



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
MAESTRÍA EN INGENIERÍA EN EXPLORACIÓN Y EXPLOTACIÓN DE
RECURSOS NATURALES
(PRODUCCIÓN)

ESTUDIO TERMOCINÉTICO DE LA EFICIENCIA DE UN MEJORADOR DE
FLUJO EN ACEITES PESADOS DE LA REGIÓN SUR DE MÉXICO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
CARLOS ALBERTO AVENDAÑO SALAZAR

TUTOR PRINCIPAL:
Dr. EDGAR RAMÍREZ JARAMILLO
MAESTRÍA EN INGENIERÍA EN EXPLORACION Y EXPLOTACION DE
RECURSOS NATURALES

MÉXICO, D.F. JULIO 2014

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Guillermo Cruz Domínguez Vargas.

Secretario: M.I. Noel Ernesto Santamaría Guevara.

Vocal: Dr. Edgar Ramírez Jaramillo.

1^{er}. Suplente: M.I. Saúl Bautista Fragoso.

2^{do}. Suplente: M.I. Tomás Eduardo Pérez García.

Lugar donde se realizó la tesis: Instituto Mexicano del Petróleo y Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México.

TUTOR DE TESIS:

DR. EDGAR RAMÍREZ JARAMILLO



FIRMA

A Mariana y Natalia.

*“Anda a acostarte y si vuelve a
llamarte dile: Habla, Señor,
que tu siervo te escucha.”*

1 Sam 3:9

*Así también en el momento presente vemos las cosas
como en un mal espejo y hay que adivinarlas,
pero entonces las veremos cara a cara.
Ahora conozco en parte, pero entonces
conoceré como soy conocido.*

1 Co 14:12

*Vino después el que recibió dos, y dijo:
“Señor, tú me entregaste dos talentos,
pero aquí tienes otros dos más que
gané con ellos”.*

Mt 25:22

Hemos de seguir corriendo hasta el final.

Eran las 19:00 horas del 20 de octubre de 1968 en la Ciudad de México y la ceremonia de clausura de los Juegos Olímpicos había concluido.

Los últimos asistentes comenzaban a abandonar el estadio. Súbitamente se hizo presente un sonido por los altavoces del estadio, pedía a todos permanecer en el estadio. La luz del sol había fenecido y a lo lejos comenzaron a distinguirse sonidos de sirenas de autos patrulla, acompañados de policías en motocicleta que escoltaban el lento discurrir de un atleta solitario que se dirige al Estadio Olímpico Universitario.

La incertidumbre se apoderó de todos los que se encontraban en el estadio. ¿Qué está ocurriendo? El murmullo aumentaba y de nuevo la misma voz que pedía a la gente permanecer, ahora anunciaba la entrada de un corredor de maratón que ingresaba al estadio.

Hacía más de una hora que el maratón había finalizado, las medallas se portaban orgullosas en los cuellos de los ganadores, pero el maratón aún no había llegado a su fin.

De pronto, la gente cercana al túnel de acceso al Estadio comenzó a aplaudir y en pocos segundos una ovación como jamás se ha vuelto a escuchar, rugió en las paredes del recinto. Un atleta con el número 36 en la espalda ingresa al estadio.

John Stephen Akhwari, nacido en 1942 en Tanzania, emergió de la obscuridad. El rostro cargado de dolor y cansancio se hacía presente en su andar, su pierna precariamente vendada sangraba. Le quedaban solo 400 metros, la carrera que pone a prueba el valor, determinación y capacidad de sufrimiento de los atletas.

Para sorpresa, Akhwari, en cuanto pisó el tartán empezó a trotar. Lento, arrastrando su pierna derecha, con una agonía y sufrimiento pocas veces visto, recorrió los últimos 400 metros finales del maratón de los Juegos Olímpicos de México. Y llegó, cruzó la línea de meta y concluyó los 42.195 Kilómetros cumpliendo su sueño, cayendo en el acto en brazos del personal médico que inmediatamente lo trasladó al hospital.

A la mañana siguiente, el corredor atendió a los medios. Akhwari explicó que había tropezado y caído en el Kilómetro 19, golpeándose la rodilla y dislocándose el hombro como se constató posteriormente con pruebas médicas. La pregunta que todos se hacían surgió de repente: “¿Por qué después de la caída, con el dolor presente y sabiendo que no existían opciones de alcanzar una posición destacada, decidió seguir y acabar?”

Akwari le contestó: *“Mi país no me envió 5000 millas para empezar una carrera, me envió 5000 millas para que la terminara”*.

Agradecimientos.

A Dios. Por la vida, por acompañarme en todo momento en este viaje, por inspirarme, por tomar mi mano y guiar mi camino en los momentos más difíciles.

A mis padres. Por su apoyo en los momentos más difíciles, por su comprensión cuando las cosas no marchaban bien. Gracias por enseñarme a crecer, por educarme, por todos y cada uno de sus consejos, sugerencias, por sus desvelos y preocupaciones. Porque sé que a pesar de todos los problemas puedo contar incondicionalmente con ustedes. Les estaré infinitamente agradecido toda mi vida. Los amo con todo mi corazón.

A mi hermana Anabell. Gracias por mostrarme el camino del éxito profesional, porque con tu ejemplo de vida y caminar jamás perdí el sendero de mis sueños. Te quiero mucho.

A mi hermano Adrián. Un sueño más que realizo y no hubiera sido posible sin tí. No existen palabras suficientes para describir mi agradecimiento, porque a pesar de que he crecido, jamás me has abandonado sin importar lo difícil que sea el camino, a pesar de las circunstancias, a pesar de lo intempestivo, sé que siempre puedo contar contigo, de la misma forma que sabes que yo estaré ahí cuando me necesites.

A mis sobrinas Mariana y Natalia. Gracias por sus sonrisas y por hacer de mis días complicados algo mucho más digerible, ciertamente hay un yo antes y después de su llegada a mi vida. Les dedico este trabajo para que les impulse a cumplir los sueños más grandes que jamás han soñado. No hay fórmula mágica para el éxito y habrá momentos en los que deseen renunciar, pero les recuerdo que las victorias más entrañables son aquellas que exigen lo mejor de nosotros.

A mi familia. Por ser parte de esta etapa, por sus palabras y consejos. Gracias por su apoyo para la conclusión de esta etapa.

A Claudio Omar. Gracias por tu sincera amistad a los largo de esta vida, por tus palabras y por tu tiempo. Sé que cuando necesito de un amigo, en tí puedo encontrar palabras de aliento y confianza.

A Claudia Verónica. Por rescatar mi barco siempre que parecía encallar, por quedarte a ser luz cuando la obscuridad nubló mi camino. Por ayudarme a superar las cosas tristes que ocurrieron en este tiempo. Por tu amistad incondicional, por quedarte cuando lo más sensato parecía marcharse como tanta gente, gracias por estar. Te agradezco por tus palabras, por insistirme en no dejar de luchar. Infinitas gracias.

A Regina. Es mi vida afortunada al contar con personas como tú en mi existencia. Gracias por los consejos, por los momentos tan agradables en compañía de muchas otras personas que aparecen aquí. Gracias por impulsarme con tus palabras de aliento. Espero que encuentres pronto todo aquello que estás buscando.

A Nidia. Gracias por los momentos tan gratos en compañía de los demás. Por tus opiniones, por permitirme conocer más de ti y darme cuenta lo maravillosa que eres. Por siempre tener un comentario acertado para levantar mi ánimo y despertarme una sonrisa desde lo más profundo de mi ser.

A Gabriel. Es complicado hablar de un amigo sin mencionarte. Gracias por escuchar mis problemas, por tus opiniones, por compartir tus anhelos y permitirme conocer más de ti. Sé que eres de esas pocas personas como las que menciono aquí, que me ayudarán sin importar lo complicado de la situación.

A Manuel. Por acompañar en buena parte este camino, por permitirme encontrar una amistad sincera en ti, por los buenos momentos, por escucharme y por tus consejos tan certeros, que hacían que cualquier problema tuviera una solución tan fácil. Estoy en deuda por apoyarme en situaciones tan complicadas como las que atravesé. Sabes que deseo que tus sueños se realicen y materialicen pronto.

A Guillermo. Gracias por confiar en mí, porque siempre despertarse sonrisas con tus comentarios y con tus actitudes. Sé que a pesar de todo puedo confiar en ti todo aquello que me aflige y eso no lo puedo agradecer con palabras.

A Luis. Eres de esas pocas personas en la vida que solo con verte contagias de la alegría por la vida, gracias por ser un amigo tan único y divertido. Porque siempre atinas a decir el comentario más adecuado en los momentos más necesarios. Los sueños que más esperas están por llegar y solo están esperando a que quieras recibirlos... no desesperes.

A Ivar. Gracias por tu amistad, por hacer de tus palabras siempre motivo de sonrisa entre todos, por compartir tus experiencias, las cosas felices y por permitirme encontrar en ti cosas que siempre me han hecho crecer.

A mis compañeros de la maestría. Gracias a todos por compartir su amistad, sus enseñanzas, sus experiencias y por permitirme crecer tanto en estos años, por los desvelos, por todos esos días y noches sin dormir para terminar los proyectos, los exámenes y todas las cosas que siempre nos eran requeridas. Por ayudarme a superar mis miedos y potenciar mis

fortalezas... ciertamente hay un antes y después de esta etapa y de todos y cada uno de ustedes aprendí muchas cosas.

A Susana y Lesly. Gracias por su apoyo incondicional para terminar exitosamente esta etapa. Sería injusto no darles el justo reconocimiento por todos aquellos elementos que me proporcionaron para concluir este sueño. Gracias por su amistad, por sus palabras y por siempre estar al pendiente de todo aquello que pudiera requerir para realizar todos mis trabajos.

Al departamento de Ingeniería Petrolera de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México; en especial al Ing. Israel Castro. Gracias por proporcionarme todas las facilidades para poder concluir con esta etapa y por permitirme cumplir uno de mis mayores sueños: ser docente en la Facultad de Ingeniería.

A mis sinodales y profesores de la facultad:

Al Dr. Edgar Ramírez. Sería impensable este trabajo sin su apoyo, sin su dedicación, sin su paciencia y sin todos sus conocimientos y visión para el desarrollo de este trabajo. Gracias por abrirme las puertas de su oficina para llevar a cabo esta investigación, cuando en ese momento no me conocía. Le agradezco sus comentarios, su tiempo y su amistad. Este trabajo esperemos que sea solo el inicio de una serie de proyectos exitosos que podamos llevar a cabo juntos. Muchas gracias por explicarme y por compartir todo su conocimiento. Mi más sincero y profundo agradecimiento.

Al Dr. Guillermo Domínguez. Gracias por compartir su experiencia profesional en cada una de sus clases, por permitirnos acercarnos al ámbito directivo y administrativo que tanta falta hace en la industria. Porque con cada una de sus palabras, consejos y observaciones en sus clases, me permití demostrarme que siempre se puede mejorar a pesar de lo adverso de las circunstancias.

Al M. en I. Noel Santamaría. Su clase fue una de las que más disfruté durante esta etapa. Creo que existen pocas personas que son capaces de plantear un problema y solucionarlo como lo hace usted. Agradezco siempre las palabras de aliento, por sus llamadas de atención y por no guardarse nada de su conocimiento, porque gracias a ello aprendí más de lo que siquiera pudiera haber imaginado un día.

Al M. en I. Saúl Bautista. Gracias por compartirnos sus experiencias, sus aciertos y errores en la industria, por mostrarme más que nadie la aplicación de todos los conceptos vistos en

clase, porque en esa medida también despertó en mí curiosidad para poder ampliar por mi cuenta, los conocimientos que generosamente me proporcionó.

Al M. en I. Tomás Pérez. Le agradezco su amistad, sus consejos y palabras de aliento. Por impulsarme siempre a superarme, a pesar del deseo de muchas personas porque no lo hiciera. Gracias por ser un modelo de profesor para mí, por mostrarme una forma efectiva de transmitir mis conocimientos a otras personas.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por la generosa beca que me otorgó y que me permitió cursar y concluir mis estudios de maestría.

A mi amada Universidad Nacional Autónoma de México. Ciertamente no tengo palabras suficientes para agradecerte la generosa educación que me has proporcionado. En algún momento me propuse comenzar a regresarte un poco de lo mucho que me has dado, siendo profesor y esforzándome al máximo para entregar todo aquello que con el tiempo me di cuenta que me hacía falta. Y con el tiempo lo único que hiciste fue acrecentar mis deudas hacia tí, y fue entonces cuando caí en cuenta que cuanto yo más te dé, me regresarás siempre muchísimo más, es entonces una deuda que jamás te terminaré de pagar. Pero entonces a modo de agradecimiento, permíteme añadir unos puntos suspensivos al final de estos agradecimientos, para que desde este trabajo en adelante, las palabras contenidas en todo aquello que genere, sea una manera de agradecerte todo esto que soy. Infinitas gracias...

Resumen

Los mejoradores de flujo mezclados son productos químicos que ayudan a optimizar las condiciones de transporte de hidrocarburos. Estos aditivos buscan generar un aumento en la fluidez, que provea condiciones favorables para la conducción del aceite.

Es importante señalar que esta disminución de viscosidad no provee información sobre las interacciones químicas que ocurren al interior de estas mezclas de aditivo con aceite. La energía de activación es un parámetro termocinético, que explica el aumento o disminución de viscosidad a nivel molecular.

A través del análisis termocinético se puede cuantificar la energía de activación y dictaminar si un mejorador de flujo reducirá o aumentará la viscosidad del aceite, sin que sean necesarias pruebas de campo para verificar su efectividad.

Estos estudios aún no se han implementado en la industria petrolera de forma extensiva, por lo que esta tesis tiene como objetivo generar una metodología capaz de evaluar la efectividad de los productos químicos empleados actualmente para el aseguramiento de flujo de las líneas de producción, misma en la que se incluirá el estudio termocinético.

Producto de este trabajo, se podrá prescindir de las pruebas de campo que actualmente se emplean, mismas que tienen como finalidad verificar o desechar el uso de un aditivo, lo que permitirá concluir de forma más rápida si es adecuado o no la implementación de estas tecnologías en una línea de aceite, reduciendo los tiempos para la decisión y así mismo, los costos de producción.

Contenido

Resumen	ix
Lista de figuras	v
Lista de Tablas	vii
Introducción	ix
1. Propiedades y comportamiento de los hidrocarburos	1
1.1. Composición y origen del petróleo.	1
1.2. Química de los fluidos petroleros.	6
1.2.1. Alifáticos.	7
1.2.2. Aromáticos.	11
1.2.3. Grupos orgánicos.	12
1.3. Propiedades físicas de los hidrocarburos.	14
1.4. Propiedades químicas de los hidrocarburos.	18
1.5. Fluidos estructurados.	20
1.5.1. Diferencia entre un fluido simple y un fluido estructurado.	20
1.5.2. Clasificación de los fluidos estructurados.	21
1.6. Precipitados de los hidrocarburos.	25
1.6.1. Ceras.	25
1.6.2. Asfaltenos.	28
1.7. Precipitación y depositación.	31
2. Transporte de crudo pesado y extrapesado a través de tuberías.	39
2.1. Reductores de viscosidad.	41
2.1.1. Dilución de crudo pesado y extrapesado.	41
2.1.2. Formación de emulsiones.	44
2.1.3. Calentamiento de tuberías y aceite pesado.	54

2.1.4.	Productos químicos aplicados al transporte.	56
2.2.	Reductores de fricción.	63
3.	Metodología experimental para la evaluación de mejoradores de flujo.	65
3.1.	Caracterización físico-química del aceite.	68
3.1.1.	Análisis SARA.	68
3.1.2.	Prueba de Viscosidad.	69
3.1.3.	Índice de refracción.	70
3.1.4.	Prueba de la mancha.	71
3.2.	Evaluación de energía de activación.	71
3.2.1.	Termogravimetría.	74
4.	Análisis Integral aplicado a 2 muestras de aceite pesado.	79
4.1.	Estudio experimental básico.	79
4.1.1.	Análisis SARA.	79
4.1.2.	Prueba de viscosidad	79
4.1.3.	Índice de refracción.	83
4.1.4.	Prueba de la mancha.	84
4.2.	Análisis termogravimétrico aplicado.	85
4.2.1.	Bases de la prueba.	85
4.2.2.	Estabilidad de mezclas.	87
4.2.3.	Cálculo de Energía de Activación.	90
5.	Análisis de resultados.	95
5.1.	Resultados experimentales.	95
5.2.	Determinación analítica de parámetros térmicos.	97
	Conclusiones.	99
	Recomendaciones.	101
	Referencias	103

Lista de figuras

Figura 1.1 —	Ramas de evolución del querógeno (Modificada de Speigh, 2007).	5
Figura 1.2 —	Fórmulas estructurales de algunos alcanos (Modificado de Fahim et al., 2010).	8
Figura 1.3 —	Fórmula estructural del etileno y propileno (Modificado de Fahim et al., 2010).	9
Figura 1.4 —	Fórmula estructural del acetileno (Modificado de Fahim et al., 2010).	9
Figura 1.5 —	Fórmula estructural del Ciclohexano (Modificado de Fahim et al., 2010).	10
Figura 1.6 —	Fórmula estructural del Benceno (Modificado de Fahim et al., 2010).	11
Figura 1.7 —	Esquema simplificado de la estructura del aceite crudo (Modificado de Mullins et al., 2007).	29
Figura 1.8 —	Efecto de la presión en la estabilidad de los asfaltenos (Modificado de Bay, 2010).	30
Figura 1.9 —	Esquema de precipitación de asfaltenos debido a una titulación con n-C5 (Modificado de Mullins et al., 2007).	33
Figura 1.10 —	Efecto del número de carbonos en la titulación parafínica, en la precipitación de asfaltenos: (a) metodología experimental (relación titulación a aceite = 40:1) y (b) cantidades y texturas de los asfaltenos (Modificado de Mullins et al., 2007).	34
Figura 2.1 —	Emulsiones generadas en la producción y transporte de hidrocarburos (Modificada de Martínez et al., 2011).	44
Figura 2.2 —	Gráfica de valores de viscosidad de tres emulsiones como función del contenido de aceite a diferentes temperaturas (Modificada de Abduraman et al., 2012).	47
Figura 2.3 —	Gráfica de viscosidad dinámica y contenido de aceite en la emulsión (Modificada de Abduraman et al., 2012).	47
Figura 2.4 —	Esquema propuesto del mecanismo de interacción entre las resinas y los asfaltenos (Modificado de MacLean et al., 1997).	48
Figura 2.5 —	Emulsión agua en aceite. Gotas de agua en aceite mostrando la estabilización entre surfactantes y partículas (Modificado de Lee, 1999).	53
Figura 2.6 —	a) Viscosidad del aceite crudo vs Concentración polimérica a 24°C. b) Viscosidad del aceite crudo vs Concentración polimérica a 4°C (Modificado de Machado et al., 2001).	61
Figura 3.1 —	Diagrama de flujo de la metodología.	67
Figura 4.1 —	Gráfica de Viscosidad en función de la temperatura.	80
Figura 4.2 —	Gráfica de aceite Samaria A de viscosidad vs temperatura a diferentes concentraciones de producto químico.	81
Figura 4.3 —	Gráfica de aceite Samaria B de viscosidad vs temperatura a diferentes concentraciones de producto químico.	82
Figura 4.4 —	Viscosidad como función de la concentración para el aceite Samaria A.	82
Figura 4.5 —	Viscosidad como función de la concentración para el aceite Samaria B.	83
Figura 4.6 —	Curva termogravimétrica del mejorador de flujo.	86

<i>Figura 4.7 — Curva termogravimétrica del aceite Samaria A, con el mejorador de flujo a diferentes concentraciones.</i>	<i>86</i>
<i>Figura 4.8 — Curva termogravimétrica del aceite Samaria B, con el mejorador de flujo a diferentes concentraciones.</i>	<i>87</i>
<i>Figura 4.9 — Gráfica de Arrhenius para el cálculo de la energía de activación.</i>	<i>90</i>
<i>Figura 4.10 — Gráfica de Coats and Redfern para el cálculo de la energía de activación.</i>	<i>91</i>
<i>Figura 4.11 — Gráfica de viscosidad para el cálculo de la energía de activación.</i>	<i>91</i>

Lista de Tablas

Tabla 1.1 —	<i>Propiedades físicas de los n-alcanos (Modificada de McCain , 1990)</i>	7
Tabla 4.1 —	<i>Análisis de resultados del análisis SARA para los crudos Samaria A y B.</i>	79
Tabla 4.2 —	<i>Valores de índice de refracción.</i>	83
Tabla 4.3 —	<i>Resultados de prueba de mancha para los pozos Samaria A y B.</i>	84
Tabla 4.4 —	<i>Conversión de valores de concentración (ppm a %vol) de mejorador de flujo empleado.</i>	88
Tabla 4.5 —	<i>Resultados de la determinación de la estabilidad de la mezcla MF + AC mediante la técnica de termogravimetría para el pozo Samaria A.</i>	88
Tabla 4.6 —	<i>Resultados de la determinación de la estabilidad de la mezcla MF + AC mediante la técnica de termogravimetría para el pozo Samaria B.</i>	89
Tabla 4.7 —	<i>Valores de Energía de activación de Aditivo, Samaria A y Samaria B.</i>	92
Tabla 4.8 —	<i>Valores de energía de activación para el pozo Samaria A con diferentes concentraciones de aditivo.</i>	93
Tabla 4.9 —	<i>Valores de energía de activación para el pozo Samaria B con diferentes concentraciones de aditivo.</i>	93



Introducción

En la actualidad, el 80% de las demandas energéticas descansan en los hidrocarburos como aceite y gas. De acuerdo con estas estadísticas, el crudo pesado representa cerca del 50% de los recursos recuperables. Sin embargo, hasta este momento, la explotación de crudo pesado y extra pesado ha sido mínima debido, entre otros factores, a la alta viscosidad. Esta implica una baja movilidad y fluidez, y complejidad para el transporte de crudo pesado a través de tuberías, por lo que estos hidrocarburos se han vuelto costosos de producir, transportar y refinar.

La producción de estos crudos en condiciones terrestres y marinas, ha supuesto problemas debido a la disminución del área de flujo en tuberías, producto de la deposición de parafinas y asfaltenos lo que acarrea problemas severos como el taponamiento de pozos y líneas de producción y problemáticas en instalaciones superficiales de producción que pueden llegar incluso a bloquear los sistemas, lo que provocará caídas de presión adicionales a las consideradas en el diseño de las redes de producción.

La solución a estos problemas puede llegar a ser costosa si se considera por ejemplo un ambiente marino, por lo que se vuelve necesaria la consideración de esta problemática desde la planeación del proyecto, a fin de incorporar mecanismos de control y remediación en épocas tempranas de explotación involucrando el concepto de aseguramiento de flujo. En este concepto, se involucra la capacidad de transportar los fluidos desde el yacimiento hasta las instalaciones de proceso, disminuyendo o eliminando la problemática asociada a la conducción de los fluidos.

Sin embargo, el primer paso antes de remediar este problema es comprender las propiedades y el comportamiento de los fluidos a producir. Esto involucra la evaluación físico-química de los hidrocarburos, su composición, temperatura y presión. Por ello, el primer tema evaluará la parte de química de los hidrocarburos.

En el segundo capítulo, se hace un resumen de las tecnologías actuales enfocadas al transporte de hidrocarburos pesados y extrapesados.

En el tercer capítulo, se propone una metodología experimental para la determinación de la energía de activación; ya que el efecto esperado al añadir un mejorador de flujo en una línea, es el de reducción de viscosidad. En este capítulo se abordará de forma más profunda la relación entre viscosidad y energía de activación.

En el cuarto capítulo, se aplica la metodología a dos aceites pesados de la región sur de México, lo que permite explicar los procesos moleculares que se llevan a cabo al interior de estas mezclas.

Finalmente, en el quinto capítulo, se discuten los resultados obtenidos, los cuales permitirán entender el proceso químico que se lleva a cabo cuando se mezcla un aditivo con aceite.

1. Propiedades y comportamiento de los hidrocarburos

1.1. Composición y origen del petróleo.

Usualmente, el término petróleo o aceite crudo se emplea de manera indistinta para describir las mezclas entre hidrocarburos y otros componentes no hidrocarburos como: sulfuro, nitrógeno y oxígeno. Sin embargo, es conveniente destacar que el petróleo contiene fluidos que se encuentran tanto en estado gaseoso, como en estado líquido. El término aceite crudo involucra únicamente una fase líquida; mientras que la palabra gas natural, se emplea para describir la fase gaseosa. El estado sólido, líquido o gaseoso del petróleo, dependerá de las condiciones de presión y temperatura a la cuales se encuentra el petróleo en los yacimientos de hidrocarburos.

McCain (1990) estableció que del 11 al 13% del peso total, corresponde a Hidrógeno; por lo que del 84 al 87% del peso total restante, pertenece al Carbono.

Además de las condiciones de presión y temperatura, el tamaño de las moléculas, será uno de los muchos factores que influirá, para determinar si el petróleo se encuentra en fase líquida, gaseosa o una mezcla de ambas, a condiciones de yacimiento.

Un yacimiento de aceite negro o de aceite volátil, posee una cantidad mayor de moléculas de cadenas largas, respecto a las que se encuentran en un yacimiento de gas seco, gas húmedo o gas y condensado; que son ricos en moléculas pequeñas, correspondientes a compuestos más ligeros (McCain, 1990).

Tissot y Welte (1982) establecieron que el origen del petróleo se podría explicar a partir de dos teorías básicas:

- ◆ Orgánica.
- ◆ Inorgánica.

La *teoría orgánica*, establece que el petróleo se formó de la descomposición de organismos vegetales y animales, los cuales vivieron durante eras geológicas anteriores a la actual.

La *teoría inorgánica*, explica la formación de petróleo, a partir de reacciones químicas entre el agua, CO₂ y diversas sustancias inorgánicas.

La teoría orgánica es la más aceptada, debido a que existen acumulaciones de hidrocarburos en rocas sedimentarias, cercanas a rocas con grandes cantidades de material orgánico (roca generadora); mientras que la teoría inorgánica, se ha relegado a segundo plano debido a que, aunque se pueden producir hidrocarburos en laboratorio a partir de reacciones de material inorgánico, no existe en la tierra cantidad suficiente de esta materia orgánica, para producir acumulaciones de hidrocarburos importantes (Tissot y Welte 1982).

Arellano (2010), partió de la teoría orgánica y explicó, que el petróleo proviene de materia localizada en rocas generadoras que son sometidas a transformaciones. A estos procesos de transformación en su conjunto, se les da el nombre de maduración.

Este proceso de maduración es gobernado principalmente por la presión y temperatura, a las cuales será sometida la materia orgánica en ambientes con bajo contenido de oxígeno. El proceso está dividido en tres etapas en función de la temperatura: Diagénesis, Catagénesis y Metagénesis.

El proceso de diagénesis sostiene que a bajas presiones y profundidades menores de 450 m con temperaturas de hasta 45°C, se llevan a cabo procesos que involucran la eliminación de nitrógeno y oxígeno así como productos solubles (H₂O y CO₂), posterior a esta eliminación, los productos insolubles comienzan a concentrarse. Como parte de esta etapa, se genera gas metano debido a la descomposición de la materia orgánica que se encuentra en las rocas; este gas es llamado gas biogénico (McCain, 1990).

La fracción de materia orgánica en las rocas sedimentarias que es insoluble en ácidos, bases y en solventes orgánicos, ya que está compuesto básicamente de grasas y ceras producto de la acumulación de los productos insolubles, recibe el nombre de querógeno (Arellano, 2010).

En este proceso, el único producto generado es gas biogénico. Así mismo, se debe considerar que aproximadamente el 10% del querógeno original, posterior a ser sometido a procesos de maduración, formará hidrocarburos (Arellano, 2010).

El proceso de catagénesis inicia a temperaturas mayores de 48 °C. A partir de esta etapa, el querógeno empieza a formar aceite crudo rico en asfáltenos (de cadenas largas), producto de la ruptura de las moléculas orgánicas.

Cuando se alcanzan temperaturas de 93 °C el querógeno se transforma en aceite ligero debido a la generación de cadenas más simples. Si continúa elevándose la temperatura, el porcentaje mol de la fracción C7+ será muy pequeño a temperaturas del orden de 170 °C; por lo anterior, el sistema generará gas y condensado (McCain, 1990).

