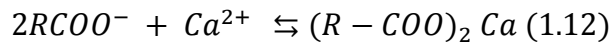
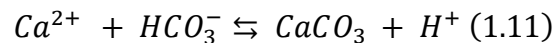
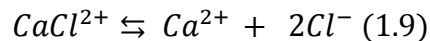
1.2.2 Formación de Precipitados de Nafténato

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 CO₂ lleve a un aumento de pH.

Este incremento en pH del sistema de salmuera, conduce a la disociación del ácido nafténico.



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

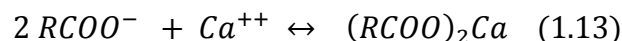


La formación de los carbonatos de calcio actúa negativamente sobre la formación de nafténatos de calcio debido a que la cantidad de catión de calcio reacción para la formación de nafténato se reduce, es por eso que la desgasificación del CO₂ hace que las cantidades de carbonato de calcio disminuya y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

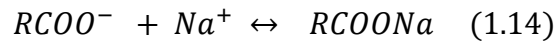
El nafténato “soap” se forma por el contacto del crudo ácido con cationes divalente de la salmuera de alto pH. Las fuentes de agua efectivas en la formación del nafténato pueden ser agua connata presente en el reservorio, agua inyectada en procesos de recobro secundario, filtrados de lodos base agua que invaden la cara de la formación durante el proceso de perforación o agua obtenida como resultado del fenómeno de conificación.

Los cationes libres en el agua, reaccionan con el nafténato para formar “jabones” metálicos, generalmente dichos cationes son Sodio (Na⁺) y Calcio (Ca⁺⁺), dado que son los iones más comunes en salmueras (Rousseau 2001). La reacción entre el anión (R-COO⁻) y el ión metálico M⁺, resulta en la formación de jabones metálicos insolubles identificados como R-COOM.

El nafténato de calcio se forma mediante la siguiente reacción del calcio, un metal divalente, con dos aniones nafténato (Rousseau 2001):



El sodio, es un catión monovalente, por tanto, el nafténato de sodio se forma de acuerdo a la siguiente reacción:



Debido a su mayor peso molecular, el nafténato de calcio es menos soluble en agua que el nafténato de sodio. El nafténato de sodio tiende a pasar a la fase agua, mientras el nafténato de calcio es más lipofílico y preferencialmente va a la fase aceite o a la interfase agua/aceite. Cuando la concentración de nafténato formado excede la solubilidad, la formación de precipitados tiene lugar. A partir de esto, puede afirmarse que del aumento en la concentración de iones de calcio disueltos en la salmuera depende la cantidad de nafténatos “soaps” que se pueden precipitar.

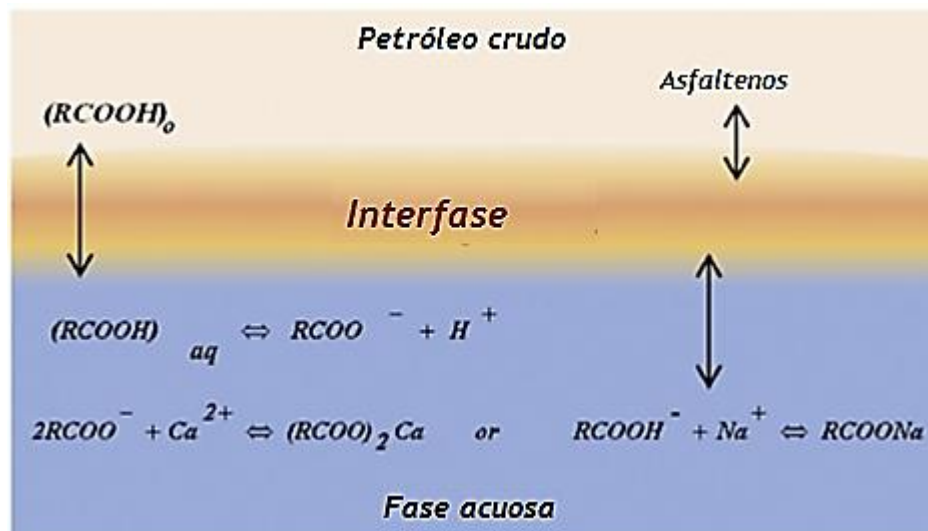


Figura 3. Representación esquemática de las diferentes interacciones de los componentes asfálticos y nafténicos que tienen lugar en la interfase agua-petróleo durante el fenómeno de particionamiento. (Moradi et al., 2013)

1.2.3 Nafténato de calcio

La formación del precipitado de nafténato de calcio (CA_2) está dada por la reacción entre el ácido nafténico, presente principalmente en la fase aceite, y los cationes de calcio disueltos en la salmuera. Sin embargo, la formación de ácido carbónico como resultado de la disolución del CO_2 en el agua de yacimiento juega un papel importante en la precipitación del nafténato de calcio.

De esta manera, son tres las especies que contribuyen a la formación de depósitos de nafténato de calcio: RCOO^{1-} , Ca^{2+} y HCO_3^{1-} . Siendo el primero de estos tres, el elemento limitante para la formación del precipitado...

1.2.4 Problemas causados por el nafténato de calcio

La formación de precipitados de nafténato de calcio y emulsiones durante la producción de crudo se está volviendo un problema creciente para la industria petrolera. Los ácidos nafténicos, $\text{R-CO}_2\text{H}$, están presentes en la mayoría de los crudos y la naturaleza hidrofílica del grupo ácido carboxílico significa que estos se congregan en la interfase agua-aceite. Los nafténatos pueden actuar como surfactantes naturales, conduciendo bien sea a la estabilización de emulsiones como a la precipitación de partículas.

Una vez las partículas de nafténato de calcio han sido formadas en el medio poroso, éstas pueden causar daño a la formación y cambios en la permeabilidad mediante varios mecanismos como los explica Civan (2007a). Sin embargo, estas mismas pueden también depositarse en separadores aceite/agua, desalinizadores, tuberías y líneas de flujo.

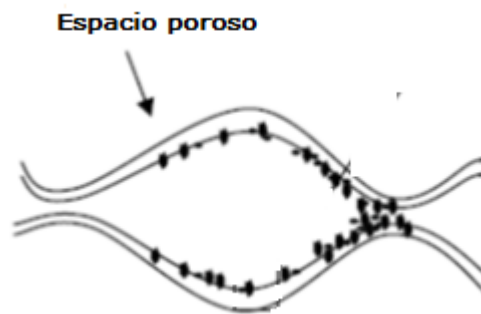


Figura 4. Representación esquemática del daño a la formación por taponamiento en la garganta de los poros.

1.3 NÚMERO TAN

La creciente demanda de crudo ha estimulado en varias partes del mundo la explotación de crudos biodegradados, estos crudos tienen como característica la alta acidez, debida principalmente a la presencia de cantidades significativas de ácidos nafténicos.

El número *TAN* (*Total Acid Number*) es una medida de acidez que es determinada por la cantidad de hidróxido de potasio en miligramos que se necesitan para neutralizar los ácidos en un gramo de crudo. Los valores del

TAN especifican la cantidad de componenetes acidos presentes en una muestra de aceite. Este valor puede ser determinado basado en la norma ASTM D-664.

1.3.1 Relación entre el Número TAN y la Precipitación del Nafténato de Calcio

Los crudos con un alto TAN (> 0,5 mg KOH/grs de aceite), gravedades API entre 18 - 27 y ricos en ácidos nafténicos, son susceptibles de formar nafténatos de calcio. De esta manera, el riesgo, o la capacidad de formar precipitados de nafténatos de calcio depende entonces también del Total Acid Number, a su vez, el Número TAN es mayor en crudos pesados.

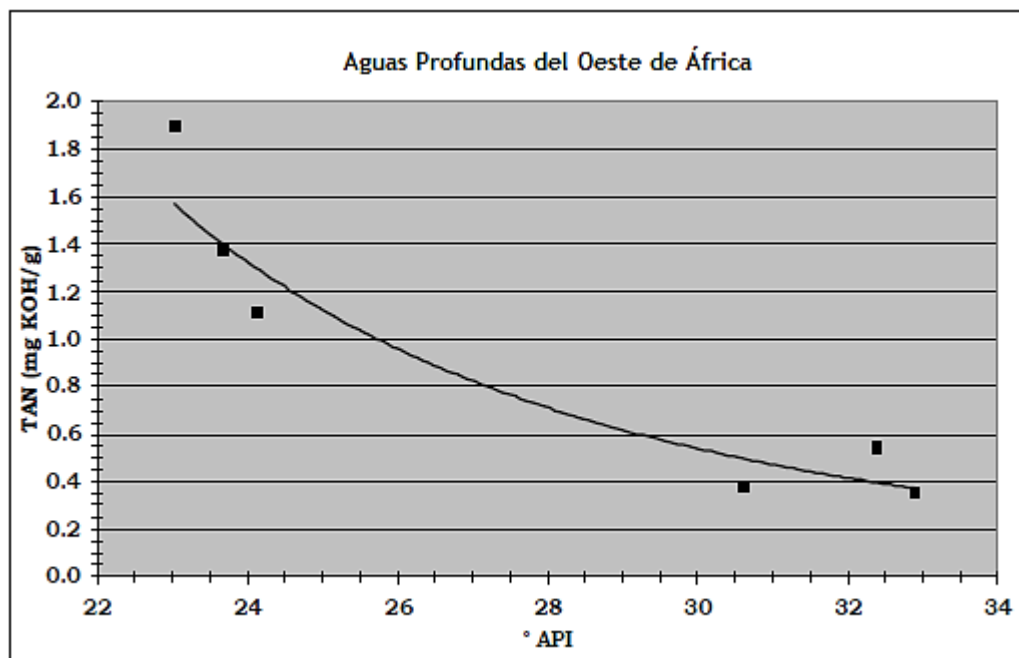


Figura 5. Relación Entre °API y TAN (Rosseau et al., 2001)

A pesar de que el valor del TAN se utiliza para identificar que crudos presentan alta acidez, este número no solo resulta ser un potencial indicativo de crudos corrosivos sino también de crudos causantes de problemas operacionales, entre los cuales se ubica la precipitación del nafténato de calcio. Muchas son las especies ácidas que están incluidas en el TAN del petróleo, la totalidad que el número representa corresponde por una parte a todos los ácidos orgánicos, tales como ácidos nafténicos, ácidos orgánicos de bajo peso molecular y algunos ácidos presentes en el crudo, los cuales se han añadido durante el proceso de producción (Hau and Mirabal, 1996; Tebbal et al., 1996; Lewis et al., 1999; Kane and Cayard, 2002; Speight, 2014).

Dicho esto, puede afirmarse que si bien para un crudo con valor alto de TAN el riesgo de formar el precipitado de nafténato de calcio es mayor, este número en sí no posee una relación lineal con la formación de dicho precipitado, dado que representa otros ácidos además del ácido nafténico.

1.4 ARN (HIGH MOLECULAR WEIGHT NAPHTHENIC ACIDS)

Dependiendo en parte del peso molecular de los ácido nafténicos, los nafténatos formados son más o menos solubles en el sistema agua-aceite. Tomando en cuenta este principio, en varias partes del mundo, diversos estudios en campos donde se producen crudos biodegradados han señalado la presencia en depósitos de nafténato de calcio de ácidos nafténicos diferentes a los mono-nafténicos, los cuales tienen la particularidad de que contienen proporciones masivas de tetra-ácidos de alto peso molecular llamados ARN.

1.4.1 Hallazgo y Origen de los ARN

En 2004 – 2005 Baught et al, publicaron los resultados de un estudio realizado en el campo petrolero Heidrun en la plataforma continental de Noruega, descubrieron que la distribución del peso molecular en los depósitos de nafténato de calcio obtenidos en este campo era muy diferente a la distribución de los ácidos nafténicos en el crudo real. Lo más destacado en el estudio resultó ser que identificaron una familia de ácidos nafténicos tetraméricos en el intervalo de peso molecular de 1227 a 1235 g/mol como el principal constituyente del residuo orgánico en el precipitado de sal de calcio.

El origen de estos ácidos particulares, los llamados ARN, recientemente se remonta a *Archea Bacter*, una familia de microorganismos presentes en la mayoría de los reservorios de crudo. La presencia de ARN en un crudo puede ser un indicador de potencial formación de depósitos de nafténato de calcio, dado que son muy capaces de formar depósitos sólidos. Los ARN llevan cuatro grupos de ácidos, tienen pesos moleculares alrededor de 1230 g/mol y tienen una gran actividad en la interfase agua/aceite.

1.4.2 Relación entre los ARN y la Precipitación de Nafténato de Calcio

No todos los crudos que contienen ARN exhiben problemas de precipitación de nafténato de calcio, ya que no es solo el ácido del crudo el que juega un papel importante en la formación de este precipitado, también lo hacen factores como el contenido de CO₂ en el crudo, el pH y el calcio contenido en la salmuera.

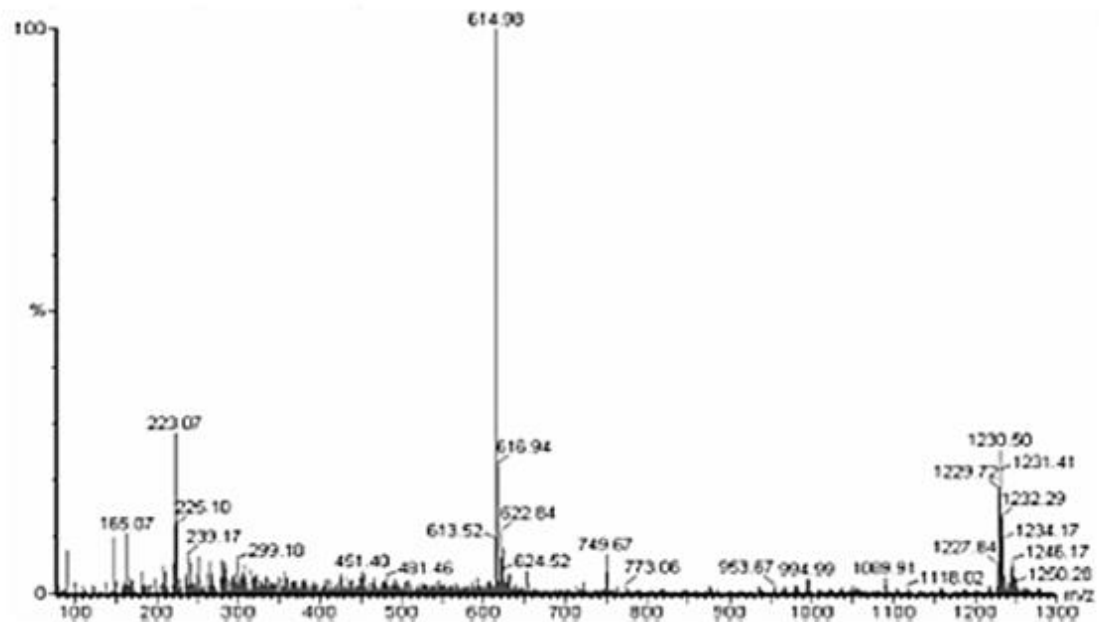


Figura 6. MS Espectro de masa de depósitos ácidos de un crudo en particular usando espectrómetro LC/MS con ARN

Un análisis del espectro de masa de depósitos ácidos de un crudo se muestra en la Figura 6. Este espectro exhibe características de ácidos tipo ARN, dado que la mayor parte de los ácidos nafténicos son de alto peso molecular, con un cluster monocargado a m/z (relación masa carga) = 1230 y un fuerte cluster dicargado a m/z = 625

2. INFLUENCIA DEL CO₂ EN LA FORMACIÓN DEL NAFTÉNATO DE CALCIO

La desgasificación del CO₂, durante el proceso de producción de crudo puede formar emulsiones fuertes y/o una mezcla de incrustaciones inorgánicas y nafténato como se muestra en la Figura 7.

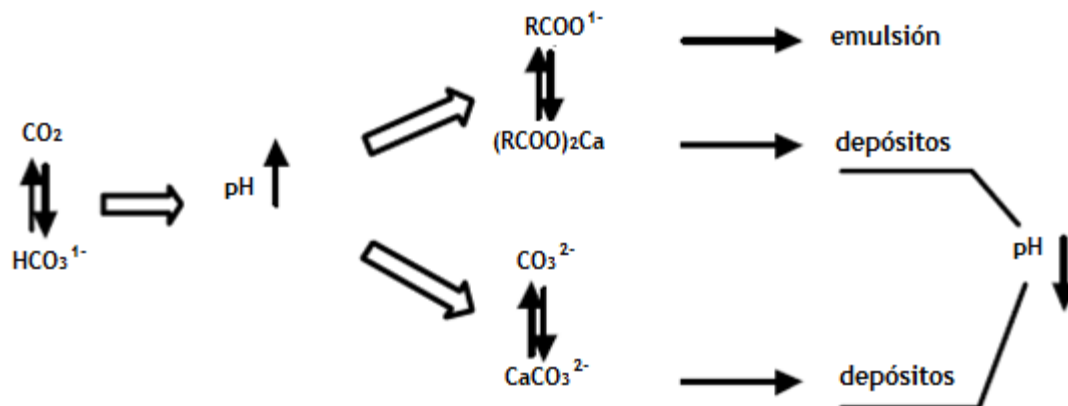


Figura 7. Efectos de la desgasificación del CO₂ durante la producción de crudo. (Rousseau et al., 2001)

En ausencia de bicarbonato, ante el incremento en el pH a causa de la liberación de CO₂ se producen nafténatos y, al mismo tiempo, la disociación del ácido nafténico libera protones H⁺ los cuales actúan en contra del incremento del valor del pH, impidiendo así la formación de nafténatos. En el caso opuesto, los nafténatos son producidos siempre y cuando exista bicarbonato como medio regulador.

Sin embargo, para que se forme un precipitado de nafténato de calcio, debe existir una cantidad tal de éste que supere su solubilidad en el sistema. Así mismo, la cantidad de cationes de calcio disueltos va a depender de la solubilidad del CaCO₃ en la salmuera.

2.1 SOLUBILIDAD DEL CaCO_3 EN SALMUERAS

La solubilidad del carbonato de calcio en agua destilada a $25\text{ }^\circ\text{C}$ ($77\text{ }^\circ\text{F}$), con una presión parcial de dióxido de carbono de $3,2 * 10^{-4}$ atm es muy baja, $0,053$ g/1000 g de agua. Sin embargo esta solubilidad en salmueras varía fuertemente debido a la influencia de la presión parcial de dióxido de carbono, la temperatura, y la concentración de otras sales en la solución.

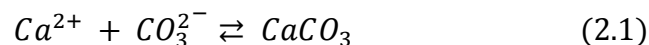
En un yacimiento, la salmuera está en equilibrio químico con su entorno a la presión y la temperatura de yacimiento. Cuando se están produciendo los fluidos del yacimiento, el equilibrio de la salmuera se altera debido al cambio a zonas de menor presión y temperatura. Una caída de presión disminuirá la solubilidad del CaCO_3 generando un aumento en la relación de saturación para el CaCO_3 , mientras que un descenso de la temperatura tendrá el efecto opuesto. El resultado neto de una caída en la temperatura y la presión puede resultar en un aumento o una disminución en la relación de saturación CaCO_3 determinado por el cambio de temperatura con respecto al cambio de presión.

Otra de las principales razones de la precipitación CaCO_3 durante la recuperación de petróleo es el aumento del pH debido a la pérdida de CO_2 de la fase petróleo a la fase de acuosa debido a la caída de presión.

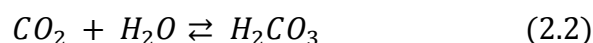
2.1.1 Producción de incrustaciones inorgánicas a causa del CO_2

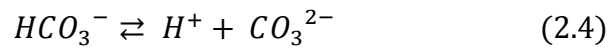
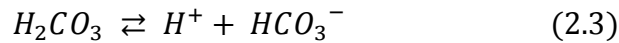
Las incrustaciones se pueden formar y precipitar a causa de operaciones de inyección de gases, tales como el CO_2 . La inyección de CO_2 a la formación produce soluciones ácidas que pueden disolver calcita en la formación. Posteriores caídas en la presión puede causar que el CO_2 sea liberado de la solución y se forme incrustaciones inorgánicas en las perforaciones y en los poros de la formación cerca de la cara del pozo. La producción de incrustaciones inorgánicas en las cercanías del pozo causará una reducción adicional de la presión y un aumento en la depositación de incrustaciones.

La depositación de incrustaciones inorgánicas resulta de la precipitación de carbonato de calcio de acuerdo con la Ecuación (2.1).