La metagénesis se lleva a cabo cuando la temperatura se incrementa a valores mayores de 200 °C. A esta temperatura, las cadenas de hidrocarburos se romperán y formarán cadenas cada vez más sencillas que constituirán gas metano principalmente (McCain, 1990).

El petróleo existirá bajo condiciones normales de temperatura desde la superficie hasta una profundidad de más de 6,400 m (175 °C), debajo de esta profundidad posiblemente solo existirá metano o residuos parecidos al Carbono (McCain, 1990).

Se ha observado que a valores mayores de 300°C el metano aún se mantiene estable, siempre que existan condiciones favorables (no reactivas).

Para ubicar el tipo de aceite, es importante considerar el tipo de roca generadora y la historia de migración (el aceite llegó a diferentes tiempos o de fuentes separadas); de la misma manera, el tipo de querógeno juega un papel muy importante en la formación de los hidrocarburos, ya que dependiendo del tipo de querógeno que se someta a los procesos de maduración, se formarán aceite y gas, solo gas o se encontrarán productos como el Carbono (Arellano, 2010).

Arrellano (2010) mencionó que el querógeno está formado por macromoléculas resistentes a la descomposición. Se integra con fragmentos orgánicos diseminados, que pueden agruparse en unidades llamadas macérales. Estas unidades son:

- ◆ Vitrinita. Aparece en casi todos los querógenos, y está conformado esencialmente de Carbono, por lo que aparece en casi cualquier medio de depósito.
- ◆ Exinita. Es un producto derivado de algas, esporas, polen y ceras. Este tipo de fragmentos no aparece de manera común, pero indica un medio de depositación lacustre o marino somero.
- ◆ Inertinita. Es un fragmento orgánico que tiene su origen en varias fuentes de materia orgánica (marina o continental), estos fragmentos han sido sometidos a procesos de oxidación durante la depositación.
- ◆ Amorfinita. Incluye todos los componentes amorfos. Son los componentes más interesantes para la formación de petróleo, pues al estar más comprimidos, maduran a menores temperaturas.

En función de las relaciones atómicas Hidrógeno/Carbono y Oxígeno/Carbono, se puede explicar origen y composición del querógeno, de acuerdo a estas relaciones, el querógeno se puede dividir en cuatro tipos: tipo I, tipo II, tipo III y tipo IV (Tissot y Welte, 1982)

Esta clasificación se puede entender mejor mediante un diagrama de Van Krevelen (diagrama que muestra la relación atómica entre el Hidrógeno - Carbono contra el Oxígeno - Carbono), ésta forma es muy práctica para el estudio de la composición del querógeno y se puede observar en la Figura 1.1.

En dicho diagrama únicamente se aprecian los querógenos I, II y III debido a que son los de mayor importancia para la industria petrolera.

A continuación, se describen las características generales de cada querógeno.

Querógeno Tipo I. Es el más rico en Hidrógeno (posee una alta relación atómica H/C inicial cerca de 1.0 o más con una baja relación O/C inicial que generalmente es menor

a 0.1). Es poco común, difícil de encontrar y se presume su origen derivado de productos algáceos ya que deriva de materia orgánica que se acumuló en medios marinos.

Este tipo de querógeno supone un gran potencial generador de hidrocarburos líquidos, así como un rendimiento superior en la producción de compuestos volátiles, respecto a otros querógenos (Arellano, 2010).

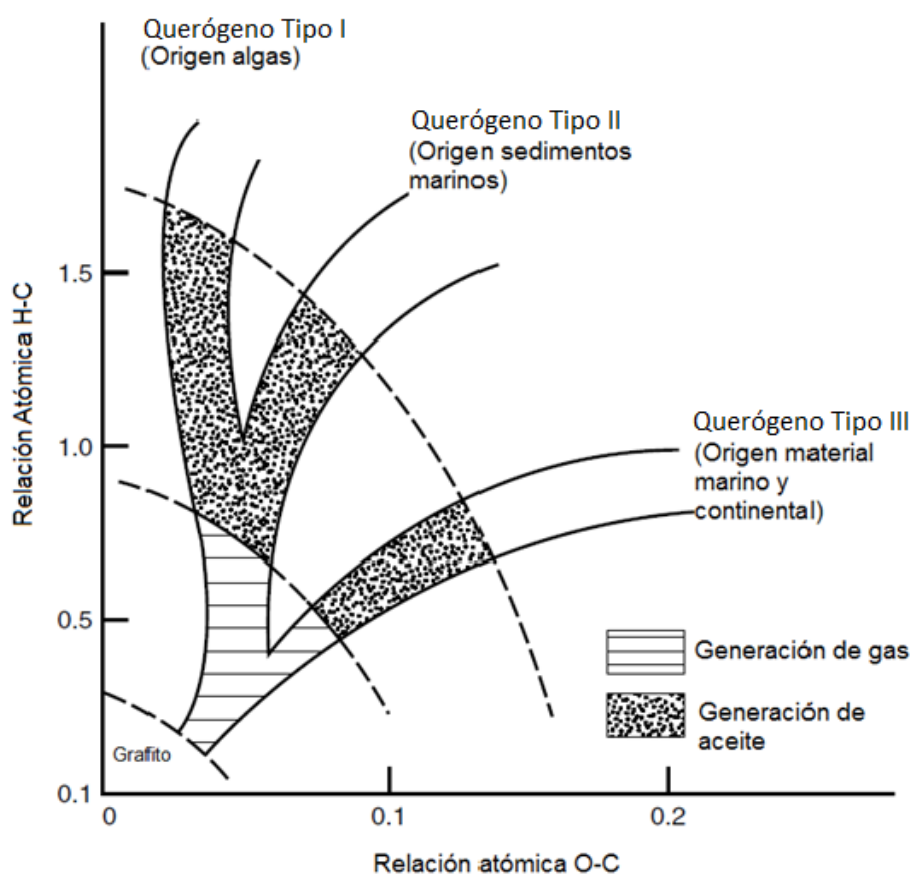


Figura 1.1 — Ramas de evolución del querógeno (Modificada de Speigh, 2007).

Querógeno Tipo II. Posee relaciones H/C relativamente altas y O/C bajas. Se encuentra relacionado con los sedimentos marinos, que incluyen materia orgánica autóctona y transportada, derivada de una mezcla de fitoplancton, zooplancton, microorganismos (bacterias), plantas y animales superiores, que se acumularon en un medio ambiente

reductor, es decir aquel ambiente que tiene poca o nula presencia de oxígeno (Arellano, 2010).

Se localiza de manera más frecuente en rocas generadoras y en lutitas aceítíferas. En la catagénesis éste produce aceite y gas; el azufre se encuentra presente en cantidades notables. El potencial generador es inferior al de las muestras del tipo I; al tipo II le corresponde la generación de la mayor parte de los aceites producidos que se encuentran en los yacimientos de hidrocarburos. El tipo II es el que da como resultado hidrocarburos líquidos ricos en aromáticos, nafténicos y n-alcanos. (Arellano, 2010).

El querógeno Tipo III, posee una relación H/C inicial relativamente baja (normalmente menos de 1.0) y una relación atómica O/C inicial alta (mayor de 0.1) y posee un alto contenido de vitrinita. Este tipo es menos favorable para la generación de hidrocarburos líquidos que los otros dos y produce generalmente carbón o gas. Son característicos de este tipo de querógeno, los materiales eminentemente continentales, o bien marinos o lacustres, pero sometidos a una fuerte oxidación (Arellano, 2010).

El querógeno Tipo IV es el más pobre en Hidrógeno y posee una mayor proporción de Carbono; procede de la acumulación de vegetales. Este tipo de Querógeno producirá en su caso una cantidad limitada de gas.

1.2. Química de los fluidos petroleros.

El término química orgánica al que hace referencia McCain (1990), considera elementos que tienen su origen en el material producido por organismos vivos. En la actualidad, sin embargo, diversos compuestos orgánicos ya pueden ser sintetizados en laboratorio. De acuerdo a la base de su estructura, los hidrocarburos son divididos en dos clases principales:

- ◆ Alifáticos.
- ◆ Aromáticos.

1.2.1. Alifáticos.

Para explicar adecuadamente las características principales de los compuestos alifáticos, es conveniente definir antes el concepto de serie homóloga.

Una familia de químicos orgánicos es conocida como una serie homóloga. Ésta posee estructuras similares y tiene propiedades físicas que difieren una de la otra de acuerdo al número de átomos de carbono en la estructura (McCain, 1990).

Los componentes alifáticos son una serie homóloga que a su vez se divide en las siguientes familias:

- ◆ Alcanos.
- ◆ Alquenos.
- ◆ Alquinos.
- ◆ Alifáticos cíclicos.

Las parafinas, también conocidas como *alcanos* se definen como compuestos saturados cuya fórmula general de los también llamados hidrocarburos saturados (debido a que los átomos de Carbono están saturados con Hidrógeno) es: C_nH_{2n+2} (McCain, 1990).

Algunos ejemplos de alcanos con sus propiedades físicas se muestran en la Tabla 1.1:

Tabla 1.1 — Propiedades físicas de los n-alcanos (Modificada de McCain , 1990)

Propiedades físicas de los n-Alcanos.				
No. de átomos de carbono (n)	Nombre	Temperatura de ebullición °F	Temperatura de fusión °F	Gravedad específica 60°/60°
1	Metano	-258.7	-296.4	
2	Etano	-127.5	-297.0	
3	Propano	-43.7	-305.7	0.507
4	Butano	31.1	-217.1	0.584
5	Pentano	96.9	-201.5	0.631
6	Hexano	155.7	-139.6	0.664
7	Heptano	209.2	-131.1	0.688
8	Octano	258.2	-70.2	0.707
9	Nonano	303.5	-64.3	0.722
10	Decano	345.5	-21.4	0.734

Las parafinas normales (n-parafinas o n-alcanos) son moléculas de cadena lineal no ramificadas. Cada miembro de estos compuestos difiere del siguiente elemento con mayor número de Carbonos, en un grupo $-CH_2-$ llamado grupo metileno. Estos poseen propiedades físicas y químicas similares que cambian gradualmente a medida que se agregan átomos de carbono a las cadenas (McCain, 1990).

Las moléculas más pequeñas de las series homólogas usualmente tienen propiedades físicas que no encajan con el patrón mostrado por las moléculas más largas.

Fahim, Al-Sahhaf y Elkilani (2010), muestran que los cuatro primeros alcanos ($C_1 - C_4$) son gases a presión y temperatura estándar. Por ello, como resultado del descenso de la volatilidad con el incremento de los carbonos del C_5 al C_{17} , se encuentran en estado líquido y los términos superiores, se encuentran en estado sólido.

Las *isoparafinas* o *isoalcanos* son hidrocarburos de tipo ramificado que exhiben una isomerización estructural. La isomerización estructural ocurre cuando dos moléculas tienen el mismo número de átomos pero diferentes enlaces. Es decir, las moléculas poseen la misma fórmula pero diferente arreglo de átomos conocidos como isómeros (Wauquier, 2004).

El butano y los alcanos subsecuentes pueden existir como moléculas de cadenas lineales (n-parafinas), o con una estructura de cadena ramificada (Isoparafinas) como lo establecieron Fahim et al. (2010). En la Figura 1.2 se muestran fórmulas estructurales de compuestos de esta familia.

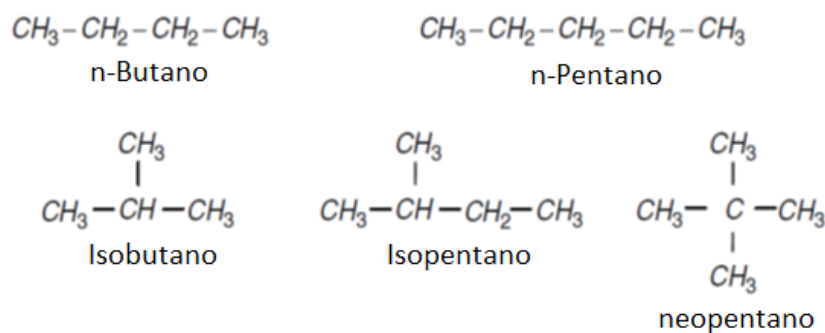


Figura 1.2 — Fórmulas estructurales de algunos alcanos (Modificado de Fahim et al., 2010).

A las series homólogas conocidas como *alquenos*, se les denominan hidrocarburos no saturados u olefinas. La fórmula genera para la familia de alquenos es: C_nH_{2n} .

Wauquier (2004) mencionó que la característica distintiva de los alquenos, radica en su estructura de enlace doble carbono-carbono. Este tipo de enlace es más inestable que el simple, e incluso que el triple, por lo que éstos son muy susceptibles de ser atacados por otros químicos. Debido a lo anterior, éstas familias tienden a formar enlaces simples.

Las propiedades físicas de los *alquenos* son muy parecidas a los alcanos. Sin embargo, la temperatura de ebullición en esta familia se eleva de 20 a 30°C por cada carbono adicional, además de que las olefinas son más reactivas que las parafinas. Los alquenos más ligeros son los etilenos (C_2H_4) y el propileno (C_3H_6) en la Figura 1.3, se muestran algunas fórmulas estructurales de dichos compuestos (Fahim, 2010).

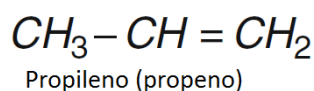
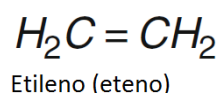


Figura 1.3 — Fórmula estructural del etileno y propileno (Modificado de Fahim et al., 2010).

La característica más distintiva de la estructura de los *alquinos* es el triple enlace carbono-carbono; esto quiere decir que dos átomos de Carbono comparten tres pares de electrones. La fórmula genera para la familia de alquinos es: C_nH_{2n} . (McCain, 1990).

Al compuesto más simple se le denomina acetileno y tiene la fórmula general C_2H_2 ; su fórmula estructural se muestra en la Figura 1.4.

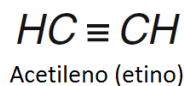


Figura 1.4 — Fórmula estructural del acetileno (Modificado de Fahim et al., 2010).

Las reacciones que sufren los alquinos, involucran la eliminación del enlace triple para formar un enlace doble y simple. Usualmente, las reacciones continúan de tal forma que el enlace doble es eliminado en favor de dos enlaces simples más.

Las series homólogas que se han mencionado previamente en este capítulo, poseen la característica de ligar cadenas entre uno y otros. Sin embargo, en muchos compuestos de hidrocarburos, los átomos de carbono se encuentran dispuestos en anillos. Estos arreglos reciben el nombre de compuestos cíclicos.

Los *cicloalcanos*, son hidrocarburos saturados de cadena cerrada de fórmula C_nH_{2n} , también se denominan compuestos alicíclicos o naftenos que tienen al menos un anillo de átomos de Carbono (McCain, 1990).

Los cicloalcanos son cadenas de estructuras de parafinas que tienen formas de anillos. Estas poseen un bajo número de carbonos, lo que provoca que sean mucho menos estables que los componentes parafínicos equivalentes y generalmente existen en el petróleo en bajas cantidades (Fahim et al., 2010). Un ejemplo de la fórmula estructural se puede observar en la Figura 1.5.

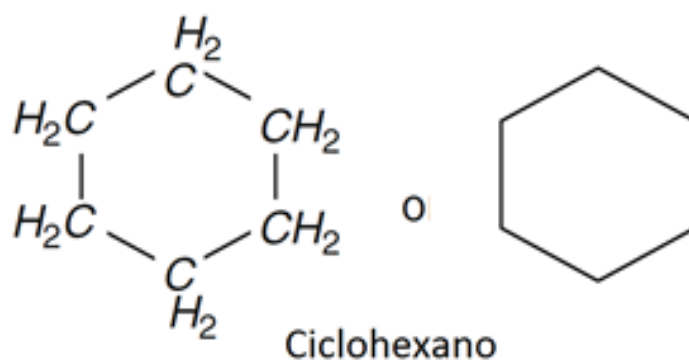


Figura 1.5 — Fórmula estructural del Ciclohexano (Modificado de Fahim et al., 2010).

A medida que se incrementa el peso molecular de las cicloparafinas, estas forman grupos de anillos contiguos de cinco o seis carbonos por anillo, lo que los vuelve más estables.

Es de señalar, que este tipo de arreglos son los más frecuentes en los petróleos crudos, donde anillos múltiples de naftenos, están presentes en las partes más pesadas del aceite crudo (Wauquier, 2004)

El punto de ebullición y las densidades de los naftenos son más altas, que aquellos alcanos que tienen el mismo número de átomos de carbono.

Los *Cicloalquenos* por su parte, son compuestos orgánicos en los cuales los elementos de Carbono están unidos, para formar anillos con uno o dos enlaces dobles presentes en el anillo. A éstos, se les conocen como cicloalcanos y cicloalcadienos (McCain, 1990).

Químicamente estos compuestos son tan reactivos como los compuestos análogos de cadena abierta. Los cicloalquenos pueden experimentar reacciones en las cuales el doble enlace es eliminado y también pueden experimentar reacciones de partición en las cuales la estructura se abre, formando una cadena (McCain, 1990).

1.2.2. Aromáticos.

Los también llamados hidrocarburos aromáticos, son estructuras cíclicas poliinsaturadas que se encuentran en el aceite crudo. Los compuestos aromáticos incluyen al Benceno y compuestos de estructuras semejantes como Tolueno y el Xileno (McCain, 1990).

De acuerdo a Fahim et al. (2010), los hidrocarburos aromáticos tienen al Benceno como estructura básica, esto significa que están formados por uno o más anillos de Benceno como se puede observar en la Figura 1.6.

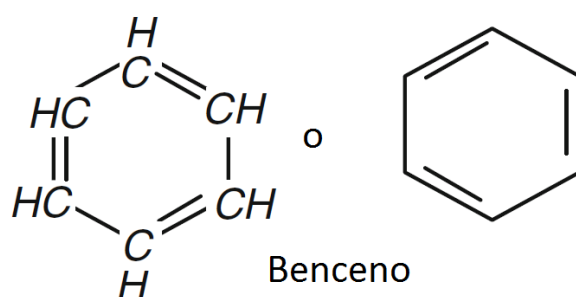


Figura 1.6 —Fórmula estructural del Benceno (Modificado de Fahim et al., 2010).

El Benceno está formado por 3 enlaces dobles, siendo en realidad no saturado; por lo tanto, es más reactivo que las cadenas de parafinas con estructuras similares. El anillo

básico de benceno se puede unir a cadenas de parafinas básicas, siendo los derivados más comunes Tolueno y Xileno (Wauquier, 2004).

Los anillos básicos de Benceno se pueden unir en múltiples estructuras, conforme aumenta el peso molecular, sin afectar la estructura del anillo. Se les denomina aromáticos porque tienen un olor agradable, sin embargo son tóxicos. Aceites crudos de diferentes fuentes, contienen diferentes tipos de compuestos aromáticos en diferentes concentraciones (Fahim et al., 2010).

1.2.3. Grupos orgánicos.

De acuerdo a McLean y Kilpatrick (1997) una de las clasificaciones más empleadas para describir el comportamiento de fase y cuestiones de depositación de sólidos como las parafinas y asfaltenos, es aquella que emplea dos grupos principales:

- ◆ La fracción C6-
- ◆ La fracción C6+

La fracción C6- involucra componentes con hasta 5 Carbonos, es decir cadenas C5; incluyendo en este grupo a los isómeros.

Las propiedades físicas de este grupo han sido estudiadas y bien definidas en la literatura (McLean et al., 1997).

La fracción C6+ resulta más compleja, debido al número de isómeros a manejar y sus combinaciones. Este grupo de componentes del petróleo se clasifica como:

- ◆ Parafinas (P).
- ◆ Naftenos (N).
- ◆ Aromáticos (A).
- ◆ Resinas (R).
- ◆ Asfaltenos(S).

La combinación de la fracción de las *parafinas* con los naftenos se le denomina también como fracción de *Saturados* (S). Este conjunto es conocido como SARA.

Bai y Bai (2010), definen a los componentes saturados como elementos no polares conformados por: n-parafinas, iso-parafinas y naftenos.

Los saturados son la mayor fuente de hidrocarburos cerosos, que usualmente son clasificados como:

- ◆ Ceras parafínicas.
- ◆ Ceras microcristalinas
- ◆ Petrolato.

De los mencionados con anterioridad, la cera parafínica es el componente que se encuentra en mayor proporción en la mayoría de los depósitos sólidos de los aceites.

Los *aromáticos* como los define Bai (2010) contienen estructuras en forma de anillo similares al benceno. Los átomos están conectados mediante enlaces dobles.

En cuanto a las *resinas*, se les considera como las estructuras moleculares anteriores a los asfaltenos. Las cabezas polares de las resinas rodean a los asfaltenos, mientras que las colas de los alifáticos se extienden dentro del aceite.

Las resinas actúan controlando y estabilizando la dispersión de las partículas de los asfaltenos y pueden convertirse en asfaltenos mediante procesos de oxidación (Bai et al., 2010).

A diferencia de los asfaltenos, las resinas se asumen como solubles dentro de la mezcla de hidrocarburos, es decir, son solubles en n-pentano o n-heptano pero insolubles en propano líquido.

Las resinas puras son líquidos pesados o sólidos sin forma. Los fluidos petroleros con alto contenido de resinas son relativamente estables.

Los asfaltenos son definidos por Bai et al. (2010) como una clase soluble del petróleo que es insoluble en alcanos ligeros como pentano o heptano, pero soluble en tolueno o diclorometano (Cloruro de metileno).

1.3. Propiedades físicas de los hidrocarburos.

Para el estudio de las interacciones que existen entre los mejoradores de flujo y los hidrocarburos, se explican brevemente algunos parámetros físicos de importancia para la caracterización de los aceites crudos.

Los aceites crudos pueden ser clasificados por sus propiedades físicas o por su estructura molecular de las moléculas que lo constituyen. Determinar las propiedades físicas de los crudos a producir, determinará las instalaciones subsuperficiales y superficiales requeridas para poder transportar los hidrocarburos desde el subsuelo hasta la superficie. A continuación se mencionan alguna de las más importantes:

El *color*, que relaciona un tono de aceite más oscuro con un mayor peso molecular. Dentro de los colores que presenta el aceite crudo, se pueden observar tonalidades que varían entre amarillo, rojizo, verdoso e incluso castaño oscuro dependiendo del lugar de su extracción. Un ejemplo es el crudo de Moonia, Australia, el cual presenta tonalidades de color negro.

Poseer la *densidad relativa* es importancia para la comercialización de los crudos. La densidad relativa se expresa como un número adimensional que está dado por la relación de la masa del cuerpo a la masa de un volumen igual de una sustancia que se toma como referencia patrón. Los líquidos y sólidos se refieren al agua a 4 °C, mientras que los gases lo hacen al aire (McCain, 1990).

En la industria petrolera se emplean los *grados API* (American Petroleum Institute), que es una unidad de medida específica de referencia, en función de la densidad relativa del aceite.

La ecuación para realizar la conversión de densidad relativa a grados API se presenta a continuación:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{\gamma_o} - 131.5 \qquad \text{Ecuación 1-1}$$

Donde:

$\gamma_o = \text{Densidad relativa del aceite}$

El aceite crudo convencional y el aceite pesado se define generalmente en términos de su densidad API. Dependiendo de la clasificación a la que se recurra, los rangos para clasificar a un aceite como crudo pesado y extrapesado variarán. Por ejemplo, se puede considerar que un aceite pesado es aquel que tiene una densidad API menor a los 20° API, cayendo en un rango de 10° a 15° API y el bitumen en un rango de los 5° a los 10° API.

En México, que es el lugar de estudio de esta Tesis, Pemex clasifica los aceites por su gravedad API como sigue:

- ◆ Aceite Superligero. Aquel cuya densidad es mayor a los 38° API.
- ◆ Aceite Ligero. Aquel cuya densidad es mayor a los 27° API pero menor o igual a los 38° API.
- ◆ Aceite Pesado. Es aquel cuya densidad es menor o igual a 27 grados API.
- ◆ Aceite Extrapesado. Aceite crudo con fracciones relativamente altas de componentes pesados, alta densidad específica (baja densidad API) y alta viscosidad, a condiciones de yacimiento.

Como se puede observar, no existe una clasificación en términos de los grados API para un aceite extrapesado; por ello, para fines de este trabajo se considerará que es aquel que tiene una densidad API menor a los 10° API.

La *viscosidad* se define como la resistencia que opone un fluido a fluir. Es decir, que un fluido que tiene menor viscosidad presenta una mayor fluidez. Una mayor viscosidad creará una mayor caída de presión en los oleoductos, tuberías y conducciones de la refinería.

La unidad de la viscosidad es el poise, que se define como una fuerza de 1 dina aplicada a una sustancia en un recipiente con sección de un centímetro cuadrado para desplazar el fluido a una velocidad de 1cm/seg. La viscosidad se verá afectada principalmente por la presión y la temperatura (Speight, 2007).

El incremento en la temperatura del crudo causará un decremento en la viscosidad; sin embargo la variación de la viscosidad en función de la temperatura no será la misma para todos los crudos.

En un crudo parafínico, la viscosidad aumentará de manera considerable si la temperatura decrece; en cambio para los crudos nafténicos el incremento de la viscosidad es más gradual (McCain, 1990).

Un segundo factor a considerar en el comportamiento de la viscosidad es la presión. El aumento de la presión a la que está siendo sometido un fluido, provocará una disminución en la viscosidad.

El tercer factor que afecta la viscosidad, es la cantidad de gas en solución en un líquido. El incremento de la cantidad de gas disuelto en el líquido reduce la viscosidad.

El *punto de fluidez o punto de congelación*, Wauquier (2004) lo define como la temperatura más baja a la cual un aceite presentará movimiento, es decir, todavía se sigue comportando como un fluido.

En el caso hipotético que un crudo sea expuesto a temperaturas bajas, como es el caso del flujo en tuberías submarinas, no se observa un paso inmediato del estado líquido al estado sólido.

En su lugar, se genera un proceso de varias etapas en el que primero se observa una reducción en la viscosidad y si continúa disminuyendo la temperatura, el fluido comenzará a acercarse al estado sólido espesándose y tomando una consistencia tipo gel.

La principal razón de este comportamiento de gel, es debido a que los crudos son mezclas que incluyen varios componentes que pueden no llegar a ser cristalizables. El paso al estado sólido dependerá de si este crudo ha sido sometido con anterioridad a procesos de precalentamiento (Speight, 2007).

Speight (2007) indicó que se debe tener especial cuidado cuando se trate con métodos que involucren un incremento de temperatura del crudo. Si se realiza un

precalentamiento del crudo en sitio antes de enviarse a flujo por una línea de conducción, este disminuirá la temperatura de fluidez debido a la eliminación de cristales de parafinas. Por otra parte si, se eleva demasiado la temperatura de precalentamiento se puede producir una evaporación de ligeros aumentando la densidad del crudo y por ello aumentando también el punto de fluidez.

De las aseveraciones anteriores, se puede concluir que el punto de fluidez en conjunción con la temperatura de precalentamiento y la del sistema, proporcionan un indicador de la movilidad del aceite dentro del yacimiento y las tuberías.

Dentro de este concepto, también se debe considerar que el punto de fluidez, es un indicador aproximado de la parafinidad y aromaticidad relativa del crudo. El punto de fluidez más bajo corresponde a un mínimo contenido en parafinas y a un máximo contenido de aromáticos.

La noción del punto de fluidez es de vital importancia para el bombeo, conducción y almacenamiento de crudos, debido a que al conocer las propiedades del crudo a transportar, se pueden mitigar al máximo las problemáticas asociadas al punto de fluidez.

La *presión de vapor* ofrece un punto en el cual las fases líquida y gaseosa se encuentran en equilibrio mientras que el *punto de inflamación* de un crudo se define como la temperatura a la cual el crudo debe ser calentado bajo condiciones específicas para despedir suficiente vapor para formar una mezcla con aire que puede ser encendida momentáneamente por una flama. Estos conceptos ofrecen una medida del contenido de ligeros en la mezcla.

El *punto de nube* o *temperatura de precipitación de ceras*, Wauquier (2004), lo define como la temperatura a la cual una cera parafínica u otras sustancias sólidas comienzan a cristalizarse o a separarse de la solución formando un aspecto turbio, cuando el aceite se enfría a ciertas condiciones.