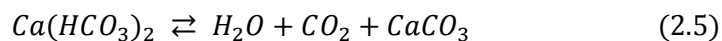


Cuando el dióxido de carbono entra en contacto con agua, se disuelve y forma ácido carbónico según la Ecuación (2.2). La ionización del ácido carbónico se ilustra por las siguientes ecuaciones:





De las ecuaciones anteriores, se puede observar que el gas dióxido de carbono se disuelve en agua y forma ácido carbónico. El ácido carbónico se ioniza para formar iones hidrógeno e iones bicarbonato. Debido a que la segunda constante de ionización del ácido carbónico es mucho menor que la primera constante de ionización, el ion hidrógeno ionizado desde la primera ionización se combinan con iones de carbonato libre en el agua. El ion carbonato libre que se muestra en la ecuación (2.1), se combinaría con este ion hidrógeno para formar el ion bicarbonato. La precipitación de carbonato de calcio se puede expresar por la siguiente ecuación:



Por lo tanto, el aumento de la concentración de dióxido de carbono causa un aumento en la formación de bicarbonato de calcio. Una disminución en el contenido de dióxido de carbono en este sistema en equilibrio daría lugar a la formación de carbonato de calcio.

2.1.2 Efecto de la presión en la solubilidad del $CaCO_3$

La solubilidad del carbonato de calcio es por lo tanto muy influenciada por el contenido de dióxido de carbono del agua (es decir, por la presión parcial del gas dióxido de carbono sobre el agua). El efecto de la presión de dióxido de carbono en la solubilidad de carbonato de calcio a 24°C se muestra gráficamente en la Figura 8. Comenzando a una presión de dióxido de carbono de 1 atmósfera y el aumento de la presión de dióxido de carbono a 50 atmósferas aproximadamente triplica la solubilidad de carbonato de calcio. Por el contrario, una caída de la presión de dióxido de carbono disminuirá la solubilidad. Este fenómeno, que se produce en algunos pozos de producción o pozos de abastecimiento de agua, causando la formación de carbonato de calcio o deposición de incrustaciones (scale). El agua en el yacimiento es estable con respecto a la solubilidad del carbonato de calcio debido a la presión mantenida por el dióxido de carbono. Cuando el agua que se produce, la presión del gas disminuye a medida que el agua se aproxima a la superficie. Esto altera el equilibrio químico de los scale en el yacimiento.

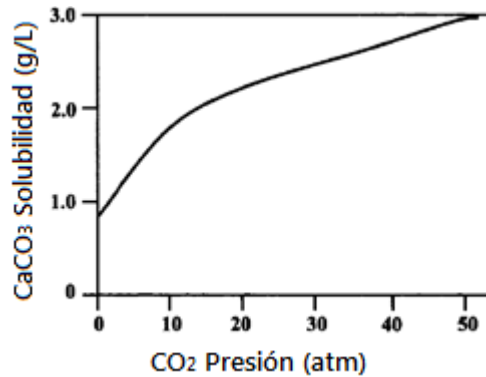


Figura 8. Influencia de la presión del CO₂ sobre la solubilidad del CaCO₃ a 24°C(75.2°F) (Davis & Scott. 2006)

2.1.3 Efecto de la temperatura en la solubilidad del CaCO₃

La temperatura es otro factor que influye en la solubilidad de carbonato de calcio. La Figura 9 muestra que a medida que aumenta la temperatura, la solubilidad de carbonato de calcio disminuye. El aumento de la temperatura por sí solo puede provocar la precipitación de carbonato de calcio, de soluciones saturadas o casi saturadas. Esto explica en cierta medida los problemas de incrustaciones inorgánicas encontrados mediante la inyección de agua saturada con carbonato de calcio a temperaturas de superficie en una formación subterránea a temperaturas más altas. También explica por qué la depositación de carbonato de calcio es un problema con las aguas de refrigeración.

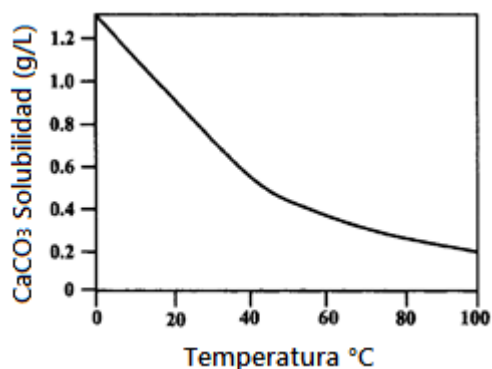


Figura 9 Efecto de la temperatura sobre la solubilidad del CaCO₃ a 0.987 atm de presión de CO₂ (Davis & Scott. 2006)

2.1.4 Efecto combinado de la presión y temperatura sobre la solubilidad del CaCO_3

En casi todos los casos, la pérdida de dióxido de carbono por la caída de presión es el mayor efecto, y por lo tanto de los depósitos de incrustaciones inorgánicas. La tabla 2 muestra el efecto combinado de la presión y la temperatura del dióxido de carbono sobre la solubilidad del carbonato de calcio. Cuando la temperatura aumenta, el efecto de la presión de dióxido de carbono en el incremento de la solubilidad del carbonato de calcio generalmente disminuye.

Tabla 2. Solubilidad de la Calcita (g CaCO_3 / kg de solución) como función de la Presión y Temperatura del Dióxido de Carbono (Davis & Scott. 2006)

pCO ₂ Atm	Temperatura(°F)								
	100	125	150	175	200	225	250	275	300
1	0.216	0.142	0.094	0.060	0.040	0.027	0.015	0.008	0.006
4	0.360	0.244	0.158	0.097	0.063	0.039	0.024	0.013	0.009
12	0.555	0.357	0.221	0.144	0.091	0.059	0.036	0.020	0.012
62	—	—	0.405	0.255	0.152	0.089	0.051	0.028	0.014

En un pozo de producción de crudo o de agua, la presión del dióxido de carbono en contacto con el agua disminuye debido a la liberación de presión y no principalmente debido a una disminución de la temperatura, sin embargo una disminución en la solubilidad debido a la reducción de la presión de dióxido de carbono es menor que el aumento de la solubilidad causada por la disminución de la temperatura.

La presencia en la solución de sales que no contienen un ion común (calcio o carbonato) influye en la solubilidad de carbonato de calcio. Estas sales aumentan la fuerza iónica de la solución, que ejerce un efecto sobre el coeficiente de actividad de los iones de calcio y bicarbonato. La solubilidad del carbonato de calcio en soluciones de diferente concentración de cloruro sódico se muestra gráficamente en la Figura 10. La solubilidad del carbonato de calcio se incrementa en cantidades adicionales de cloruro de sodio hasta que la concentración de cloruro de sodio llega a 120g/1000g de agua. A concentraciones más altas de cloruro de sodio, la solubilidad del carbonato de calcio comienza a disminuir.

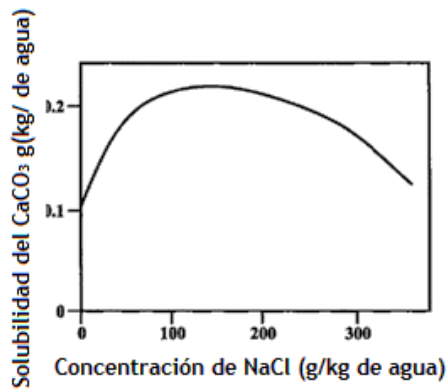


Figura 10 Solubilidad del CaCO_3 en soluciones a varias concentraciones de NaCl a 25°C (77°F). (Davis & Scott. 2006)

La presión y la temperatura del dióxido de carbono influyen sobre la solubilidad del carbonato de calcio del mismo modo en agua dulce y salada. El efecto de la concentración de sal y las altas temperaturas sobre la solubilidad de carbonato calcio a presión constante se muestra en la Figura 11; la influencia de cloruro de sodio disuelto en la solubilidad del carbonato de calcio se ve en la Figura 12.

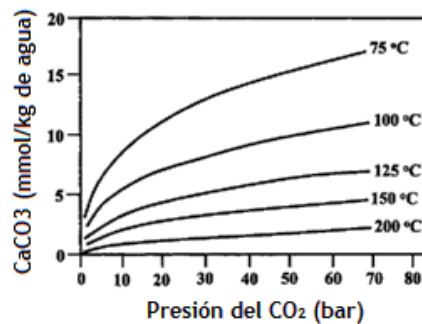


Figura 11. Efecto de la presión del CO_2 a varias temperaturas sobre la solubilidad del CaCO_3 en agua pura (Davis & Scott. 2006)

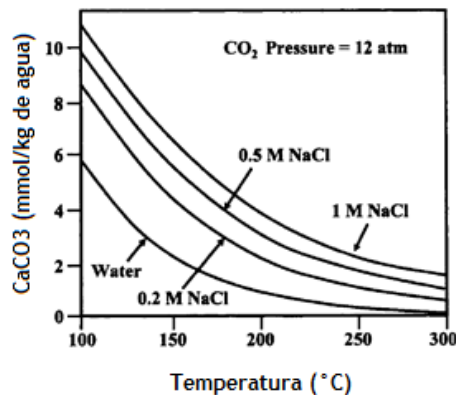


Figura 12. Solubilidad del CaCO_3 en soluciones de agua y NaCl a una presión de CO_2 de 12 atm (Davis & Scott. 2006)

2.2 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL CATION Ca^{+2} SOBRE LA PRECIPITACIÓN DEL NAFTÉNATO DE CALCIO

Cuando una fase oleosa que contiene tetraácidos se pone en contacto con una fase acuosa que contiene calcio, se producen reacciones si el pH es lo suficientemente alto, tal como la ionización de los grupos ácidos carboxílicos seguida de la reacción entre el carboxilato formado y un catión divalente, típicamente de calcio. El resultado de estas reacciones es muy fácil de identificar como se ilustra en la Figura 13. El nafténato de calcio formado a partir de un tetraácido tiende a formar una película en la interfaz, mientras que el nafténato de calcio formado por un ácido nafténico monoprótico tiende a ser dispersada en la fase oleosa.

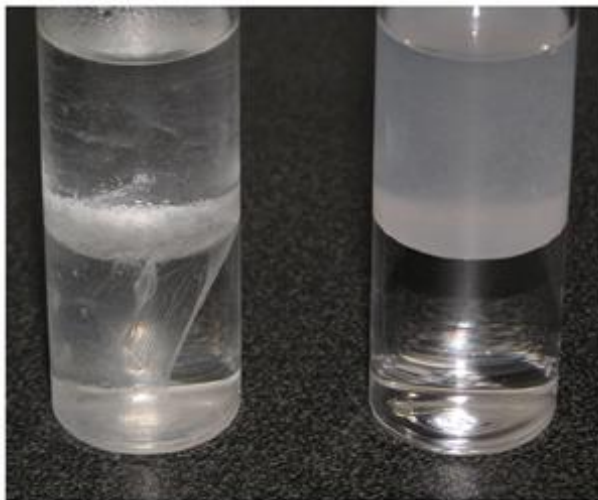


Figura 13. Fotografía de sistemas aceite (tolueno) – agua (pH=9 con Ca^{2+}) con ácido nafténico (Sjöblom, J. et al., 2013)

En la fotografía de la Figura 13, se encuentran dos sistemas, La muestra que se encuentra en el recipiente del lado izquierdo contiene nafténato de calcio de C_{80} -tetraácido. La muestra que se encuentra a la derecha es de un mono-acido (n-dodecyl ácido benzonico) después de ser agitada. La sal del C_{80} -tetraaácido tiende a formar una estructura en la interfase, mientras el nafténato de calcio formado por el monoácido monoprótico se dispersa en la fase aceite.

2.3 REACCIÓN DEL Ca^{2+} CON LOS TETRAÁCIDOS NAFTÉNICOS

Aunque en los yacimientos que han presentado depósitos de nafténatos se han encontrado diversos cationes divalentes como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , los nafténatos analizados son casi exclusivamente de calcio, una prueba de valoración potenciométrica mostró una preferencia más fuerte de un tetraácido nafténico con cationes de Ca^{2+} , y una afinidad más baja para Mg^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , mostrando reactividad intermedia. (Sundman et al., 2010)

Los tetraácidos nafténicos a valores altos de pH (mayor a 7.9) forman vesículas y miscelas en la fase acuosa. La formación de miscelas debe tenerse en cuenta cuando la concentración total excede la concentración miscelar crítica CMC. Las miscelas presentan un tamaño entre 1-2 nm, las vesículas pueden presentar un tamaño incluso de 100 nm. La estructura de las vesículas generadas por la molécula sintética BP10Na_4 (con características similares al ARN) en soluciones acuosas se piensa como una única capa molecular de BP10Na_4 , actuando como una membrana que separa dos fases acuosas, una interna y otra externa, con dos grupos carboxilato en cada lado de las moléculas de BP10, situados en ambas interfaces, la interna y la externa (Ver Figura 14)

A muy altos valores de pH (pH =10) los grupos carboxílicos del BP10Na_4 se desprotonan, lo cual facilita su interacción con diversos cationes. La adición del catión divalente del Ca^{2+} genera una reacción completa de los grupos carboxilato externos con los iones de calcio, sin embargo con una nueva adición de Ca^{2+} , éstos son capaces de penetrar en el lado interno de la vesícula y reaccionar con grupos carboxilatos no unidos en la superficie interna de las membranas. (Ver Figura 14)

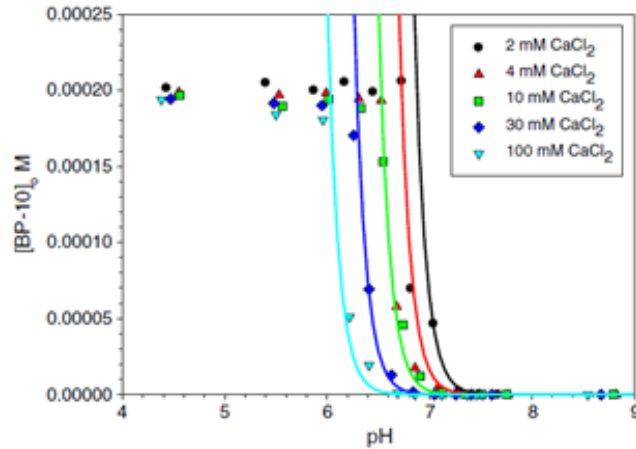


Figura 15. Concentración de BP-10(tetraácido) en la fase aceite (Sjöblom, J. et al., 2013)

La Figura 15 ilustra la concentración de BP-10 en el aceite, después de 10 días de agitación como función del pH para diferentes concentraciones de Ca²⁺. Condiciones [BP-10]_{oil} = 200uM [NaCl] = 100mM. Las líneas representan la ecuación $[BP - 10]_{oil} = A \times 10^{-4pH}$ con $A \times [Ca^{2+}]^2 = 2.6 * 10^{18} mol^{-1} L^{-1}$

Un modelo termodinámico sencillo fue desarrollado teniendo en cuenta el coeficiente de particionamiento aceite/agua K_{wo} , la constante de disociación ácida K_a , la constante del producto de solubilidad K_s , y balances de masa. Según este modelo, la concentración de equilibrio del tetraácido nafténico en aceite cuando un precipitado está presente o que es lo mismo cuando se alcanza el producto de solubilidad constante de Ca₂BP-10, debe seguir la siguiente ecuación:

$$[H_4TA]_o = \frac{K_s \cdot 10^{-4pH}}{[Ca^{2+}]^2 \cdot K_{wo} \cdot K_a^4} = A \cdot 10^{-4pH} \quad (2.6)$$

$$A = \frac{K_s}{[Ca^{2+}]^2 \cdot K_{wo} \cdot K_a^4} \quad (2.7)$$

En particular, el modelo predice que hay un máximo en la masa de nafténato de calcio que precipita con el corte de agua en alrededor de 60-70%.

2.4 INFLUENCIA DEL CO₂ SOBRE EL pH

El agua de formación está usualmente saturada por CO₂, estableciendo un equilibrio bajo las condiciones de presión y temperatura actuales y el pH inicial del agua. El equilibrio del CO₂ con el agua de formación, puede ser expresado la siguiente reacción:



Por tanto, durante la caída de presión y cuando el CO₂ se libera del aceite el equilibrio de la ecuación 2.8 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, hecho que causa la formación de sales insolubles (nafténato de calcio)

2.5 INFLUENCIA DEL CO₂ SOBRE LA FORMACIÓN DEL NAFTÉNATO DE CALCIO

Debido a la producción de crudo y al decrecimiento de la presión el CO₂ disuelto entra a la fase gas, lo que afecta el equilibrio del ácido carbónico dando lugar a un aumento del pH en el agua de formación; los ácidos nafténicos presentes en el crudo, los cuales pueden ser lineales, cíclicos o aromáticos, como resultado del incremento del pH se ionizan cuando exceden su pK_a aparente.

El nafténato, proveniente de los ácidos nafténico disociado, es más activo interfacialmente y más propenso a reaccionar con el crudo, cuando este entra en contacto con el calcio bajo condiciones dadas de pH y temperatura, se genera una reacción y como resultado se forma el nafténato de calcio, que puede empezar a acumularse en la fase aceite, normalmente con materiales como arcilla o inscrustaciones inorgánicas.

Este trabajo de investigación se centra en el estudio del nafténato de calcio que se precipita en el reservorio a partir condiciones actuales del mismo. Los criterios que se toman en cuenta, para cada fluido yacimiento, con el objeto de realizar estimaciones son:

- Para el agua de formación: El valor del pH y la cantidad de bicarbonato y de iones de calcio contenidos a condiciones del yacimiento, los dos últimos son función de la temperatura y la presión del CO₂
- Para el aceite: La cantidad de ácido nafténico disponible

3. ESTIMACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL CARBONATO DE CALCIO

Bahadori & Sohrab usando una función exponencial tipo Arrhenius desarrollaron una herramienta para estimar el efecto combinado de la temperatura y presión del dióxido de carbono sobre la formación del carbonato disuelto en salmueras. Para ello, en el modelamiento de los datos experimentales, se usaron cuatro coeficientes en función de la presión del CO₂ y una ecuación general que relaciona estos coeficientes con la temperatura que en relación con los datos reportados tiene desviaciones menores al 2%.

Tal herramienta resulta ser el punto de partida para el desarrollo de *BRYOS*, un modelo diferente pero que usa los mismos principios y que tiene por objeto final determinar los cationes de calcio que se encuentran libres en la salmuera para reaccionar con el ácido nafténico y formar precipitado de nafténato de calcio. Para el desarrollo del modelo se implementaron dos métodos, dado el hecho que había diferencia en la cantidad de datos reales disponibles para cada ajuste a realizar.

Tabla 3. Datos reportados de concentración de CaCO₃ disuelto (DAVIS, MICHAEL, SCOTT. 2006)

Presión (Kpa)	Temperatura (K)	CaCO ₃ disuelto Reportado
101	310,95	0,216
101	324,85	0,142
101	338,75	0,094
101	352,05	0,06
101	366,45	0,04
101	394,25	0,015
405,3	310,95	0,36
405,3	324,85	0,244
405,3	338,75	0,158
405,3	352,05	0,097
405,3	366,45	0,063
405,3	380,35	0,039
405,3	394,25	0,024
405,3	422,05	0,009
1216	310,95	0,555
1216	324,85	0,357
1216	338,75	0,221
1216	352,05	0,144
1216	366,45	0,091
1216	380,35	0,059
1216	394,25	0,036
1216	408,15	0,02
1216	422,05	0,012
6282	338,75	0,405
6282	352,05	0,255
6282	366,45	0,152
6282	380,35	0,089
6282	394,25	0,051
6282	408,15	0,028
6282	422,05	0,014

3.1 MODELO BRYOS

Método para hallar los coeficientes de una función de suma de exponenciales.

Debido a que las características encontradas para la concentración volumétrica de CaCO_3 disuelto con respecto a la presión son similares a las de una función exponencial compuesta, la ecuación (3.1) es la función que modela el efecto de la presión del CO_2 sobre la concentración del CaCO_3 disuelto.

$$f(P) = ke^{\alpha P}(1 - he^{-\beta P}) \quad (3.1)$$

Donde k es la constante de proporcionalidad (unidades de concentración), α es el coeficiente de disolución ($1/\text{kPa}$), h es la constante de equilibrio de disolución (adimensional) y β es el coeficiente de amortiguamiento ($1/\text{kPa}$). Cada uno de estos coeficientes son funciones directas o indirectas de la temperatura.

Este modelo es interesante ya que presenta dos tipos de forma comunes encontradas en la naturaleza, la primera una exponencial creciente, la segunda una función que implica almacenamiento. Esto implica por tanto, que a una temperatura dada, la disolución de CaCO_3 no aumentará directamente a una tasa propia directamente exponencial, sino que antes debe ser regulada por un elemento almacenado que se irá llenando exponencialmente.

En los datos usados para el modelamiento existen 30 puntos (datos) reportados de carbonato de calcio disuelto, Tabla 3, esta baja disponibilidad de datos no permite por sí misma encontrar un método efectivo para relacionar los cuatro parámetros del modelo como funciones de la temperatura. Sin embargo, la manera en que se encuentran presentados los datos permite distribuirlos de la siguiente manera:

- Ubicar 16 puntos en 4 grupos de 4 puntos a la misma presión y diferentes temperaturas.
- Ubicar 12 puntos en 4 grupos de 3 puntos a la misma presión y diferentes temperaturas
- Ubicar los 2 puntos restantes como 1 grupo de 2 puntos a la misma presión y diferentes temperaturas

Dada esta distribución se implementan dos métodos, el primero para los grupos de 4 puntos y el segundo para los grupos de 3 puntos. Con la solución por el método de los 4 puntos (Método 1) se obtienen los 4 coeficientes, mientras que por el método de los 3 puntos (Método 2) se obtienen 3 de los 4 coeficientes, por tanto resulta necesario extraer los coeficientes calculados con el Método 1

y luego extrapolar los datos de la constante k y el coeficiente α a las otras temperaturas, para luego usarlos en el Método 2, modelando así con precisión la función de cada uno de los parámetros: $k(T)$, $\alpha(T)$, $h(k)$ y $\beta(\alpha)$.