Esta temperatura se puede calcular, a través de modelos termodinámicos ajustados a datos y empleando datos pVT en conjunto con una prueba de medición de cromatografía de gases.

Es importante hacer notar que este punto indica la temperatura a la cual iniciará la depositación, pero no indica la cantidad de cera que se depositará, o la tasa de depositación.

La *actividad óptica*, es la rotación del plano de polarización de la luz. Esta actividad se presenta en sustancias orgánicas constituyendo pruebas sobre el origen orgánico del aceite estudiado (Speight, 2007).

El *índice de refracción*, es la relación de la velocidad de la luz en el vacío a la velocidad de la luz en el aceite. Este parámetro es empleado como un parámetro de caracterización para las fracciones de los componentes del petróleo. Considera un valor de 1.39 para aceites ligeros y de 1.49 para aceites pesados (Speight, 2007).

1.4. Química de los hidrocarburos.

Las propiedades químicas de los hidrocarburos, describen el potencial de los hidrocarburos de someterse a un cambio químico o reacción en virtud de la estructura de los hidrocarburos.

Speight (2011) describe el cambio químico que resulta en un producto, que puede ser completamente diferente en composición al hidrocarburo inicial (la isomerización no se considera un cambio en cuanto a composición, se considera un cambio en estructura).

Por ello, debido a que un cambio químico altera la composición original de la materia, el producto resultante usualmente involucra diferentes elementos o compuestos al final del cambio químico. Los átomos en los compuestos se reordenan de forma diferente, de manera tal que formen compuestos nuevos y diferentes.

En ausencia de una chispa o una fuente luminosa de alta intensidad, los *alcanos* son generalmente inertes a reacciones químicas.

Los *alquenos*, como se había visto con antelación, están compuestos de Carbono con Hidrógeno que contienen uno o dos enlaces dobles entre átomos de Carbono. Estos compuestos al quemarse forman hollín, Dióxido de Carbono y agua. Estos son más reactivos que los alcanos debido a su doble enlace.

Los múltiples enlaces (dobles o triples enlaces) son energéticamente menos estables para los átomos que los enlaces sencillos. Por esta razón, los átomos en un compuesto, tenderán a romper los enlaces múltiples para formar enlaces simples, los cuales son más estables energéticamente hablando. Esto explica porque los compuestos que contienen dobles o triples enlaces, son más reactivos que aquellos que contienen enlaces simples (Speight, 2011).

Los *alquinos* son hidrocarburos no saturados, que contienen uno o más triples enlaces entre átomos de carbono. Cuando estos se queman, tienden a formar hollín. Cuando se encuentra presente oxígeno, se pueden alcanzar altas temperaturas.

Por su parte, los cicloalcanos son diferentes de los hidrocarburos *alifáticos*, debido a que contienen una estructura de anillo que les permite formar un grupo homólogo de los compuestos. Los cicloalcanos son compuestos saturados y como los alcanos lineales, no son muy reactivos.

Los hidrocarburos aromáticos son derivados del benceno. Los miembros del grupo tienen seis electrones libres de valencia que son distribuidos en un círculo en la forma de una nube cargada. Debido a la presencia de estos electrones de valencia, se puede predecir la reactividad de estos compuestos aromáticos, la cual será igual a otros hidrocarburos no saturados. Sin embargo, el benceno es mucho menos reactivo que otros hidrocarburos no saturados (Speight, 2011).

1.5. Fluidos estructurados.

Un fluido estructurado es un líquido, es decir, una sustancia en la cual los átomos se encuentran de forma adyacente pero se pueden mover libremente a una escala local. Estos líquidos contienen estructuras poliatómicas en forma de granos o moléculas largas (Witten y Pincus, 2010).

Otra acepción, define a un fluido estructurado también llamado complejo, como aquellos materiales que contienen más de una fase y que reciben su nombre, debido a que el comportamiento reológico es dominado en forma general por las interacciones de los elementos que constituyen a estos fluidos complejos, y que deben sus propiedades distintivas e inusuales a las estructuras largas y poliatómicas que manifiestan un número variado de organización (Witten, 1990).

Existe una gran variedad de factores que afectan la estabilidad de estos fluidos, sin embargo, la viscosidad de la fase líquida usualmente es uno de los factores que afecta en mayor proporción las propiedades de este tipo de fluidos. Las partículas dispersas poseen un comportamiento muy variado dependiendo del tamaño de partícula, la forma, concentración y cualquier atracción con la fase continua en la cual se encuentran suspendidas.

1.5.1. Diferencia entre un fluido simple y un fluido estructurado.

Las diferencias sustanciales entre un fluido simple y un fluido estructurado son: la respuesta mecánica que presentan entre sí estos fluidos al ser sometidos a un esfuerzo, la viscosidad de cada uno de ellos y sobre todo, la forma en que se arreglan sus moléculas.

En un fluido simple, se considera un arreglo de moléculas compacto, lo que provoca que exista interacción entre éstas moléculas únicamente con las que se encuentran en su vecindad. Cuando se someten este tipo de fluidos a una deformación, provocará energía que se almacenará y subsecuentemente se disipará (Witten et al., 2010).

En contraste, un fluido complejo posee moléculas de cadenas de Carbono largas, que al ser sometidas a procesos de esfuerzo, generarán una deformación interna que

impactará directamente a la viscosidad. Al detener la deformación, se genera una distorsión que provocará que las moléculas no se reúnan inmediatamente es decir, ocurren perturbaciones que duran más tiempo (Witten et al., 2010).

Un fluido estructurado debe sus propiedades distintivas a las estructuras conectadas que son más largas que un átomo, pero más pequeñas que un cuerpo macroscópico clásico. Es decir, se encuentran en un rango de estudio intermedio. La estructura de cada uno de estos fluidos les confiere propiedades distintas a las de un líquido. Más importante aún, estas estructuras interactúan para crear nuevas formas de comportamiento cooperativo y auto organización.

1.5.2. Clasificación de los fluidos estructurados.

Una vez descritas las características de cada uno de estos fluidos, es importante clasificarlos de acuerdo a la forma del arreglo de sus moléculas y su comportamiento cuando son sometidos a diferentes deformaciones por lo que Witten et al. (2010), generó la siguiente clasificación:

Los *coloides* son fluidos que contienen partículas sólidas compactas y poliatómicas suspendidas en un solvente líquido. Las partículas coloidales proporcionan propiedades físicas propias al fluido.

Científicamente, los coloides son muy útiles como modelos de fluidos y sólidos. Esto es debido a que las partículas coloidales en coloides, interactúan cualitativamente de la misma manera que lo hacen pequeños átomos y moléculas en fluidos normales y sólidos. Sin embargo el tamaño mayor de las partículas genera un ambiente más favorable para observar perturbaciones y visualizar sus movimientos cooperativos que aquellos en pequeñas partículas y moléculas (Witten et al., 2010).

Las partículas coloidales tienden a atraerse entre sí y juntarse, si esta agregación continúa sin control, estas acumulaciones tenderán a migrar a la parte superior o al fondo del contenedor, eliminando la fase dispersa.

Por ello, mucho del estudio de los coloides se enfoca a la estabilización, fenómeno que se puede lograr mediante la modificación de la superficie de las partículas, para

prevenir la agregación con el fin de crear interacciones de repulsión que pueden compensar las fuerzas de atracción.

Un dato muy importante a notar, es que las emulsiones y los coloides no son lo mismo. Las emulsiones tienen gotas de líquido disperso en una fase continua líquido, mientras que los coloides poseen partículas sólidas como fase dispersa en un líquido que sería en este caso la fase continua. Por su parte, una espuma posee en su fase dispersa gas

Las partículas coloidales tienen una fuerte tendencia a agregarse en grandes grupos, que pueden ser compactos o dispersos. Cuando estas partículas se someten a la influencia de fuerzas de atracción que afectan la totalidad de la partícula, y que va aumentando en magnitud, dará como resultado un incremento del tamaño de las partículas que tenderán a precipitar. Es en este punto donde la estabilización entra en juego, logrando una distribución homogénea de las partículas en todo el volumen del fluido (Witten et al., 2010).

La energía de interacción de dos partículas coloidales en un solvente dado se magnifica debido a su volumen. Esto tendrá como consecuencia, que pequeños cambios en el solvente puedan tener largos efectos en la energía de interacción. Por lo que se puede cambiar la interacción entre dos partículas que se repelen, a una energía de atracción mucho más fuerte que la de repulsión inicial. Debido a esta atracción, las partículas se unen unas con otras conforme van chocando con otras partículas, lo que generará que las partículas se precipiten.

Este efecto es estudiado en los hidrocarburos para determinar las condiciones a las cuales las parafinas y asfaltenos se precipitan.

El mejoramiento de la interacción entre las partículas coloidales hace posible una forma de organización denominada *agregados coloidales*. Esta se forma, cuando la atracción entre dos partículas en contacto es tan fuerte que se adhieren permanentemente. Estas no pueden deslizarse o girar para maximizar el contacto, resultando en una estructura tenue que, a diferencia de la fase densa de partículas, esta se forma cuando las moléculas pequeñas precipitan en la solución (Witten et al., 2010).

Los agregados coloidales muestran los efectos de mejoramiento discutidos arriba para los coloides dispersos, adicionalmente poseen características derivadas de su estructura fractal como la generación de un fluido que pueda fluir alrededor de estas partículas, en lugar de a través de las partículas como ocurre con los coloides dispersos. Este patrón como se observa genera una resistencia al flujo, elevando la viscosidad.

Los *polímeros* son otra forma de producción de una estructura tenue y poliatómica. Es a través de la unión de pequeñas moléculas en una cadena flexible que formarán un polímero. La sucesión de cadenas entre los monómeros, generará una cadena flexible que se moverá en forma aleatoria. Por ello, la predicción de la dirección que tomarán las cadenas de un polímero cuando son sometidas a un esfuerzo, se vuelve un fenómeno que no es capaz de ser pronosticado (Witten et al., 2010).

La forma más simple y más común de polímeros son los hidrocarburos es decir, moléculas que consisten de Hidrógeno y Carbono. Es conveniente por ello, clasificarlos de acuerdo a su polaridad esto es, su grado de polarización eléctrica.

Los hidrocarburos menos polares son los saturados, en los cuales cada Carbono se encuentra enlazado con cuatro diferentes átomos. El enlace en los hidrocarburos es muy estable, simétrico y difícil de deformar.

Los hidrocarburos saturados de cadenas pequeñas son los aceites y las ceras, las cuales se mezclan bien entre ellas pero no se pueden mezclar bien con componentes polares, razón por la cual el agua y el aceite no se mezclan. Como algunos coloides agregados, algunos polímeros poseen las propiedades de ajuste de espacio que tienen los fractales. Esto es que en el volumen donde usualmente se aloja una cadena, se pueden alojar cientos de cadenas (Witten et al., 2010).

Esta propiedad de flexibilidad de un polímero tenue, le proporciona propiedades que un agregado coloidal no tiene, como la configuración estructural que, debido a la libertad de las cadenas, puede adoptar diferentes formas. Estas cadenas pueden ser deformadas drásticamente por perturbaciones leves sin efectos permanentes.

A diferencia de los agregados coloidales, los polímeros pueden estar concentrados en fracciones volumétricas iguales a la unidad. En este límite sin disolventes llamado el estado de fundición, las cadenas compenetran y se enredan con fuerza entre sí. Cada cadena interactúa directamente con otros cientos de fuerza y estas fuerzas se comunican de manera que se puede producir una deformación reversible grande en cada cadena. Esta deformación aleatoria de las cadenas es lo que produce la recuperación en una banda de goma (Witten et al., 2010).

De esta manera, cuando un polímero líquido se deforma abruptamente, se presenta un comportamiento elástico en un tiempo corto; pero en tiempos largos las cadenas se desenredan olvidando su distorsión inicial que puede ser del orden de algunos segundos. Se pueden llegar a generar mezclas de polímeros de diferentes longitudes y formas, que generarán fluidos que se comportan como un caucho muy duro en tiempos cortos y como una goma flexible en tiempos más largos.

Los *surfactantes*, también llamados tensoactivos, son otra categoría de los fluidos estructurados. Una molécula de surfactante es anfílica esto es, que incorpora partes que si no estuvieran conectadas, serían fuertemente inmiscilbles. En su lugar, estas moléculas se acomodan como micelas. Una micela es una configuración en la que las partes inmiscibles se agrupan, minimizando su contacto con un disolvente (Witten et al., 2010).

En el agua por ejemplo, al tener hidrocarburo (el cual es una sustancia hidrofóbica) las colas se agrupan todas juntas, mientras que las cabezas polares apuntan hacia el agua. En el caso opuesto, las micelas invertidas tienen sus partes iónicas agrupadas. Estas micelas constituyen un coloide poliatómico con las características propias mencionadas con anterioridad.

Cualquier interface aceite-agua formará claramente un ambiente muy favorable para un agente tensoactivo; en la interface, la cola de la molécula hidrofílica puede estar en el agua y la cola hidrofóbica se encontrará en el aceite.

En consecuencia, estas estructuras tienen un ambiente favorable para su formación en estos ambientes de interfaces, propiciando que se presente un fenómeno muy cercano a la miscibilidad entre el agua y el aceite aunque estos no se mezclen en el sentido estricto de la palabra debido a que el agente surfactante, puede reducir la tensión interfacial prácticamente a cero, permitiendo que el área interfacial entre el agua y el aceite crezca espontáneamente. El resultado es una microemulsión termodinámicamente estable de aceite, agua y el agente tensoactivo que está lleno de interfaces de aceite – agua que fluctúan (Witten et al., 2010).

1.6. Precipitados de los hidrocarburos.

1.6.1. Ceras.

Las ceras o parafinas son compuestos alcanos que presentan cadenas largas y que se encuentran en el aceite crudo. Poseen en promedio una densidad de 0.8 g/cm^3 . Como se mencionó con anterioridad, este tipo de hidrocarburos es esencialmente inerte a las reacciones químicas y es por ello resistente al ataque de ácidos y bases (McLean y Kilpatrick, 1997).

Estos crudos parafínicos son mezclas que consisten en pequeños cristales, que usualmente se aglomeran para formar partículas granulares. Las ceras varían en consistencia de un tipo gelatinoso a una forma dura; cuanto más largas sean las cadenas de los alcanos que contienen estas parafinas, formarán depósitos de mayor dureza, los cuales pueden contener asfaltenos, resinas, gomas y materia orgánica como arena fina, arcilla, sal, incrustaciones y agua.

Los hidrocarburos parafínicos pueden causar una variedad de problemas en los sistemas de producción, causando desde emulsiones con sólidos estabilizados a un flujo de tipo gelatinoso para el aceite.

La problemática asociada con las ceras, ocurre cuando el crudo disminuye de temperatura hasta alcanzar un rango en el cual se comienzan a formar cristales. La cera

es una sustancia contenida naturalmente en la mayoría de los aceites crudos y, dependiendo de las características, esta puede causar problemas.

La acumulación de ceras en las tuberías incrementa conforme la temperatura del fluido disminuye, si esta no se controla puede resultar en una drástica reducción en la eficiencia de flujo a través de la tubería.

Es necesario recordar que la temperatura a la cual comienza la formación de dichos cristales y el crecimiento de los mismos, se le conoce como temperatura de nube o temperatura de aparición de ceras. Los cristales se pueden formar ya sea en el fluido, formando partículas que son transportadas en el flujo o depositarse en una superficie fría donde los cristales puedan crecer y obstruir la superficie.

La formación de geles y la acumulación, son los mayores problemas que una cera puede causar en un sistema de producción. La formación de un gel ocurre cuando la cera precipita del aceite y forma una estructura que se extiende en la tubería.

Esto no ocurre mientras el aceite fluye, debido a que la estructura intermolecular se destruye por los esfuerzos de cizalla. Cuando el flujo se detiene, las partículas de cera comenzarán a interactuar, juntándose y formando una estructura en forma de gel.

La acumulación resulta en una restricción al flujo o posible bloqueo de la tubería. Un bloqueo completo debido a la acumulación es extraño. La mayor parte de los bloqueos ocurren cuando se corre un diablo a través de las tuberías, posterior a que ha ocurrido una acumulación.

En esta situación, el diablo continuará desgastando la capa de cera pegada en la pared de la tubería formando un bache viscoso o una forma que asemejará una vela, la cual se formará al frente del diablo (McLean et al., 1997).

Sin embargo, si la vela en cuestión se vuelve muy larga, puede alcanzarse una condición en la cual no existirá presión suficiente para que el diablo mueva esta cera. Cuando estas condiciones se llegan a presentar, el diablo se atascará y será necesaria una

intervención para remover la obstrucción antes de que el diablo pueda volver a moverse.

Al considerar procesos de aseguramiento de flujo, los siguientes puntos al trabajar con ceras en aceites deberán tomarse en cuenta:

- ◆ La depositación en líneas de transporte es gradual, pero pueden ocurrir bloqueos de tubería.
- ◆ Pueden ocurrir procesos de formación de cera que se comportará como un gel, durante un paro prolongado.
- ◆ En un reinicio de operaciones de bombeo, se esperarán altas presiones como resultado de la alta viscosidad que logran las ceras.
- ◆ El manejo de ceras en instalaciones superficiales requerirá de una temperatura mayor en los separadores.

La formación de ceras comprende un proceso de naturaleza compleja, ya que ésta se encuentra compuesta de una serie de parafinas normales de diferentes longitudes, algunas parafinas ramificadas, y el aceite incorporado, la acumulación de cera con el tiempo, puede llegar a un punto en el que se limitan las tasas de flujo.

Este proceso es controlado por la temperatura por lo que conforme cae, las parafinas en estado líquido comenzarán a salir de la solución como sólidos y los depósitos de cera se formarán en las paredes de la tubería, donde se presentará una temperatura menor.

De manera adicional a la acumulación, se puede llegar a un proceso de formación de geles que podrá llevarse a cabo durante alguna falla en el sistema producto de la falta de flujo y del descenso de temperatura de la línea.

Una vez que esto ocurre se vuelve verdaderamente complicado reiniciar el flujo en el sistema debido a la alta viscosidad del aceite que ha pasado a ser un gel.

La acumulación de ceras es gradual y puede ser controlada mediante la regulación de la temperatura del sistema y de la temperatura de la pared de la tubería. Esta acumulación ocurrirá, una vez que el aceite se encuentre por debajo del punto de nube

sin embargo, se han llevado a cabo estudios que muestran que la depositación incluso puede ocurrir por encima del punto de nube. Por ello, para prevenir la formación de parafinas, la temperatura del sistema deberá permanecer 9°C por encima del punto de nube.

1.6.2. Asfaltenos.

Los asfaltenos como se definieron con anterioridad, son compuestos del aceite crudo, de color negro y no solubles en n-heptano. Su densidad promedio se encuentra alrededor de 1.22 gm/cm³.

Hablando de su estructura química, consisten en una estructura de anillo policíclica de condensados y aromáticos. Son solubles en solventes aromáticos pero son insolubles en destilados como el queroseno y el diésel. Así mismo, los asfaltenos son insolubles en otros hidrocarburos de peso molecular bajo como el propano y el butano (McLean et al., 1997).

Para poder tener una idea más clara de la importancia de los asfaltenos en el aceite crudo, se muestra un esquema en el que se muestran las fracciones SARA.

En la Figura 1.7, se muestra que las moléculas asfálticas, se encuentran rodeadas por resinas que actúan como agentes peptizantes (agentes que mejoran la dispersión) manteniendo a los asfaltenos en una dispersión coloidal.

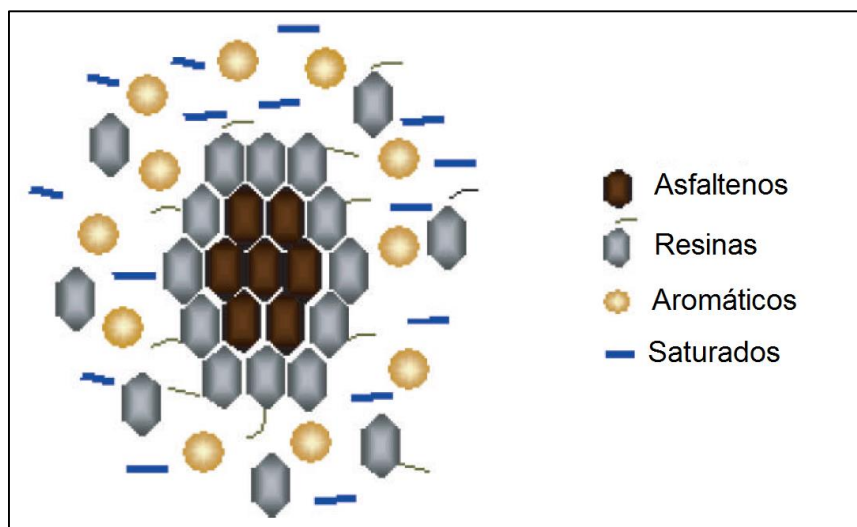


Figura 1.7 — Esquema simplificado de la estructura del aceite crudo (Modificado de Mullins et al., 2007).

Las resinas están compuestas típicamente de un grupo con terminación polar, que usualmente contiene átomos como el oxígeno, azufre y nitrógeno, así como grupos parafínicos no polares (Mullins, 2007).

Las resinas son atraídas a las micelas de los asfaltenos a través de sus colas. El componente parafínico de la molécula de resina, actúa como una cola realizando la transición al grupo no polar del aceite donde las moléculas existen en solución (Mullins, 2007).

Los asfaltenos tienen su origen en moléculas complejas que se encuentran en plantas y animales, estas han sido parcialmente rotas debido a la acción de la temperatura y la presión a través del tiempo, acarreando el grueso de componentes inorgánicos polares presentes en el aceite crudo, incluyendo azufre y nitrógeno, y metales como el níquel y el vanadio. Sin importar el tipo de aceite, todos contienen una cierta cantidad de asfaltenos (McLean et al., 1997).

Los asfaltenos únicamente se vuelven problemáticos durante la producción cuando son inestables. La estabilidad de los asfaltenos, es función de factores como los aromáticos y las resinas. La estabilidad de los asfaltenos depende de la composición, presión y temperatura del aceite. Los asfaltenos pueden desestabilizarse debido a la adición de ácido o ciertos tipos de fluidos de terminación (Bai et al., 2010).

Sin embargo, de los factores antes mencionados, los que más afectan son la presión y la composición. Los asfaltenos se vuelven inestables a medida que la presión decrece y la fracción de alifáticos incrementa. Si la fracción alifática alcanza una concentración límite, los asfaltenos comenzarán a precipitar. Esta presión se describe como punto de precipitación.

La Figura 1.8 muestra el efecto de la presión en la estabilidad de los asfaltenos. En la parte izquierda, los asfaltenos son inestables mientras que el lado derecho muestra asfaltenos estables.

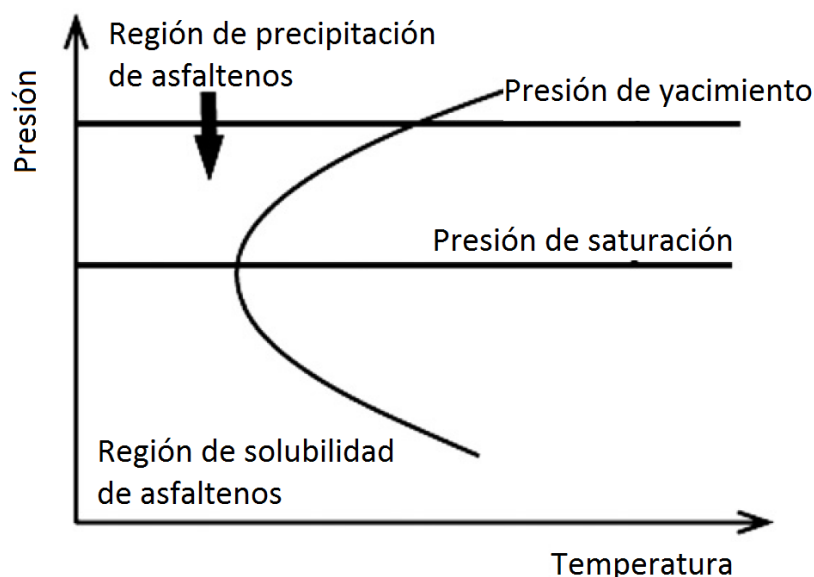


Figura 1.8 — Efecto de la presión en la estabilidad de los asfaltenos (Modificado de Bay, 2010).

En general, los asfaltenos provocan una limitada cantidad de problemas operativos debido a que, la mayoría de los aceites con una alta cantidad de asfaltenos, poseen asfaltenos estables. Los problemas típicos ocurren únicamente corriente abajo debido a la acción del mezclado o alta temperatura.

Los aceites crudos con asfaltenos inestables provocan fallas en válvulas, estranguladores y tuberías debido a su acumulación, procesos que reducirán el diámetro de flujo a través de estos elementos. Así mismo, los asfaltenos en estado sólido tienden a estabilizar las emulsiones agua/aceite, complicando el proceso de separación y tratamiento de agua en las baterías de separación.

Los asfaltenos como se ha mencionado con anterioridad, son típicamente sustancias de color oscuro mismas que por su consistencia pegajosa, tienden adherirse a las superficies dificultando su remoción.

Se cuenta principalmente con tres pruebas de detección de asfaltenos.

- ◆ La prueba del valor P. Esta prueba involucra la evaluación del crudo mezclado con una cetona. La adición de parafinas tenderá a desestabilizar los asfaltenos en el aceite. La estabilidad del aceite incrementará con la cantidad de cetona que podrá ser adicionada antes de que muestre cantidades de asfaltenos precipitando.
- ◆ El análisis SARA. Esta prueba analiza la estabilidad de los asfaltenos a través de la medición de la concentración de los componentes primarios en el aceite crudo, hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. La relación de los saturados con los aromáticos y los asfaltenos con las resinas se somete a un análisis y es empleado para determinar la estabilidad del aceite.
- ◆ El análisis pVT. Esta prueba emplea dos valores que se encuentran disponibles del análisis pVT, la densidad in situ y el grado de bajosaturación (la diferencia entre la presión de yacimiento y el punto de burbuja) para generar una valoración general de la estabilidad de los asfaltenos. En general, el incremento del grado de bajosaturación y el incremento de la densidad in situ, están relacionadas con la disminución en la estabilidad de los asfaltenos.

1.7. Precipitación y depositación.

El concepto de *precipitación* hace referencia a una reacción química que genera que las sustancias disueltas en un fluido, se transformen en sólidos (que en general son más densas que el fluido que las contiene). El concepto de precipitación se emplea en la formación de sólidos en ceras también llamadas parafinas, debido a la forma de descender de estas partículas (McLean et al., 1997).

La precipitación de asfaltenos puede ocurrir como se mencionaba antes, debido a la alteración molecular de las moléculas de asfaltenos en operaciones como: la mezcla de fluidos hidrocarburos no compatibles (como en el caso de la dilución de hidrocarburos), inyección de algún fluido miscible, inyección de CO₂ para mantenimiento de presión, uso de gas hidrocarburo para B.N. o en trabajos de estimulaciones ácidas.

La adición de moléculas que difieren en sus propiedades químicas de las resinas y asfaltenos en términos de su tamaño, estructura y solubilidad, alteran el equilibrio que existe en la porción no polar del aceite crudo.

Por ejemplo en el caso de la dilución de hidrocarburos, se añaden alcanos líquidos (como el pentano, hexano o heptano) en un intento para reducir la viscosidad; el resultado de este procedimiento es la alteración en las características del crudo haciéndolo más ligero. En respuesta, se genera un proceso de desorción (extracción de la sustancia) por parte de las resinas de la superficie del asfalto, en un intento por recuperar el equilibrio termodinámico que existe en el aceite.

Este proceso de desorción de las resinas obliga a las micelas de los asfaltenos a aglomerarse en un esfuerzo por reducir la energía libre en su superficie como se ilustra en la Figura 1.9.

En cantidades suficientes de la solución agregada al aceite, las moléculas asfálticas se conjuntan en grandes cantidades superando las fuerzas Brownianas que mantienen las partículas suspendidas en el coloide, precipitándolas.