Con ayuda del programa computacional Table Curve 3D se obtuvieron las siguientes funciones que modelan los coeficientes:

$$\alpha(T) = \left(\frac{0.013446958 - 6.3449906 \times 10^{-5}T + 7.4849311 \times 10^{-8}T^2}{1 - 0.0045705722T + 5.2236141 \times 10^{-6}T^2} \right)^2 \quad (3.2)$$

$$\frac{1}{k(T)} = -7692.9447 + 128.44074T - 0.84696693T^2 + 0.0027650883T^3 - 4.4804677 \times 10^{-6}T^4 + 2,8904249 \times 10^{-9}T^5 \quad (3.3)$$

$$h(k) = \frac{0.0022585153 + 32.059784k^2 + 1718.2435k^4}{k(1 + 596.02499k^2 + 2865.0538k^4)} \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} \beta(\alpha) = & -0.06409315 + 0.059722015 \cdot \text{Cos}(T \cdot 16177.5400685343) + 0.085993464 \\ & \cdot \text{Sin}(T \cdot 16177.5400685343) + 0.016928325 \\ & * \text{Cos}(2T \cdot 16177.5400685343) - 0.047519096 \\ & \cdot \text{Sin}(2T \cdot 16177.5400685343) - 0.011424236 \\ & \cdot \text{Cos}(3T \cdot 16177.5400685343) + 0.003074060439 \\ & \cdot \text{Sin}(3T \cdot 16177.5400685343) \end{aligned} \quad (3.5)$$

3.1.1 Método 1

Sea una ecuación:

$$y(x) = Ae^{Bx} - Ce^{-Dx} = \rho e^{\delta x} (1 - \gamma e^{-\epsilon x}) \quad (3.6)$$

Dado que es una ecuación de cuatro coeficientes mirándose ya sea de su forma de sumatoria o geométrica (multiplicativa), se requiere para modelar la ecuación mínimo de 4 puntos.

De manera geométrica es posible ver lo siguiente:

$$\begin{aligned}
 y(x) &= \rho e^{\delta x} (1 - \gamma e^{-\epsilon x}) \\
 \text{Ln}[y(x)] &= \text{Ln}[\rho e^{\delta x} (1 - \gamma e^{-\epsilon x})] \\
 \text{Ln}[y(x)] &= \text{Ln}[\rho e^{\delta x}] + \text{Ln}[(1 - \gamma e^{-\epsilon x})] \\
 \text{Ln}[y(x)] &= \delta x + \text{Ln}[\rho] + \text{Ln}[(1 - \gamma e^{-\epsilon x})] \quad (3.7)
 \end{aligned}$$

Lo anterior implica que el logaritmo de las ordenadas es linealmente dependiente del valor de las abscisas.

Definiendo los límites críticos ($x=0$ y $x=\infty$)

$$\lim_{x \rightarrow 0} \text{Ln}[y(x)] = \lim_{x \rightarrow 0} \delta x + \text{Ln}[\rho] + \text{Ln}[(1 - \gamma e^{-\epsilon x})] = \lim_{x \rightarrow 0} \text{Ln}[\rho] + \text{Ln}[(1 - \gamma)] \quad (3.8)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \text{Ln}[y(x)] = \lim_{x \rightarrow \infty} \delta x + \text{Ln}[\rho] + \text{Ln}[(1 - \gamma e^{-\epsilon x})] = \lim_{x \rightarrow \infty} \delta x + \text{Ln}[\rho] \quad (3.9)$$

Como era de esperarse existe un valor inicial para la función mas no uno final ya que se tiene un sistema lineal, sin embargo se revela que el término del logaritmo que expresa el fenómeno de almacenamiento se anula a medida que x tiende a infinito. Esta apreciación se usará para la solución del modelo.

Por el momento se puede apreciar que:

$$\text{Ln}[Y_1] - \text{Ln}[Y_2] = \delta(X_1 - X_2) + \text{Ln} \left[\frac{(1 - \gamma e^{-\epsilon X_1})}{(1 - \gamma e^{-\epsilon X_2})} \right] \quad (3.10)$$

Ejemplo:

Sea la ecuación:

$$y(x) = 1.3e^{0.02x} (1 - 0.7e^{-0.5x}) \quad (3.11)$$

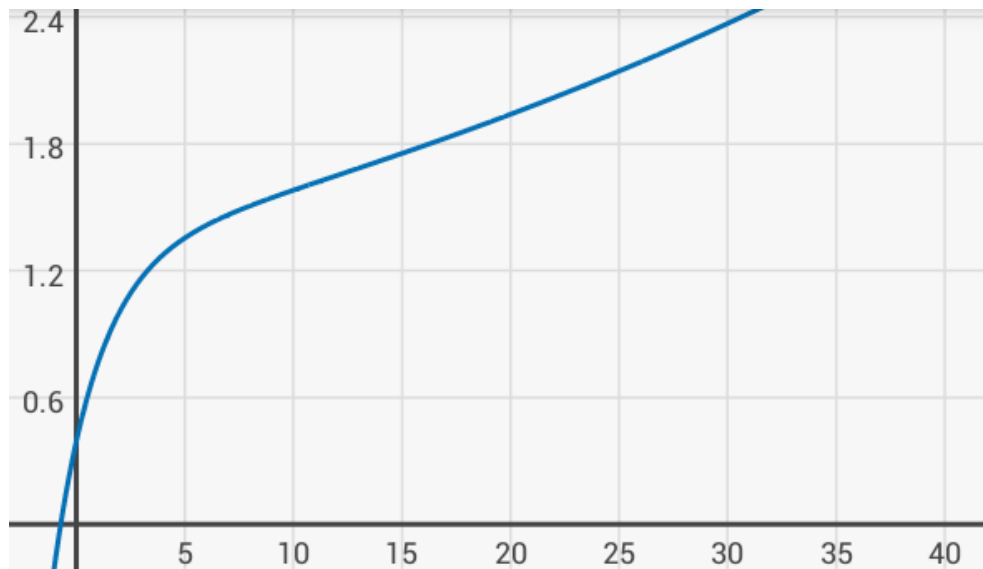


Figura 16. Gráfica de la función $y(x)=1.3e^{0.02x} (1-0.7e^{-0.5x})$

A partir de la Figura 16 y/o haciendo uso de la ecuación 3.11 pueden extraerse los siguientes puntos:

Tabla 4. Puntos de la función $y(x)$

P	X	Y
1	2	1.0046
2	5	1.3542
3	8	1.5060
4	17	1.8262

De este modo entonces, sacando el logaritmo natural a los puntos calculados de la función $y(x)$:

Tabla 5. Logaritmo natural de los puntos de la función $y(x)$

P	X	Y	Ln(y)
1	2	1.0046	0.004589452
2	5	1.3542	0.303210874
3	8	1.5060	0.409457129
4	17	1.8262	0.602237305

Inicialmente se toman los puntos 4 y 3 de la Tabla 6 y se aplica la ecuación (3.7):

$$0.602237305 = 17\delta + \text{Ln}[\rho] + \text{Ln}[(1 - \gamma e^{-17\epsilon})] \quad (3.12)$$

$$0.409457129 = 8\delta + \text{Ln}[\rho] + \text{Ln}[(1 - \gamma e^{-8\epsilon})] \quad (3.13)$$

Debido a que se desconocen los valores de γ y β , se supondrá que el valor del x es suficientemente alto como para anular el término del logaritmo, dejando que:

$$0.602237305 = 17\delta_0 + Ln[\rho_0] \quad (3.14)$$

$$0.409457129 = 8\delta_0 + Ln[\rho_0] \quad (3.15)$$

Las ecuaciones (3.14) y (3.15) dejan ver un sistema lineal de dos incógnitas, resolviendo:

Usando los valores iniciales de ρ y de δ es posible a partir de los siguientes puntos hallar los valores iniciales de γ y ϵ , aplicando la ecuación (3.6):

$$y(x) = \rho e^{\delta x} (1 - \gamma e^{-\epsilon x})$$

$$\gamma e^{-\epsilon x} = 1 - \frac{y(x)}{\rho e^{\delta x}}$$

$$-\epsilon_0 x + Ln[\gamma_0] = Ln \left[1 - \frac{y(x)}{\rho_0 e^{\delta_0 x}} \right] \quad (3.16)$$

$$-2\epsilon_0 + Ln[\gamma_0] = Ln \left[1 - \frac{1.0046}{\rho_0 e^{2\delta_0}} \right] \quad (3.17)$$

$$-5\epsilon_0 + Ln[\gamma_0] = Ln \left[1 - \frac{1.3542}{\rho_0 e^{5\delta_0}} \right] \quad (3.18)$$

De este modo se resuelve como un sistema lineal de dos incógnitas de manera que se obtiene:

$$-\epsilon_0(5 - 2) = Ln \left[\frac{1 - \frac{1.3542}{\rho_0 e^{5\delta_0}}}{1 - \frac{1.0046}{\rho_0 e^{2\delta_0}}} \right] \quad (3.19)$$

Ahora se repite el proceso anterior con los puntos superiores, pero teniendo en cuenta los valores iniciales de γ y ϵ :

$$0.602237305 = 17\delta_1 + Ln[\rho_1] + Ln[(1 - \gamma_0 e^{-17\epsilon_0})] \quad (3.20)$$

$$0.409457129 = 8\delta_1 + Ln[\rho_1] + Ln[(1 - \gamma_0 e^{-8\epsilon_0})] \quad (3.21)$$

Cabe aclarar que la precisión de la máquina de cómputo es un factor importante ya que de ella depende encontrar la convergencia lo más pronto posible:

Tabla 6. Valores calculados para los coeficientes del modelo por el Método 1

#	Δ	$\text{Ln}(\rho)$	P	E	$\text{Ln}(y)$	Γ
0	0.02142	0.238097	1.268832	0.590081	-0.24093	0.785899
1	0.020643	0.251339	1.285745	0.536516	-0.3122	0.731832
2	0.020311	0.257026	1.293079	0.516972	-0.33639	0.714344
3	0.020156	0.2597	1.296541	0.508363	-0.3467	0.707017
4	0.02008	0.261003	1.298231	0.504294	-0.3515	0.703633
5	0.020043	0.261647	1.299068	0.502309	-0.35382	0.702002
6	0.020024	0.261969	1.299486	0.501326	-0.35496	0.701198
7	0.020015	0.26213	1.299695	0.500836	-0.35553	0.700799
8	0.02001	0.26221	1.2998	0.50059	-0.35582	0.700599
9	0.020008	0.262251	1.299852	0.500467	-0.35596	0.700499
10	0.020006	0.262271	1.299879	0.500406	-0.35603	0.700449
11	0.020006	0.262281	1.299892	0.500375	-0.35607	0.700424
12	0.020005	0.262286	1.299899	0.500359	-0.35609	0.700411
13	0.020005	0.262289	1.299902	0.500351	-0.3561	0.700405
14	0.020005	0.26229	1.299904	0.500347	-0.3561	0.700401
15	0.020005	0.262291	1.299905	0.500345	-0.3561	0.7004
16	0.020005	0.262291	1.299905	0.500344	-0.35611	0.700399
17	0.020005	0.262291	1.299905	0.500344	-0.35611	0.700399
18	0.020005	0.262291	1.299905	0.500344	-0.35611	0.700398
19	0.020005	0.262292	1.299905	0.500344	-0.35611	0.700398

Por eso, acotando cada uno de los valores se puede reconstruir exactamente el modelo propuesto:

$$\delta=0.02$$

$$\rho=1.3$$

$$\varepsilon=0.5$$

$$\gamma=0.7$$

3.1.2 Método 2

Este método se usa cuando sólo se disponen de 3 puntos en los datos requeridos para realizar el modelo, sin embargo éste requiere el valor exacto del parámetro crítico de la exponencial creciente, y para mayor conveniencia una aproximación de la constante de proporción.

Sea una ecuación:

$$y(t) = \rho e^{\delta t} (1 - \gamma e^{-\epsilon t}) = f(t) * g(t) \quad (3.22)$$

A partir de lo que expresa la ecuación (3.22) se deduce que:

$$f(t) = \phi e^{\delta t} \quad (3.23)$$

$$g(t) = \theta (1 - \gamma e^{-\epsilon t}) \quad (3.24)$$

$$q(t) = 1 - \frac{g(t)}{\theta} \quad (3.25)$$

$$\phi \times \theta = \rho \quad (3.26)$$

Donde $g(t)$ y $f(t)$ son funciones auxiliares, una que expresa el fenómeno de almacenamiento y el otro el fenómeno de crecimiento exponencial de la función $y(t)$, δ es el parámetro crítico de la exponencial creciente y ϕ es una constante propuesta que iguale el valor de ρ .

En cuanto a Θ puede ser una buena aproximación usar el máximo valor de la ordenada dividida $f(t)$.

Derivando la función auxiliar $g(t)$ con respecto a t se tiene que:

$$\omega(t) = \frac{dg(t)}{dt} = \theta \gamma \epsilon e^{-\epsilon t} = \theta \epsilon q(t) \quad (3.27)$$

$$\text{Ln}[\omega(t)] = \text{Ln}[\theta \gamma \epsilon] - \epsilon t \quad (3.28)$$

Recordando que el concepto de derivada implica la pendiente que presenta la curva de la función en el punto de evaluación, se realiza un extremismo matemático en que la derivada se aproxima a la pendiente existente entre los dos puntos extremos y el punto central de manera que:

$$\omega(T_1) = \theta \gamma \epsilon e^{-\epsilon T_1} \sim \frac{Y_2 - Y_1}{T_2 - T_1} \quad (3.29)$$

$$\omega(T_3) = \theta\gamma\epsilon e^{-\epsilon X_3} \sim \frac{Y_3 - Y_2}{T_3 - T_1} \quad (3.30)$$

$$\frac{\omega(T_3)}{\omega(T_1)} = e^{-\epsilon(T_3 - T_1)} \quad (3.31)$$

Igualando las dos fórmulas es posible despejar el valor inicial de ϵ , y a su vez, esto permitirá hallar un valor inicial para $\Theta\gamma$, sabiendo que γ debe ser menor que la unidad, se escoge por el criterio anteriormente, dicho un valor para Θ .

Una vez realizado esto, se utiliza este valor, y ahora se resuelve el término exponencial decreciente mediante el método de los mínimos cuadrados. Al ajustar el valor de Θ , esto hará que exista convergencia en los valores γ y ϵ .

Ejemplo:

Sea la ecuación:

$$y(t) = 2.2e^{0.07t}(1 - 0.4e^{-0.3t}) \quad (3.32)$$

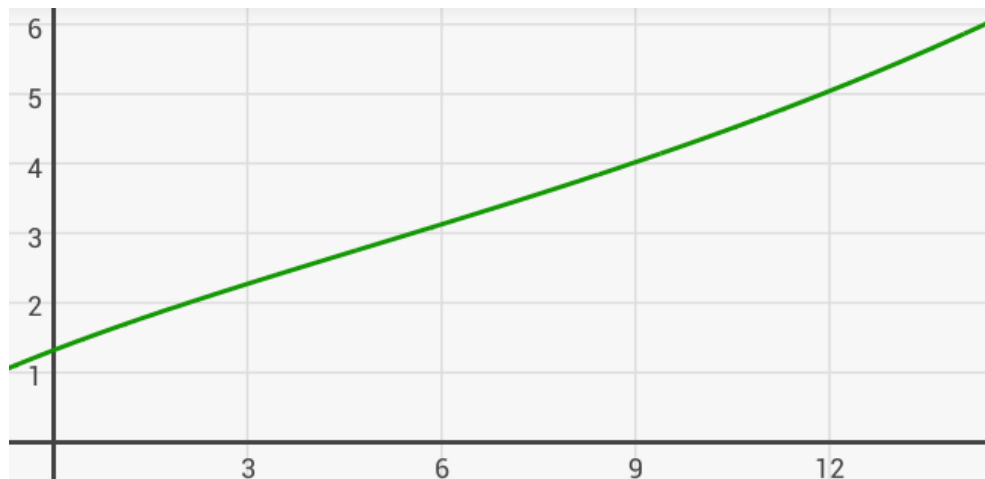


Figura 17. Gráfica de la función $y(t)=2.2e^{0.07t}(1-0.4e^{-0.3t})$

A partir de la Figura 17 y/o haciendo uso de la ecuación (3.32) pueden extraerse los siguientes puntos:

Tabla 7. Puntos de la función $y(t)$

P	T	Y
1	6	3.1269
2	9	4.0200
3	15	6.2589

Se sabe que:

$$f(t) = 3e^{0.07t} \quad (3.20)$$

Por lo tanto se tiene que:

Tabla 8. Valores calculados de y(t), f(t) y g(t)

P	T	Y	F	G
1	6	3.1269	4.5658	0.68485
2	9	4.0200	5.6328	0.71368
3	15	6.2589	8.5730	0.73007

Por conveniencia y al ver que el máximo valor de g(t) es 0.73007, se propone $\Theta=0.75$.

$$\omega(6) = \theta_0 \gamma_1 \epsilon_0 e^{-6\epsilon_0} = \frac{0.71368 - 0.68485}{9 - 6} = 9.61 \times 10^{-3} \quad (3.21)$$

$$\omega(15) = \theta_0 \gamma_2 \epsilon_0 e^{-15\epsilon_0} = \frac{0.73007 - 0.71368}{15 - 9} = 2.7317 \times 10^{-3} \quad (3.22)$$

$$\frac{\omega(X_3)}{\omega(X_1)} = \frac{1}{3.518} = e^{-\epsilon(15-6)} \quad (3.23)$$

$$\epsilon_0 = \frac{\text{Ln}[3.518]}{9} = 0.13976 \quad (3.24)$$

$$\theta_0 \gamma_1 = \frac{\omega(6)}{\epsilon_0 e^{-6\epsilon_0}} = 0.159046 \quad (3.25)$$

$$\theta_0 \gamma_2 = \frac{\omega(15)}{\epsilon_0 e^{-15\epsilon_0}} = 0.159039 \quad (3.26)$$

Promediando se hace que:

$$\theta_0 \gamma_0 = \frac{\theta_0 \gamma_1 + \theta_0 \gamma_2}{2} = 0.159043 \quad (3.27)$$

Como se supuso un valor inicial para Θ , se tiene entonces el valor inicial de γ .

$$\gamma_0 = \frac{0.159043}{0.75} = 0.21206 \quad (3.28)$$

Ahora se halla la función decreciente real, que depende de Θ , y la modelada.

Tabla 9. Valores calculados de $y(t)$, $f(t)$ y $g(t)$

P	t	Y	F	G	Q	$\gamma e^{(-\epsilon x)}$	R
1	6	3.1269	4.5658	0.68485	0.08687	0.09168	0.947535
2	9	4.0200	5.6328	0.71368	0.04843	0.06028	0.803417
3	15	6.2589	8.5730	0.73007	0.02657	0.02606	1.019570

Se propone entonces que el nuevo Θ esté dado por:

$$\theta_1 = \frac{\theta_0}{1.019570} = 0.7356 \quad (3.29)$$

Esto se hace de manera deliberada ya que la proporción es indispensable que se cumpla siempre con en el último punto de los datos.

Ahora con este nuevo Θ se recalculan los puntos de $q(t)$ y se usa el método de los mínimos cuadrados para hallar los parámetros γ y ϵ :

Tabla 10. Valores recalculados de los puntos $q(t)$

P	T	F	G	Q
1	6	4.5658	0.68485	0.0689913
2	9	5.6328	0.71368	0.0297988
3	15	8.5730	0.73007	0.0075177

De esta forma, los nuevos parámetros son:

$$\gamma_1 = 0.285519$$

$$\epsilon_1 = 0,243907$$

De nuevo se halla el parámetro r comparando las respuestas:

Tabla 11. Valores calculados para el parámetro r

P	T	F	G	Q	$\gamma e^{(-\epsilon x)}$	R
1	6	4.5658	0.68485	0.0689913	0.0660800	1.044057
2	9	5.6328	0.71368	0.0297988	0.0317898	0.937370
3	15	8.5730	0.73007	0.0075177	0.0073574	1.021788

El criterio de Θ se rompe debido a que:

$$\theta_2 > 0.73007$$

$$\frac{0.7356}{1.021788} < 0.73007$$

Entonces se propone un valor de Θ menor que 0.7356 y mayor 0.73007, se puede decir entonces que $\Theta=0.733$, se recalcula q y de este modo se recalculan los parámetros:

Tabla 12. Valores recalculados para f(t), g (t) y q(t)

P	T	F	G	Q
1	6	4.5658	0.68485	0.0656889
2	9	5.6328	0.71368	0.0263574
3	15	8.5730	0.73007	0.0039971

De esta forma, los nuevos parámetros son:

$$\gamma_2 = 0.429475$$

$$\epsilon_2 = 0,31151$$

Repitiendo el proceso varias veces se logra convergencia en los siguientes valores para cada uno de los parámetros:

$$\theta = 0.7333$$

$$\gamma = 0.40156$$

$$\epsilon = 0,3008$$

Sabiendo que:

$$\rho = \phi \times \theta = 3 \times 0.7333 = 2.1999$$

Por eso, acotando cada uno de los valores se puede reconstruir aproximadamente el modelo propuesto:

$$\rho=2.2$$

$$\epsilon=0.301$$

$$\gamma=0.402$$

Las estimaciones conseguidas, tienen excelente aceptación, con un error promedio del 2% respecto a los datos base, reportados en la literatura.

Tabla 13. Comparación entre los valores reportados de CaCo3 y los calculados con Bryos

Presión (kpa)	Temperatura (K)	CaCO₃ disuelto Reportado	CaCO₃ disuelto Bryos	%Error Bryos
101	310,95	0,216	0,218	0,93
101	324,85	0,142	0,139	2,11
101	338,75	0,094	0,092	2,13
101	352,05	0,06	0,06	0,00
101	366,45	0,04	0,04	0,00
101	394,25	0,015	0,014	6,67
405,3	310,95	0,36	0,36	0,00
405,3	324,85	0,244	0,243	0,41
405,3	338,75	0,158	0,153	3,16
405,3	352,05	0,097	0,098	1,03
405,3	366,45	0,063	0,062	1,59
405,3	380,35	0,039	0,041	5,13
405,3	394,25	0,024	0,023	4,17
405,3	422,05	0,009	0,009	0,00
1216	310,95	0,555	0,554	0,18
1216	324,85	0,357	0,355	0,56
1216	338,75	0,221	0,219	0,90
1216	352,05	0,144	0,142	1,39
1216	366,45	0,091	0,091	0,00
1216	380,35	0,059	0,060	1,69
1216	394,25	0,036	0,035	2,78
1216	408,15	0,02	0,02	0,00
1216	422,05	0,012	0,013	8,33
6282	338,75	0,405	0,404	0,25
6282	352,05	0,255	0,252	1,18
6282	366,45	0,152	0,152	0,00
6282	380,35	0,089	0,089	0,00
6282	394,25	0,051	0,049	3,92
6282	408,15	0,028	0,026	7,14
6282	422,05	0,014	0,015	7,14

4. ESTIMACIÓN DE LA FORMACIÓN DEL NAFTÉNATO DE CALCIO

4.1 MODELO DE MOHAMED

Una teoría y un modelamiento del proceso de precipitación del nafténato de calcio en sistemas agua-aceite descritos por Mohammed Murtala Ahmed (Mohamed et al., 2010) son fundamentos usados en este proyecto para estimar la cantidad de nafténato de calcio precipitado. La Figura 18 ilustra el proceso que determina la formación del nafténato de calcio y señala las variables que intervienen en el mismo.

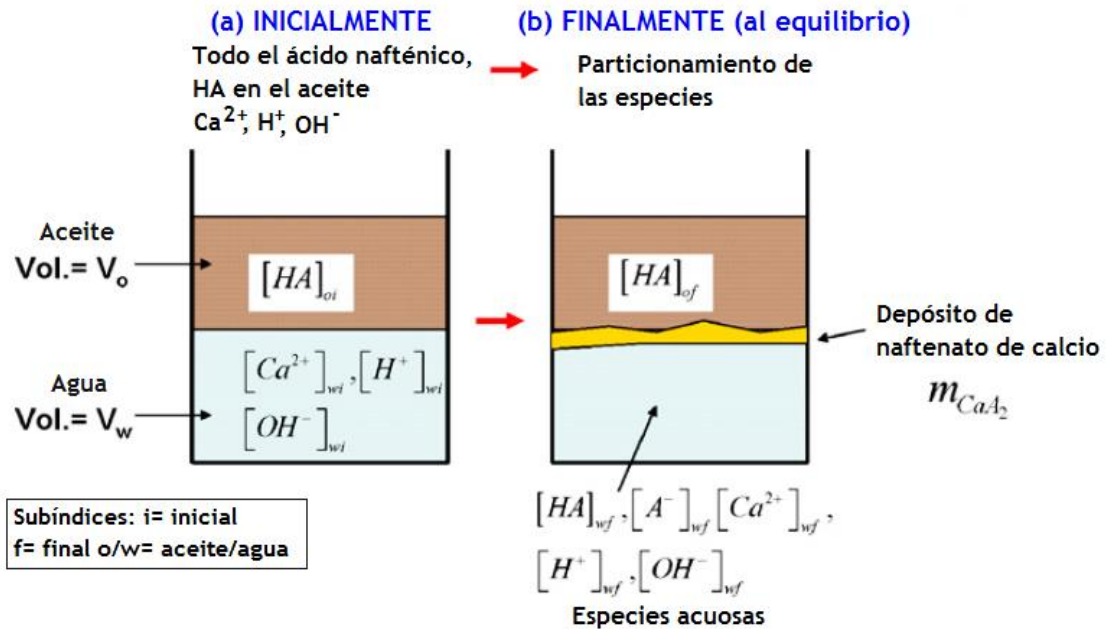


Figura 18. Esquema de un sistema de nafténato de calcio (Mohamed et al., 2010)

La Figura 18 muestra un esquema de un sistema de nafténato de calcio, HA (a) a las condiciones iniciales con todo el ácido nafténico en la fase aceite y (b) al agua y puede tener precipitados, una sal de calcio (CA_2 en este caso). Los volúmenes de aceite y de agua, V_o y V_w , son asumidos como constantes.

4.2 SOLUCIÓN DEL MODELO DE MOHAMED

La solución del modelo de Mohamed et al., 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} . Un pequeño error en la manipulación de estas cifras significativas puede producir resultados diferentes a los esperados.

Fue por ello que en 2013 se desarrolló “Calcium naphthenate evaluation software”, programa que implementa el modelo de Ahmed, en el cual a partir de la introducción de los datos de volumen de aceite (V_o), volumen de agua (V_w), concentración del ácido nafténico (HA) concentración del ión calcio $[Ca^{2+}]$ y pH del sistema, da una solución por un método iterativo al sistema de 7 ecuaciones y 7 incógnitas que conduce el modelo de Ahmed.

Las ecuaciones pueden resolverse numéricamente dadas ciertas condiciones iniciales, en las Tablas 14 y 15 respectivamente, aparecen las incógnitas del modelo y las ecuaciones que relacionan dichas incógnitas.

Tabla 14. Notación de las incógnitas del modelo de precipitación de nafténatos (SEPÚLVEDA, JAIRO, HERNADEZ, CRISTHIAN & PRADA, JUAN. 2013

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)	$x_7 = m_{CaA_2}$

Tabla 15. Ecuaciones del modelo de precipitación de naftenatos (SEPÚLVEDA, JAIRO, HERNADEZ, CRISTHIAN & PRADA, JUAN. 2013)

Ecuaciones de modelamiento de naftenatos	Notación de la tabla 1
$K_{ow} = \frac{[HA]_{aq,f}}{[HA]_{o,f}}$	$\frac{x_2}{x_1} = K_{ow}$
$K_a = \frac{[H^+]_f \cdot [A^-]_f}{[HA]_{aq,f}}$	$\frac{x_3 \cdot x_4}{x_2} = K_a$
$K_w = [H^+]_f \cdot [OH^-]_f$	$x_3 \cdot x_5 = K_w$
$K_{CaA_2} = [Ca^{2+}]_f \cdot [A^-]_f^2$	$x_6 \cdot x_4^2 = K_{CaA_2}$
$m_{Af} = [HA]_{of} \cdot V_o + [HA]_{wf} \cdot V_w + [A^-]_f \cdot V_w + 2 \cdot m_{CaA_2}$	$[HA]_{oi} = x_1 + \left(\frac{V_w}{V_o}\right) \cdot x_2 + \left(\frac{V_w}{V_o}\right) \cdot x_4 + \left(\frac{2}{V_o}\right) \cdot x_7$
$m_{Ca,i} = m_{Ca,f} = [Ca^{2+}]_f \cdot V_w + m_{CaA_2}$	$[Ca^{2+}]_{wi} = x_6 + \left(\frac{1}{V_w}\right) \cdot x_7$
$C_i = C_f = V_w(2[Ca^{2+}]_f + [H^+]_f - [OH^-]_f - [A^-]_f)$	$2x_6 + x_3 - x_5 - x_4 = C_i$ <p>Donde:</p> $C_i = 2[Ca^{2+}]_{wi} + [H^+]_{wi} - [OH^-]_{wi}$

5. PROGRAMA PARA LA ESTIMACIÓN DE FORMACIÓN NAFTÉNATO DE CALCIO PRECIPITADO

El modelo Bryos, basándose en una función tipo Arrhenius permite estimar el efecto combinado de la presión y temperatura del CO₂ sobre la concentración de CaCO₃ disuelto en salmueras. El modelo de precipitación de nafténato de Calcio de Mohamed Murtlala Ahmed (Mohamed et al., 2010) establece todas las relaciones y equilibrios químicos que determinan las condiciones para la formación de dicho precipitado. La aplicación de estos dos modelos conjuntos, permitirá estimar el efecto combinado de la presión y temperatura del CO₂ sobre la precipitación del nafténato de calcio. Para conseguirlo se hace uso de la herramienta Visual Basic de Excell, y se desarrolla un software capaz de realizar tal estimación.

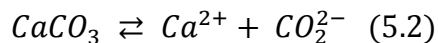
5.1 METODOLOGÍA APLICADA

El programa elaborado combina los parámetros y las ecuaciones establecidos en los modelos Bryos y Mohamed et al., Las constantes desarrolladas en el modelo Bryos se encuentran en función de dos variables: Temperatura del sistema y presión ejercida por las moles del CO₂.

Para cada punto (P, T) se obtiene un valor de precipitado de CaCO₃.

$$y = ke^{(AP)} * (1 - he^{BP}) \quad (5.1)$$

El catión calcio en la salmuera para formar nafténato es el que se encuentra en la calcita en cada punto (P,T)



Implementando la cantidad de calcio obtenida en el modelo de Mohamed et al., se estima la cantidad de nafténato de calcio formado para cada punto (P, T).

Teniendo un histórico de presión y temperatura de determinado reservorio, se hará una estimación de la cantidad de nafténato de calcio formado a través del tiempo y además a ello, con posibles cambios en dichas condiciones, podrá predecirse la cantidad del nafténato que se depositará.

5.2 DATOS DE ENTRADA DEL PROGRAMA

Los datos de entrada de *Bryos Naphthenate Program* se ingresan en las casillas de color gris y son los siguientes:

Prueba N°	Es un contador para llevar un orden en las corridas realizadas, aumenta automáticamente después de finalizada cada corrida, aunque también puede ser modificado de
Campo	Nombre del campo para el cual realiza la evaluación
Ubicación	Ubicación del campo para el cual realiza la evaluación
Fecha	Fecha el cual realiza la evaluación
V_w	Corte de agua (volumen) de la muestra en barriles
V_o	Corte de aceite (volumen) de la muestra en barriles
X_{CO_2}	Fracción molar del CO ₂
pH	pH del agua de formación. Ver anexo 1.
$[HA]_{oil}$	Concentración del ácido nafténico en la fase aceite (Concentración molar. Ver anexo 1.
Presión (psia)	Datos de presión del yacimiento (psia)
-	
-	
Temperatura (°F)	Datos de temperatura del yacimiento (°F)
-	
-	

5.3 DATOS DE SALIDA DEL PROGRAMA

La cantidad de cada uno de los resultados depende del número de datos de presión y temperatura ingresados. Los datos de salida de *Bryos Naphthenate Program* son los siguientes:

$[CaCO_3]_{dis}$	Concentración de carbonato de calcio disuelto en la salmuera
-	
-	

Ca⁺⁺ (M)	Concentración de cationes calcio disueltos en la salmuera
-	
-	
CA₂ (g)	Naftenato de Calcio precipitado en gramos
-	
-	
CA₂ (g/bbl)	Naftenato de Calcio precipitado en gramos/barril
-	
-	

5.4 FUNCIONAMIENTO DEL PROGRAMA

Con la correcta introducción de los datos de entrada, Bryos Naphthenate Program es capaz de estimar la cantidad de nafténato de calcio que se ha venido precipitando o se puede precipitar en el yacimiento a lo largo del tiempo, convirtiéndose de esta manera en una herramienta muy útil para prevenir la formación de este depósito que trae diversos problemas durante la producción del crudo.

La presentación del programa se encuentra dividida en seis secciones. La de suministro de datos es la primera, las cuatro siguientes contienen gráficas, la última contiene las cinco hojas (secciones) anteriores en un formato que el programa exporta a archivo tipo PDF.

5.4.1 Sección 1 (Programa)

En esta sección se suministran los datos de entrada, las casillas que son de color gris son las que se deben editar para cada corrida.

En la pantalla de ejecución aparecen tres botones:

- **Botón Calcular:** Este botón da la orden de que para cada par de valores, temperatura y presión, tres valores más sean calculados: concentración de carbonato de calcio disuelto en la salmuera, concentración de cationes de calcio en la salmuera libres para reaccionar con el ácido nafténico, y cantidad en gramos de nafténato de calcio precipitado. Los valores hallados en la corrida aparecerán en las tres columnas siguientes a la columna que contiene los datos de temperatura.
- **Botón Limpiar:** Ejecutando este botón, las celdas que contienen los valores de entrada y los valores calculados quedan vacías.

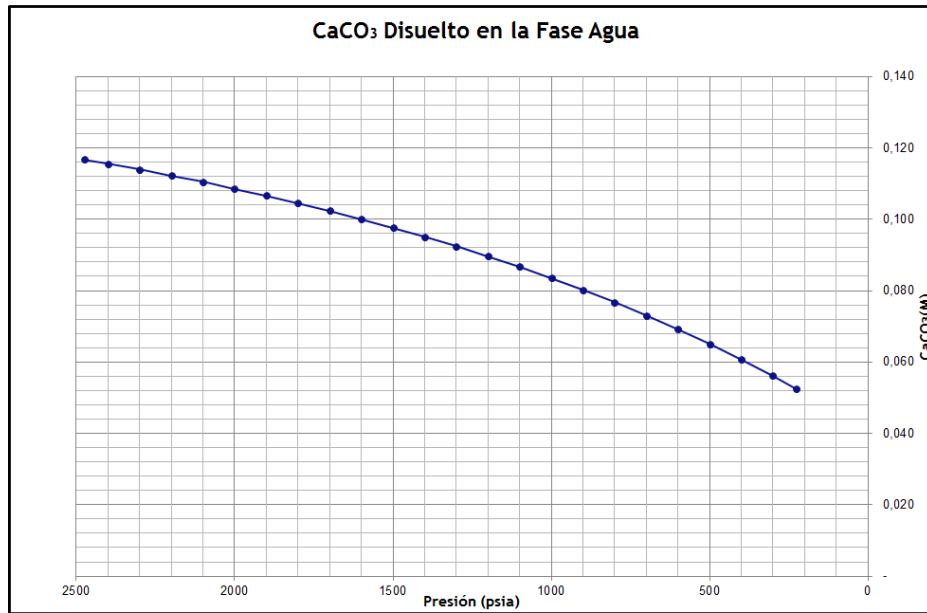


Figura 20. Bryos Naphthenate Program Sección 2 (CaCO₃)

5.4.3 Sección 3 (Ca²⁺)

En la sección 3, Bryos Naphthenate Program con los puntos calculados traza la curva de formación de iones de calcio en la fase agua en función de la presión del CO₂. Ver Figura 21.

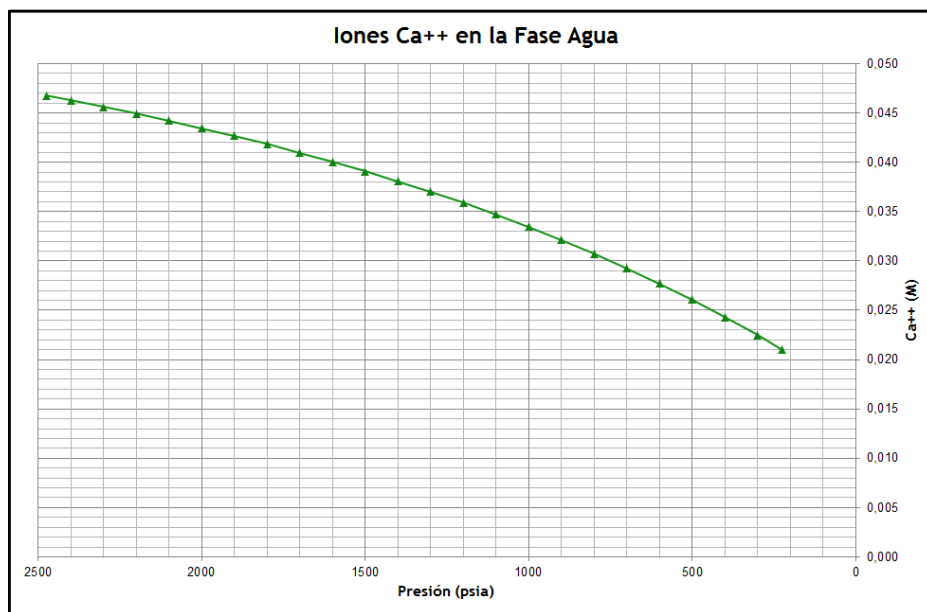


Figura 21. Bryos Naphthenate Program Sección 3 (Ca⁺⁺)

5.4.4 Sección 4 (CaA₂)

En la sección 4, Bryos Naphthenate Program con los puntos calculados traza la curva de precipitación del nafténato de calcio dentro de la formación, en función de la presión. Ver figura 21

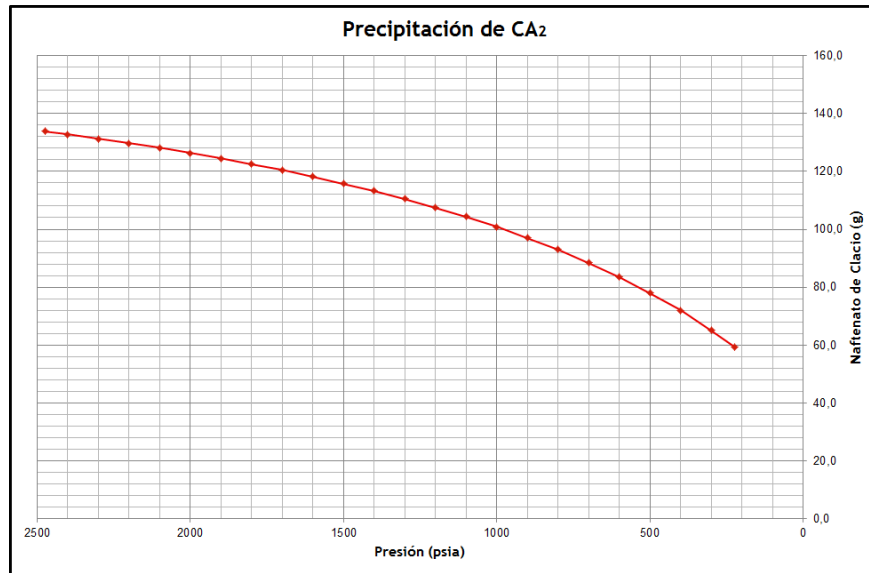


Figura 22. Bryos Naphthenate Program Sección 4 (CaA₂)

5.4.5 Sección 5 (CaCO₃&CaA₂)

En la sección 5 aparece un paralelo de las curvas de formación del carbonato disuelto en la salmuera y de precipitación de nafténato de calcio dentro de la formación, las dos como función de la presión. Ver Figura 23.

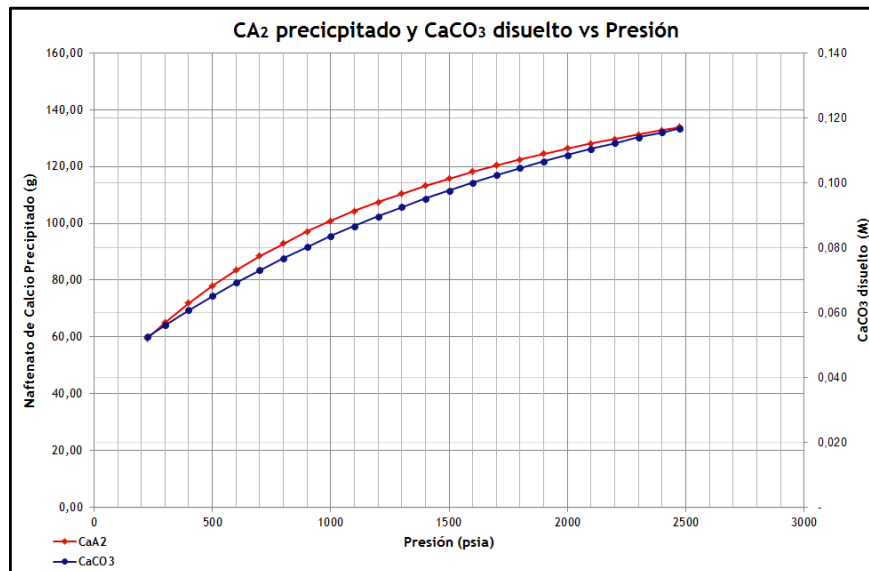


Figura 23. Bryos Naphthenate Program Sección 5 (CaCO₃&CaA₂)

5.4.6 Sección 6 (PDF)

La última parte del programa contiene en una sola las secciones 1 a 5, en un formato que con sólo dar click en el ícono PDF crea un archivo de este tipo, cuyo nombre será el número de la prueba acompañado del nombre del campo para el cual se realizó la prueba. Debe crearse una carpeta en Disco local C con el nombre "PRUEBAS BRYOS" para que las pruebas sean guardadas en dicha ubicación.