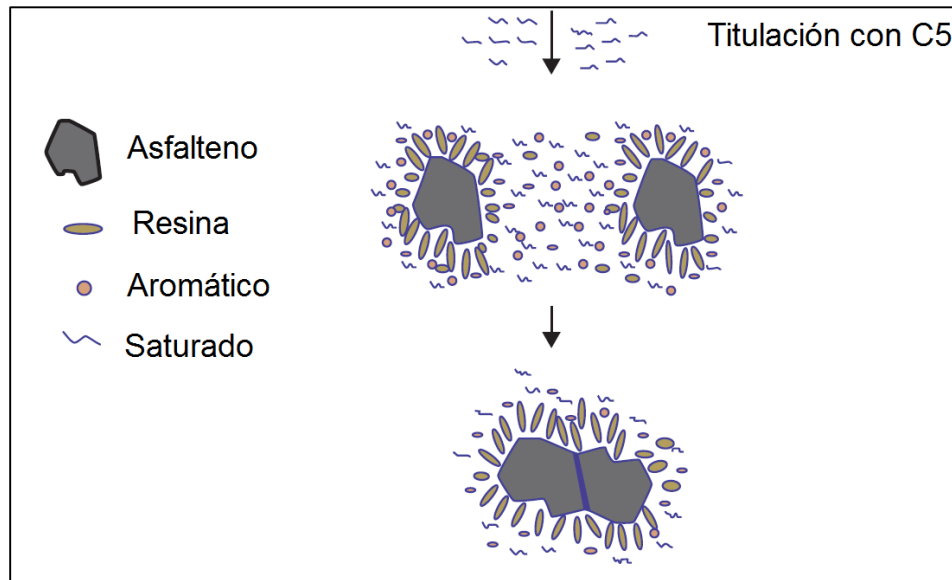


Figura 1.9 — Esquema de precipitación de asfaltenos debido a una titulación con n-C5 (Modificado de Mullins et al., 2007).

De acuerdo a lo anterior, el tipo de solvente añadido al crudo podrá ser crucial para determinar la cantidad y características de los asfaltenos precipitados.

De acuerdo a Mullins et al. (2007), este proceso se puede explicar mejor con un ejemplo que se ilustra en la Figura 1.10, en la cual se observa el porcentaje de asfaltenos inducidos a precipitar producto de la adición de una titulación con una relación 40:1 de aceite (n-alcano). El proceso de precipitación disminuye a medida que aumenta el número de carbonos en la titulación.

La inspección visual de los precipitados revela una variación entre las texturas de los asfaltenos y las características del número de carbonos de la titulación. Mientras que los alcanos con un número menor de carbonos provocan la precipitación de asfaltenos pegajosos, la adición de alcanos con un número mayor de carbonos muestra asfaltenos con una textura de polvo tipo seco.

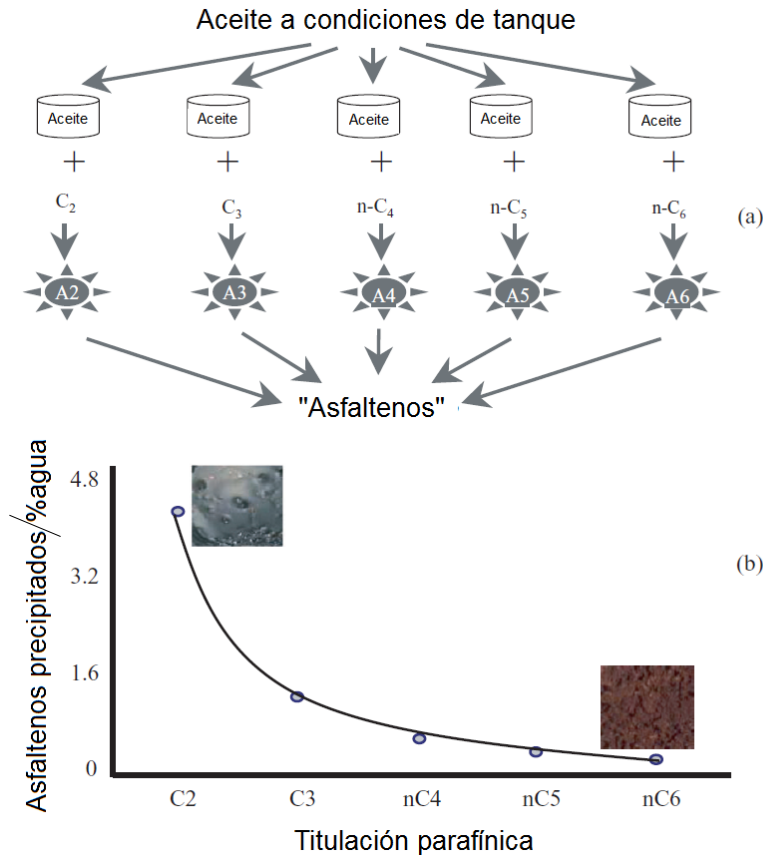


Figura 1.10 — Efecto del número de carbonos en la titulación parafínica, en la precipitación de asfaltenos: (a) metodología experimental (relación titulación a aceite = 40:1) y (b) cantidades y texturas de los asfaltenos (Modificado de Mullins et al., 2007).

Como lo muestra este experimento, los asfaltenos que precipitan son diferentes cuantitativa y cualitativamente. De este experimento también se puede concluir que los n-alcenos con un número menor de carbonos, tienden a precipitar resinas con los asfaltenos. Adicionalmente, se ha establecido que las ceras y ocasionalmente las resinas, tienden a precipitar junto con los asfaltenos cuando la titulación se lleva a cabo a temperatura ambiente.

La precipitación y depositación de asfaltenos en el aceite también puede ocurrir a la profundidad a la cual el aceite pasa al estado de saturación; este fenómeno se presenta debido a la compresibilidad de las de las fracciones ligeras y de las parafinas y asfaltenos presentes en el aceite bajosaturado.

La fracción de volumen relativa a las fracciones ligeras dentro de la fase líquida incrementa a medida que la presión del fluido bajosaturado se aproxima al punto de

burbuja. Dicho efecto es similar a la adición de un hidrocarburo de bajo peso molecular a un aceite con alto contenido de fracciones pesadas, lo que causará una depositación de asfaltenos (McLean et al., 1997).

La *depositación* por su parte, describe el proceso a través del cual, la acumulación de sólidos precipitan formando una película del sólido sobre la superficie. Por ello, una condición necesaria pero no suficiente para lograr la depositación de la fase sólida, es la precipitación; esto significa que la precipitación no garantiza la generación de un proceso de depositación.

La precipitación es un proceso que principalmente se encuentran en función de variables termodinámicas como la composición, presión y temperatura. Por su parte, la depositación depende de la dinámica de flujo, la transferencia de masa y calor, así como de las interacciones sólido-sólido y superficie-sólido.

La mayoría de los problemas operativos relacionados con el aseguramiento de flujo, involucran a las parafinas y los asfaltenos, sin embargo, para que estos existan deberían existir en primer lugar procesos de precipitación de las fases sólidas.

Las parafinas pueden precipitar de los crudos cuando se modifican las condiciones de equilibrio, perdiendo solubilidad de la cera en el crudo. La pérdida de solubilidad sin embargo, no necesariamente causa depositación.

Los cristales de cera normalmente tienen forma como de agujas y si permanecen como cristales, tienden a dispersarse en el crudo en lugar de depositarse en la superficie.

Para que estos materiales se mantengan unidos, se requiere de un material que junte estos cristales y forme una partícula más grande, estos aglomerados se separarán del crudo y formarán depósitos en las tuberías.

Los asfaltenos son frecuentemente el material que mantiene unidos estos cristales aunque también pueden llevar a cabo esta función los finos y productos de la corrosión (McLean et al., 1997).

La temperatura es la causa más común de la depositación de cera, debido a que la solubilidad de ceras disminuye a medida que la temperatura disminuye. Existen ciertos procesos que favorecen la disminución de la temperatura a través del sistema de producción por ejemplo: la expansión del gas y del aceite a medida que disminuye la presión; en el paso del crudo a través de las instalaciones podemos mencionar algunos puntos que generan disminución de temperatura como: a través del estrangulador, de la línea de flujo y a través del separador (McLean et al., 1997).

En algunos puntos del sistema, la temperatura puede disminuir por debajo del punto de fusión y cierta cantidad de cera comenzará a acumularse debido a las condiciones favorables que se presentarán en ese punto.

Así mismo, la liberación de gas en solución y el paso de las fracciones más ligeras a la fase gaseosa, provocará una disminución de la solubilidad de la cera. Este efecto contribuirá a la depositación en las líneas de transporte y en los tanques de almacenamiento.

Existen ciertos signos que pueden indicar el inicio de la depositación de parafinas, mismos que habrá que advertir para evitar problemas operativos.

Por ejemplo, un cambio en la apariencia del crudo, como si se generaran nubes dentro del aceite, indicará que las parafinas están dejando de estar en solución y comenzarán en breve a depositarse.

La depositación de parafinas puede estar afectada por cambios en la relación agua-aceite. Sin embargo, el efecto primario se encuentra relacionado con cambios en la relación del fluido producido con el corte de agua.

Un incremento en los gastos de producción involucrará un incremento en la temperatura de la cabeza del pozo y una depositación menor de ceras así como una disminución en la producción generará un efecto contrario.

Un incremento en el corte de agua, incrementará la cantidad de agua que estará en contacto con las paredes de la tubería, reduciendo la probabilidad de que el crudo entre

en contacto con las superficies metálicas; si no se genera un flujo en el cual se evite que las ceras entren en contacto con la tubería y se encuentre a bajas temperaturas, el proceso de depositación continuará (McLean et al., 1997).

Aunque se generan problemas por corrosión al generar este tipo de flujo, los costos para solventar este problema son menores que los asociados para el control de las parafinas.

Por ejemplo, el uso de inhibidores de corrosión es una técnica que se puede emplear para contrarrestar esta problemática. También se deberá tener en cuenta que la producción de agua con aceite parafínico podrá generar emulsiones que se verán estabilizadas por las parafinas (McLean et al., 1997).

Su depositación en sistemas de producción no es tan común como la de las parafinas, pero los problemas pueden ser muy severos en instalaciones que producen aceites con alto contenido de asfaltenos. Los asfaltenos usualmente se separan del aceite y se depositan en las tuberías.

De acuerdo a Bay et al, (2010) y los experimentos que ha realizado, se observó que aproximadamente el 5% de los asfaltenos totales que precipitan, forman depósitos. Esta masa calculada en experimentos, puede emplearse para predecir la masa de depositación que se prevé manejar en producción. Aunque este número es un sobreestimado de los valores reales que se pueden encontrar, es un buen número para propósitos de diseño y prevención.

De experimentos que llevaron a cabo Bay et al. (2010), se demostró que la depositación de asfaltenos, también es un problema de tipo eléctrico. Esto se comprobó al someter una muestra de crudo y colocar dos electrodos de platino bajo un potencial eléctrico por varios días; al cabo de este tiempo, se pudo observar que el electrodo negativo estaba limpio, mientras que el electrodo positivo estaba cubierto por un material negro similar a los residuos encontrado en los separadores.

La capa localizada en la parte negativa indica que las micelas están cargadas negativamente. Este proceso de carga se lleva a cabo cuando existe flujo en capilares o en el medio poroso.

2. Transporte de crudo pesado a través de tuberías.

El constante aumento en las necesidades energéticas a nivel global, ha incrementado la demanda de aceite crudo. Considerando que la producción de aceite superligero, ligero y pesado han ido disminuyendo, se ha volteado la mirada hacia los llamados aceites extrapesados o incluso a los crudos pesados menores a los 15°API.

De acuerdo con datos del IEA, en la actualidad el aceite pesado representa al menos la mitad de los recursos petroleros recuperables en el mundo (Martinez et al., 2011).

A través de los años, la explotación de crudos pesados y extrapesados ha sido mínima; esto se debe a las dificultades técnicas para su transporte y extracción, lo que lleva a una disminución en el beneficio económico final, comparado con un campo de aceite ligero.

Países como Canadá y Venezuela, a través de los años han enfocado su tecnología en la explotación de crudos extrapesados, mitigando las complicaciones asociadas este tipo de recursos.

Por ello, muchas de las soluciones empleadas en la actualidad para la producción en superficie, tienen su origen en estos países.

En México, no es ajena la explotación de crudos pesados y extrapesados como lo demuestra el desarrollo del campo Samaria o los campos del proyecto de aceite extrapesado en el Golfo de México.

A pesar de ello, debido a que en el momento de su descubrimiento y desarrollo se enfocaron un mayor número de recursos, a proyectos que fueron más atractivos en el aspecto económico, se relegó durante muchos años un estudio a profundidad que analizara las problemáticas en dichos campos y brindara soluciones para eliminar o aminorar estos conflictos.

Con la disminución de la producción de grandes yacimientos, cobraron auge las técnicas para el rejuvenecimiento de campos maduros, en las que se incluye como parte sustancial, una sección de aseguramiento de flujo para crudos pesados.

Por ello, en el país existe un creciente interés en el uso de aceites crudos pesados para la generación de combustibles y productos petroquímicos. Es conveniente por ello, considerar que la producción de crudos pesados y extrapesados, supone retos diferentes a la explotación de crudos más ligeros que influye en el aspecto económico de la explotación del campo.

Los aceites pesados y extrapesados, presentan un alto contenido de azufre, sales y metales como el níquel y el vanadio, factores que afectarán a la postre, las condiciones a las cuales podrá ser transportado el crudo.

La conducción de estos crudos a través de tuberías es la forma más barata y conveniente para el transporte. Sin embargo, el transporte supone problemas asociados con la alta viscosidad (con valores de 10^3 cp hasta 10^6 cp), problemas de inestabilidad de asfaltenos, cierre gradual de tuberías, caídas de presión mayores a las que se presenta en la producción de aceites ligeros e incluso paros de producción.

La presencia de asfaltenos, aunado a una baja presencia de componentes ligeros, provoca una alza en los valores de viscosidad y una baja gravedad API (considérese baja gravedad cuando se presentan valores menores a 20° API en crudos pesados y menores a 10° API para el caso de crudos extrapesados).

Para estudiar y dar soluciones a las dificultades antes mencionadas y lograr un transporte óptimo de este tipo de aceites, se consideran tres enfoques tecnológicos (Martinez et al, 2011):

- ◆ Empleo de reductores de viscosidad.
- ◆ La reducción de fricción entre el aceite y la tubería.
- ◆ Mejoramiento de crudo in-situ.

La reducción de viscosidad considera:

-
- a) Dilución del aceite con otras sustancias.
 - b) Formación de emulsiones agua-aceite.
 - c) Incremento o mantenimiento de la temperatura de flujo.
 - d) Reducción del punto de fluidez del aceite crudo.

En el ámbito de los reductores de fricción se toman en cuenta las siguientes alternativas:

- a) Adición de sustancias que reducen la fricción dentro de la tubería.
- b) Desarrollo de flujo anular.

Por último, se considera un mejoramiento fisicoquímico del aceite mediante la adición de productos químicos con una gravedad API mayor que la del crudo producido, enriqueciendo el producto.

Es posible la combinación de varias de estas soluciones para la producción de estos crudos y no se deberán considerar como opciones únicas para el transporte de crudos.

En los siguientes párrafos, se detallará más a fondo en qué consisten cada una de estas soluciones. Debido a que los mejoradores de flujo a los que se hace mención en este trabajo están contenidos dentro de los reductores de viscosidad, a esta sección se le dará una explicación más detallada.

2.1. Reductores de viscosidad.

2.1.1. Dilución de crudo pesado y extrapesado.

La dilución consiste en la adición de aceite ligero a aceites pesados o extrapesados, aunque en este proceso también se considera la adición de condensados. Esta técnica, que se emplea desde 1930, logra la reducción de viscosidad del aceite pesado con la adición de un 20 a un 30% de solvente, respecto al total de crudo pesado de forma tal que reduce las caídas de presión (Gateau, Hénaut, Barré, Argiller, 2004).

Este procedimiento es eficiente especialmente en lugares donde se cuente con un abasto suficiente de aceite ligero o condensados. En el caso de Canadá, hasta finales de los años 80's, se hizo uso de condensados para transportar casi toda la producción de crudo. Sin embargo, existía un problema con el uso de condensados y es que la disponibilidad era variable en función de la demanda de gas natural que se tenía, lo que no proveía una certidumbre al abasto de estos productos líquidos para su implementación en la corriente de aceite pesado (Martínez et al, 2011)

Así mismo, deberá considerarse para la aplicación de este método, la incorporación de instalaciones de bombeo y ductos para llevar el aceite ligero o los condensados al lugar donde se llevará a cabo la mezcla.

En el caso de la dilución de hidrocarburos, al realizarse la mezcla de ambas sustancias, se presenta un cambio en la composición que afectará directamente a la estructura química de la mezcla, por ello las reglas de mezclado convencionales no aplican para definir las proporciones adecuadas que se deben implementar en estas combinaciones.

Para determinar la proporción adecuada de diluyente con el aceite pesado, se requieren de una serie de pruebas a fin de determinar la proporción de diluyente necesaria para que se obtenga una reducción de viscosidad que mejore el proceso de transporte del crudo, sin que se eleve de forma desmedida el costo del transporte.

Este último punto es de vital importancia para este tipo de proyectos, ya que en varias partes del mundo debido al desconocimiento de las interacciones moleculares que se llevan a cabo al interior de estas mezclas, se cree que cuanto mayor sea la proporción de diluyente, mejores resultados se obtendrán sin considerar las implicaciones de costo que tendrá y que quizá la disminución en el ámbito de la viscosidad no será significativa respecto al gasto que se tendrá debido a la inyección de diluyente.

Este proceso a pesar de plantear una solución que se aprecia viable, no está exenta de problemas, mismos que se discutirán a continuación.

Martinez et al. (2011) plantearon que la aplicación de la dilución de hidrocarburos involucra problemas asociados a la estabilidad de parafinas y asfaltenos, debido a que

la adición de aceites ligeros y condensados, genera precipitación y eventualmente, cierre de tuberías.

Una de las soluciones para combatir esta problemática es indicada por Iqbal, et al. (2006). En este trabajo, los autores especifican una técnica para el mejoramiento de crudo pesado incluyendo un proceso de desalado, deshidratación, extracción de solvente y otros procesos químicos entre los que se incluye un removedor de asfaltenos.

Este proceso basa su sustento en el hecho de que la mezcla de aceite crudo – con aceite ligero, es sometida a procesos de deshidratación para cumplir con los requerimientos de calidad del agua, referente al aspecto del agua, permitiendo que las sales permanezcan en la corriente.

La influencia de las sales en la inestabilidad de los asfaltenos es un tema que se abordará más adelante, pero del aspecto rescatable de esta patente, radica en que al remover los asfaltenos, el problema se elimina por completo.

Por su parte Argillier et al. (2006), propusieron otra solución para solventar esta problemática a través de una precipitación de los asfaltenos, mediante la adición de n-alcenos, mismos que se reincorporarán al aceite para obtener una sustancia parecida a un lodo negro. Este proceso rompe la estructura coloidal de los aceites pesados, generando una disminución en la viscosidad del crudo.

Argillier et al. (2005), mencionaron que para generar un proceso de dilución, también es válido el empleo de sustancias tales como naftas. En los estudios realizados por estos autores, se muestra una buena compatibilidad con los asfaltenos y un fácil reciclado para ser reinsertados en la corriente. Debido a la interacción polar que presentan, influyen en la disminución de la viscosidad del aceite diluido.

Es importante hacer mención que este método funciona a partir de la generación de un aumento de las interacciones entre el solvente y los componentes polares en el aceite crudo (principalmente asfaltenos), de forma tal que interrumpe las interacciones entre los mismos asfaltenos, razón principal del aumento de viscosidad en la mezcla.

Las técnicas mencionadas anteriormente no son las únicas ni exclusivas para el proceso de dilución, pero son las que han sido implementadas de manera más extensiva y que han presentado los resultados más favorables para la producción de crudos pesados.

2.1.2. Formación de emulsiones.

De manera natural, las emulsiones se forman en el proceso de producción de hidrocarburos o incluso durante el transporte de crudo a través de tuberías. Se encuentran principalmente agua – aceite (agua como fase dispersa y aceite como fase continua) o incluso más complejas como aceite – agua (aceite como fase dispersa y agua como fase continua).

Para comprender mejor cómo se encuentran distribuidas cada una de las fases de acuerdo al tipo de emulsión que se presenta, esta clasificación se muestra ejemplificada en la Figura 2.1.

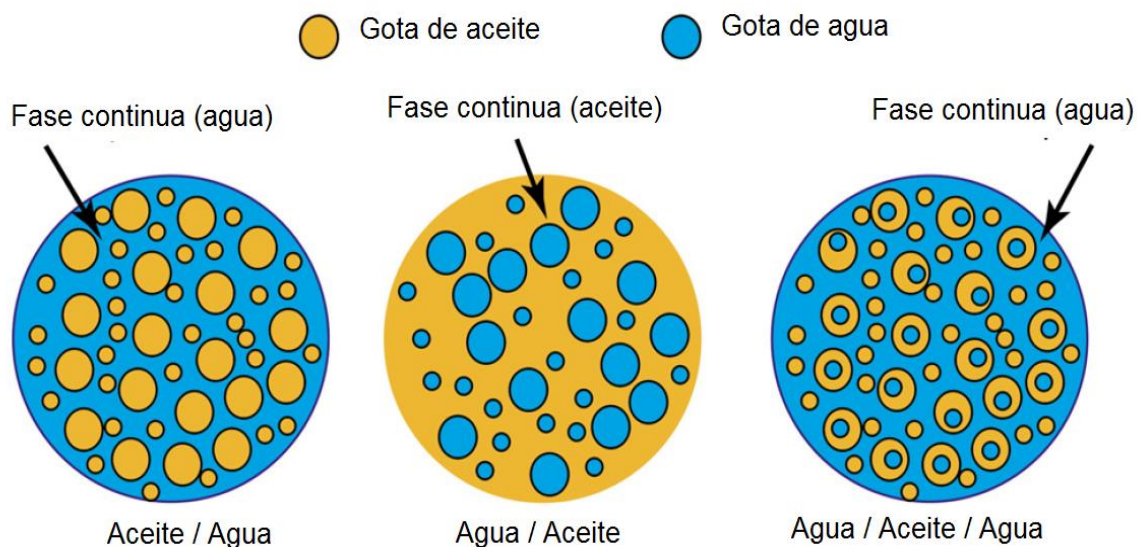


Figura 2.1 — Emulsiones generadas en la producción y transporte de hidrocarburos (Modificada de Martínez et al., 2011).

La formación de estas emulsiones genera un aumento sustancial en la viscosidad, en la corrosión, etc.; además de las complicaciones que se presentan para el proceso de desalado y deshidratación, debido a la dificultad que supone el rompimiento de éstas.

Sin embargo, se puede hacer uso de emulsiones aceite en agua para el transporte de crudo pesado y extrapesado; principalmente en locaciones donde no se cuenta con cantidad suficiente de diluyente pero sí se tiene a disposición agua, ya sea de formación, de mar o si se tiene una fuente de abastecimiento autorizada.

La estabilidad de las emulsiones dependerá de varios parámetros, entre los que se pueden destacar:

- ◆ La composición del aceite en términos de las moléculas tenso-activas (asfaltenos y ácidos nafténicos).
- ◆ La salinidad de la fase acuosa.
- ◆ pH del agua.
- ◆ Metales presentes en el aceite.
- ◆ Tipo de surfactante empleado para la formación de emulsiones.
- ◆ Temperatura.

Y otros como: el volumen de agua, tamaño de las partículas

Para poder lograr una emulsión, se debe tomar en cuenta que se requiere de una fuerza externa para formarla. Los procesos de agitación o mezclado estático/dinámico, pueden ser de gran ayuda para lograr la inclusión del aceite dentro de la fase acuosa; así mismo, se pueden formar mediante la inclusión de surfactantes y/o la adición de bases que saponifiquen las moléculas anfipáticas volviendo los compuestos más hidrofílicos (Poteau S., Argiller J., 2005).

Si se desea emplearla como método para el transporte; éstas deberán ser estables. De acuerdo a Lee (1999), una emulsión estable es aquella que en la que por al menos 5 días, no se desarrolle un proceso de coalescencia de la fase dispersa.

Emulsiones estables son caracterizadas por propiedades que previenen la coalescencia de la fase dispersa, mientras que emulsiones que no son estables contienen gotas de la fase dispersa lo suficientemente grandes para que se junten y se genere un proceso de coalescencia. Una emulsión estable está compuesta de una fase acuosa, una fase aceite y un agente emulsificante (Lee, 1999).

La estabilidad de una emulsión incrementa a medida que la cantidad de agua que se separa de ésta disminuye o es mínima, por ello, es necesario poder aseverar con precisión en qué medida, los parámetros antes descritos afectan a la estabilidad de las emulsiones.

Las emulsiones aceite en agua son una manera conveniente de convertir el aceite pesado en un producto más fácil de transportar. Sin embargo, estas pueden ser sistemas inestables, por lo que se requiere de elementos que mejoren la estabilidad durante el transporte y almacenamiento.

Sin embargo, una vez que han sido transportados a las instalaciones de tratamiento, las emulsiones deberán romperse fácilmente para poder transferir el crudo en condiciones de calidad a los procesos subsecuentes.

Abdurahman et al. (2012), realizaron experimentos en los que a partir de diferentes proporciones de aceite y de agua, generando emulsiones aceite en agua. Como parte de sus resultados, obtuvieron la proporción mínima de crudo para generar una emulsión estable.

A medida que disminuía la proporción de aceite en la emulsión, una mayor cantidad de agua dispersa comenzaba a coalescer. Sin embargo, en el ámbito del punto de fluidez del crudo, cuanto menor era la cantidad de aceite contenido en la emulsión, menor era el punto de fluidez, lo que generaba un efecto benéfico para las condiciones de transporte.

En la Figura 2.2, se muestra el efecto de la proporción de agua respecto a la viscosidad dinámica a diferentes temperaturas. En ésta se puede apreciar que cuanto mayor es la temperatura, mayor la disminución de viscosidad hasta un punto donde convergen los valores. La viscosidad comienza a disminuir a medida que la cantidad de aceite disminuye.

En el caso de la Figura 2.3, se puede apreciar que para este estudio, existen dos tipos de aceites con un valor de viscosidad que incrementa hasta un punto máximo (72% para el aceite A y 68% para el aceite B), posteriormente se observa una reducción en los

valores y posterior a ello un aumento sustancial en la viscosidad producto de la inversión de la fase continua.

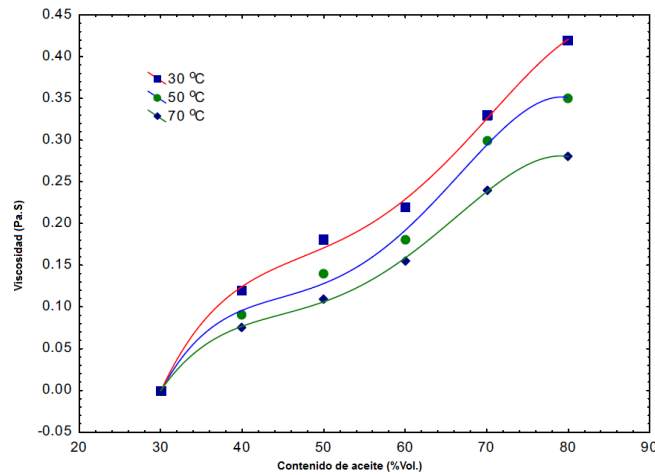


Figura 2.2 — Gráfica de valores de viscosidad de tres emulsiones como función del contenido de aceite a diferentes temperaturas (Modificada de Abduraman et al., 2012).

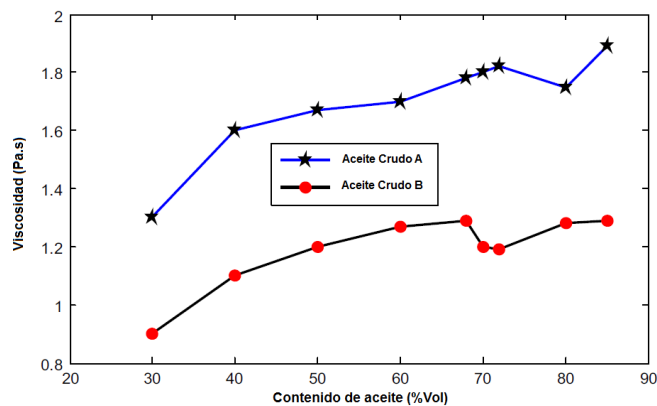


Figura 2.3 — Gráfica de viscosidad dinámica y contenido de aceite en la emulsión (Modificada de Abduraman et al., 2012).