ESTIMACIÓN DE LA PRECIPITACIÓN DEL NAFATENATO DE CALCIO							
DATOS DE ENTRADA		Pres. (psia)	Temp. (°F)	[CaCo3]	[Ca++]	Naftenato (g)	Naftenato (g/bbl)
PRUEBA N°	57	2.475	179,0	0,12	0,05	133,82	1,34
		2.400	179,0	0,12	0,05	132,76	1,33
		2.300	179,0	0,11	0,05	131,29	1,31
		2.200	179,0	0,11	0,04	129,74	1,30
		2.100	179,0	0,11	0,04	128,09	1,28
POZO	JAGU_032H	2.000	179,0	0,11	0,04	126,35	1,26
		1.900	179,0	0,11	0,04	124,50	1,24
UBICACIÓN	NA	1.800	179,0	0,10	0,04	122,53	1,23
		1.700	179,0	0,10	0,04	120,43	1,20
FECHA	29/09/2015	1.600	179,0	0,10	0,04	118,19	1,18
		1.500	179,0	0,10	0,04	115,80	1,16
Vo (bls)	50	1.400	179,0	0,10	0,04	113,23	1,13
		1.300	179,0	0,09	0,04	110,47	1,10
Vw (bls)	50,00	1.200	179,0	0,09	0,04	107,50	1,08
		1.100	179,0	0,09	0,03	104,30	1,04
pH	7	1.000	179,0	0,08	0,03	100,83	1,01
		900	179,0	0,08	0,03	97,06	0,97
Xco2	0,05	800	179,0	0,08	0,03	92,96	0,93
		700	179,0	0,07	0,03	88,46	0,88
[HA]	0,01	600	179,0	0,07	0,03	83,52	0,84
		500	179,0	0,07	0,03	78,05	0,78
		400	179,0	0,06	0,02	71,96	0,72
		300	179,0	0,06	0,02	65,12	0,65
		225	179,0	0,05	0,02	59,40	0,59
		-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-



UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA- PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS

Figura 24. Bryos Naphthenate Program Sección 6 (PDF)

5.5 ALCANCES Y LIMITACIONES DEL PROGRAMA

Los alcances y limitaciones de Bryos Naphthenate Program provienen esencialmente de las bases tomadas para su construcción, es aplicable para yacimientos de crudo con alto número TAN, con salmuera de alto pH y que naturalmente tienen presencia de dióxido de carbono. El rango de temperatura se encuentra entre 100 y 300°F y para presión a partir 14.7 psi.

En cuanto a la cantidad de datos que puede manejar Bryos Naphthenate Program, este se encuentra diseñado de tal manera que el número de valores ingresados no es una limitante para realizar estimaciones, aunque debe tenerse cuenta que se trabaja en un libro de Excel habilitado para macros y para efectos de las gráficas generadas por el programa, estas toman hasta 1000 coordenadas. Por otra parte, la velocidad con que se realice la estimación va a depender de la capacidad de la máquina que se esté utilizando

5.6 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DEL PROGRAMA PARA LA ESTIMACIÓN DE LA PRECIPITACIÓN DEL NAFTÉNATO DE CALCIO

Teniendo en cuenta el rango de aplicación de los modelos, las variables de entrada de Bryos Naphtenate Program fueron evaluadas una a una en un amplio intervalo, con dos finalidades: Determinar tendencias en la precipitación del nafténato de calcio y evaluar si los conceptos que aparecen en la literatura se cumplen en su totalidad, en cierta medida o no se cumplen.

5.6.1 Efecto de la presión

Como primera medida se evaluó el comportamiento de las curva de nafténato de calcio precipitado y carbonato de calcio disuelto variando la presión desde 3400 hasta 0 psi y manteniendo constantes las condiciones que aparecen en la Tabla 18.

Tabla 16. Valores constantes para la estimación de la solubilidad del carbonato de calcio y precipitación del nafténato de calcio a una presión variable

Temperatura	180 °F
Vo	50 bbls
Vw	50 bbls
pH	7
X_{C02}	0,05
[HA]	0,01 M

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 19 y en la Figura 26.

Tabla 17. Solubilidad del carbonato de calcio y precipitación del nafténato de calcio en función de la presión.

Presión (psia)	[CaCO ₃]	[Ca ⁺⁺]	CaA ₂ (g)	CaA ₂ (g/bbl)
2.800	0,12	0,05	136,07	1,36
2.600	0,12	0,05	133,63	1,34
2.400	0,11	0,05	130,92	1,31
2.200	0,11	0,04	127,90	1,28
2.000	0,11	0,04	124,52	1,25
1.800	0,10	0,04	120,71	1,21
1.600	0,10	0,04	116,39	1,16
1.400	0,09	0,04	111,44	1,11
1.200	0,09	0,04	105,74	1,06
1.000	0,08	0,03	99,09	0,99
800	0,08	0,03	91,25	0,91
600	0,07	0,03	81,86	0,82
400	0,06	0,02	70,36	0,70
200	0,05	0,02	55,83	0,56
14,7	0,04	0,02	38,19	0,38

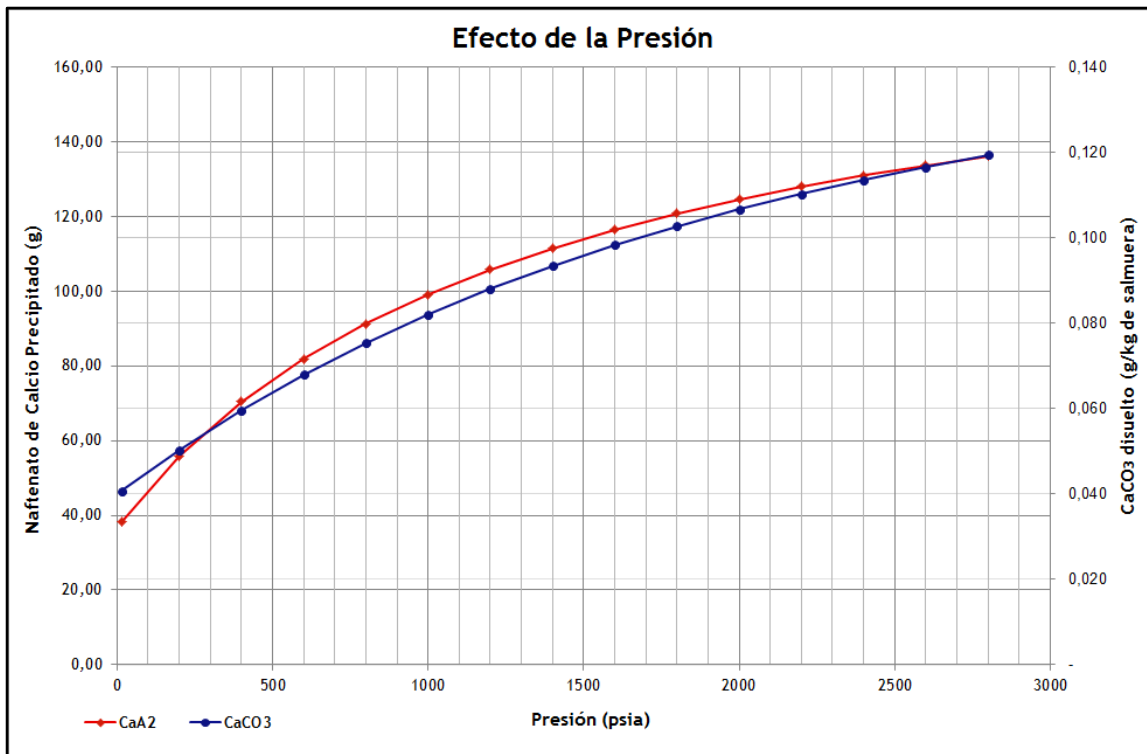


Figura 25. Solubilidad del carbonato de calcio y precipitación del nafténato de calcio en función de la presión.

La cantidad de nafténato de calcio precipitado desciende con el decrecimiento de la presión, debido a que disminuye también la presión parcial del dióxido de carbono, esto genera menor solubilidad del CaCO_3 y por tanto hay menos cationes de calcio disponibles para reaccionar y formar precipitado de nafténato. Por esta razón, en la Figura 22 se observa que el aumento de la presión conlleva a un aumento tanto en la concentración del carbonato disuelto como del nafténato de calcio que se precipita.

5.6.2 Efecto de la temperatura

Se evaluó el comportamiento de las curvas de precipitación del nafténato de calcio y de disolución del carbonato de calcio, variando la temperatura desde 300 hasta 100°F, con un intervalo de 10°F entre punto y punto, manteniendo constantes las condiciones que aparecen en la Tabla 16.

Tabla 18. Valores constantes para la estimación de la solubilidad del carbonato de calcio y precipitación del nafténato de calcio a una temperatura variable

Presión	2000 psia
V_o	50 bbls
V_w	50 bbls
pH	7
X_{CO2}	0,05
[HA]	0,01 M

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 17 y la Figura 25.

Tabla 19. Solubilidad del carbonato de calcio y precipitación del nafténato de calcio en función de la temperatura.

Temperatura (°F)	[CaCO₃]	[Ca⁺⁺]	CaA₂ (g)	CaA₂ (g/bbl)
260	0,02	0,01	-	-
250	0,03	0,01	9,08	0,09
240	0,04	0,01	30,55	0,31
230	0,05	0,02	48,02	0,48
220	0,05	0,02	63,08	0,63
210	0,06	0,03	77,16	0,77
200	0,08	0,03	91,53	0,92
190	0,09	0,04	107,18	1,07
180	0,11	0,04	124,52	1,25
170	0,13	0,05	143,50	1,44
160	0,15	0,06	163,99	1,64
150	0,19	0,07	186,02	1,86
140	0,22	0,09	209,80	2,10
130	0,27	0,11	235,50	2,36
120	0,33	0,13	262,84	2,63

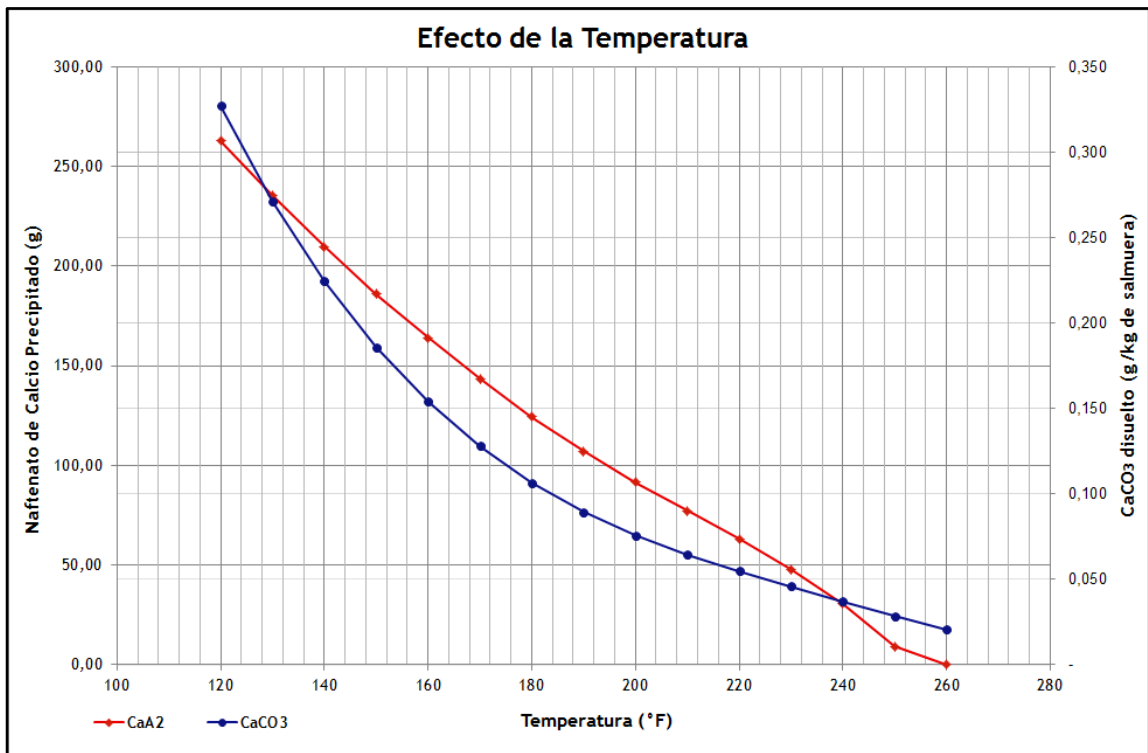


Figura 26. Formación de carbonato de calcio disuelto y precipitación del nafténato de calcio en función de la temperatura.

Una disminución en la temperatura del sistema, conlleva a un aumento de la solubilidad del carbonato de calcio, existiendo así una mayor cantidad de iones de calcio en la fase agua disponibles para reaccionar y formar precipitado de nafténato de calcio. Es por ello que como lo muestra la Figura 25, de izquierda a derecha, dado un aumento en la temperatura, se tiene menor cantidad de carbonato de calcio disuelto y de igual manera menor precipitado de nafténato de calcio.

5.6.3 Efecto del pH

Se evaluó el comportamiento de las curva de precipitación del nafténato de calcio variando el pH desde 4.0 hasta 9.5 Manteniendo constantes las condiciones indicadas en la Tabla 20.

Tabla 20. Valores constantes para la estimación de la solubilidad del carbonato de calcio y la precipitación del nafténato de calcio a un pH variable.

Presión	2000 psia
Temperatura	180 °F
V_o	50 bbls
V_w	50 bbls
X_{CO2}	0,05
[HA]	0,01 M

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 21 y la Figura 27.

Tabla 21. Solubilidad del carbonato de calcio y precipitación del nafténato de calcio en función del pH.

pH	[CaCO₃]	[Ca⁺⁺]	CaA₂ (g)	CaA₂ (g/bbl)
4,3	0,11	0,04	-	-
4,6	0,11	0,04	61,06	0,61
4,9	0,11	0,04	92,72	0,93
5,2	0,11	0,04	108,58	1,09
5,5	0,11	0,04	116,54	1,17
5,8	0,11	0,04	120,53	1,21
6,1	0,11	0,04	122,55	1,23
6,4	0,11	0,04	123,58	1,24
6,7	0,11	0,04	124,15	1,24
7,0	0,11	0,04	124,52	1,25
7,3	0,11	0,04	124,90	1,25
7,6	0,11	0,04	125,47	1,25
7,9	0,11	0,04	126,50	1,26
8,2	0,11	0,04	128,51	1,29
8,5	0,11	0,04	132,50	1,33
8,8	0,11	0,04	140,46	1,40
9,1	0,11	0,04	156,33	1,56
9,4	0,11	0,04	187,99	1,88
9,7	0,11	0,04	251,15	2,51
10,0	0,11	0,04	377,18	3,77
10,3	0,11	0,04	628,65	6,29
10,6	0,11	0,04	1.130,39	11,30

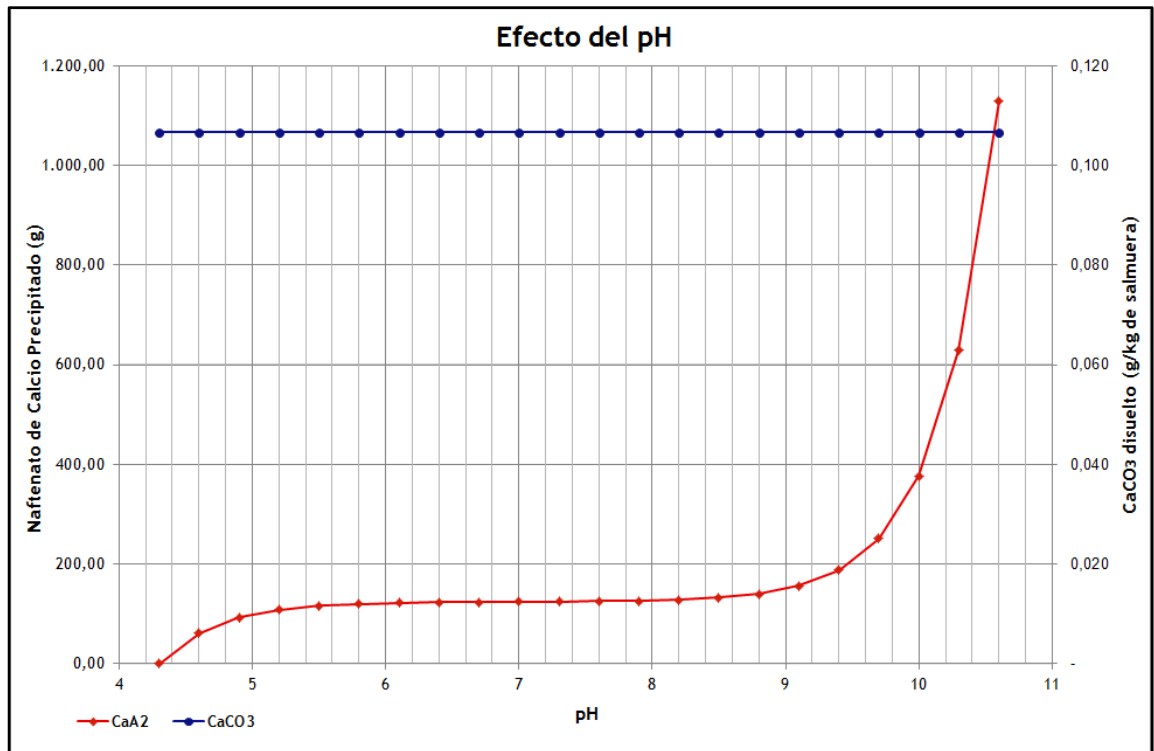


Figura 27. Solubilidad del carbonato de calcio y precipitación del nafténato de calcio en función del pH.

Como se muestra en la Figura 27, a condiciones de bajo pH, la precipitación de nafténato de calcio es muy baja, sin embargo, cuando empieza a alejarse hacia la derecha del pH neutro, la cantidad de precipitado que se forma empieza a aumentar de forma exponencial, esto se debe a que en la interfase agua aceite disminuye la tensión interfacial y aumenta el nafténato activo. Para el modelo desarrollado, una incidencia del pH sobre el carbonato de calcio disuelto no es considerada.

5.6.4 Efecto de la concentración del ácido

Se evaluó el comportamiento de la curva de precipitación del nafténato de Calcio, variando la concentración del ácido nafténico en la fase aceite, manteniendo constantes los valores mostrados en la Tabla 22.

Tabla 22. Valores constantes para la estimación de la solubilidad del carbonato de calcio y la precipitación del nafténato de calcio para una concentración de ácido nafténico en la fase aceite variando

Presión	2000 psia
Temperatura	180 °F
Vo	50 bbls
Vw	50 bbls
pH	7
X_{CO2}	0,05

Los resultados obtenidos tras las corridas se muestran en la Tabla 23 y la Figura 28.

Tabla 23. Solubilidad del carbonato de calcio y precipitación del nafténato de calcio en función de la concentración del ácido nafténico en la fase aceite.

[HA]	[CaCO₃]	[Ca⁺⁺]	CaA₂ (g)	CaA₂ (g/bbl)
0,001	0,11	0,04	-	-
0,005	0,11	0,04	42,81	0,43
0,010	0,11	0,04	124,52	1,25
0,025	0,11	0,04	369,48	3,69
0,050	0,11	0,04	777,13	7,77
0,075	0,11	0,04	1.184,02	11,84
0,100	0,11	0,04	1.590,15	15,90
0,200	0,11	0,04	3.207,08	32,07
0,300	0,11	0,04	4.811,91	48,12
0,400	0,11	0,04	6.404,71	64,05
0,500	0,11	0,04	7.985,55	79,86
0,600	0,11	0,04	9.554,49	95,54
0,700	0,11	0,04	11.111,61	111,12
0,800	0,11	0,04	12.656,98	126,57
0,900	0,11	0,04	14.190,65	141,91
1,000	0,11	0,04	15.712,69	157,13

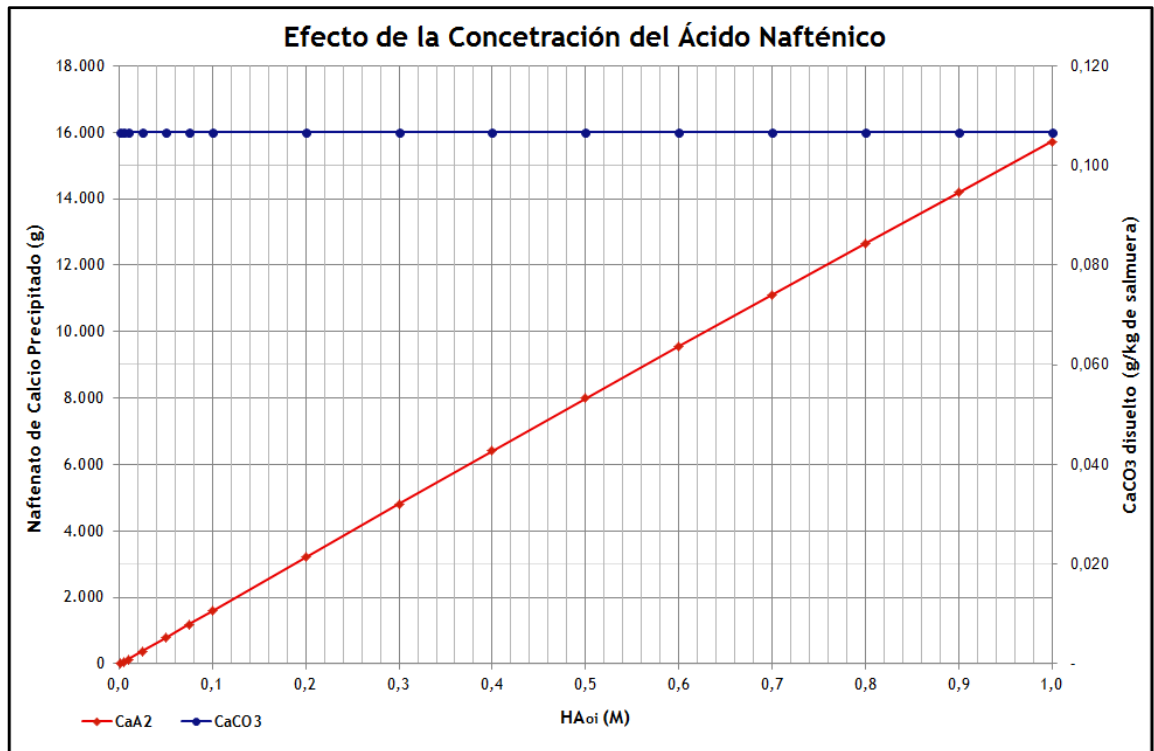


Figura 28. Solubilidad del carbonato de calcio y precipitación del nafténato de calcio en función de la concentración del ácido nafténico en la fase aceite.

La precipitación del nafténato de calcio en función de la concentración del ácido que se ilustra en la Figura 28, puede perfectamente modelarse con una línea recta, la relación entre la concentración del ácido nafténico en la fase aceite con el nafténato de calcio precipitado, resulta, como es de esperarse directa, a mayor [HA], más gramos de nafténato precipitado.

5.6.5 Efecto de las relaciones entre los volúmenes de los fluidos

Se evaluó el efecto de las relaciones de volumen de agua / volumen de aceite (V_w/V_o) y volumen de aceite/ volumen de agua (V_o / V_w) realizando tres pruebas:

- i) Variado la relación V_w/V_o a un volumen total constante ($V_o + V_w = \text{constante}$)
- ii) Aumentando el V_w a un V_o constante
- iii) Aumentando el V_o a un V_w constante

- i) **Prueba 1:** Se aumentó progresivamente 5% la relación V_w/V_o teniendo como base para el cálculo 100 bbls de mezcla de fluidos. Se mantuvieron constantes las condiciones señaladas en la Tabla 24.

Tabla 24. Valores constantes para la estimación de la solubilidad del carbonato de calcio y precipitación del nafténato de calcio variando el porcentaje de agua de una muestra a volumen constante

Presión	2000 psia
Temperatura	180 °F
pH	7
X_{CO2}	0,05
[HA]	0,01 M

Los resultados tras las corridas se muestran en la Tabla 25 y la Figura 29.

Tabla 25. Solubilidad del carbonato de calcio y precipitación del nafténato de calcio en función del porcentaje de agua de la muestra a volumen constante

%Vw	[CaCO₃]	[Ca⁺⁺]	CaA₂ (g)	CaA₂ (g/bbl)
5%	0,11	0,04	12,71	0,13
10%	0,11	0,04	25,38	0,25
15%	0,11	0,04	38,02	0,38
20%	0,11	0,04	50,62	0,51
25%	0,11	0,04	63,16	0,63
30%	0,11	0,04	75,63	0,76
35%	0,11	0,04	88,03	0,88
40%	0,11	0,04	100,33	1,00
45%	0,11	0,04	112,51	1,13
50%	0,11	0,04	124,52	1,25
55%	0,11	0,04	136,33	1,36
60%	0,11	0,04	147,85	1,48
65%	0,11	0,04	158,96	1,59
70%	0,11	0,04	169,48	1,69
75%	0,11	0,04	179,06	1,79
80%	0,11	0,04	187,07	1,87
85%	0,11	0,04	192,09	1,92
90%	0,11	0,04	190,28	1,90
95%	0,11	0,04	166,28	1,66

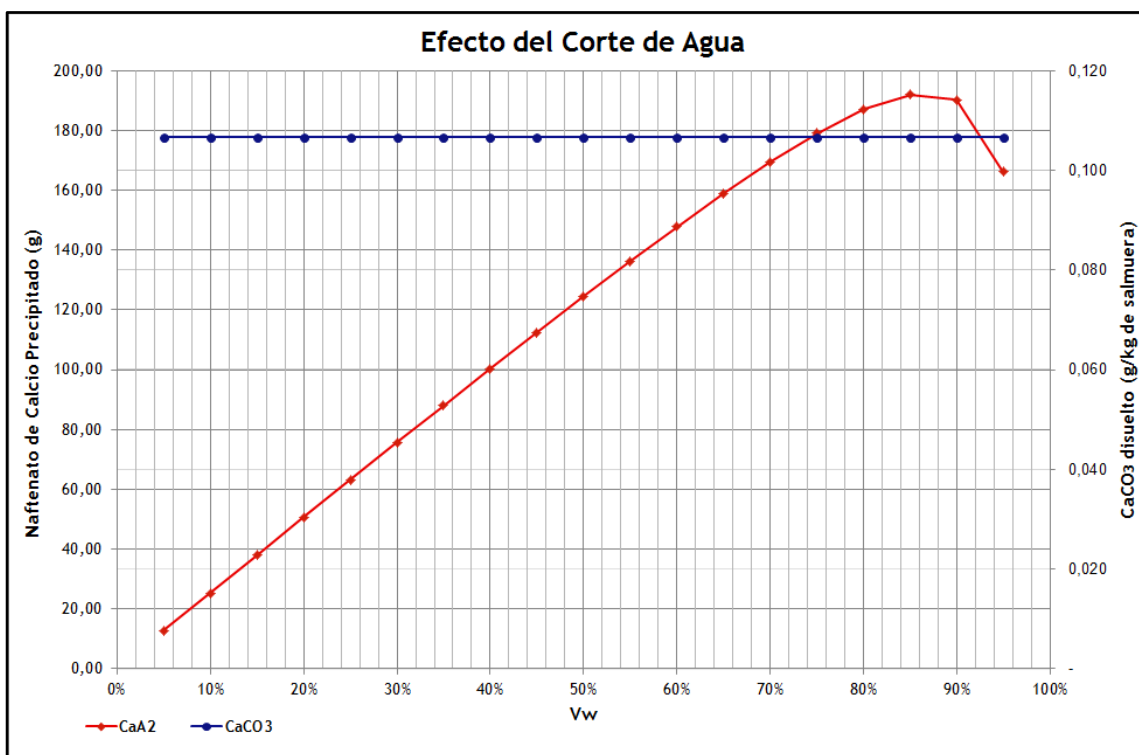


Figura 29. Solubilidad del carbonato de calcio y precipitación del nafténato de calcio en función del porcentaje de agua de la muestra a volumen constante

En la figura 29 se observa que para los volúmenes de agua y aceite manejados, sin variar el volumen total de la muestra, y a las mismas condiciones establecidas, la cantidad de nafténato precipitado aumenta casi linealmente con el incremento del corte de agua en la muestra, hasta que este llega al 85%, alcanzándose en este punto el valor máximo, para luego disminuir levemente.

- ii) **Prueba 2:** Se aumentó la relación V_w/V_o manteniendo constante el volumen de aceite en 10 barriles, además de los valores de la Tabla 26.

Tabla 26. Valores constantes para la estimación de la formación de carbonato de calcio disuelto y deposición del nafténato para un volumen de agua variando

Presión	2000 psia
Temperatura	180 °F
pH	7
X_{CO2}	0,05
[HA]	0,01 M
V_o	10 bls

Los resultados tras las corridas se muestran en la Tabla 27 y la Figura 30.

Tabla 27. Solubilidad del carbonato de calcio y precipitación del nafténato de calcio para un volumen de aceite constante y volumen de agua variando

Vw/Vo	[CaCo ₃]	[Ca ⁺⁺]	CaA ₂ (g)	CaA ₂ (g/bbl)
0,01	0,11	0,04	0,25	0,03
0,05	0,11	0,04	1,27	0,12
0,10	0,11	0,04	2,54	0,23
0,20	0,11	0,04	5,07	0,42
0,30	0,11	0,04	7,58	0,58
0,40	0,11	0,04	10,09	0,72
0,50	0,11	0,04	12,59	0,84
0,60	0,11	0,04	15,07	0,94
0,70	0,11	0,04	17,55	1,03
0,80	0,11	0,04	20,01	1,11
0,90	0,11	0,04	22,46	1,18
1,00	0,11	0,04	24,90	1,25
5,00	0,11	0,04	114,54	1,91
10,00	0,11	0,04	207,32	1,88
20,00	0,11	0,04	343,79	1,64
30,00	0,11	0,04	432,90	1,40
40,00	0,11	0,04	488,77	1,19
50,00	0,11	0,04	520,44	1,02

+

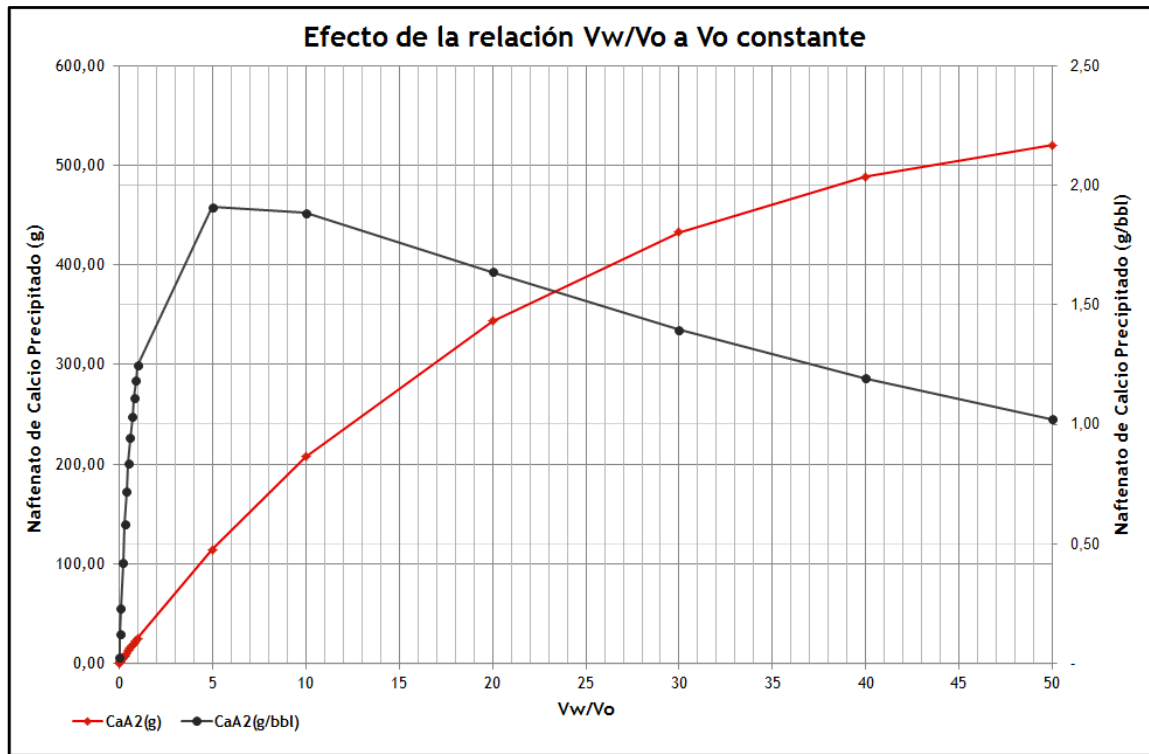


Figura 30. Solubilidad del carbonato de calcio y precipitación del nafténato de calcio para un volumen de aceite constante y volumen de agua variando

De la Figura 30 se observa que el precipitado de naftenato de calcio tiene directa la relación con el cociente V_w/V_o , sin embargo, a medida dicha razón se hace más grande, el incremento del precipitado toma una pendiente cada vez menor. El punto con mayor pendiente es el valor más crítica en la formación del naftenato, para el caso evaluado, corresponde cuando $V_w/V_o=5$.

Tabla 28. Valores constantes para la estimación de la formación de carbonato de calcio disuelto y depositación del nafténato para un volumen de aceite variando

Presión	2000 psia
Temperatura	180 °F
pH	7
X_{CO2}	0,05
[HA]	0,01 M
V_w	10 bls

Los resultados tras las corridas se muestran en la Tabla 25 y la Figura 29.

Tabla 29. Solubilidad del carbonato de calcio y precipitación del nafténato de calcio para un volumen de agua constante y volumen de aceite variando

Vw/Vo	[CaCO₃]	[Ca⁺⁺]	CaA₂ (g)	CaA₂ (g/bbl)
0,02	0,11	0,04	10,41	1,02
0,05	0,11	0,04	17,19	1,64
0,10	0,11	0,04	20,73	1,88
0,50	0,11	0,04	24,38	1,63
1,00	0,11	0,04	24,90	1,25
5,00	0,11	0,04	25,34	0,42
10,00	0,11	0,04	25,39	0,23
50,00	0,11	0,04	25,43	0,05

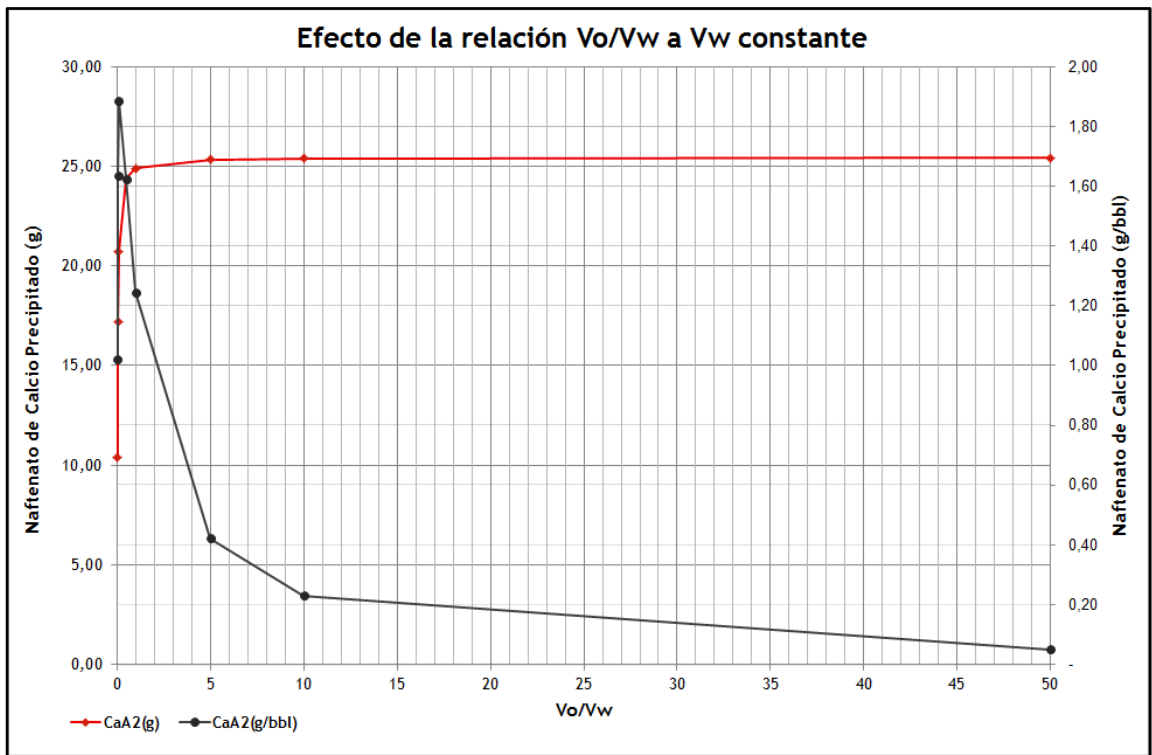


Figura 31. Solubilidad del carbonato de calcio y precipitación del nafténato de calcio para un volumen de agua constante y volumen de aceite variando

En la tabla 26, se presenta un resumen del efecto de cada una de las variables evaluadas en el análisis de sensibilidad del Bryos Naphtehate Program sobre los dos componentes estudiados en este trabajo.

Tabla 30. Efecto de las variables de entrada de Bryos Naphthenate Program sobre la formación del carbonato de calcio disuelto y la precipitación del nafténato de calcio

Item		CaCO ₃ Disuelto	CaA ₂ Precipitado
Temperatura	↓	↑	↑
Presión	↓	↓	↓
Ph	↑	-	↑
[HA] _{oil}	↑	-	↑
Corte de agua	↑	-	↑

6. CONCLUSIONES

Se elaboró el modelo BRYOS para la estimación de la concentración del carbonato de calcio disuelto en salmueras a partir de la temperatura y la presión del dióxido de carbono con una desviación promedio del 2% respecto a los datos reportados en la literatura.

Mediante la aplicación conjunta del modelo Bryos y una solución ya propuesta del modelo de Mohamed se diseñó el software Bryos Naphthenate Program, herramienta que resulta útil para estimar la cantidad de nafténato de calcio que se precipita en el yacimiento a partir de la presión y la temperatura del dióxido de carbono y de igual manera realizar predicciones de la cantidad del mismo precipitado que se puede tener en el tiempo.

En la estimación del efecto combinado de la presión y la temperatura del CO_2 sobre la precipitación del nafténato de calcio se muestra que existe una dependencia directa entre la solubilidad del CaCO_3 en la salmuera y la cantidad nafténato de calcio que se precipita. La caída de presión causa disminución de solubilidad del CaCO_3 , mientras que el descenso de temperatura conlleva a aumento en la solubilidad del mismo. Sin embargo, el impacto producido por la temperatura sobre la solubilidad del CaCO_3 es mayor que el efecto producido por la presión.

El estudio simultáneo de la precipitación del nafténato de calcio y la solubilidad del carbonato de calcio en salmueras, teniendo en cuenta la desgasificación del CO_2 como origen común, dio a conocer que en un yacimiento con un aumento en la solubilidad del CaCO_3 tendrá menos precipitados de carbonato de calcio y por lo tanto mayores posibilidades de formar y precipitar el nafténato de calcio, esto es debido al aumento del catión Ca^{2+} soluble en el sistema acuoso disponible para el enlace con los radicales libres de los ácidos nafténicos.

El análisis de las variables de entrada del programa elaborado generó, como era de esperarse, que el incremento en el valor del pH, así como del ácido nafténico y de la cantidad de iones calcio en la salmuera, generan mayor cantidad de nafténato de calcio que se estima, se precipita dentro de la formación; siendo la concentración del ácido la variable que mayor efecto genera.

7. RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar pruebas experimentales que permitan estudiar, evaluar y modelar matemáticamente el comportamiento de variables influyentes en la formación y precipitación de nafténatos de calcio dentro de la formación a partir de la presión, tales como el pH y la concentración del ácido nafténico en la fase de aceite.

Estudiar con profundidad el impacto generado por la formación de precipitado de naftenato de calcio, en especial el posible daño a la formación y los problemas por corrosión que pueda generar.

Gestionar la adquisición de equipos y reactivos necesarios para desarrollar las pruebas experimentales concernientes a la caracterización de las variables influyentes a la formación de precipitados de nafténato de calcio y a la estabilidad de emulsiones.

Hacer uso de los espacios y herramientas disponibles aplicando los conocimientos adquiridos durante la formación académica, incentivando de este modo la investigación.

Extender los estudios expuestos en este trabajo de grado, continuando con la investigación referente al impacto del CO₂ sobre la formación del precipitado de nafténato de calcio para tener una mayor claridad en esta problemática para la industria del petróleo.

BIBLIOGRAFÍA

ADEYANJU, O & OYEKUNLE, L. 2012. *An Experimental Study of Rheological Properties of Nigerian Waxy Crude Oil.* Department of Chemical Engineering, University of Lagos , Nigeria, 2012.

BAGHER ,MOHAMMAD & OTROS. 2013. *Experimental Investigation of Rheological and Morphological Properties of Water in Crude Oil Emulsions Stabilized by a Lipophilic Surfactant.* Department of Chemical and Petroleum Engineering , Sharif University of Technology ,Tehran , Iran, 2013.