Uno de los factores que pueden emplearse para la reducción de la viscosidad de aceites crudos pesados y por ende mejorar la fluidez es el aumento de temperatura del elemento a ser transportado.

La temperatura posee un efecto sobre la viscosidad. Este efecto determina el comportamiento reológico en términos de la relación existente entre el esfuerzo de corte y la viscosidad (Abdurahmna et al., 2012).

Como se ha mencionado con anterioridad, la estabilidad de las emulsiones dependerá principalmente de una película rígida que evite la dispersión de las moléculas de aceite dentro del agua.

Dentro de los elementos predominantes de esta interface se encuentran los surfactantes naturales, entre los que se pueden mencionar:

- ◆ Los asfaltenos.
- ◆ Los ácidos nafténicos.
- ◆ Las resinas.

Estas sustancias dificultan la coalescencia y separación de fases dentro de una emulsión. Es importante destacar que los asfaltenos son elementos principales para la estabilidad de las emulsiones, esto porque los otros por sí solos no pueden generar emulsiones estables (Benedouch D., Daaou M., 2012).

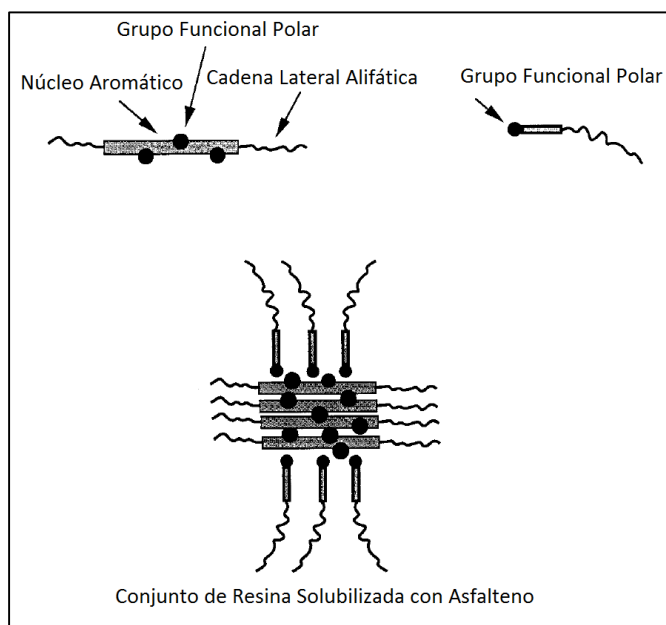


Figura 2.4 — Esquema propuesto del mecanismo de interacción entre las resinas y los asfaltenos (Modificado de MacLean et al., 1997).

En el caso particular de las resinas, estas pueden solubilizar asfaltenos en el aceite, previniendo la asociación de estos y la consecuente generación de una interface que disminuya la estabilidad de las emulsiones (Benedouch et al., 2012).

Estos agregados conformados por resinas aromáticas y asfaltenos, formarán capas estabilizadoras. Estas interacciones pueden observarse en la Figura 2.4.

Deberá considerarse que un crudo que tiene una relación alta de resinas solvatadas, respecto a su cantidad baja de asfaltenos, no conseguirá estabilizar una emulsión de aceite con agua. Esto se debe principalmente a dos razones (McLean et al., 1997):

1. Los asfaltenos son la porción más aromática del aceite crudo y por ello si se incrementa la aromaticidad del medio y de las resinas, los asfaltenos serán disolverán más molecularmente y tenderán menos a estabilizar emulsiones.
2. La interacción de Hidrógeno entre las resinas y los asfaltenos puede mejorar la solvatación de los asfaltenos. Si se cuenta en un crudo con una elevación relación de grupos C = O y si la correspondiente fracción de resinas es rica en ácidos carboxílicos u otro grupo funcional polar, el enlace intermolecular del Hidrógeno conducirá a una solvatación de los asfaltenos por moléculas de resina. Cuanto mayor sea la concentración y polaridad de estos grupos funcionales, mayor será la interacción entre ellos, disminuyendo la habilidad de estos agregados coloidales de convertirse en elementos activos en la interface.

A partir de los procesos antes descritos, se pueden mencionar las causas que controlan la estabilidad de las emulsiones:

1. La relación entre resinas y asfaltenos.
2. La relación de la aromaticidad de las resinas y del medio en el que se encuentra el crudo respecto a la que presentan los asfaltenos.
3. La concentración de los grupos polares funcionales.

Es de destacar que las moléculas individuales de asfaltenos, que son disueltas en la fase aceite son de una importancia mínima comparada con la estabilización lograda por una dispersión coloidal de los asfaltenos (McLean et al., 1997).

La estabilización de emulsiones agua en aceite por parte de los asfaltenos, únicamente se logra cuando éstos se encuentran cerca o por encima del punto de precipitación, lo

que sugiere que su forma de actuar es mediante el ingreso a la interface en forma de partículas sólidas finas o agregados.

McLean et al. (1997) sugirieron una serie de hipótesis a través de experimentos de laboratorio:

- ◆ Los coloides asfálticos que se rodean de un solvente rico en resinas, participan activamente para la formación de emulsiones.
- ◆ La adsorción de estos componentes genera películas de una rigidez mecánica considerable, en la interface que existe entre las partículas de la fase dispersa y la fase continua, con lo que las partículas de la fase dispersa no se separan de la emulsión.
- ◆ El estado de dispersión de los asfaltenos (molecular contra coloidal) es crítico para la rigidez de estas películas y por tanto de la estabilidad de las emulsiones petroleras.

Cuando una emulsión es elevada a una temperatura de 100°C, se fundirá cualquier parafina o cristal de cera contenido, disminuyendo la viscosidad y permitiendo una mejor mezcla entre el agua y el aceite.

Sin embargo, la estabilidad es reducida porque las resinas que actuaban como agentes coadyuvantes de los asfaltenos ya no interactúan en la interface, aumentando la cantidad de agua que se separa de la emulsión, comparada con una emulsión a temperatura ambiente (McLean et al., 1997).

A pesar de todos los elementos antes descritos y verificar la influencia de los asfaltenos en la estabilidad de las emulsiones, no existe una correlación directa entre la concentración de asfaltenos y la formación de emulsiones (Lee, 1997).

Por otra parte, es importante considerar la propiedad anfotérica que poseen los asfaltenos, ya que gracias a ella estos pueden reaccionar como bases o ácidos dependiendo del medio en el que se encuentren. Esta propiedad será de gran importancia al ser considerada en conjunto con el pH de la fase acuosa (Poteau et al., 2005).

La interface localizada en una emulsión puede ser afectada entre muchos otros factores, por el pH de la fase acuosa. Como se había mencionado anteriormente, el pH por sí solo no es un factor determinante en la estabilidad de emulsiones, sino que deberá conjuntarse con los asfaltenos y sus propiedades anfotéricas.

Cuando se tienen asfaltenos en un medio con bajos valores de pH (ácido), estos adquieren una carga positiva (catión), mientras que si se encuentran en un medio con valores altos de pH (básico), estos adquirirán carga negativa (anión).

Al encontrarse en estos extremos, los asfaltenos muestran un comportamiento hidrofílico, volviéndolos más activos en la interface. Cuanto más cargados se encuentran estos, es más fácil lograr una emulsión estable (Poteau et al., 2005).

Poteau et al. (2005), mediante pruebas a un crudo de 9° API en medios con diferentes pH, encontraron que a valores altos o bajos de pH, se podía observar una gran afinidad de los asfaltenos a localizarse en la interface. Al presentarse este fenómeno, la tensión interfacial se volvía a valores mínimos con lo que la cantidad de agua separada presente en el fenómeno, era mínima.

Cuando se presentan valores bajos de pH, los grupos funcionales contenidos en las moléculas de los asfaltenos se cargan (al menos en forma parcial), incrementando el comportamiento hidrofílico, mejorando su actividad interfacial. La estabilidad máxima de estas emulsiones se alcanza a valores altos de pH, debido a que los asfaltenos presentan más grupos ácidos que grupos básicos.

Para poder determinar si una emulsión es estable o no, se hace referencia a diferentes valores de agua separada de la emulsión luego de un proceso de centrifugación. Poteau et al. (2005), a través de diversos experimentos, determinaron que a valores intermedios de pH, la cantidad de agua que se separaba de la emulsión era mayor que en valores bajos o altos de pH. La relación del agua en emulsión al agua separada a valores intermedios, alcanzaba rangos de 0.5, mientras que en valores extremos de pH, tendía a valores de 0 cuanto mayor tiempo se le permitía al sistema estabilizarse.

En los estudios anteriores, se puede notar un incremento en la estabilidad de las emulsiones con el tiempo y este comportamiento se asocia al tiempo que se le otorga a los asfaltenos para reorganizarse en la interface.

Otro de los puntos finos a considerar en el comportamiento de emulsiones, considera la adición de maltenos. Un malteno es un aceite crudo que no contiene asfaltenos y que es rico en ácidos nafténicos.

Poteau et al. (2005) llevaron a cabo una mezcla de maltenos disueltos en tolueno con asfaltenos y determinaron que existe una relación de estabilización entre los asfaltenos y las moléculas anfotéricas presentes en los maltenos diferentes a las resinas, logrando que los asfaltenos presentaran un comportamiento interfacial mayor y por ende, aumentando la estabilidad de las emulsiones.

Cuando se agregan maltenos a los asfaltenos presentes en un aceite, se lleva a cabo una interacción que permite el arreglo de las moléculas generando un aumento considerable en la estabilidad de la emulsión comparado con el mismo aceite sin los maltenos.

Para la formación de emulsiones agua-aceite, existen elementos contenidos dentro de este líquido que pueden llegar a alterar la estabilidad de emulsiones formadas para el transporte de crudo.

Las partículas de arcilla encontradas en el agua, poseen regiones tanto hidrofílicas como hidrofóbicas, por lo que estas partículas se colocarán en la interface agua – aceite contribuyendo a la estabilidad de emulsiones.

Para que estas partículas actúen como agentes emulsionantes, las partículas deberán ser más pequeñas que las gotas de la fase dispersa. Sin embargo, es necesario considerar dentro de estos procesos, que las partículas no deberán superar 1 μm en tamaño, debido a que las gotas de la fase dispersa en general poseen un tamaño de 10 μm (Lee, 1999).

Uno de los elementos a considerar para la formación de emulsiones, requerirá el empleo de agentes surfactantes. Estos agentes como se ha planteado con anterioridad, reducirán la tensión interfacial e incluso pueden funcionar como agentes estabilizadores para evitar la separación de fases.

Esta interacción se puede apreciar en la Figura 2.5. En esta figura se aprecia que si la cantidad de surfactantes es suficientemente alta, las partículas de agua se mantendrán en la fase dispersa, logrando el efecto de emulsiones estables.

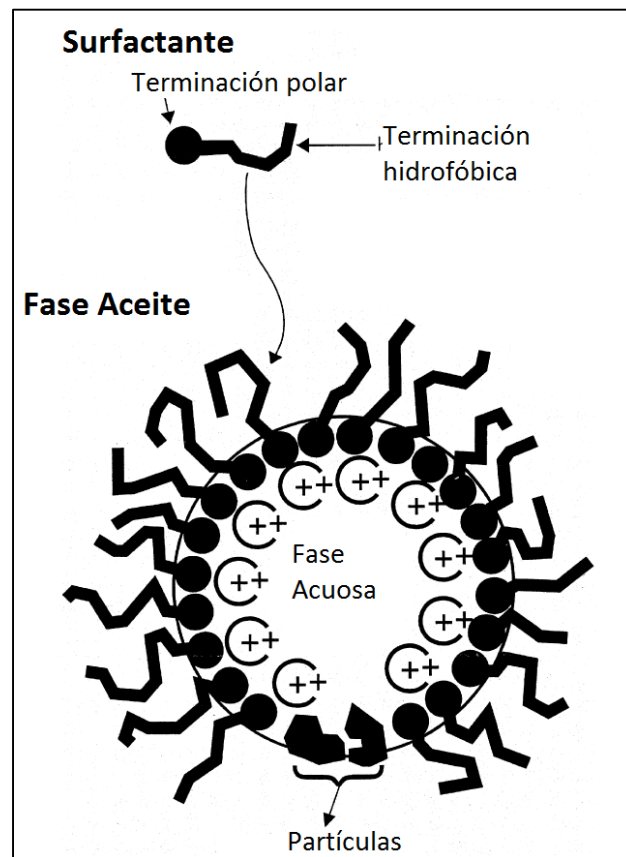


Figura 2.5 — Emulsión agua en aceite. Gotas de agua en aceite mostrando la estabilización entre surfactantes y partículas (Modificado de Lee, 1999).

Para formar emulsiones estables agua en aceite, el surfactante deberá contener una larga región hidrofóbica y una pequeña región hidrofílica en el caso de una emulsión aceite en agua, el surfactante deberá poseer condiciones opuestas a las descritas (Lee, 1999).

Es de esperarse que la adición de productos a la corriente del crudo, generará un aumento en los costos operativos, motivo por el cual también se podrá considerar un proceso que genere la activación de surfactantes naturales presentes en el aceite (Salager, 1991).

Además de los surfactantes naturales, existen otros compuestos que se encuentran en el aceite crudo que poseen propiedades surfactantes como los ácidos carboxílicos y las porfirinas. Estas porfirinas incluyen una parte metal que generalmente es níquel o vanadio.

La adición de porfirinas con níquel a un crudo que no posee una tendencia a la generación de emulsiones, resulta en la formación de una emulsión estable. En el caso del vanadio, no juega un papel determinante en la formación de emulsiones. Esto se explica debido a que el vanadio es más polar que el níquel; por lo tanto el vanadio es más hidrofílico que el níquel y por ende, el vanadio es menos propenso a la formación de emulsiones (1999).

Una de las características que deberán cumplir estos surfactantes, será la de permitir que eventualmente se rompa la emulsión antes del proceso de refinación y separar el agua para ser tratada y cumplir de esta forma con las regulaciones referentes a la disposición del agua.

Estos agentes surfactantes al ser incluidos en la corriente del aceite crudo, deberán ser solubilizados en primer lugar en el agua a ser mezclada en proporciones que variarán de acuerdo a la fórmula que exhiba el fabricante.

2.1.3. Calentamiento de tuberías.

Este método consiste en la conservación de la temperatura del aceite crudo desde la cabeza del pozo a través de las líneas de producción; de esta manera se evita que la viscosidad (función de la temperatura) se incremente a medida que va disminuyendo la temperatura en la línea.

Un aspecto a considerar en el proceso, es el de las pérdidas de calor que inevitablemente ocurrirán a pesar de emplear métodos de aislamiento en las tuberías

(el método más común de aislamiento es el de enterrar las líneas), por ello se requieren procesos intermedios en los cuales se vuelva a elevar la temperatura del aceite crudo transportado en las plantas de bombeo, mediante el uso de calentadores alimentados por fuego.

De acuerdo Perry (2007), las estaciones de bombeo con calentamiento pueden ser sustituidas por otras variables que pueden controlar la temperatura del sistema. Dentro de esas variables se puede considerar: la selección del diámetro de la línea, la distancia entre estaciones, rango de operación de presiones y el comportamiento reológico del fluido a ser transportado.

Se debe recordar que cuanto mayor sea la viscosidad del aceite, mayor será la fricción en la pared de la tubería y se genera una mayor cantidad de calor, lo que puede suponer un proceso exitoso de transporte de crudo pesado; sin embargo en este procedimiento no se considera que pueden existir paros en la línea, lo que invariablemente detendrá el proceso de transporte, cediendo calor al exterior del sistema y pudiendo elevarse a tal grado la viscosidad, que dificultará el arranque posterior.

Para poder evitar este tipo de problemas operativos, se sugiere combinar el calentamiento con un proceso de dilución, con lo que se garantizará una mayor facilidad al reanudar el proceso de transporte en caso de paro.

En ambientes submarinos las tuberías tienden a hacerse más delgadas y el aceite más viscoso debido a las condiciones a las cuales están sujetas. Cuando se desea transportar el crudo en distancias menores a una milla, se propone el uso únicamente de aislantes térmicos en la tubería y mover los fluidos tan rápido como sea posible.

Cuando se requiere transportar a través del lecho marino en distancias mayores, usualmente se emplean métodos de bombeo submarino que vuelven muy costosos los proyectos de extracción. Una alternativa a considerar es el del calentamiento eléctrico submarino.

Este método emplea una tubería concéntrica. En la tubería interior fluye aceite en una tubería aislante mientras que se hace fluir una corriente eléctrica en la tubería externa

que es conductora. El calentamiento se lleva a cabo mediante la combinación de las resistencias eléctricas y un efecto magnético asociado a la transmisión de corriente alterna en la tubería.

Dentro de las contras que supone este procedimiento, se pueden mencionar: los altos costos que supone la fabricación y operación de esta tubería, comparados con los que supondrían otros métodos de transporte. Además, este proceso supone el calentamiento integral de la tubería y no solo una parte, razón por la cual se eleva el costo de operación.

2.1.4. Productos químicos aplicados al transporte.

En el ámbito del transporte de crudo pesado a través de tuberías y considerando las problemáticas de las altas caídas de presión en tuberías, se requiere de algún método que disminuya la viscosidad del aceite crudo transportado.

Durante el envío de aceite, los cristales de parafinas crecen a medida que la temperatura decrece, creando una red de cristales, la cual comienza a atrapar las moléculas de hidrocarburo líquido hasta que este no puede fluir (Taraneh, Rahmatollah, Hassan, 2008).

De acuerdo a Taraneh et. al (2008), un mejorador de flujo es un producto empleado para incrementar la movilidad del aceite crudo. Los mejoradores de flujo, también llamados reductores del punto de fluidez o modificadores de cristales o inhibidores de ceras, son elementos empleados para reducir los problemas durante la producción y transporte de aceites ricos en ceras.

Dentro de los mejoradores de flujo se pueden destacar dos clasificaciones principales:

- ◆ Mejoradores de flujo base agua.
- ◆ Mejoradores de flujo base aceite.

Los mejoradores de flujo base agua, requieren ser diluidos en agua para ser incluidos en la corriente de aceite crudo. Este tipo de productos generan un efecto de emulsión agua en aceite debido a la agitación propia del proceso de transporte. Esta emulsión

deberá ser posteriormente tratada para romperse y poder tratar el crudo para ser enviado a refinación.

Los mejoradores de flujo base aceite son productos químicos solubles en aceite que no generan problemas debido a que no requiere de procesos de deshidratación y desemulsificación como el primer caso.

Wu et al. (2010) define que el incremento de viscosidad no solo se debe a la cristalización de las ceras y al punto de fluidez de los aceites pesados, sino al alto contenido coloidal.

El contenido coloidal y de asfaltenos en el aceite, forman moléculas de tamaño mayor a las que se presentarían normalmente producto de la formación de estos cristales. Como resultado, parte del aceite es encapsulado en la estructura coloidal resultando en una elevación de la viscosidad, mientras que en el resto de la fase continua, se mantiene la presencia de aceite libre.

Para poder analizar el principio de funcionamiento de estos productos químicos, es necesario estudiar el comportamiento de los reductores de fluidez que están contenidos naturalmente en el aceite.

Los aceites contienen reductores del punto de fluidez que son propios de su composición. De acuerdo a Ronningsen et al. (1991), si toda la cera contenida en el aceite es disuelta elevando la temperatura del aceite a 80°C o mayor (considerada una temperatura alta), los reductores del punto de fluidez contenidos en el aceite pueden interactuar en los cristales de las ceras, modificando su morfología y características superficiales y por ende, su tendencia a interactuar.

En el caso de que el aceite sea recalentado a una temperatura intermedia como 40°C y luego se deje enfriar, los componentes de las ceras con un bajo peso molecular comenzarán a disolverse mientras que los reductores del punto de fluidez permanecerán inmóviles.

De acuerdo a los párrafos anteriores, si se permite la interacción de los reductores del punto de fluidez naturales, entonces se tendrá un punto de fluidez menor (caso del aceite calentado a una alta temperatura) comparado con un aceite en el que no se permite la interacción de los reductores del punto de fluidez naturalmente contenidos en el aceite. El comportamiento del punto de fluidez para la predicción del momento en el que comenzará la formación de cristales en el aceite, dependerá directamente de si el aceite a ser transportado ha sufrido procesos de precalentamiento.

A partir de estas observaciones, el autor hizo mención del concepto de punto de fluidez máximo y mínimo. El punto de fluidez máximo considera la mínima temperatura de fluidez observada (cuando se eleva a altas temperaturas) mientras que el punto de fluidez mínimo es aquel en el que la muestra de aceite no presenta un preacondionamiento (Pedersen, Ronningsen, 2003).

Otro de los elementos que Ronningsen et al. (1991) destacó en sus experimentos es que al ser enfriado un aceite de manera lenta, generará una viscosidad mucho mayor a una temperatura de referencia, comparado con el mismo aceite que se enfría a una velocidad mucho mayor hasta alcanzar la misma temperatura de referencia, obteniendo valores de viscosidad mucho menores que la primer muestra.

Estos productos químicos afectan directamente la nucleación, adsorción y solubilidad de las ceras; así la modificación de los cristales de cera ayudará a la reducción del punto de fluidez y por ende a la reducción de viscosidad, lo que facilitará el transporte de aceites crudos. Su capacidad de alterar el crecimiento y la superficie de los cristales, reduce su tendencia a formar grandes cristales que se adhieran a superficies tales como las paredes de las tuberías (Martínez et al., 2011).

Por ello, durante la producción, transporte y almacenamiento de aceites base parafínica y sus productos, es importante mantener el aceite por encima de su temperatura de fluidez natural.

Estos productos, se usan en tuberías que sufren depositación de ceras, debido a que este problema genera una reducción en la producción y una elevación en los costos de

mantenimiento y remoción de los depósitos ya formados, incrementando los costos de producción y transporte de los productos del aceite; en especial en zonas de baja temperatura.

Dentro de los inhibidores de ceras se pueden destacar los siguientes:

- ◆ Detergentes.
- ◆ Dispersantes.
- ◆ Modificadores de cristales.

Los dos primeros elementos son agentes que actúan en la pared de la tubería pero también manteniendo los cristales de ceras dispersos, de manera tal que evitan su interacción entre los mismos cristales así como con la tubería.

Los modificadores de cristales son sustancias capaces de crecer con los cristales de cera y alterar el crecimiento y las características superficiales de los cristales. De esta manera se evita que los cristales formen redes tridimensionales que elevan el punto de fluidez y aumentan la viscosidad. Por ello, también se emplea el nombre de reductores de punto de fluidez.

Parte de la confusión que existe al respecto de la manera en la que actúan estos productos, se debe a que están involucrados diversos factores que afectan al mismo tiempo la morfología de los cristales, especialmente cuando se consideran diferentes productos químicos.

La teoría que mayor aceptación fue propuesta por Pedersen et al. (2003), que enuncia que los productos químicos pasan de la transición de cristales en forma de aguja o platos, a una forma esferulítica (Un cristal de forma no circular que converge en un punto central desde direcciones radiales) o con forma de dendrita (un cristal que tiene ramificaciones repetitivas).

Sin embargo, a pesar de estos estudios, no se ha precisado a detalle la manera en la que actúan estos productos.

Existe una gran variedad de productos químicos disponibles en el mercado que proveen este efecto, los más usados comercialmente hablando, son el polimetacrilato (Poly por su abreviatura en inglés) y el etilvinilacetato (EVA por sus siglas en inglés).

Estos productos han probado su efectividad reduciendo el punto de fluidez del aceite a valores incluso menores a los 0°C.

Actúan generando una condición de mayor fluidez que la que se tendría en procesos de precalentamiento a alta temperatura o en condiciones normales y no disminuyendo la temperatura de precipitación de ceras. De hecho estos productos químicos pueden incluso aumentar la temperatura de precipitación de ceras.

Por lo anterior, se puede atribuir el efecto reductor de viscosidad a la alteración de la estructura cristalina que se presenta en las ceras al disminuir su temperatura y no a un proceso reactivo o influyente al punto de nube (Ronningsen et al., 1991).

Se debe considerar que el efecto reductor de viscosidad es mejor a temperaturas por debajo del punto de nube debido a que el principio de modificación de la estructura de cristales comienza a actuar cuando éstos se empiezan a formar.

Si un producto de esta naturaleza y estas características se implementa a altas temperaturas, las propiedades de modificación estructural se ven modificadas, por lo que su efectividad disminuye (Wu et al., 2010).

Machado et al. (2001), realizaron experimentos en los que se observaba un cambio en la viscosidad mínimo a temperatura ambiente, respecto al que se presentaba a temperaturas cercanas a los cero grados centígrados.

Estas pruebas fueron realizadas con diferentes porcentajes de agua. Una menor proporción de producto químico respecto a la proporción de agua total, arrojará un mayor efecto reductor de viscosidad; lo que implica que existe un valor preciso de porcentaje de agua que se debe mezclar con el producto químico para que este actúe de forma efectiva.

Por otro lado, una mayor concentración de producto químico, no necesariamente arrojará una mayor reducción de viscosidad.

Los estudios realizados por Machado et al. (2001), mostraron resultados de viscosidad aparente vs concentración a temperatura ambiente y a 4°C arrojando gráficas como las que se muestran en la Figura 2.6.

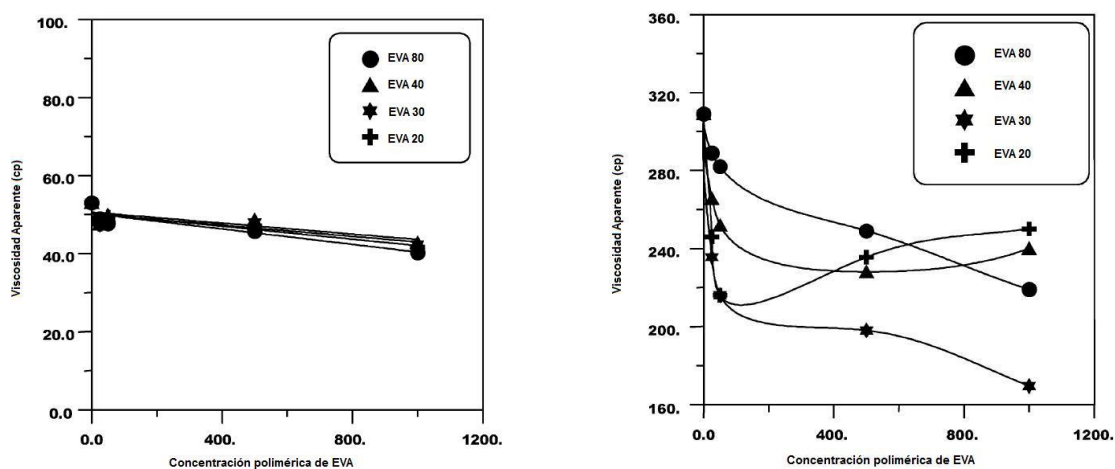


Figura 2.6 — a)Viscosidad del aceite crudo vs Concentración polimérica a 24°C. b)Viscosidad del aceite crudo vs Concentración polimérica a 4°C (Modificado de Machado et al., 2001).

Como se puede apreciar en la Figura 2.6, el EVA 20, logra el mejor desempeño como reductor del punto de fluidez a bajas concentraciones, esto significa que en el rango, el aditivo cristaliza con las parafinas, modificando sus cristales.

La pérdida de la eficiencia observada a altas concentraciones se debe a la precipitación del polímero o a una cristalización con nucleación inducida por el polímero. No obstante, es de importancia notar que a valores altos de concentración, el EVA 20 pierde su eficiencia como reductor de viscosidad.

En el caso de los productos EVA 30 y 40 no pierden su capacidad de reducir el punto de fluidez a altas concentraciones.

Por su parte, el producto EVA 80, no presenta una eficiencia como los otros productos, debido a que la cantidad de aditivo precipita de manera conjunta con los cristales de cera, modificando su estructura, generando un modelo coloidal y elevando su viscosidad por este fenómeno.