BAHADORI, ALIREZA & ZENDEHBOUDI, SOHRAB. 2014. *Estimation of the Combined Effect of Temperature and Carbon Dioxide Pressure on Dissolved Calcium Carbonate Concentration in Oilfield Brines.* Southern Cross University, Australia &, University of Waterloo, Canada, 2014.

BEHAR, F. H., & ALBRECHT, P. 1984. *Correlations between carboxylic acids and hydrocarbons in several crude oils.* Alteration by biodegradation. *Organic Geochemistry*, 6, 597-604.

BONILLA, LUIS, CHARRY, ANDRÉS & GUAPLY, RODRIGO. 2008. *Caracterización Reológica de un Fluido de Fracturamiento y Manual de Operaciones del Viscosímetro Visco 88 del Laboratorio de Pruebas Especiales en la Universidad Surcolombiana.* Universidad Surcolombiana, 2008.

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

BRIENT J. A., WESSNER P. J., DOYLE M. N., 1995, *Naphthenic acids In Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer, Ed.),* John Wiley & Sons, New York.

BROCART, BOURREL, HURTEVENT, LUC VOLLE & ESCOFFIER. 2014 *ARN-Type Naphthenic Acids in Crudes: Analytical Detection and Physical Properties.* Total Petrochemicals France, Total Exploration & Production & Arkema, France, 2010.

BROCART, BENJAMIN & OTROS. 2007. *ARN-Type Naphthenic Acids in Crudes: Analytical Detection and Physical Properties.* Total Petrochemicals France, Total Exploration & Production, Arkema , Lacq, France, 2007.

CIVAN, F y SARAC, J. 2009. *Mechanisms, Parameters, and Modeling of Naphthenate Soap-Induced Formation Damage.* University of Oklahoma, 2009.

COSTANTINIDES, G., & ARICH, G. 1967. *Non-hydrocarbon compounds in petroleum.* In *Fundamental aspects of petroleum geochemistry* (pp. 109-175). Elsevier Amsterdam.

DAVIS & SCOTT. 2006. *Oilfield water technology.* NACE Internacional. 277-311. 2006

DUAN, ZHENHAO & LI, DEDONG. 2008. *Coupled phase and aqueous species equilibrium of the H₂O– CO₂–NaCl–CaCO₃ system from 0 to 250 °C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to saturation of halite.* Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing , China, 2008.

ESE, M. & KILPATRICK, P. 2008. *Stabilization of Water-in-Oil Emulsions by Naphthenic Acids and Their Salts: Model Compounds, Role of pH, and Soap:Acid Ratio.* Department of Chemical Engineering , North Carolina State University, USA.

FAFET, A., KERGALL, F., DA SILVA, M., & BEHAR, F. (2008). *Characterization of acidic compounds in biodegraded oils.* *Organic Geochemistry*, 39(8), 1235-1242.

HAU, J. L., & MIRABAL, E. J. 1996. *Experience with Processing High Sulfur Naphthenic Acid Containing Heavy Crude Oils.* In 2nd NACE Latin American Region Corrosion Congress, Paper N° LA96037, NACE, Houston, Texas.

HAVRE, TROND, SJÖBLOM, JOHAN & VINDSTAD, JENS. 2014. *Oil/Water-Partitioning and Interfacial Behavior of Naphthenic Acids.* Norwegian University of Sciences and Technology (NTNU) & Statoil ASA, R&D Centre , Trondheim, Norway, 2014

HORVÁTH-SZABÓ, G., CZARNECKI, J., & MASLIYAH, J. (2001). *Liquid crystals in aqueous solutions of sodium naphthenates.* *Journal of colloid and interface science*, 236(2), 233-241.

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 interfase science*, 1997. 201-233.

MACKENZIE, A. S., WOLFF, G. A., & MAXWELL, J. R. 1981. *Fatty acids in some biodegraded petroleums.* Possible origins and significance. *Advances in organic geochemistry*, 637-649.

MAGNUSSON, HELÉNE , HANNESETH, ANN-MARI & SJÖBLOM ,JOHAN. 2008. *Characterization of C80 Naphthenic Acid and Its Calcium Naphthenate.* Ugelstad Laboratory, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim , Norway, 2008.

MEDIAAS, H., WOLF, N. O., BAUGH, T. D., GRANDE, K. V., & VINSTAD, J. E. 2005. *The Discovery of High Molecular Weight Naphthenic Acids (ARN Acid) Responsible for Calcium Naphthenate Deposits.* In SPE International Symposium on Oilfield Scale. Society of Petroleum Engineers.

MOHAMMED, M. A., & SORBIE, K. S. 2010. *Thermodynamic modelling of calcium naphthenate formation: Model predictions and experimental results.* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 369(1), 1-10.

MORADI, MEHRNOOSH, TOPCHYI, ELENA y LEHMANN, TERESA. 2013. Impact of ionic strength on partitioning of naphthenic acids. *Laramie,WY, USA: FUEL*, 2013. 112. 236 – 248.

NORDGÅRD, ERLAND , SIMON, SÉBASTIEN & SJÖBLOM, JOHAN. 2011 *Interfacial Shear Rheology of Calcium Naphthenate at the Oil/Water Interface and the Influence of pH, Calcium, and in Presence of a Model Monoacid.* Norwegian University of Science and Technology, Trondheim , Norway, 2011.

NORDGÅRD, ERLAND & OTROS. 2011. *Oil-Water Partitioning of a Synthetic Tetracarboxylic Acid as a Function of Ph.* Ugelstad Laboratory, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim , Norway, 2011

ROUSSEAU, Z. & HURTEVENT, C. 2001. Calcium Carbonate and Naphthenate Mixed Scale in Deep-Offshore Fields TOTALFINAELF: SPE 68307, 2001

SALLEH, KHALIDA, NEDEEM, MUHAMMAD y AZHAN, ARIF. 2009. Remediation de una emulsión estable de nafténato para campos petroleros en Malasia. Texas,USA : SPE, 2009.

SARAC, S., & CIVAN, F. 2007. *Experimental investigation and modeling of naphthenate soap precipitation kinetics in petroleum reservoirs.* In International Symposium on Oilfield Chemistry. Society of Petroleum Engineers.

SEPÚLVEDA, JAIRO, HERNADEZ, CRISTHIAN & PRADA, JUAN. 2013. *Evaluación del Impacto del CO₂ Asociado a los Fluidos Producidos Sobre la Formación de Emulsiones.* Grupo de Investigación COFA, Universidad Surcolombiana, 2013.

SJÖBLOM , JOHAN. 2003. *Our current understanding of water-in-crude oil emulsions,* *Advances in Colloid and Interface Science,* Vol. 100-102, 399-473. 2003.

SJÖBLOM, J., SIMON S., XU Z. 2013. *The chemistry of tetrameric acids in petroleum.* *Advances in Colloid and Interface Science.* Vol 205, 319-338. 2013.

SUNDMAN, S. SIMON, E.L NORDGÅRD, J. SJÖBLOM. 2010. Study of the aqueous chemical interactions between a synthetic tetra-acid and divalent cations as a model for the formation of metal naphthenate deposits, *Energy and Fuels* 24, 6054–6060.

TEBBAL, S., & KANE, R. D. 1996. *Review of critical factors affecting crude corrosivity* (N°. Conf-960389--). NACE International, Houston, TX (United States).

THORN, K. A., & AIKEN, G. R. 1998. *Biodegradation of crude oil into nonvolatile organic acids in a contaminated aquifer near Bemidji, Minnesota.* *Organic geochemistry,* 29(4), 909-931.

TOMCZYK, N. A., WINANS, R. E., SHINN, J. H., & ROBINSON, R. C. 2001. *On the nature and origin of acidic species in petroleum. 1. Detailed acid type distribution in a California crude oil.* *Energy & Fuels,* 15(6), 1498-1504.

WATSON, J. S., JONES, D. M., SWANNELL, R. P. J., & VAN DUIN, A. C. T. 2002. *Formation of carboxylic acids during aerobic biodegradation of crude oil and evidence of microbial oxidation of hopanes.* *Organic Geochemistry,* 33(10), 1153-1169.

ANEXOS

Anexo 1

PROCEDIMIENTOS PARA TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y ANALÍTICAS USADAS EN LA DETERMINACIÓN DE VARIABLES RELACIONADAS CON LA PRECIPITACIÓN DEL NAFTÉNATO DE CALCIO.

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL pH DE UNA SOLUCIÓN

El pH es la medida convencional de la actividad de los hidrogeniones, esto es, de la acidez o alcalinidad de una solución. Un pH menor de 7 indica una tendencia hacia la acidez, mientras que un valor mayor de 7 muestra una tendencia hacia lo alcalino.

El valor del pH puede hallarse de manera experimental por el Método ASTM D 1293-84. Este método determina el pH, midiendo el potencial generado (en milivolts) por un electrodo de vidrio que es sensible a la actividad del ión H^+ , este potencial es comparado contra un electrodo de referencia, que genera un potencial constante e independiente del pH. El electrodo de referencia que se utiliza es el de calomel saturado con cloruro de potasio, el cual sirve como puente salino que permite el paso de los milivolts generados hacia al circuito de medición. Ver Figura 1.

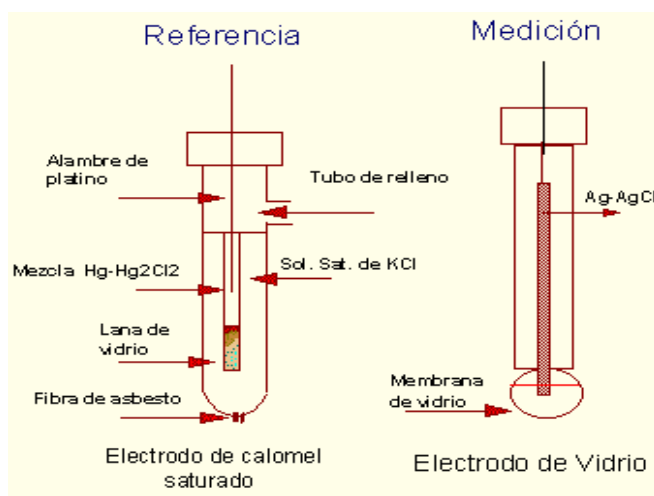


Figura 1. Montaje para el determinación del pH de una solución

Estandarización

1. Encender el medidor de pH y permitir que se caliente
2. Medir la temperatura de la solución amortiguadora de pH 6.86 y ajustar el medidor con el botón de Temperatura
3. Insertar los electrodos en la solución de pH 6.86 y ajustar el pH a este valor en el medidor con el botón de calibrar
4. Elevar y enjuagar los electrodos con agua destilada
5. Insertar los electrodos en la solución de pH 4 y ajustar el pH a este valor en el medidor con el botón "Slope"
6. Elevar y enjuagar los electrodos con agua destilada.

Procedimiento:

Una vez calibrado el aparato de medición de pH, se procede a la medición de la muestra:

1. Medir la temperatura de la muestra y ajuste el medidor con el botón de Temperatura
2. Insertar los electrodos en la muestra y lea el pH correspondiente
3. Elevar y enjuagar los electrodos con agua destilada
4. Almacenar los electrodos en solución amortiguadora de pH 7 o menor.

Resultados:

Anotar el valor del pH con las cifras significativas de acuerdo a la precisión del medidor de pH que se esté utilizando. Anotar también la temperatura de la muestra al determinarle el pH.

Precisión:

La precisión que se puede obtener con una cuidadosa calibración del aparato y electrodos será de ± 0.05 unidades de pH

DETERMINACIÓN DEL VALOR DE pH PARA LA DISOCIACIÓN DEL NAFTÉNATO

Se mezcla 1 gramo de muestra de varios cortes de destilación con 50 gramos de agua destilada. Se añade KOH, incrementando la cantidad añadida a cada muestra hasta que alcance dos veces su estequiometría, en términos del ácido nafténico contenido. Las muestras son luego agitadas ocasionalmente y se dejan a temperatura ambiente por 24 horas. Finalmente se mide el valor del pH del agua separada. Los valores de pH son graficados en función del hidróxido de potasio agregado.

DETERMINACIÓN DEL VALOR DEL TAN DE UN CRUDO

Valoración potenciométrica (Método ASTM D664): La muestra es normalmente disuelta en tolueno y propanol con un poco de agua y valorada con hidróxido de potasio alcohólico (si la muestra es ácida). Un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia están inmersos en la muestra y conectados a un voltímetro / potenciómetro. El medidor de lectura (en milivoltios) se grafica contra del volumen de titulante. El punto final se toma en la inflexión de la curva de titulación resultante correspondiente a la solución amortiguadora básica.

PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCIÓN DEL ÁCIDO NAFTÉNICO DE LA FASE ACEITE

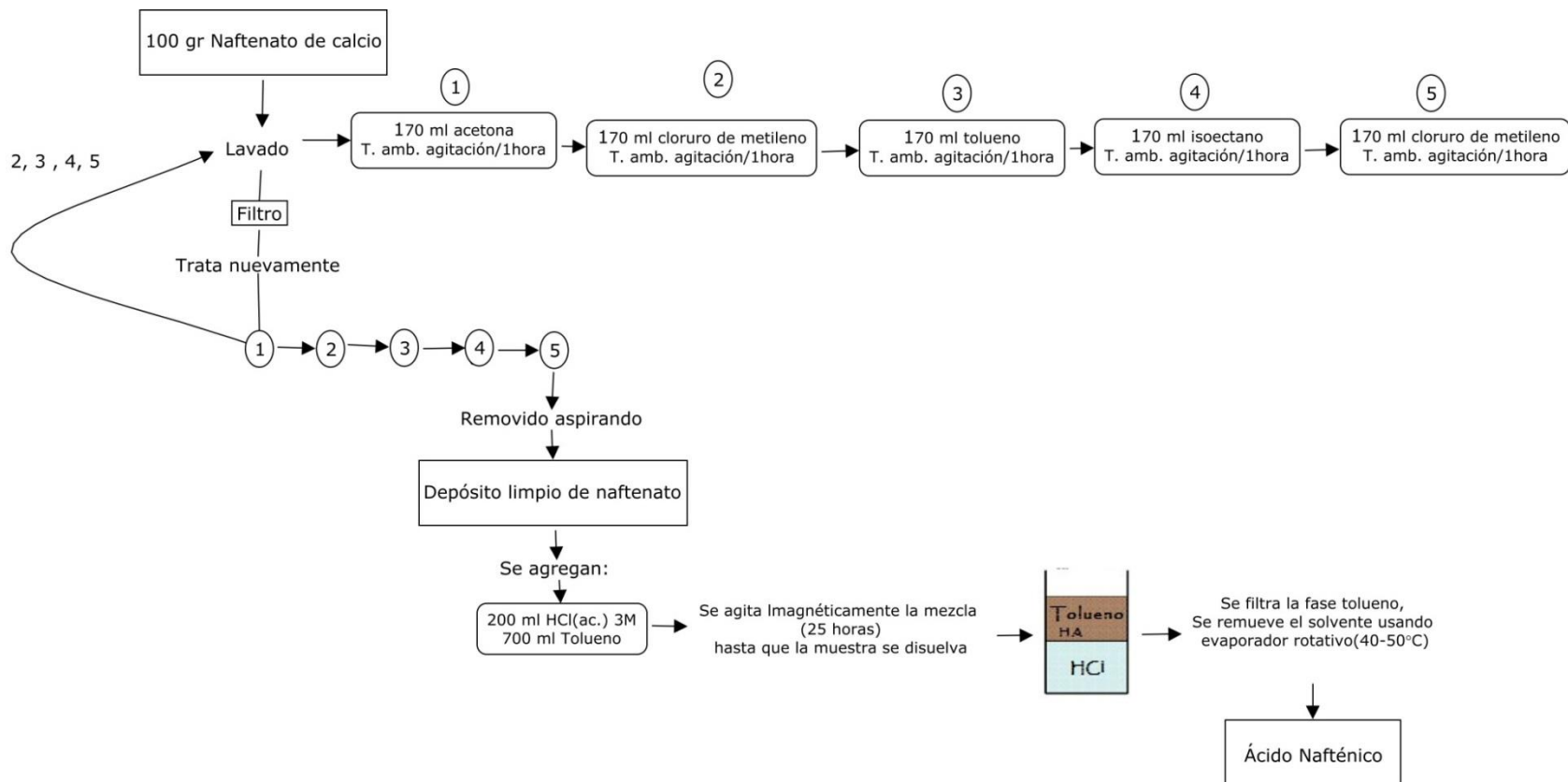


Figura 2. Diagrama, extracción del HA de la fase aceite

Anexo 2

CORRELACIÓN PARA ESTIMAR LA CONCENTRACIÓN MOLAR DEL ÁCIDO NAFTÉNICO EN LA FASE ACEITE A PARTIR DEL TAN Y EL API DEL CRUDO

El Número Total de Acido (TAN) indica el total de ácidos presentes en el crudo, sin embargo, al ser el ácido nafténico el principal causante de la acidez del aceite, existe una relación directa, no lineal, entre el TAN y la concentración el ácido nafténico(HA). Un crudo con alto TAN tiene mayores probabilidades de tener alto contenido de ácido nafténico, es decir, potencialmente tiene mayor concentración del ácido.

Se tiene una data de cuatro crudos con su correspondientes valores de TAN (g KOH/g oil) y potencial de Ácido Nafténico (meq/Kg oil) como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores de TAN Y potencial H (Rosseau et al.,)

Muestra	TAN (T)	HA (H)
1	1,59	113
2	2,37	169
3	3,73	266
4	1,9	135

Para los valores de la Tabla 1, al efectuar la relación $\beta_i = \frac{h_i}{T_i}$, se obtiene:

Tabla 2. Relación TAN/Concentración del ácido

Muestra	TAN (T)	HA (H)	$\beta (H / T)$
1	1,59	113	71,06918
2	2,37	169	71,30802
3	3,73	266	71,31367
4	1,9	135	71,05263

A partir Tabla 2 se determina que $\bar{\beta} = 71,18587594$ y que para los valores de β existe desviación estándar de **0,144478282**, un valor significativamente bajo, que permite definir como poco variable el cociente H/T .

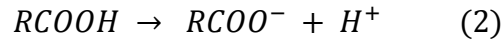
De este modo, para efectos de correlacionar, se toma $\bar{\beta} = \beta$ y se establece que:

$$H = \beta \times T \left(\frac{meq}{kg \text{ oil}} \right) \quad (1)$$

Ahora bien, como el objeto es expresar h en términos de concentración molar (n/L), unidades del Bryos Naphthenate Program) para realizar la conversión, se

necesita relacionar las equivalentes de ácido con las moles y la masa con el volumen.

Para esto, en primer lugar se toma en cuenta la disociación del ácido nafténico, mostrada en la ecuación (2):



La cual señala que el ácido nafténico cede un ión H^+ , es decir su equivalente es 1. Por tanto:

$$1 n HA = 1 eq. HA = 1000 meq HA \quad (3)$$

En el cálculo del volumen de aceite se tienen en cuenta las siguientes ecuaciones:

$$v_{oil} = \frac{m_{oil}}{\rho_{oil}} \quad (4)$$

$$\rho_{oil} = \rho_w * \gamma_{oil} \quad (5)$$

$$\gamma_{oil} = \frac{141,5}{API + 131,5} \quad (6)$$

Donde $\rho_{w(60^\circ F)} = 0,9991 \text{ kg/L}$

Usando las ecuaciones 3 a 6 se tiene:

$$\frac{1 meq HA}{kg oil} = \frac{1 meq * \frac{1 n HA}{1000 meq}}{\frac{1 kg oil}{\rho_w * \gamma_{oil} \left(\frac{kg}{L}\right)}}$$

$$\frac{1 meq HA}{kg oil} = 0,001 \rho_w * \gamma_{oil} \frac{n}{L} \quad (7)$$

Combinando las ecuaciones 7 y 8 se tiene:

$$H_b = \beta \times T \times 0,001 \rho_w \times \gamma_{oil} \left(\frac{n}{L}\right) \quad (8)$$

$$\beta \times 0,001 \rho_w = 0,071121809$$

Finalmente:

$$[HA] = 0,071121809 TAN \times \frac{141,5}{API + 131,5} \left(\frac{n}{L}\right) \quad (9)$$

Anexo 3

METODOLOGÍA PARA LA CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE CRUDOS Y EMULSIONES

La disociación del ácido nafténico puede generar precipitado de nafténato de calcio y/o estabilización de emulsiones. El estudio de la cantidad de precipitado de nafténato que se puede formar a través del tiempo ha sido ya detallado para la construcción del modelo y el programa *BRYOS*. Por tal motivo, el objeto de esta sección se centra en las emulsiones; y teniendo en cuenta que el modelamiento de estas es de los que mayor complejidad tiene dentro de la industria del petróleo, el objetivo en particular es presentar una metodología para caracterizar reológicamente un crudo con presencia de emulsión y la propia emulsión.

Conceptos:

Fluido Newtoniano: Fluido que cumplen con la ley de Newton, la cual enuncia que existe una relación lineal entre el esfuerzo de corte (shear stress) y la tasa de corte (shear rate). La viscosidad es constante para este tipo de fluidos y no depende del esfuerzo de corte aplicado.