Los mejoradores de flujo base aceite, generan una alteración en la estructura coloidal del aceite cuando este se encuentra por debajo del punto de nube, disminuyendo la fase dispersa del aceite entrampada en las moléculas coloidales y asfálticas (Wu et al., 2010).

De esta forma, el volumen de la fase dispersa disminuye y por ende aumenta el volumen de aceite en fase continua. Así, si disminuye el grado de dispersión del aceite pesado, la viscosidad de éste disminuye de forma sustancial.

Wu et al. (2010), llevaron a cabo diferentes pruebas con mejoradores de flujo base agua y base aceite. En primer lugar, sintetizaron diferentes mejoradores de flujo base aceite consiguiendo un mayor efecto de reducción de la viscosidad comparado con los mejoradores de flujo base agua.

Una de las ventajas más destacables que posee el mejorador de flujo base aceite respecto al base agua; es que el primero posee un rango de temperatura de aplicación mucho mayor que los reductores del punto de fluidez comerciales, ya que no es necesario permitir que el crudo reduzca su temperatura hasta alcanzar valores cercanos al punto de nube, para comenzar a implementar el producto en la corriente.

Además, los agentes reductores de viscosidad que se encuentran en los mejoradores de flujo base aceite poseen una mayor proporción y fortaleza de grupos polares en comparación con los reductores del punto de fluidez naturales.

Taraneh et. al. (2008) llegaron, a través de sus pruebas y experimentos, a observar que un mejorador de flujo con un alto peso molecular, desarrolla una mayor reducción del punto de fluidez en crudos con un bajo contenido de asfaltenos.

De la misma manera, un mejorador de flujo con un bajo peso molecular refleja una mejor eficiencia en aceites crudos con un alto contenido de asfaltenos.

Esto implica que los asfaltenos serán un factor determinante para la selección del mejorador de flujo adecuado para el tipo de aceite producido.

Los asfaltenos se concentran en los cristales de ceras e impiden la formación de cristales más largos. Por ello, la adición de solventes de asfaltenos solos o en combinación con mejoradores de flujo puede mejorar la viscosidad de aceites ricos en asfaltenos.

2.2. Reductores de fricción.

Para conducir un fluido a través de una tubería, se debe vencer una fuerza denominada arrastre. Este arrastre es producto que de los esfuerzos que se generan en la pared del pozo al momento del flujo, generando una caída de presión.

Cuando es necesario el transporte a altos gastos, la deformación es mayor y el esfuerzo de corte se incrementa, con lo que se requerirá de una mayor presión para mantener la velocidad de flujo en la tubería. Estos problemas descritos anteriormente, se acentúan cuanto mayor sea la distancia que se requiera transportar el aceite crudo, por lo que se incorporan a la corriente de aceite aditivos que reduzcan estos problemas.

Estos agentes reductores pueden ser divididos en tres grupos principales: surfactantes, fibras y polímeros. Los surfactantes reducen la tensión superficial del líquido; mientras que las fibras y polímeros se orientan en la dirección del flujo, limitando las crestas que aparecen producto del flujo a altas velocidades.

Otra solución que se puede aplicar para el transporte de fluidos viscosos a través de una tubería, considera el desarrollo de un flujo nuclear-anular que permita reducir la caída de presión generada por la fricción entre los aceites pesados y la tubería.

La idea principal consiste en hacer fluir una película muy fina de agua o un fluido acuoso que se asegure viajará en todo momento junto a la pared de la tubería, generando un efecto de “lubricación” de la tubería. Esto generará reducción en las caídas de presión en el transporte de crudo pesado.

Este método ha sido estudiado de forma experimental y analíticamente de forma extensiva para demostrar que este método es posible de ser implementado. Sin embargo, no se ha puesto atención a la manera en la que éste flujo puede ser implementado en una tubería de producción.

Las desventajas en la implementación de este método son: el mantenimiento del régimen de flujo por distancias largas, corrosión de las tuberías y reinicio por paro.

3. Metodología experimental para la evaluación de mejoradores de flujo.

A fin de proponer una técnica de evaluación de la eficiencia y compatibilidad de los productos químicos mejoradores de flujo en los aceites producidos en el campo Samaria, se propone la siguiente metodología:

En *primer* lugar, se practicará un análisis SARA; éste proporciona información sobre la cantidad de asfaltenos que son propensos a precipitar a las condiciones normales de operación de la línea. Si al agregar un producto químico se observa un aumento en la cantidad de asfaltenos precipitados, se concluirá que este aditivo carece de las propiedades de reducción de viscosidad que se buscan, ya que al precipitar los asfaltenos se provoca un aumento en la viscosidad, en este caso se pasará directamente al quinto paso para verificar si el producto actúa en la estructura molecular del aceite.

El *segundo* paso considerará una prueba de viscosidad para verificar que el producto tenga la capacidad de aumentar la fluidez al ser añadido a un aceite. En esta etapa, se determinarán cuáles son las concentraciones que favorecen la precipitación del producto químico y el correspondiente aumento de viscosidad. A partir de los resultados obtenidos, se pueden delimitar los intervalos de aplicación de un producto químico en específico, permitiendo inferir si el aditivo genera alguna reacción favorable o desfavorable. Si no se observa un cambio de viscosidad en presencia del producto, se proseguirá con la metodología para verificar cuál es la razón por la cual no está actuando el producto como se desea.

La *tercera* etapa involucra el índice de refracción. En esta prueba se lleva a cabo una descripción complementaria a la del análisis SARA, verificando las interacciones físicas presentes en el aceite.

La *cuarta* etapa, la de la prueba de la mancha, verificará la estabilidad de las mezclas generadas con el aditivo, esta prueba proporcionará información sobre la capacidad de mantener el efecto reductor de viscosidad por parte del aditivo, debido a que esta prueba genera un diagnóstico sobre la inestabilidad de las mezclas.

La *quinta* etapa corresponderá a la práctica de un análisis termocinético para verificar el cambio en la energía de activación que generará la adición del mejorador de flujo. Debido a que ninguna de las pruebas anteriores proporciona información sobre el efecto del aditivo en la estructura molecular del aceite, se considera esta prueba para indagar sobre la alteración en la energía necesaria para genera una reacción en el aceite a estudiar en presencia del aditivo.

Tomando los resultados obtenidos en las pruebas anteriores, se observará si existe algún resultado desfavorable en alguna prueba.

Si no existe problema alguno y se nota una reducción en la energía de activación y en la viscosidad entonces se concluirá que el producto es técnicamente recomendable de aplicarse.

Si se observa un aumento o nulo cambio en los valores de viscosidad y energía de activación (estos dos parámetros se mantendrán o disminuirán a la par) en presencia del producto, entonces se descartará definitivamente su aplicación.

Si existe alguna anomalía en alguna de las pruebas, pero una reducción en los valores de viscosidad y energía de activación, entonces se deberá revisar de manera particular si dicha anomalía afectará el desempeño del producto en la línea.

Dicho proceso se muestra en el diagrama de flujo de la metodología, el cual se muestra en la Figura 3.1.

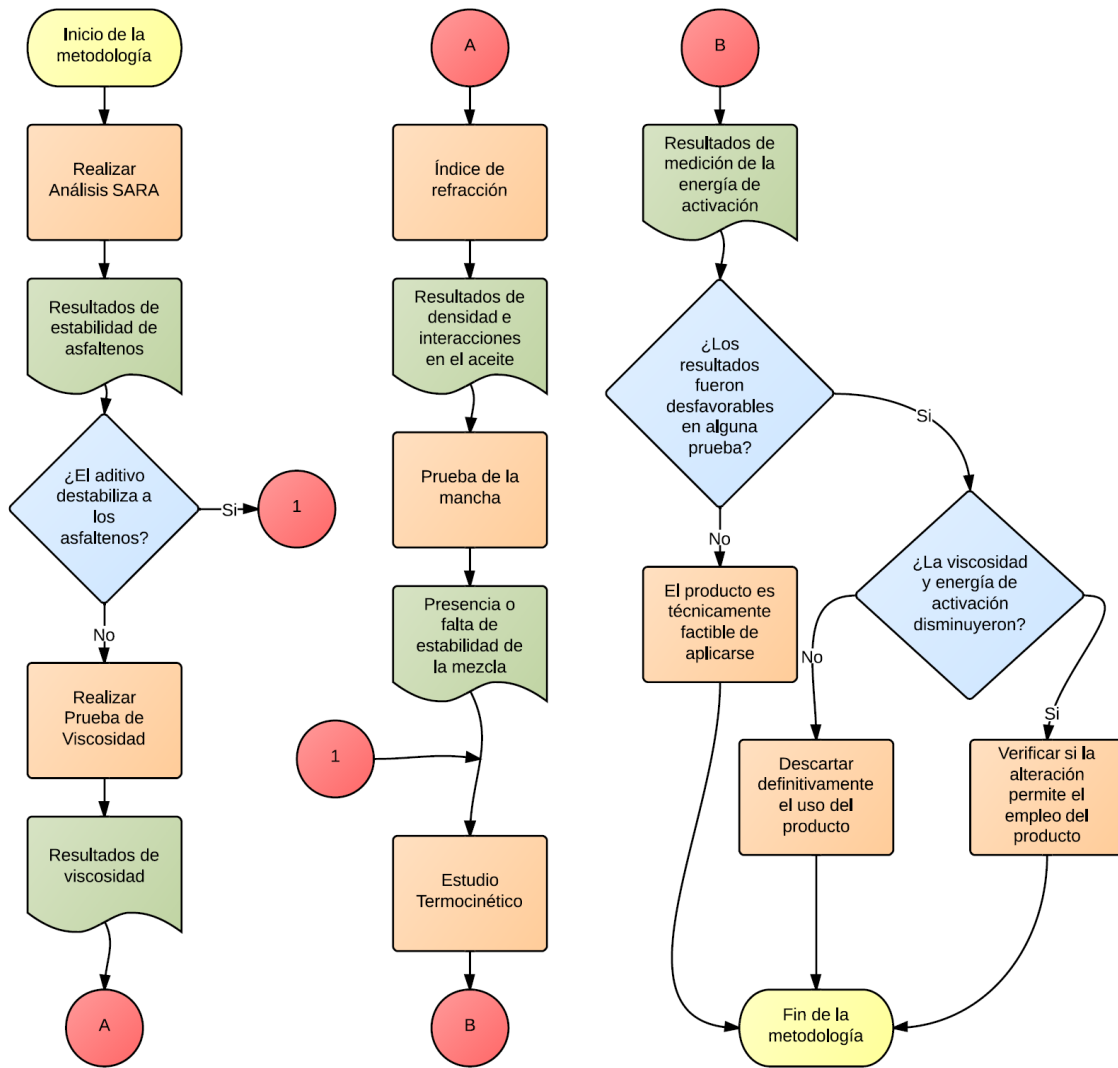


Figura 3.1 — Diagrama de flujo de la metodología.

A continuación se describen brevemente las principales pruebas experimentales que es necesario practicar al aceite para poder contar con elementos suficientes para generar un diagnóstico sobre si el producto químico a probar está interactuando como se espera en el aceite.

3.1. Caracterización físico-química del aceite.

3.1.1. Análisis SARA.

Este estudio, el cual ya se había mencionado con anterioridad, permite conocer la cantidad en porcentaje peso de:

- ◆ Asfaltenos.
- ◆ Resinas.
- ◆ Saturados.
- ◆ Aromáticos.

Para iniciar una evaluación adecuada del tipo de productos químicos que requerirá el crudo producido, en primer lugar se debe caracterizar éste último, en especial cuando se pretende trabajar con crudos pesados. Con esta prueba, se puede inferir la cantidad probable de asfaltenos que se pudieran precipitar por cambios de presión y temperatura a condiciones de operación.

Este estudio proporciona información complementaria que podría ayudar a saber si la muestra será susceptible a presentar problemas de precipitación de asfaltenos debido también a una posible incompatibilidad entre el aceite y un producto químico, siendo más susceptibles a presentar el problema, aquellos pozos que tengan una menor cantidad de asfaltenos presentes, de acuerdo a lo que se ha visto en diversas pruebas de laboratorio.

De los resultados del análisis SARA, se puede construir el índice de inestabilidad coloidal (CII), el cual proporciona información sobre la propensión de los asfaltenos de un fluido, se precipiten y por lo tanto generen posibles problemas de deposición en el pozo y/o líneas de transporte superficiales.

Dicho índice fue propuesto por Baker Petrolite y se define como se muestran en la Ecuación 1-1:

$$CII = \frac{\text{Asfaltenos (\%Peso)} + \text{Saturados (\%Peso)}}{\text{Resinas (\%Peso)} + \text{Aromáticos (\%Peso)}} \quad \text{Ecuación 3-1}$$

De esta ecuación, se establecen los siguientes valores para definir la estabilidad o inestabilidad de los asfaltenos en los siguientes rangos:

CII < 0.7: Asfaltenos estables

CII > 0.9: Asfaltenos inestables

Para valores entre 0.7 y 0.9, no se define con exactitud el comportamiento, pero se habla de un estado meta-estable, en el cual podrían o no precipitarse los asfaltenos.

Para realizar una discusión más profunda sobre estos resultados, es necesario realizar estudios de equilibrio de fases mediante la determinación experimental de la envolvente de precipitación de sólidos orgánicos, ya que esta proporciona las zonas de afectación como función de la presión y la temperatura del sistema de producción.

Así mismo, se requiere hacer estudios de composición extendida para saber el contenido, en porcentaje mol, de los diferentes componentes hidrocarburos y no hidrocarburos presentes en el crudo. Esto permitiría definir las características a nivel molecular de los aceites producidos en el campo.

3.1.2. Prueba de Viscosidad.

Otra de las pruebas que se deberá realizar a las muestras de aceite, es la determinación de la viscosidad. Esta propiedad de transporte, servirá de referencia para evaluar la eficiencia de los mejoradores de flujo. De acuerdo a lo que se ha estudiado y reportado en la literatura, la disminución efectiva de la viscosidad, se debe principalmente a tres mecanismos fundamentales: térmico, mecánico, químico.

Para realizar la medición experimental de la viscosidad, existen tres tipos principales de viscosímetros, estos son:

- ◆ Los viscosímetros de cilindros coaxiales.
- ◆ Los viscosímetros análogos.
- ◆ Los viscosímetros rotacionales digitales.

Viscosímetros de cilindros coaxiales: Este tipo de viscosímetros consta de dos cilindros, uno interno y otro externo. Con este tipo de viscosímetros es posible realizar la medida de la viscosidad absoluta de un fluido.

Viscosímetros análogos: Los viscosímetros análogos constan de un disco o un cilindro que se encuentra suspendido y gira por la acción de un motor sincrónico.

Viscosímetros rotacionales digitales: Estos son controlados a través de un microprocesador, eliminando por completo los errores humanos al momento de interpretar las medidas de viscosidad.

El viscosímetro empleado para este estudio es el de cilindros coaxiales.

3.1.3. Índice de refracción.

Otro estudio que se deberá realizar a las muestras de aceite, es la determinación del índice de refracción (RI). Este representa el grado de “desviación” que sufre la luz al pasar de un medio a otro de diferente densidad.

La medida del índice de refracción es muy simple (véase ASTM D1218) y requiere de una cantidad menor de materia respecto a otras pruebas y consecuentemente, ha encontrado un amplio uso en la caracterización de hidrocarburos y muestras de crudo.

Esta prueba provee información valiosa sobre la composición de mezclas de hidrocarburos; así como con la densidad, valores bajos indican materiales parafínicos y valores altos indican la presencia de compuestos aromáticos. Sin embargo, la combinación del índice de refracción y la densidad deberán ser usadas para proveer información más específica sobre la naturaleza de una mezcla de hidrocarburos.²⁶

Los valores del RI se pueden obtener adecuadamente con los equipos disponibles en el mercado. A partir de esta prueba, se pueden obtener datos que permitan correlacionar variables tales como la densidad y algunas otras propiedades de hidrocarburos con alta confiabilidad (Touba et. al., 1977).

La información obtenida de esta prueba, se puede aplicar a diversas áreas de la ingeniería petrolera, como por ejemplo: en la determinación del comportamiento PVT y tensión superficial de los fluidos del yacimiento, alteraciones en la mojabilidad del yacimiento y en la precipitación de asfaltenos.

3.1.4. Prueba de la mancha.

Las pruebas se deberán realizar tomando como base, la determinación de la estabilidad de aceites crudos y compatibilidad de sus mezclas por separación de asfaltenos según método ASTM D7061, por dispersión de luz.

El equipo utilizado para estas pruebas es el “Turbiscan Classic”, que incluye un método especial para aceites pesados llamado “Heavy Fuel”, que analiza la muestra aunque se pueden emplear otros equipos y cada uno de ellos contará con diversos módulos para el estudio respectivo. Para el estudio con mejoradores de flujo, se consideran los casos de crudos y sus mezclas.

El procedimiento consiste en la introducción de las muestras en una celda de vidrio que se inserta en el equipo, posteriormente un haz infrarrojo de 850 nm se hace pasar a través de la muestra, posteriormente el equipo mide la luz transmitida o reflejada por la muestra. Se realizan varios barridos a lo largo de la celda, con incrementos de 40 μm lo que provee una alta resolución, por lo que rápidamente detecta alguna inestabilidad, el tiempo de medición tarda 15 minutos.

3.2. Estudio termocinético.

La formación de aceite crudo en el subsuelo involucra reacciones químicas complejas y cambios de fase bajo la influencia de altas temperaturas y presiones. Así mismo el

procesamiento del crudo, en una mayor medida, depende de las reacciones químicas. La energía de activación es una medida de la energía mínima requerida para que una reacción química ocurra (Sing, George, Al-Namaani, 2012).

Para calcular la energía de activación, existen varios enfoques que involucran parámetros físicos, cinéticos y térmicos por mencionar algunos. Las mediciones de las propiedades físicas de hidrocarburos y de mejoradores de flujo, únicamente proporcionan datos que en ningún momento involucran parámetros capaces de medir las interacciones moleculares que se llevan a cabo en el crudo y menos al ser mezclados con mejoradores de flujo.

Debido a esto, solo se presentan en la mayoría de los casos, análisis que involucran pruebas directas en pozos, generando una dependencia directa a la disponibilidad del producto en campo. Con los resultados obtenidos, se comprobaba o desechara la utilidad de algún producto químico sin poder demostrar la causa por la que estos productos en ocasiones funcionaban y otras no.

Tradicionalmente, el concepto de energía de activación no ha sido muy extendido al área de ingeniería petrolera y solo se habla de este término en cuestiones alimenticias o farmacéuticas.

Tratándose de mezclas de hidrocarburos con mejoradores de flujo, es indispensable incluir el concepto de energía de activación si se desea realizar un análisis integral de las razones por las que un mejorador de flujo obtiene los mejores resultados a una concentración determinada y no se presenta una disminución de la viscosidad a medida que se aumenta la concentración del producto químico o viceversa.

A continuación se explicarán algunos modelos empleados para la determinación de la energía de activación.

Modelo de Arrhenius.

En este modelo se asume que la energía de activación está en función de la pérdida de masa de una muestra total respecto a la temperatura y la masa remanente. Es decir, mediante la siguiente ecuación:

$$\log \left(\frac{dW}{dt} \right) = \log A_r - \frac{E}{2.303RT} \quad \text{Ecuación 3-2}$$

Donde dW/dt es la razón de cambio de la masa, E es la energía de activación, T es la temperatura, R es la constante universal de los gases y A_r es la constante de Arrhenius (Kok, Keskin, 2001).

Modelo de Coats and Redfern.

Estos autores desarrollaron un modelo para análisis térmicos, donde la energía de activación la calculan a partir de la ecuación:

$$\log \left[-\frac{\log(1-\alpha)}{T^2} \right] = \log \left[\left(\frac{AR}{\beta E} \right) \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \left[\frac{E}{(2.303RT)} \right] \quad \text{Ecuación 3-3}$$

Donde α es la conversión fraccional de masa, β es la razón de calentamiento y A es la constante de Arrhenius, T es la temperatura de medición, R es la constante universal de los gases y E es la energía de activación (Coats, Redfern, 1964).

Modelo de propagación de ondas viscosas.

Esto método emplea mediciones de viscosidad contra tiempo a partir del cual se puede determinar la energía de activación a partir de la siguiente ecuación:

$$\mu = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 3-4}$$

Donde μ es la viscosidad, A la constante de Arrhenius, E_a la energía de activación, R la constante universal de los gases y T la temperatura (Sing et al. 2012).

Para poder generar un análisis adecuado de la energía de activación, es necesaria la obtención de parámetros como el cambio de masa respecto a la temperatura, la tasa de calentamiento y otros parámetros para los cuales se requiere de la implementación de una prueba denominada termogravimetría, la cual se describe a continuación.

3.2.1. Termogravimetría.

La termogravimetría (TG) es una técnica que proporciona, entre otros parámetros, el valor de la masa de una muestra como una función de la temperatura o tiempo de calentamiento o ambos, y cuando se aplica adecuadamente proporciona información como: la perfección del cristal, polimorfismos, temperatura de fusión, sublimación, transiciones del cristal, deshidratación, evaporación, pirolisis, interacciones sólido-sólido y pureza de los componentes del crudo.

Esta información resulta más útil que la proporcionada por la pérdida al secado a temperaturas establecidas y frecuentemente durante un tiempo establecido, en el cual generalmente la atmósfera es indefinida.

Debe reconocerse que en general los fabricantes y usuarios prefieren llamar esta técnica análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés). Este aparato es llamado termobalanza o menos frecuentemente analizador termogravimétrico.

Como resultado de la realización de la prueba se obtiene un termograma, el cual debe estar acompañado por una descripción completa de las condiciones en las que fue elaborado:

- ◆ Marca y modelo del instrumento.
- ◆ Registro de la última calibración.
- ◆ Tamaño e identificación de la muestra (incluyendo historia térmica previa).
- ◆ Recipiente.
- ◆ Identidad.
- ◆ Velocidad de flujo.
- ◆ Presión de la atmósfera gaseosa.
- ◆ Instrucciones de alta velocidad de cambio de la temperatura.
- ◆ Un registro de sensibilidad del instrumento.

Además de los datos enlistados anteriormente, el aparato provee la gráfica de la derivada del análisis termogravimétrico (DTG por sus siglas en inglés); es decir, el cambio de masa respecto al tiempo.

Es conveniente hacer un análisis previo sobre un amplio rango de temperatura (desde la ambiente hasta la de descomposición) a altas velocidades de calentamiento (de 10 a 20°C por minuto), con objeto de revelar efectos no comunes y luego hacer análisis repetidos en un rango corto, fijando entre los límites de la transición de interés, a velocidades de calentamiento más bajas (aproximadamente 2°C por minuto).

Las características esenciales del equipo para generar un estudio de termogravimetría son:

- ◆ La balanza electrónica y su controlador.
- ◆ El horno y sensores de temperatura.
- ◆ La computadora.
- ◆ El dispositivo de recepción de datos.

La calibración es necesaria en todos los sistemas, por ejemplo, la escala para medir la masa se calibra con el uso de pesas patrón o la calibración de la escala de temperatura, incluyendo las variaciones en las posiciones de los termopares como su calibración, donde se incluye el uso de sustancias de referencia, porque se supone que la temperatura de la muestra es la temperatura producida en el equipo. Se deben de especificar los detalles de los procedimientos para poder validar la comparación de los resultados.

Para el desarrollo de la prueba, en un inicio se coloca una muestra de materia y se le mide su masa, asignándole a condiciones de presión y temperatura ambiente el valor del cien por ciento.

Se miden las condiciones de temperatura a las cuales se inicia la prueba y se procede a calentar la muestra a una tasa de calentamiento constante por ejemplo: 10°C por cada minuto, 5°C por cada minuto, etc. Fijando una temperatura máxima que será el rango en el cual se desea conocer el proceso de la prueba.

Se programan los sensores para que a cada incremento diferencial de tiempo se mida el tiempo acumulado, la temperatura que se ha alcanzado en ese momento y el peso de la muestra (el cual cabe decir que para muestras de hidrocarburos se irá reduciendo con el paso del tiempo).

En el instante en que se alcanza la temperatura máxima de estudio la computadora registra la masa final y asigna valores de porcentaje de reducción de masa considerando que al inicio de la prueba se tiene el cien por ciento y al final una masa residual que sin importar cuánto más se eleve la temperatura, ya no sufrirá cambios sustantivos.

A partir de los valores registrados, se puede comenzar a tratar los datos para indagar al respecto de los fenómenos que se pueden observar al interior del experimento. Las mezclas de aceite crudo y aditivos (mejoradores de flujo) son comparadas a partir de su estabilidad o inestabilidad utilizando un parámetro empírico.

El parámetro empírico se definirá a partir de: la cantidad de residuos o sedimentos para cada mezcla que puede ser mayor o menor dividido entre la cantidad de residuos experimentales y la cantidad de residuos sólidos teóricos.

De ser así, si el porcentaje de residuo sólidos experimentales es más alto que el porcentaje de residuos sólidos teóricos, la mezcla es considerada como inestable, en el caso opuesto sería considerada como estable.

El valor experimental (%RM_{exp}) es obtenido de las correspondientes curvas termogravimétricas donde la cantidad experimental de residuos de mezcla sólida es determinada por el uso de la termobalanza.

El porcentaje de residuos teóricos (%RM_{calc}) es definido como:

$$\%RM_{Calc} = \frac{(\%V_1 * \%R_1 + \%V_2 * \%R_2)}{100} \quad \text{Ecuación 3-5}$$

Donde: %V₁ and %V₂ son los porcentajes de los componentes de la mezcla correspondiente y %R₁ and %R₂ son los porcentajes sólidos obtenidos experimentalmente por termogravimetría para cada componente que constituye la mezcla.

Como se ha mencionado con antelación, el análisis térmico caracteriza las propiedades tanto físicas como químicas de las sustancias dependiendo de la temperatura a una condición dinámica de medición conocida como tasa de calentamiento.

A través del análisis termogravimétrico es posible llevar a cabo una evaluación cinética de los procesos químicos que toman lugar al generarse una mezcla de hidrocarburo con mejorador de flujo.

Esto se lleva a cabo mediante un análisis de la energía de activación, en el que se proponen diferentes concentraciones de producto químico y se verifica el cambio en la energía de activación en presencia del producto químico.

Si se detecta una reducción de la energía de activación al añadirse producto químico comparado con la misma prueba sin producto químico, se podrá hablar de un proceso en el que se esté observando una interacción a nivel molecular que favorece las reacciones al interior de la mezcla de hidrocarburo con mejorador de flujo y que por ende, beneficiará al proceso de reducción de viscosidad del aceite al que se le esté añadiendo.

Por otra parte, si al añadir este producto no se genera un aumento en la cantidad de energía de activación o esta permanece constante, se estará tratando de un proceso en el que el producto químico no estará generando ninguna reacción benéfica al hidrocarburo, por lo que se explicará si es el caso, las razones por las cuales el producto químico no está actuando como se esperaría que interactuase.

4. Análisis Integral aplicado a 2 muestras de aceite pesado.

En el capítulo anterior se definió la metodología a emplearse para la comprobación o refutación de la eficiencia de los productos químicos empleados en el campo Samaria. Esta prueba se llevó a cabo en dos pozos pertenecientes al campo Samaria, el pozo Samaria A y el pozo Samaria B. Para la prueba se empleó un mejorador de flujo base aceite para determinar si este producto está efectuando algún proceso asociado a la reducción de viscosidad debido a la interacción con el crudo.

4.1. Estudio experimental básico.

4.1.1. Análisis SARA.

A partir del análisis SARA, se determinó el contenido de asfaltenos, resinas, aromáticos y saturados (SARA). De este análisis se pueden observar los siguientes resultados:

Tabla 4.1 — Análisis de resultados del análisis SARA para los crudos Samaria A y B.

No.	Pozo	%Peso				CII
		Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	
1	Samaria A	3.21	5.81	70.48	20.33	0.309
2	Samaria B	9.61	17.89	57.91	14.29	0.315

En la columna denominada CII de la Tabla 4.1, se muestra el comportamiento del CII (índice de inestabilidad coloidal), que de acuerdo a lo establecido en la literatura y en la Ecuación 3-1, al ser este valor menor a 0.7, se concluye que los asfaltenos de estos aceites son estables.

4.1.2. Prueba de viscosidad

La prueba de viscosidad permite medir el comportamiento reológico para estos dos aceites. De los resultados obtenidos por la prueba, se generó la Figura 4.1 (curva de viscosidad en función de la temperatura).