Fluido pseudoplástico o shear thinning: Fluido que se caracteriza por tener un comportamiento de la viscosidad muy dependiente de la tasa de corte. La curva de flujo para este tipo de fluidos es una línea curva cuya pendiente es variante conforme cambia la tasa de corte y cada vez se acerca más a un valor de 0.

Fluido dilatantes o shear thickening: Es una suspensión en la que se produce un aumento de la viscosidad con la velocidad de deformación, es decir, un aumento del esfuerzo de corte con dicha velocidad.

Fluido con esfuerzo de cedencia o yield point: Fluido que requiere una determinada cantidad de fuerza aplicada antes de que puedan empezar a fluir.

Temperatura de Aparición de Ceras (WAT): Es la temperatura a la cual comienzan a formarse los cristales de parafina en una muestra de petróleo crudo. La reología de un crudo parafínico muestra características no newtonianas a temperaturas menores que WAT y un comportamiento newtoniano a temperaturas mayores que la WAT donde la viscosidad tiende a permanecer constante a altas velocidades de corte.

Materiales y Métodos:

La determinación de las propiedades reológicas del crudo y de la emulsión se realizan en el viscosímetro BOHLIN VISCO 88 con una geometría de cilindro concéntrico (ver los sistemas de medida en la Tabla 1), los datos son registrados en el software VISCO 88. Ver Figura 1.

Tabla 1. Volúmenes aproximados para las geometrías del viscosímetro Bohlin Visco 88.

Sistema de medida	Volumen aproximado
C14	10 ml
C25	15 ml
C30	17 ml
C14 Infinite sea	-
C25 Infinite sea	-
C30 Infinite sea	-
C14 Wide gap	50 ml
C25 Wide gap	32 ml

Las primeras tres geometrías que aparecen en la Tabla 1, se recomienda se usen en su orden para crudos muy viscosos, para crudos viscosos y para crudos de baja viscosidad; el mismo criterio puede usarse para emulsiones. Cada uno de los cilindros concéntricos (copas) tiene su correspondiente rotor.

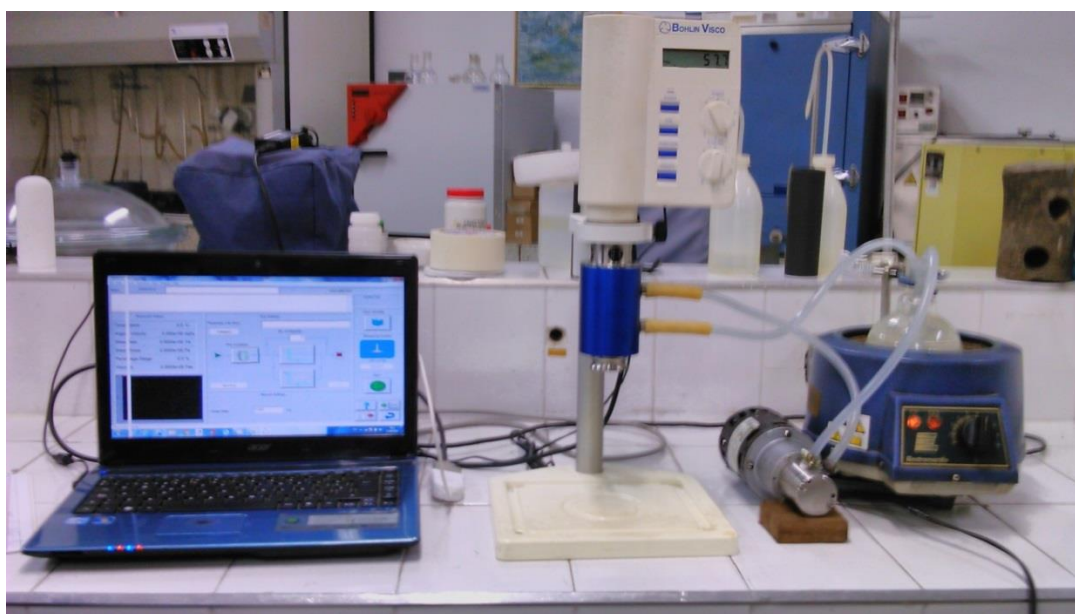


Figura 3. Montaje para determinación de las propiedades reológicas del crudo y la emulsión

Las pruebas para el crudo y la emulsión se realizan isotérmicamente en un rango de temperatura que puede ir desde 0°C hasta 70°C en un intervalo de 10 o 5 °C por prueba, dependiendo de la precisión deseada. Las velocidades de corte van desde 14,2 1/s hasta 300 1/s compuesto de 40 intervalos con un paso de 10 segundos de duración.

La siguiente relación de ley de potencia se aplica para ajustar los datos reológicos del crudo y la emulsión:

$$\sigma = K\gamma^n \quad (1)$$

En esta relación, σ es la tensión de corte (Pa), γ es la velocidad de corte 1/s, K es el índice de consistencia ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$) y n es el índice de comportamiento de flujo. Para un fluido Newtoniano $n = 1$ y cuanto más bajo es el valor de n , menor es su comportamiento Newtoniano. Se construye una gráfica $\text{Log } \sigma$ vs $\text{Log } \gamma$, y se traza una línea de tendencia potencial con la que se calcula la magnitud de K (intercepto) y n (pendiente).

El efecto de la temperatura sobre la viscosidad del crudo se investiga utilizando la siguiente ecuación de Arrhenius:

$$\eta = Ae^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (2)$$

En esta ecuación, η es la viscosidad aparente, A es el factor de frecuencia, E_a es la energía de activación (J/moles), R es la constante de los gases (8,314 J = mol.K) y T es la temperatura (K). Una gráfica de $\text{Ln viscosidad aparente}$ versus $1/T$ se construye y luego trazando una línea de tendencia recta se calcula la pendiente de la línea recta, la intercepción y el coeficiente de regresión (R^2). La magnitud de la E_a se calcula a partir de la pendiente de la línea recta multiplicada por la constante de los gases y el valor de A era exponencial del intercepto.

Resultados generados:

Dado que en la caracterización para el crudo y la emulsión habitualmente se usan los mismos principios, para efectos de ilustración y a modo de sugerencia respecto a la manera de realizar los análisis, a continuación se presentan los resultados y análisis logrados tras realizar el procedimiento anteriormente descrito a una muestra de un crudo específico, que en adelante se llamará Crudo USCO 92.

Cabe resaltar que el estudio de la reología de emulsiones arrojó un comportamiento de flujo no newtoniano, el cual puede atribuirse a la naturaleza deformable de las gotas de la fase dispersa, incluso cuando las dos fases inmiscibles son líquidos newtonianos.

1. Reograma viscosidad aparente vs velocidad de corte

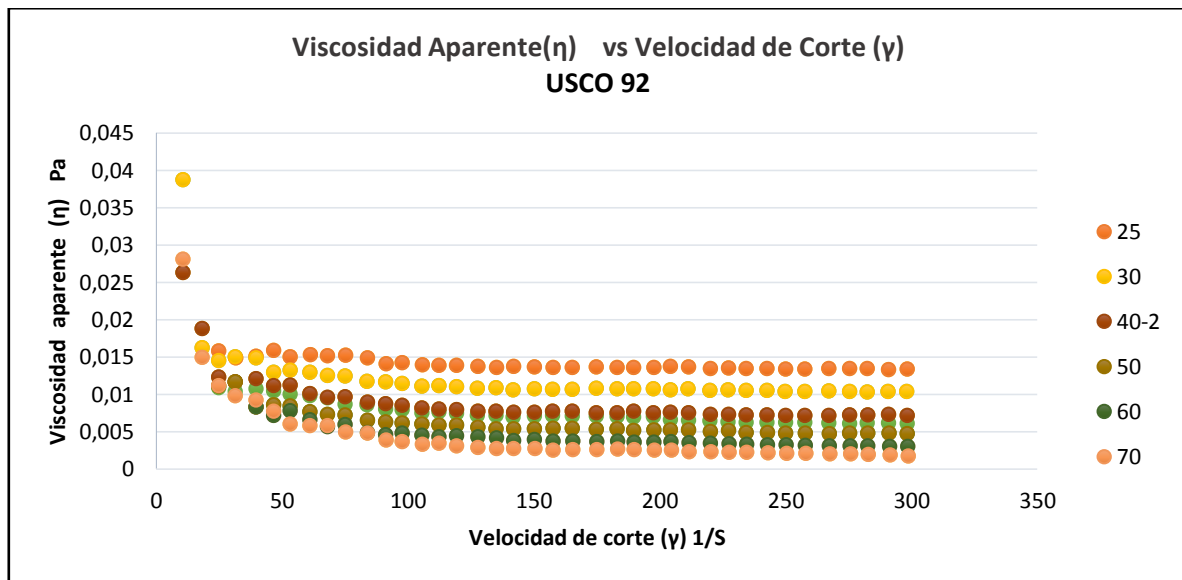


Figura 4. Viscosidad aparente vs velocidad de corte para el Crudo USCO 92

Influencia de la Temperatura

Los reogramas muestran que la viscosidad está influenciada por la temperatura. La viscosidad disminuye a medida que la temperatura se incrementa debido a que el aumento del movimiento cinético a temperaturas más altas, promueve la ruptura de los enlaces intermoleculares entre las capas adyacentes en el fluido.

Influencia de la velocidad de corte

El reograma de la Figura 4 a todas las temperaturas de la prueba exhibe un comportamiento propio de los fluidos no Newtonianos, ya que la viscosidad no se mantiene constante con el aumento de la velocidad de corte, sino que disminuye y tiende a valor constante. Para todas las temperaturas, a bajas velocidades de corte, menores a 50 1/S, la viscosidad disminuye abruptamente, para luego disminuir muy levemente hasta permanecer constante, incluso a altas ratas de corte (mayores a 200).

El crudo USCO 92 es un crudo altamente parafínico, sin embargo, solo muestra un comportamiento no newtoniano para temperaturas desde 30 hasta 70°C, donde los valores de la viscosidad disminuyen casi linealmente en escala logarítmica a bajas velocidades de corte y tiende a un comportamiento Newtoniano a ratas de corte por encima de 50 1/s(Figura 3). Las Figuras 4 y 5 señalan que no hay indicios de un comportamiento newtoniano desde bajas ratas de corte, incluso a altas temperaturas, lo que significa que el crudo no ha alcanzado la WAT.

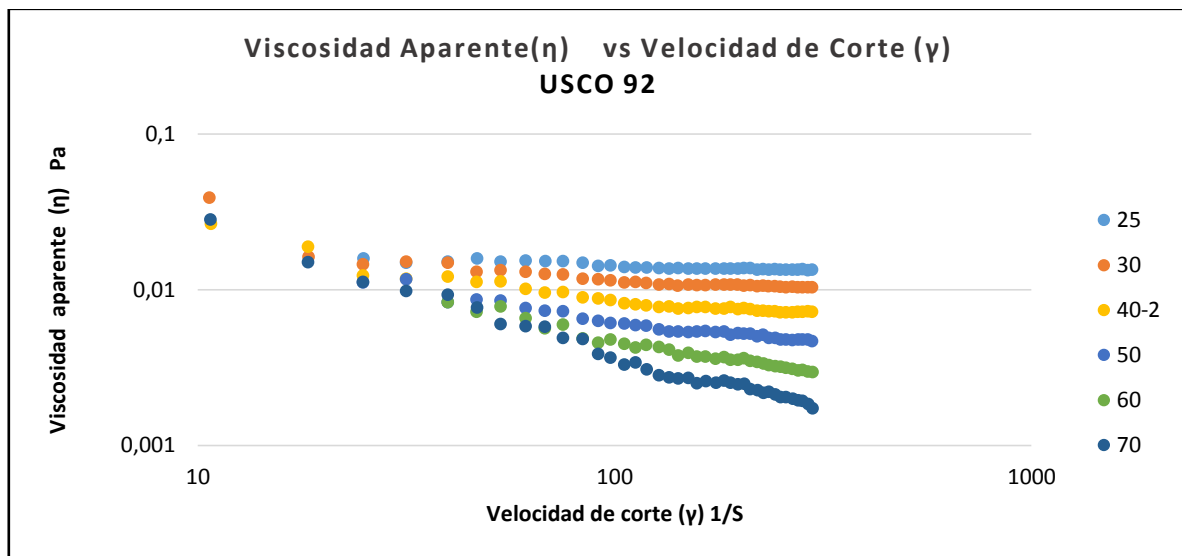


Figura 5. Viscosidad aparente vs velocidad de corte para el crudo SUCUMBIOS 5, escala logarítmica

Los datos graficados por la ley de potencia (Ecuación 1) para el petróleo crudo a diferentes temperaturas se dan en la Figura 6. El índice de comportamiento de flujo (n) es diferente de 1 para todas las temperaturas, lo que indica un comportamiento no newtoniano. Sin embargo a altas temperaturas el valor de n se hace menos newtoniano en comparación con las bajas temperaturas

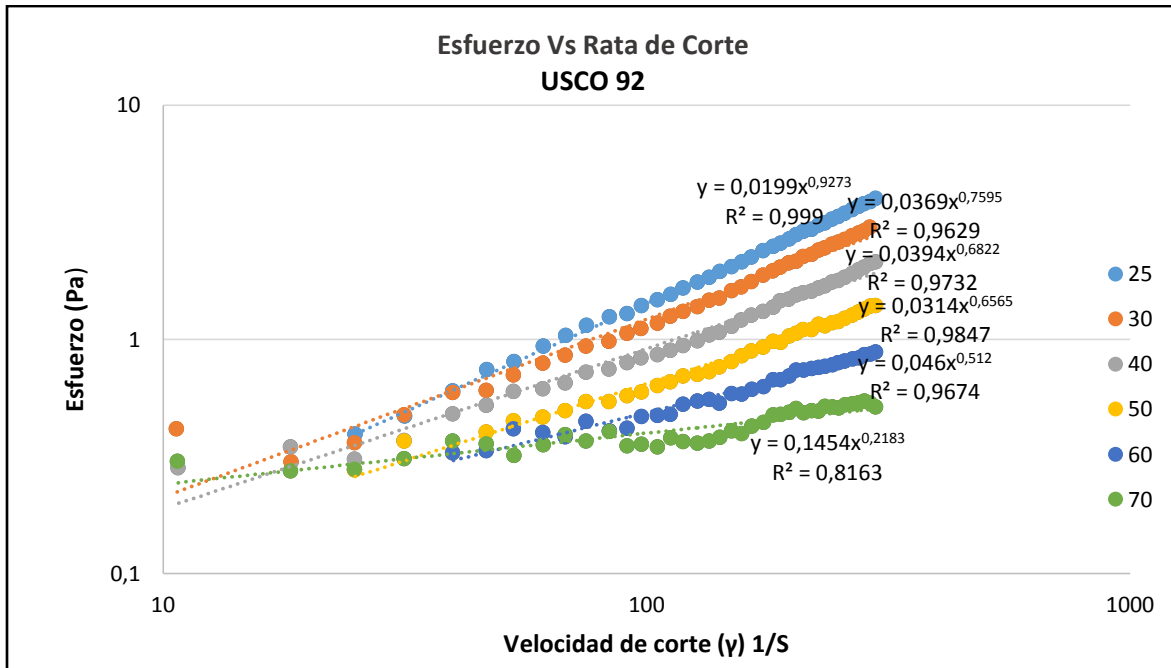


Figura 6. Esfuerzo de corte vs velocidad de corte, escala logarítmica

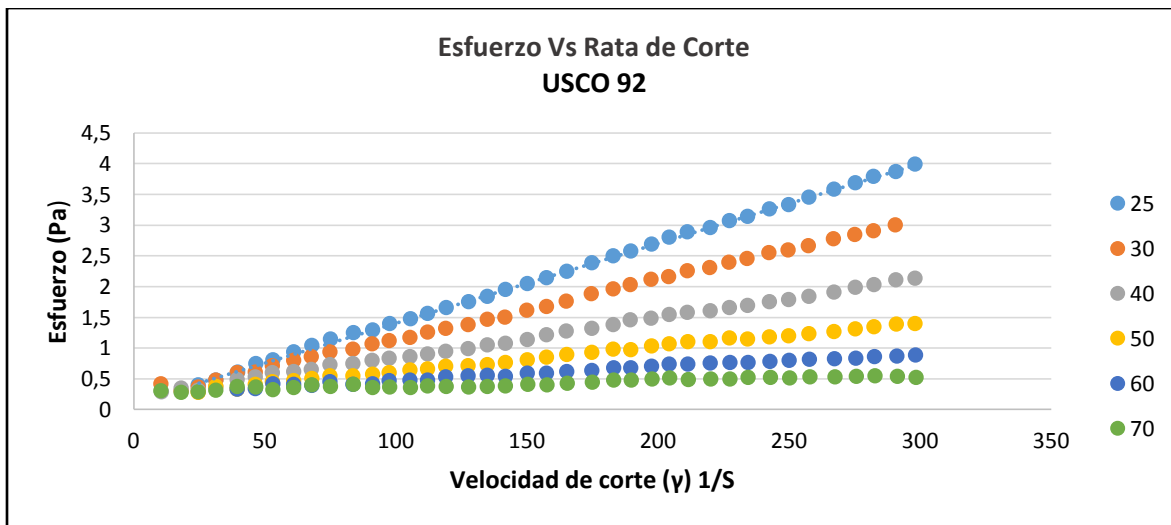


Figura 7. Esfuerzo de corte vs velocidad de corte

Se observa para todas las temperaturas, una tensión de cedencia baja, entre 0.25 y 0.5 Pa, sin embargo, a altas temperaturas, la tensión de cedencia alcanza los valores más altos, exhibiendo un comportamiento no newtoniano, es decir para que el fluido empiece a fluir se debe vencer un cierto grado de resistencia interna.

Modelización con Arrhenius

La ecuación de Arrhenius (Ecuación 2) se linealizó y se graficó para calcular la magnitud de la energía de activación para el crudo y el factor de frecuencia A . La linealización teniendo en cuentas los valores con todas las temperaturas no tuvo un buen ajuste, pero se notó que existía una tendencia para las temperaturas 26, 30 y 40 y otra diferente para las temperaturas 50, 60 y 70. Por tanto se realizó una linealización para las temperaturas más bajas y otra para las más altas de la prueba, el ajuste así resultó mejor.

Seguido a esto, se calcularon las viscosidades a diferentes temperaturas y se realizó el ajuste de la viscosidad teniendo en cuenta las ecuaciones de línea recta obtenidas en los tres casos señalados, el que contiene todas las temperaturas, el que usa solo las bajas y el que toma en cuenta únicamente las altas. Al graficar los resultados se notaron que no existían diferencias significativas entre la curva general y las dos que contenían rangos menores de temperatura. Así que se optó por tomar la curva general.

$$\text{Log } \eta = \left(\frac{Ea}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) + \text{Ln } A$$

$$y = mx + b$$

Ea	29481.444
R	8.314
A	7.87E-08

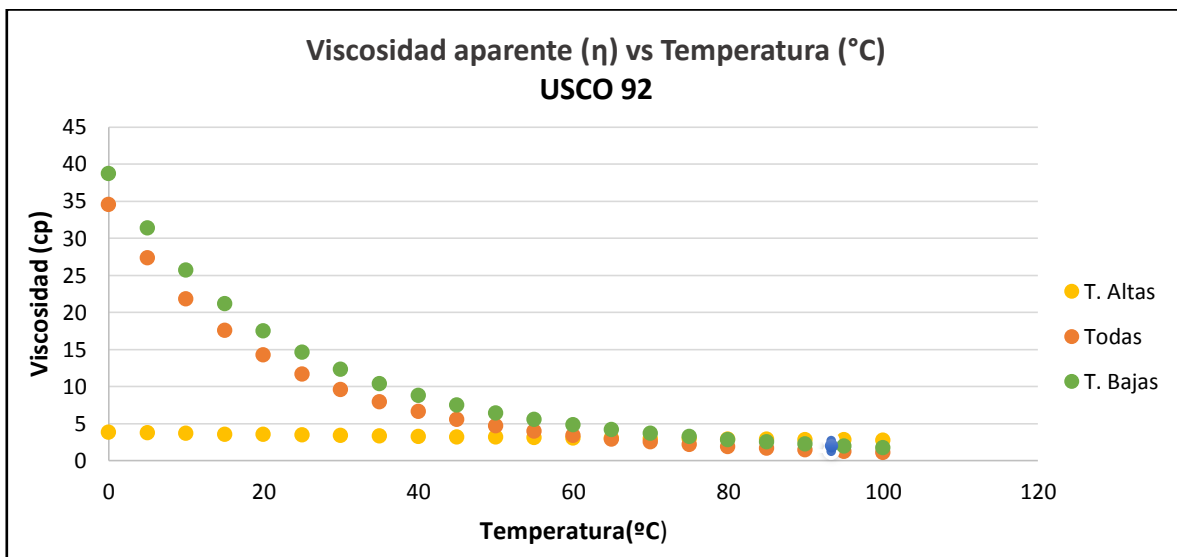


Figura 8. Viscosidad aparente vs Temperatura, modelización con la ecuación de Arrhenius