En esta gráfica se puede observar que el aceite Samaria A posee valores de viscosidad mayores a los que presenta el aceite Samaria B. En el caso del aditivo mejorador de flujo,

no se incluye en la gráfica, debido a que presenta valores de viscosidad que no se ven alterados en gran medida por la influencia de la temperatura.

Es importante destacar que en la figura se observan únicamente datos de los aceites sin la presencia de aditivo químico.

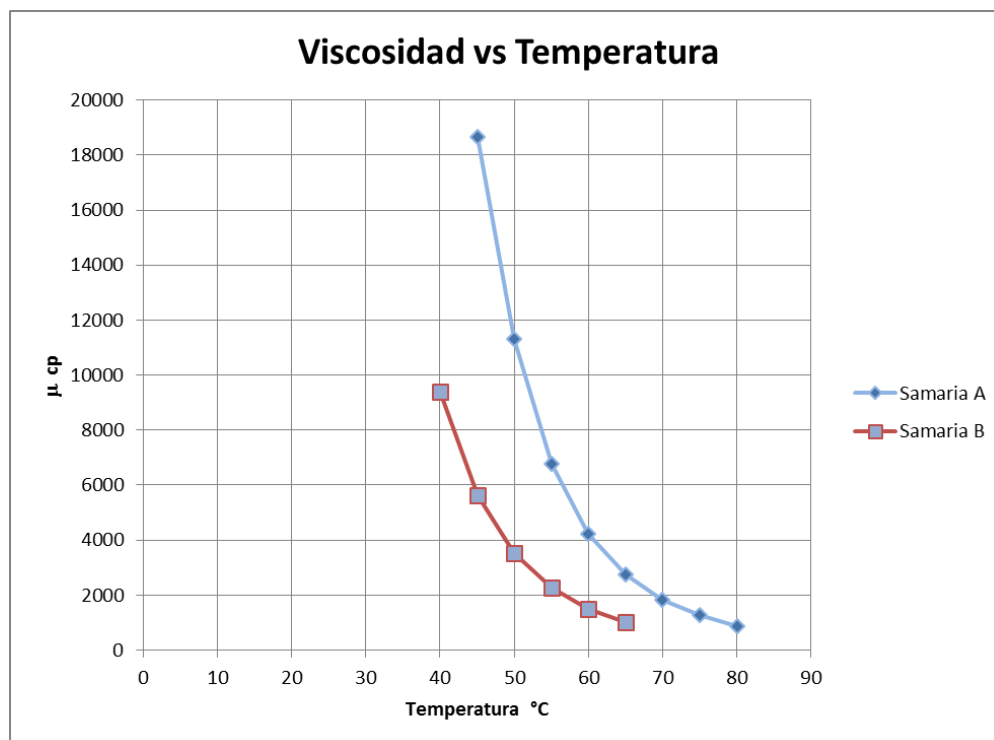


Figura 4.1 — Gráfica de Viscosidad en función de la temperatura.

Para determinar si un producto químico genera una reducción en la viscosidad, es necesario realizar pruebas reológicas en presencia del aditivo a diferentes concentraciones, esto para verificar el efecto que genera en el aceite y determinar la concentración que exhiba la mejor relación costo-beneficio.

En la Figura 4.2 se puede apreciar el comportamiento para el aceite Samaria A, donde se incluyen diferentes concentraciones de producto químico para verificar los efectos que se generan en la viscosidad al agregar este producto en el aceite.

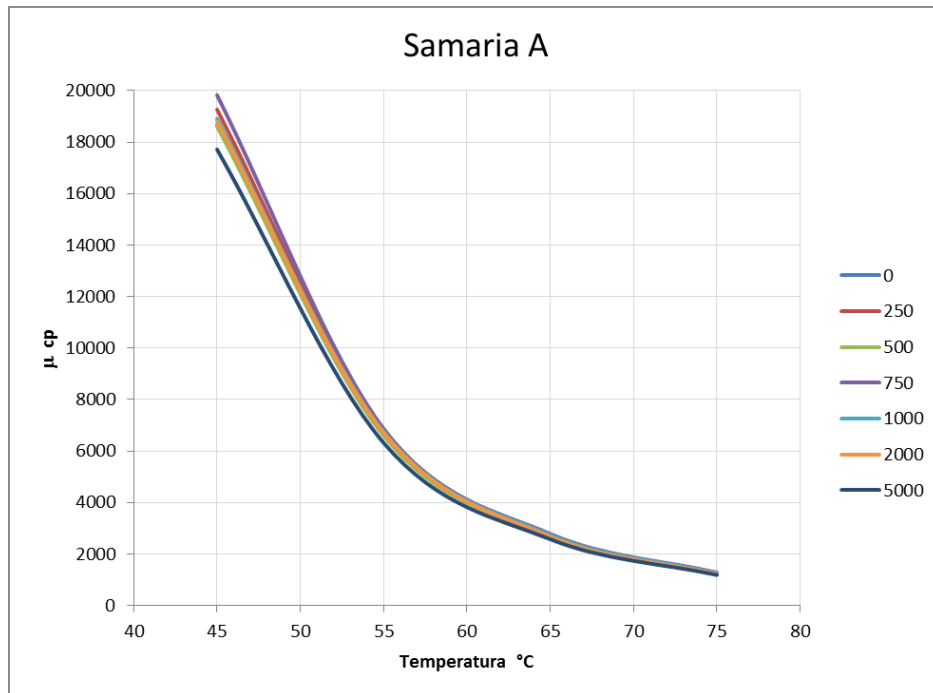


Figura 4.2 — Gráfica de aceite Samaria A de viscosidad vs temperatura a diferentes concentraciones de producto químico.

En esta prueba se observa que se logra una reducción en los valores de viscosidad muy pequeño, por lo que el efecto del producto no es significativo respecto a la cantidad de producto que se está agregando al fluido.

Para verificar si los resultados obtenidos en la prueba tuvieron algún error en las mediciones o en el procedimiento, se replicó esta misma para el aceite Samaria B. En la Figura 4.3, se observa el comportamiento de la viscosidad a diferentes concentraciones de producto químico.

Al igual que para el caso presente en el aceite Samaria A, en el aceite Samaria B se observa un efecto prácticamente despreciable del producto químico.

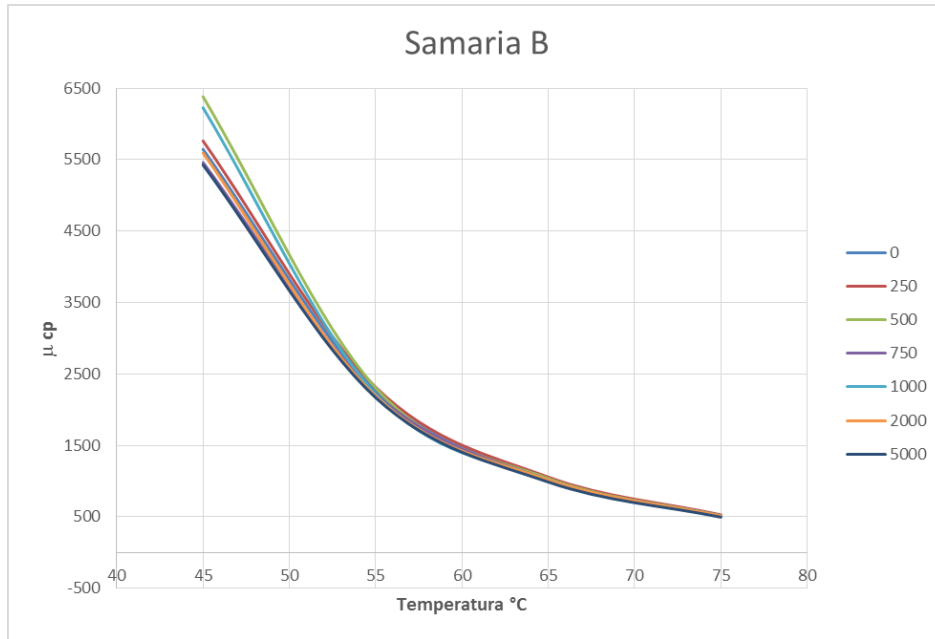


Figura 4.3 — Gráfica de aceite Samaria B de viscosidad vs temperatura a diferentes concentraciones de producto químico.

Adicional a estas curvas, con esta información, se realizaron las curvas correspondientes de viscosidad a cuatro temperaturas de referencia, como función de la concentración de mejorador de flujo, mismas que se pueden apreciar en la Figura 4.4 y en la .

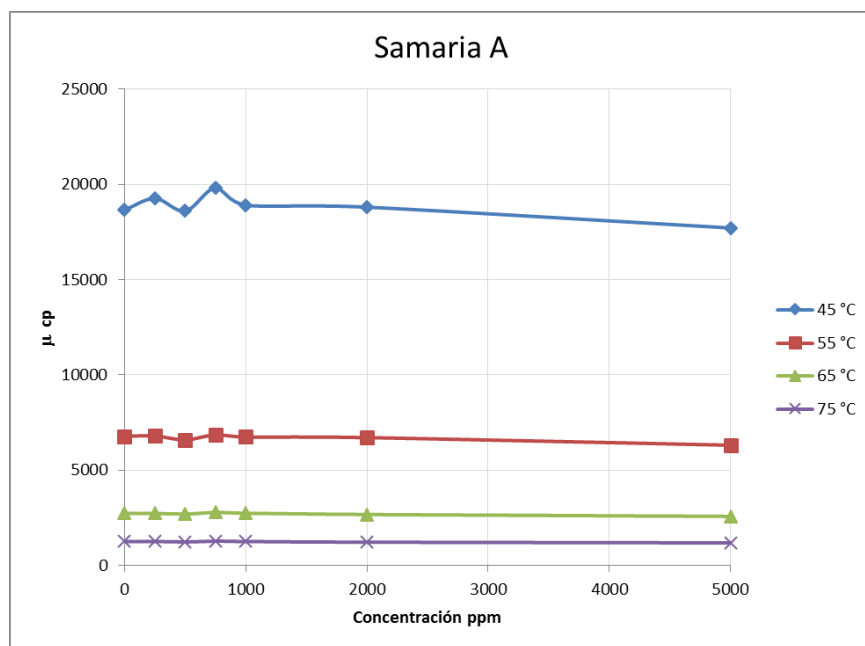


Figura 4.4 — Viscosidad como función de la concentración para el aceite Samaria A.

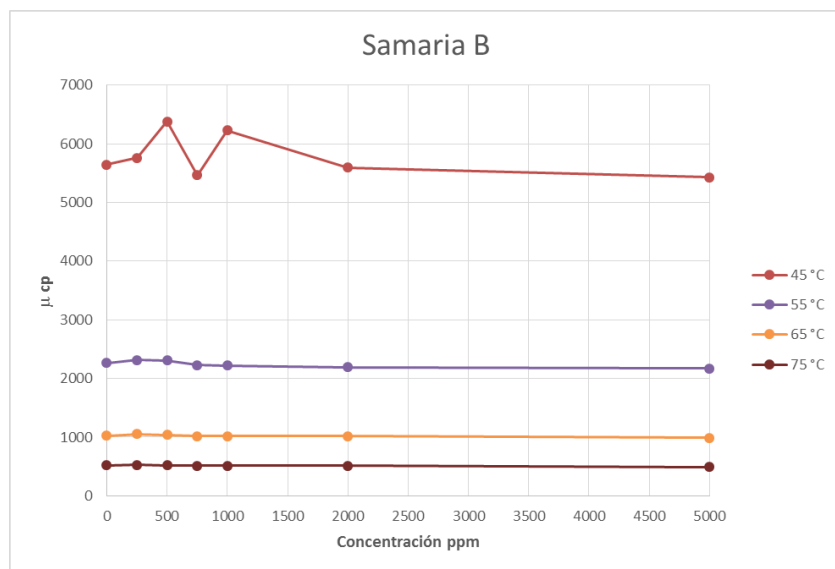


Figura 4.5 — Viscosidad como función de la concentración para el aceite Samaria B.

De los resultados anteriores, se puede observar que el mejorador de flujo no presenta resultados satisfactorios a ninguna temperatura de evaluación.

A medida que se incrementa la temperatura, el efecto sobre el fluido es prácticamente nulo. Esto indica que dichos productos deben tener un intervalo de operación en temperatura en el cual pueden funcionar, fuera de este, no tendría sentido aplicarlos en la línea.

4.1.3. Índice de refracción.

Otro estudio que se realizó a las muestras de aceite, fue la medición del índice de refracción como función de la temperatura. Como ya se comentó, esta prueba proporciona información referente a la estructura molecular del aceite. Con esta, se puede correlacionar diversos parámetros, tales como la densidad, contenido SARA, entre otros.

Tabla 4.2 — Valores de índice de refracción.

No.	POZO	Índice de Refracción				
		30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
1	Samaria A	1.577	1.5732	1.5691	1.5651	1.5615
2	Samaria B	1.5423	1.5383	1.5352	1.5323	1.5292

4.1.4. Prueba de la mancha.

En la Tabla 4.3 se presentan los resultados obtenidos para estos pozos estudiados (Samaria A y Samaria B) como función de la concentración del mejorador de flujo. En estas, se puede observar los porcentajes de aceite impregnado y evaporado en el papel filtro utilizado en la prueba.

Las concentraciones utilizadas, en cada caso, fueron las siguientes:

- ◆ Samaria A: 250, 500, 750, 1000, 2000 y 5000 ppm.
- ◆ Samaria B: 250, 500, 750, 1000, 2000 y 5000 ppm

A partir de esta información, se puede identificar una mancha, la cual se compara con un estándar y se puede identificar el estado en el que se encuentran los asfaltenos en el aceite, tomando en cuenta la presencia del mejorador de flujo. Estos resultados se obtienen del turbiscan.

Tabla 4.3 — Resultados de prueba de mancha para los pozos Samaria A y B.

Samaria A				Samaria B			
Concentración (ppm)	% Aceite impregnado	% Aceite evaporado	Desviación estándar	Concentración (ppm)	% Aceite impregnado	% Aceite evaporado	Desviación estándar
0	53.1	46.9	2.3	0	46.8	53.2	1
250	46.4	53.6	2.3	250	33.2	66.8	3.1
500	47.3	52.7	3.2	500	48.7	51.3	0.8
750	44.8	55.2	2.5	750	45.5	54.5	1.4
1000	45	55	2.4	1000	45.1	54.9	3.1
2000	39.8	60.2	1.1	2000	49.1	50.9	2.1
5000	41.3	58.7	0.6	5000	50.6	49.4	2

Los resultados indican que para todas las concentraciones empleadas, los asfaltenos se encuentran en estado disperso en el aceite. Esto indica que no existe problema de incompatibilidad entre el producto y el aceite.

Debido a que el porcentaje de crudo impregnado va del 33% hasta 53% aproximadamente, se deduce que este crudo contiene una gran cantidad de hidrocarburos de alto peso molecular, entre los que se encuentran los asfaltenos.

4.2. Análisis termogravimétrico aplicado.

Las pruebas aquí descritas están enfocadas a estudiar la compatibilidad del producto químico con los aceites del campo. De acuerdo a los resultados obtenidos, el mejorador de flujo utilizado en estas pruebas, no proporcionan indicios de problemas de incompatibilidad con los aceites.

Sin embargo, al medir las curvas de viscosidad del aceite crudo como función de la concentración del mejorador de flujo, no se observaron resultados favorables en la reducción de la viscosidad.

La razón de estos valores podrían deberse a diversos factores; uno de ellos podría ser debido a una incompatibilidad química del aceite con el mejorador de flujo, generando una posible agregación de fracciones de alto peso molecular (asfaltenos y/o parafinas).

Con la finalidad de corroborar esta suposición, se procedió a realizar un estudio de compatibilidad del mejorador de flujo con el aceite. Para esto, se realizaron estudios de termogravimetría.

Dichos estudios proporcionan información sobre el efecto del producto químico en la estabilidad química de los asfaltenos en el crudo.

4.2.1. Bases de la prueba.

En referencia al estudio de termogravimetría, se aplicó a los aceites pertenecientes a los pozos Samaria A y B, a diferentes concentraciones de mejorador de flujo.

En la Figura 4.6 se presenta la curva termogravimétrica para la muestra de mejorador de flujo.

Por otro lado, en la Figura 4.7 y Figura 4.8 se muestran los resultados obtenidos por esta técnica para cada muestra de los pozos mezcladas a las concentraciones de mejorador de flujo.

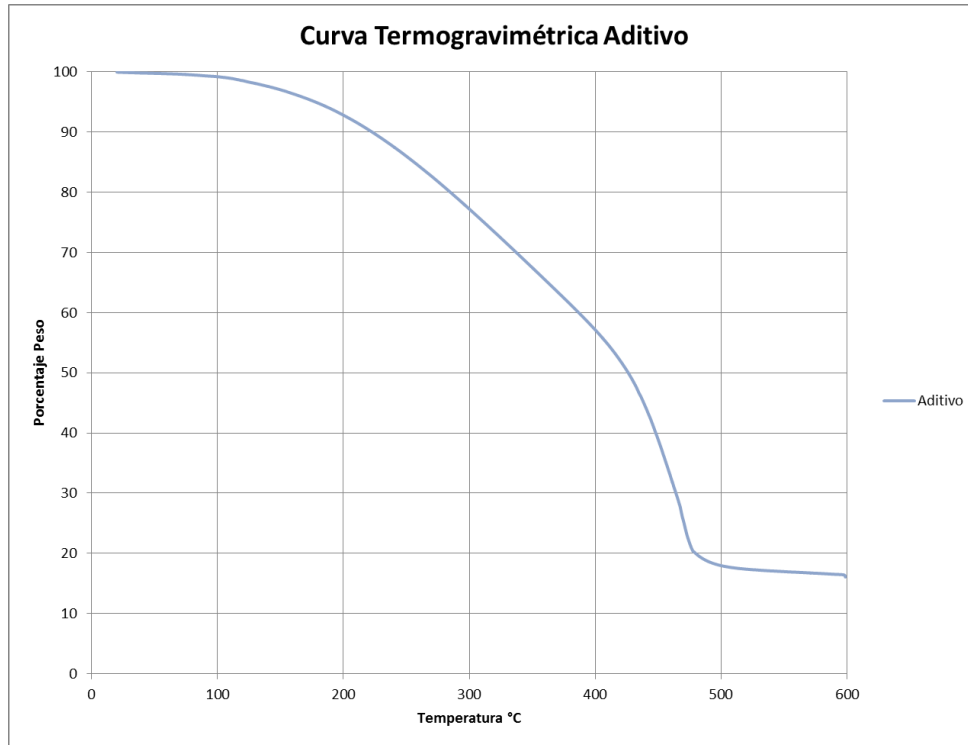


Figura 4.6 — Curva termogravimétrica del mejorador de flujo.

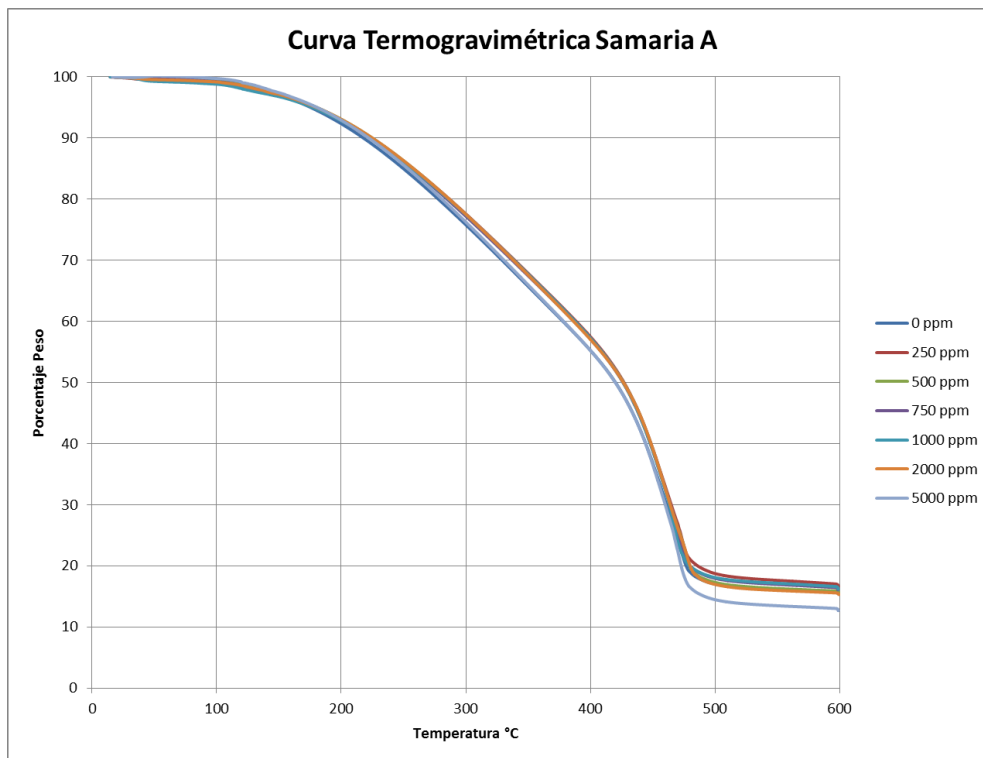


Figura 4.7 — Curva termogravimétrica del aceite Samaria A, con el mejorador de flujo a diferentes concentraciones.

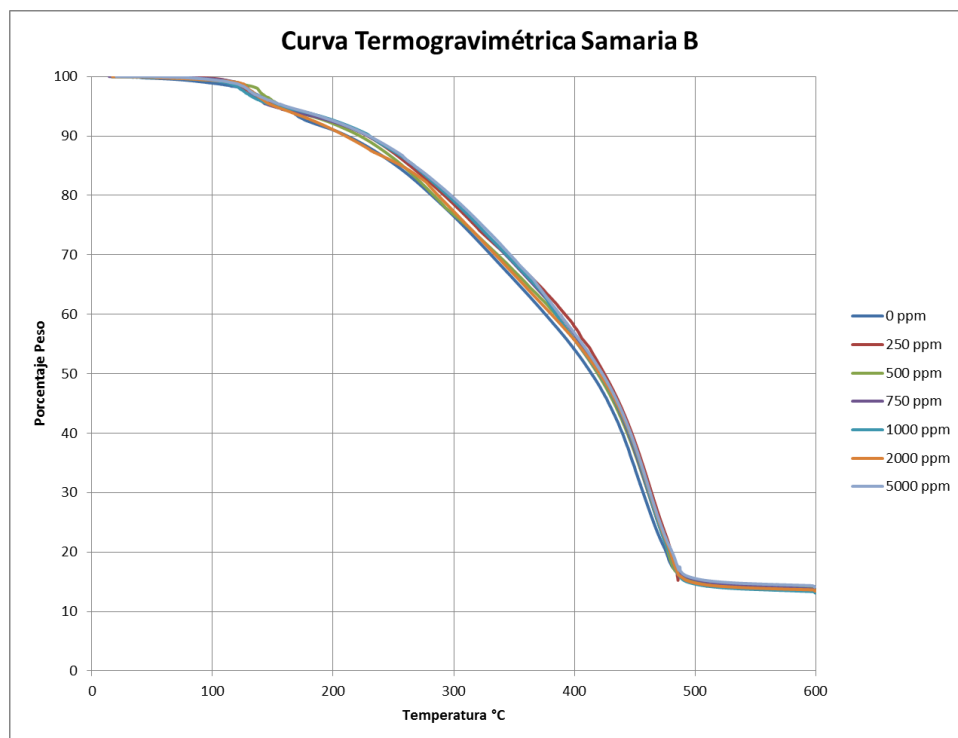


Figura 4.8 — Curva termogravimétrica del aceite Samaria B, con el mejorador de flujo a diferentes concentraciones.

4.2.2. Estabilidad de mezclas.

A fin de evaluar el funcionamiento de este mejorador de flujo en los aceites del campo Samaria, se procede a realizar el siguiente análisis de los resultados obtenidos.

El valor experimental (%RM_{exp}) se obtiene de las correspondientes curvas termogravimétricas, donde la cantidad experimental de residuos de mezcla sólida se determina por el uso de una termobalanza.

En el caso de (%RM_{calc}) se procedió primero a establecer los valores necesarios para tal fin.

En la Tabla 4.4 se presentan las concentraciones de mejorador de flujo proporcionado a las concentraciones de estudio, para las dos muestras de crudo estudiadas.

Tabla 4.4 — Conversión de valores de concentración (ppm a %vol) de mejorador de flujo empleado.

Samaria A		Samaria B	
ppm	%Vol	ppm	%Vol
250	0.0292	250	0.0265
500	0.0505	500	0.0621
750	0.0779	750	0.0753
1000	0.1074	1000	0.1053
2000	0.2109	2000	0.2038
5000	0.5094	5000	0.4989

A partir de los estudios de termogravimetría, se determinaron los valores de %R1 para el mejorador de flujo (MF) y %R2SA para el pozo Samaria A y %R2SB para el pozo Samaria B, cada uno determinado por separado.

En las Tabla 4.5 y Tabla 4.6 se presentan los resultados obtenidos para cada una de las concentraciones utilizadas para las mezclas estudiadas de MF + aceite crudo (AC), para cada pozo estudiado.

Tabla 4.5 — Resultados de la determinación de la estabilidad de la mezcla MF + AC mediante la técnica de termogravimetría para el pozo Samaria A.

Samaria A						
Mezcla (% Vol)		Residuo (% Peso)		% RMcal	% RMexp	Tendencia
MF	AC	% R1	% R2			
0.0292	99.9708	0.01556	15.45	15.45	16.57	Inestable
0.0505	99.9495			15.44	15.61	Inestable
0.0779	99.9221			15.44	16.07	Inestable
0.1074	99.8926			15.43	16.18	Inestable
0.2109	99.7891			15.42	15.31	Inestable
0.5094	99.4906			15.37	12.66	Estable

Tabla 4.6 — Resultados de la determinación de la estabilidad de la mezcla MF + AC mediante la técnica de termogravimetría para el pozo Samaria B.

Samaria B						
Mezcla (%Vol)		Residuo (%Peso)		%RMcal	%RMexp	Tendencia
MF	AC	%R1	%R2			
0.0265	99.9735	0.01556	13.67	13.67	13.77	Inestable
0.0621	99.9379			13.66	13.72	Inestable
0.0753	99.9247			13.66	13.38	Estable
0.1053	99.8947			13.66	13.12	Estable
0.2038	99.7962			13.64	13.42	Estable
0.4989	99.5011			13.6	14.1	Inestable

De acuerdo a los resultados presentados en las tablas anteriores, se puede concluir que en el caso del aceite del pozo Samaria A, el mejorador de flujo hace inestable la muestra para concentraciones menores a las 5000 ppm aproximadamente. Esto indica que se podrían presentar problemas de precipitación de sólidos orgánicos a estas concentraciones.

Para concentraciones mayores a las 5000 ppm, este efecto se revierte. Sin embargo, de los resultados obtenidos de la prueba de la mancha y turbiscan, se observa que en particular, los asfaltenos se mantienen dispersos en la mezcla con el MF a las diferentes concentraciones estudiadas, esto indica que el producto es compatible con este aceite, sin embargo, podría desestabilizar el equilibrio químico de las parafinas, por lo que se recomienda realizar las envoltentes correspondientes de estas fracciones a las diferentes concentraciones de MF a fin de corroborar esta hipótesis.

Para el caso del aceite del pozo Samaria B, se observa que para concentraciones menores a aproximadamente 600 ppm, la mezcla es inestable, sin embargo, al aumentar la concentración, dicha mezcla cambia su comportamiento termodinámico, haciéndose estable.

Al llegar a la máxima concentración de la prueba (aproximadamente 5000 ppm), la mezcla sufre un fenómeno de saturación, lo que provoca que se haga inestable. Se aplica la misma recomendación que en el aceite del pozo Samaria A.

4.2.3. Estudio termocinético.

A partir de la aplicación de los modelos de Arrhenius, Viscosidad y Coats y Redfern, se aplicaron las ecuaciones correspondientes a cada modelo, para obtener la energía de activación correspondiente. Este cálculo se llevó a cabo sin mejorador de flujo y aplicando el producto a diferentes concentraciones.

Debido a que para cada concentración propuesta se requiere de un análisis, únicamente se muestra el análisis reportado gráficamente para el pozo Samaria A sin mejorador de flujo, para mostrar el procedimiento para la obtención de la energía de activación.

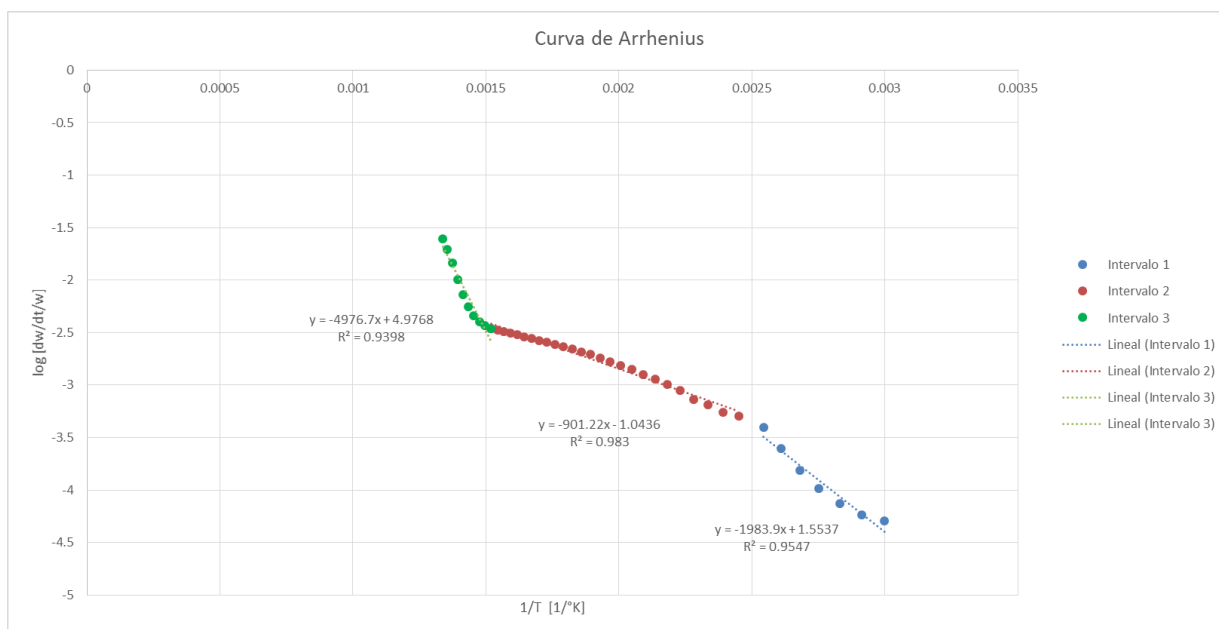


Figura 4.9 — Gráfica de Arrhenius para el cálculo de la energía de activación.

En la siguiente figura se muestra el análisis para el método de Coats y Redfern.

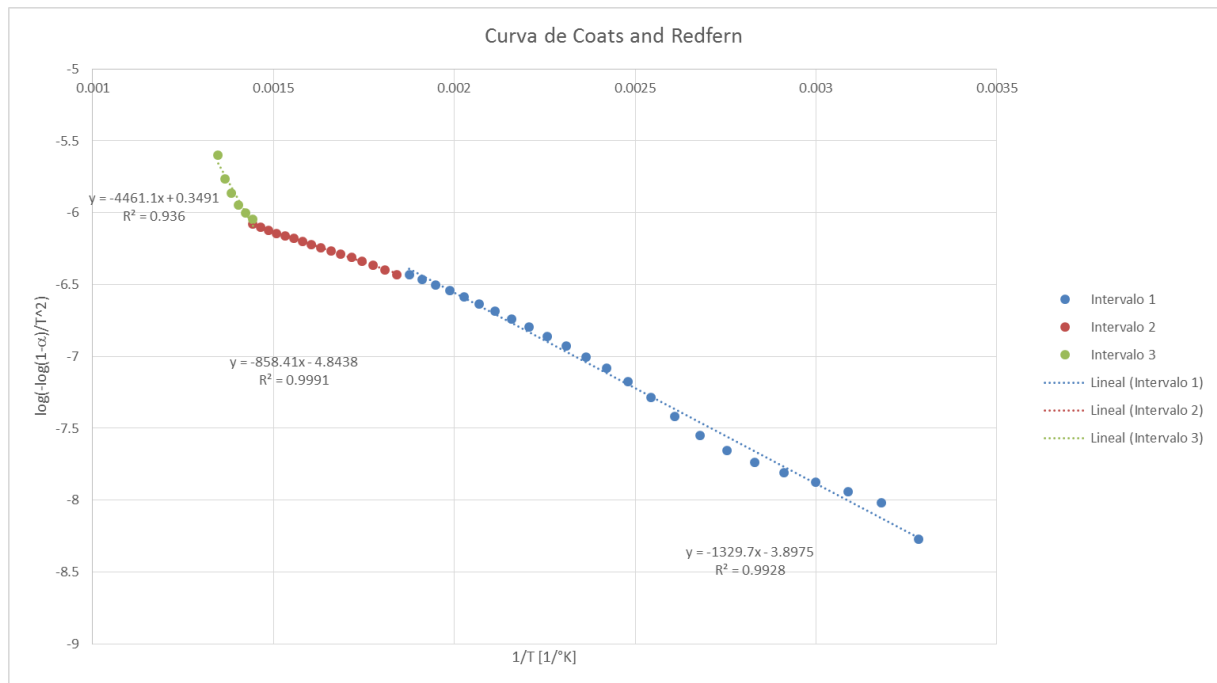


Figura 4.10 — Gráfica de Coats and Redfern para el cálculo de la energía de activación.

Así mismo, se muestra en la siguiente figura el análisis mediante el análisis de viscosidad para la energía de activación:

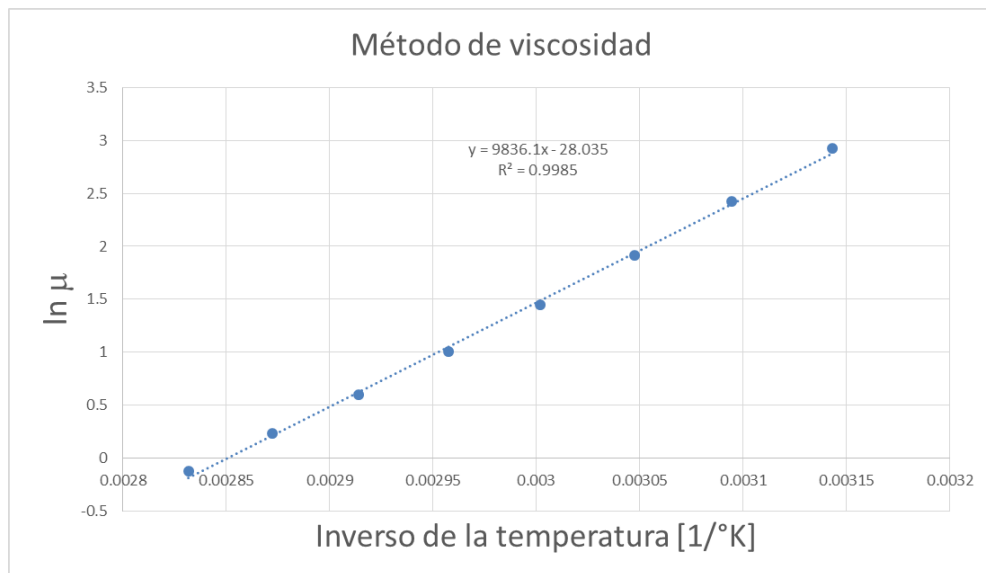


Figura 4.11 — Gráfica de viscosidad para el cálculo de la energía de activación.

A través de la implementación de la metodología para el cálculo de la energía interna para cada muestra, se obtuvieron los valores que se presentan en la Tabla 4.7:

Tabla 4.7 — Valores de Energía de activación de Aditivo, Samaria A y Samaria B.

	Energía de Activación [Kj/mol]		
	Método 1 (Ondas viscosas)	Método 2 (Arrhenius)	Método 3 (Coats and Redfern)
Aditivo	17.39313492	85.04478518	85.55248352
Samaria A	81.83625367	81.59153196	74.25948965
Samaria B	81.83625367	88.80343011	81.55067478

En los valores de la Tabla 4.7 se pueden apreciar valores muy cercanos entre los métodos excepto para el valor del aditivo analizado por ondas viscosas. Debido a que el parámetro de análisis de energía de activación es dependiente en una gran proporción de la medición de viscosidad realizada con antelación, el modelo llega a sufrir problemas al momento de calcularse su energía de activación.

Así mismo, se llevó a cabo el análisis correspondiente para la determinación de los valores de energía de activación para el pozo Samaria A y Samaria B, obteniéndose los valores reflejados en las siguientes tablas:

Tabla 4.8 — Valores de energía de activación para el pozo Samaria A con diferentes concentraciones de aditivo.

Samaria A			
Energía de Activación [Kj/mol]			
	Método 1 (Ondas viscosas)	Método 2 (Arrhenius)	Método 3 (Coats and Redfern)
250 ppm	83.81895231	73.94000635	73.87556776
500 ppm	83.24534296	78.25249105	88.08539984
750 ppm	84.13464983	81.2834426	104.0238252
1000 ppm	83.24675421	87.40259563	96.0664822
2000 ppm	84.02653793	88.27403627	102.8681956
5000 ppm	83.0254818	91.34530579	113.8520242

Tabla 4.9 — Valores de energía de activación para el pozo Samaria B con diferentes concentraciones de aditivo.

Samaria B			
Energía de Activación [Kj/mol]			
	Método 1 (Ondas viscosas)	Método 2 (Arrhenius)	Método 3 (Coats and Redfern)
250 ppm	73.33341068	77.89291441	75.85446058
500 ppm	77.81627216	77.65774005	76.90310482
750 ppm	72.68901377	76.31814919	76.63886413
1000 ppm	78.98678806	76.77187103	76.334794
2000 ppm	75.27724167	85.86458021	92.00438192
5000 ppm	75.41624988	86.09321498	98.17337382

Los valores obtenidos en el pozo Samaria A, relacionan una energía aproximadamente constante en cada una de las pruebas, hasta llegar a la concentración de 750 ppm; en esta etapa, se aprecia que los valores comienzan a aumentar, producto de la precipitación del producto químico.

A partir de este punto, inicia un proceso opuesto al que se desea, debido a que requiere una mayor cantidad de energía para generar una reacción química al interior de la mezcla.

En el caso de Samaria B, se observa un comportamiento similar, salvo que el proceso de aumento de energía de activación se presenta hasta valores de 1000 ppm. A partir del aumento de la concentración de producto químico posterior a 1000 ppm se observa un aumento como en el caso anterior, en el cual se involucran la razones antes descritas.

5. Análisis de resultados.

5.1. Resultados experimentales.

Una de las razones por las cuales se genera un incremento en la medición de viscosidad cuando se está hablando de aceites pesados es la inestabilidad de los asfaltenos. En esta prueba se verifique que no existe alteración alguna en la estructura molecular producto de ellos.

Debido a esto, se puede descartar que el incremento en los valores de viscosidad, se explique por esta inestabilidad.

El análisis de Viscosidad con sus respectivas gráficas, indica una falta de efectividad del producto en la muestra de fluido.

El pobre desempeño mostrado en las curvas de viscosidad como función de la concentración del MF realizadas en los aceites estudiados para la prueba de índice de refracción, podría deberse a factores como:

- ◆ Precipitación de fracciones parafínicas.
- ◆ Problemas de incorporación del producto en el aceite debido a su alta viscosidad.

A partir de esta prueba y la de viscosidad se concluye que el mejorador de flujo no proporciona resultados satisfactorios en cuanto a reducción de viscosidad que es el objetivo principal de la adición de estos productos a la corriente de flujo.

Sin embargo, para poder generar una explicación del porqué este aditivo no está actuando como se esperaría, se recurre a la prueba del análisis termogravimétrico.

La Figura 4.7 y Figura 4.8 muestra una comparación de las curvas de termogravimetría para las diferentes concentraciones de producto químico que se encuentran en estudio.

De este estudio, se generaron las siguientes observaciones.

El pozo Samaria A involucra tres etapas principales de descomposición:

-
- ◆ La primera etapa considera una temperatura entre 20°C y 120°C con una pérdida de masa del 1%.
 - ◆ La segunda etapa involucra una temperatura entre 120°C y 420°C con una pérdida de masa de 49%.
 - ◆ La tercera etapa se encuentra entre 420°C y 475°C con una pérdida de masa de 34.55%.

El contenido residual fue del 15.46% a una temperatura de 600°C que es el límite de este estudio.

Para la muestra de aceite del pozo Samaria B se consideran así mismo tres etapas de descomposición principales:

- ◆ La primera etapa va de los 20°C a los 125°C con una pérdida de masa del 1%.
- ◆ La segunda etapa considera temperaturas que van de los 125°C a los 425°C con una pérdida de masa de 49%.
- ◆ La última etapa involucra temperaturas desde los 425°C a los 475°C, con una pérdida de masa del 37.33%.

El contenido residual presente en el análisis termogravimétrico es de 13.67% a una temperatura de 600°C.

Estos intervalos bien definidos consideran etapas de cambio de fase de componentes presentes en la mezcla de hidrocarburos. Los componentes que cambian de estado entre los 20°C y los 120°C aproximadamente, son elementos volátiles de la mezcla.

La siguiente pendiente de los 120°C a los 420°C involucra hidrocarburos de bajo peso molecular. Para temperaturas que van de los 420°C a los 475°C considera un cambio de fase para hidrocarburos de peso molecular medio. Por último el rango de temperatura desde los 475°C hasta 600°C considera hidrocarburos de peso molecular alto.

La similitud en los termogramas a diferentes concentraciones de aditivo químico, indica que la adición de mejorador de flujo no se genera un cambio en el comportamiento térmico y/o químico. Cuando un producto genera un proceso de cambio en la estructura molecular o en

la reacción en presencia del aceite, se identifica de inmediato un cambio en la tendencia del termograma de un aceite sin mejorador de flujo respecto a uno que se le añade un producto químico.

5.2. Determinación analítica de parámetros térmocinéticos.

Al analizar los valores de energía de activación registrados en cada una de las pruebas, se puede apreciar que no existe un cambio significativo en los valores que se observan, lo que lleva a generar un diagnóstico que el mejorador de flujo no está actuando químicamente en la estructura del aceite para generar una reducción de viscosidad.

Cuando un producto químico actúa correctamente, se apreciará un cambio no solo en la viscosidad de la mezcla mejorador de flujo y aceite, sino también valores menores de energía de activación, por lo que los estudios de: viscosidad, índice de refracción y de energía de activación son pruebas que referirán un diagnóstico amplio sobre si un producto está actuando adecuadamente o no.

En la actualidad, no existen artículos técnicos registrados en la literatura que involucren el concepto de energía de activación en la mezcla entre mejorador de flujo y aceite pesado. Por ello, en este trabajo se verificó el empleo de esta técnica demostrando resultados favorables para explicar la razón por la cual no está actuando el producto como se esperaba que trabajara.

En el caso de que se estuviera trabajando con un mejorador de flujo base agua, se podría verificar si la reducción de viscosidad se lleva a cabo debido a procesos moleculares físicos o algún proceso que incluya reacciones químicas.

Respecto al modelo de Arrhenius, en la figura Figura 4.9 se identifican tres intervalos con sus respectivas líneas de tendencia bien definidas. El intervalo 1 identifica una zona de baja interacción térmica, el intervalo 2 una zona de interacción térmica media y por último el intervalo 3, que es la zona en la que se lleva a cabo la generación de activación máxima y por ende, la zona de estudio que interesa.

En el intervalo 1 se llevan a cabo reacciones en las que se involucran componentes de bajo peso molecular, mismos que son altamente reactivos y que por ende, en presencia de estos en el aceite, no se requiere de una cantidad de energía como la que se presenta en la zona donde únicamente se encuentra presentes componentes de cadena de Carbonos larga.

El intervalo 2 es una zona en la que se estabilizan las reacciones y se presenta una zona de transición en la que la energía de activación es baja debido a que no se presenta descomposición de componentes pesados aún.

El intervalo 3 de estudio, involucra una zona de reacciones para fracciones pesadas. En esta zona se puede identificar la energía de activación necesaria para que el producto actúe en la reducción de viscosidad en el aceite. La adición del producto químico como se ha comentado en el capítulo 2, actúa directamente en la estructura química de las fracciones pesadas, por ende esta es la zona de interés que se aprecia para este estudio.

Por su parte, el modelo de Coats and Redfern, apreciado en la Figura 4.10, al igual que en el modelo de Arrhenius, identifica tres intervalos de estudio térmico. Sin embargo, de manera similar al modelo anterior, únicamente es de interés el tercer intervalo concerniente a las fracciones pesadas.

El modelo de propagación de ondas viscosas involucra mediciones de viscosidad que como se muestran en la prueba de índice de refracción y en los valores de viscosidad, no se observan cambios sustantivos por la presencia del producto químico. Debido a este elemento, los valores que se registran en la energía de activación son muy similares entre sí a diferencia de los los modelos de Arrhenius y Coats and Redfern.

Conclusiones.

En la actualidad, no existe en la literatura una metodología capaz de determinar si un mejorador de flujo produce una reacción química, capaz de reducir la viscosidad al aplicarse en una línea de conducción de aceite. Por ello, este trabajo a partir de la metodología propuesta permite la generarción de un diagnóstico sobre la efectividad de aditivos en la línea.

Considerando los resultados de esta tesis, se pueden establecer las conclusiones siguientes:

1. El efecto químico esperado, al aplicar aditivo en una línea conductora de aceite, es que éste actúe químicamente en la estructura molecular de un aceite, generando una reducción de viscosidad. Sin embargo, un estudio de viscosidad no refleja la interacción molecular que se presenta cuando un mejorador de flujo, entra en contacto con el aceite; y solo determina si este producto reduce la viscosidad del aceite o no.
2. Un análisis termocinético aplicado a hidrocarburos, como el realizado en este trabajo, permite indagar sobre el efecto químico que un mejorador de flujo genera en un aceite, a través de la medición de energía de activación. Si se observa una reducción de energía de activación, se verá reflejada una reducción en la viscosidad. Cuando la energía de activación permanece constante, se apreciarán valores de viscosidad constantes, como los que se observaron en las pruebas llevadas a cabo; así mismo, si la energía de activación aumenta de forma directamente proporcional a la concentración de producto, entonces se verá un incremento en la medición de viscosidad.
3. Al generar un criterio de selección y control directo para mejoradores de flujo a partir de pruebas de laboratorio se generan ahorros de tiempo, dinero y se evitan las pruebas de campo innecesarias, ya que solo aquellos productos que obtengan resultados favorables en el laboratorio, podrían ser candidatos a ser implementados en campo para verificar definitivamente la certidumbre en su empleo.

-
4. Para el caso de aplicación descrito en este trabajo, se verifico que no existe un beneficio en la reducción de viscosidad, por lo que se concluye que no es viable la implementación de este producto para generar un proceso que involucre aumento de fluidez.
 5. La prueba de termogravimetría, es un experimento que no ha sido implementado extensivamente en la industria petrolera; el estudio permite detectar características adicionales a las pruebas convencionales como la de índice de refracción o viscosidad. La termogravimetría permite conocer el comportamiento de las fracciones pesadas y ligeras, así como calcular el porcentaje de residuos sólidos al final de la prueba, identificando procesos químicos que se llevan a cabo a diferentes temperaturas.
 6. El concepto de energía de activación es un elemento que no se ha aplicado de forma extensiva en la industria petrolera y puede proporcionar información al respecto de reacciones químicas que generan los mejoradores de flujo en el aceite, en el caso de este caso de campo, permitió definir la falta de procesos químicos moleculares en la mezcla.

Recomendaciones.

Como parte de las recomendaciones que genera este trabajo, se pueden listar las siguientes:

1. Considerar que los experimentos descritos en esta tesis proporcionan parámetros que son para un dictamen; pero que pueden ser complementados con otros parámetros termocinéticos. Por lo que se recomienda ampliar la metodología, con pruebas adicionales que proporcionen criterios de selección e información adicionales.
2. Una de las situaciones de mayor interés para la industria petrolera es el ámbito económico, por lo que se propone describir el procedimiento para llevar a cabo el análisis económico correspondiente cuando se trate de seleccionar un producto químico entre una familia de productos disponibles.
3. Para un trabajo futuro, se recomienda realizar un estudio de sensibilidad en la cantidad de producto químico, respecto a la cantidad de aceite; esto permitirá evitar situaciones que involucren precipitación de productos químicos y aumento en la viscosidad de la mezcla.
4. Existen reacciones de oxidación y descomposición de fracciones en el aceite que se pueden detectar con la forma de la curva termogravimétrica, por lo que se recomienda ahondar en la investigación sobre las reacciones que ocurren al interior del aceite al llevar a cabo esta prueba en otros aceites.
5. Se recomienda emplear esta metodología en crudos extrapesados de la Región Marina para verificar su posible aplicación y en su caso, su extensión a este tipo de crudos.



Referencias

1. Abdurahmna N.H, Rosli Y.M., Azhari N.H., Hayder B.A. Pipeline transportation of viscous crudes as concentrated oil-in-water emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 91, (2012), 139 – 144.
2. Allen T., Roberts A. Production Operations Vol. 2. OGSi, (1989).
3. Arellano J. Apuntes de la material “Geología de Yacimientos Petroleros”. UNAM-FI, (2010).
4. Argillier, J.F., Henaut, I., Gateau, P. Method of Transporting Heavy Crude Oils in Dispersión. US Patent Application 20060118467, (2006).
5. Argillier, J.F., Henaut, I., Gateau, P. Heavy Oil Dilution. SPE 97763, (2005).
6. Bai Yong, Bai Qiang. Subsea Engineering Handbook. Gulf Professional Publishing Elsevier, (2010).
7. Behbahani J., Rahmatollah G., Hassan A., Alireza Dahaghin. Effect of wax inhibitor on pour point and rheological properties of Iranian waxy crude oil. 89, (2008), 973 – 977.
8. Bendedouch, D., Daaou, M. Water pH and surfactant addition effects on the stability of an Algerian crude oil emulsion. *Journal of Saudi Chemical Society*. 16, (2012), 333 – 337.
9. Coats A., Redfern J. Kinetic parameters from thermogravimetric data, *Nature* 201 (1964) 68 – 69.
10. Fahim M., Al-Sahhaf T., Elkilani A. Fundamentals of Petroleum Refining. Elsevier, (2010).
11. Gateau P., Hénaut I., Barré L., Argillier J.F.: Heavy Oil Dilution. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*. 56, (2004), 503 – 509.
12. Iqbal, R., Anshumali, N., Floyd, R.H. Bitumen production – upgrade with Common or Different Solvents. US Patent Application 20060283776, (2006).
13. Kok M.V., Keskin C. Comparative combustion kinetics for in situ combustion process, *Thermochim. Acta* 369 -1, (2001) 143 – 147.

-
14. Lee Richard F. Agents Which Promote and Stabilize Water-in-Oil Emulsions. *Spill Science & Technology Bulletin*, (1999) 117 – 126.
 15. Machado A., Lucas E., González Gaspar.: Poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) as wax inhibitor of a Brazilian crude oil: oil viscosity, pour point and phase behavior of organic solutions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 32, (2001) 159-165.
 16. Martínez P., Mosqueira M., Zapata B., Mar E., Bernal C., Clavel J., Aburto J.: Transportation of heavy and extra-heavy oil by pipeline: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 75, (2011) 274-282.
 17. McCain W. *The Properties of Petroleum Fluids*. Penn Well Books. 2a Ed, (1990).
 18. McLean J.D., Kilpatrick P.k. Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water in-Crude-Oil Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 189, (1997) 242-253.
 19. Mullins O., Sheu E., Hammami A., Marshall A. *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. Springer, (2007).
 20. Pedersen K.S., Ronningsen H.P. Influence of Wax Inhibitors on Wax Appearance Temperature, Pour Point, and Viscosity of Wasy Crude Oils. *Energy & Fuels*, 17, (2003), 321 – 328.
 21. Poteau S., Argillier, J.F. Influence of pH on stability and dynamic properties of asphaltenes and other amphiphilic molecules at the Oil-Water Interface. *Energy & Fuels*, 19, (2005), 1337 – 1341.
 22. Ronningsen H.P., Bjorndal Brit. Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 1. Crystallization and Sissolution Temperatures, and Newtonian and Non-Newtonian Flow Properties. *Energy & Fuels*. 5, (1991), 895 – 908.
 23. Salager – Jean Louis. *Uso de los surfactants en la industria petrolera*. Cuaderno Firp S350-A. Universidad de los Andes, (1991).
 24. Sing R.N., George A.K., Al-Namaani D.N. Propagation of Viscous Waves and Activation Energy of Hydrocarbon Fluids. *World Academy of Science, Engineering and Technology*. 72, (2012).
 25. Speight J. *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*. Elsevier, (2011).
 26. Speight J. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. CRC Press. 4a Ed, (2007).

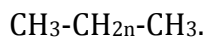
-
27. Taraneh J.B., Rahmatollah G., Hassan A. Effect of wax inhibitors on pour point and rheological properties of Iranian waxy crude oil. *Fuel Processing Technology*. 89, (2008), 973 – 977.
 28. Tissot B., Welte D. *El Petróleo su formación y localización*. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, (1982).
 29. Wauquier J. *El Refino del Petróleo*. Díaz de Santos e Instituto Superior de la Energía. España, (2004).
 30. Witten T., Pincus P. *Structured fluids*. Oxford, (2004).
 31. Witten T. *Structured Fluids*. *Physics today*. 43, (1990) 21 – 28.
 32. Wu B., Gao J. A viscosity Reduction Study on Chinese Extra Heavy Oil by the Addition of Synthesized Novel Oil-Soluble Viscosity-Reducing Agents. *Pet. Sci & Tech*. 28, (2010) 1919 – 1935.



GLOSARIO

- Análisis SARA (Saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos). Se realiza normalmente en fracciones pesadas para el conocimiento de las cantidades ponderadas de los cuatro tipos de compuestos.
- Anfotérica (Sustancia). Sustancia que puede reaccionar como base o ácido.
- Aromáticos. Hidrocarburos cíclicos poliinsaturados que están presentes en una gran proporción en los crudos de petróleo.
- EVA. Ethylene – Co – Vinyl Acetate.
- Moléculas anfifílicas. también llamadas anfipáticas, son aquellas moléculas que poseen un extremo hidrofílico o sea que es soluble en agua y otro hidrófobo es decir, que rechaza el agua.
- Parafinas. Constituidas por una cadena de átomos de carbono enlazados cada uno de 0 a 3 átomos de Hidrógeno, excepto el metano (CH₄). Fórmula general C_n H_{2n+2}.

Cuando es estructura recta, se le denomina parafinas normales o n- alcanos.



- Poliacrilatos. Son sales y ésteres del ácido acrílico. Los acrilatos contienen vinilo.
- Polímeros. Son macromoléculas formadas por la unión de moléculas más pequeñas llamadas monómeros.
- Punto de fluidez (Pour Point). Es la temperatura más baja (en grados centígrados o Fahrenheit) en la que un fluido sigue siendo un líquido vertible, es decir, todavía se comporta como un fluido.

De la misma manera, también es un indicador aproximado de la parafinidad y aromaticidad relativa del crudo. El punto de fluidez más bajo corresponde a un mínimo contenido de parafinas y a un máximo contenido en aromáticos. (El refino)

- Saponificación. Es una reacción química entre un ácido graso (o un líquido saponificable, portador de residuos de ácidos grasos) y una base o alcalino, en el que se obtiene como principal producto la sal de dicho ácido. Estos compuestos tienen la

particularidad de ser anfipáticos, es decir tienen una parte polar y otra no polar, con lo cual pueden interactuar con sustancias de propiedades dispares.

- Temperatura de aparición de ceras (Wax Appearance Temperature. WAT). Se refiere a la temperatura la que aparece el primer cristal de parafina.
- Temperatura de desvanecimiento (Cloud Point). Temperatura a la cual el cristal de parafina desaparece por completo.
- Tensión superficial. El trabajo que debe realizarse para llevar moléculas en número suficiente desde el interior del líquido hasta la superficie, porque el hacer pasar una molécula del interior a la superficie del líquido se requiere de energía.