



Universidad Industrial de Santander
Escuela de Ingeniería de Petróleos
Proyecto de Grado

EVALUACIÓN DE LA UTILIZACIÓN DE TERPENOS PARA REMEDIAR EL DAÑO POR DEPOSITACIÓN DE ASFALTENOS DE UN CRUDO COLOMBIANO

MARIA CAMILA TRASLAVIÑA VEGA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2016



**EVALUACIÓN DE LA UTILIZACIÓN DE TERPENOS PARA REMEDIAR EL DAÑO
POR DEPOSITACIÓN DE ASFALTENOS DE UN CRUDO COLOMBIANO**

MARIA CAMILA TRASLAVIÑA VEGA

Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de:
INGENIERO DE PETRÓLEOS

Director:

M.Sc. LUIS FELIPE CARRILLO MORENO

Co-Director:

M.Sc. JENNY LISET RODRÍGUEZ ARDILA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2016

AGRADECIMIENTOS

Expreso mis más sinceros agradecimientos a:

M.Sc. Luis Felipe Carrillo Moreno, director trabajo de grado, por aceptar guiarme en este proyecto, creer en mí y darme la oportunidad de desarrollarlo a cabalidad. Su respaldo, orientación y exigencias, me permitieron culminar satisfactoriamente los objetivos propuestos.

M.Sc. Jenny Liset Rodríguez Ardila, co-directora trabajo de grado, por aportarme sus conocimientos, tiempo y ayuda durante la realización de las pruebas. Su interés y apoyo incondicional aportaron al desarrollo óptimo de este proyecto.

M.Sc. Hernando Buendía Lombana, director del Laboratorio de Análisis Petrofísicos y Daño a la Formación, por permitirme realizar las pruebas pertinentes a este proyecto, apoyándome y guiándome cuando fue necesario.

El personal del Laboratorio de Análisis Petrofísicos y Daño a la Formación de la Universidad Industrial de Santander - Parque Tecnológico Guatiguará, por su apoyo y colaboración en cada momento de esta investigación. Especialmente a Luz Dary Peña, por ser una guía dentro del laboratorio y apoyarme en la realización de las pruebas siempre con total disposición. A Mauricio Álvarez y Gonzalo Pabón por brindarme amablemente sus conocimientos cuando fue necesario. También a: Atala Buendía, Raúl Martínez, Ximena Forero, Henry Galvis, Leydy Contreras, Jhon Carreño y John Rodríguez, su colaboración y buena actitud ayudaron a que los días de laboratorio fueran más amenos.

A la Universidad Industrial de Santander, la Escuela de Ingeniería de Petróleos y a todos sus docentes por aportarme sus conocimientos y contribuir a mi formación ética y profesional.

A mi familia, amigos y compañeros por su constante apoyo y voces de aliento en los momentos más difíciles.

DEDICATORIA

A Dios, por su amor y bendiciones, por permitirme ser fuerte en los momentos más difíciles, abriéndome puertas y esclareciendo mis dudas. Gracias Señor, porque culminar este proyecto me demuestra que puedo lograr todo lo que me proponga.

A mis padres, por todo su amor, apoyo y comprensión día a día. Por inculcarme buenas costumbres, exigirme cada vez más e incentivar me a ser mejor persona. Gracias por sus sabias palabras y consejos siempre oportunos. Ustedes son mi todo, los amo infinitamente.

A mis familiares, por siempre confiar en mí. Gracias por su apoyo y buenos deseos.

A Raúl y Julito, por brindarme su amistad incondicional. Nunca olvidare todos los momentos compartidos, las eternas noches de estudio. A ti gordo, gracias por el apoyo y por motivarme a ser mejor.

A Xiomy, por su amistad y cariño sincero, por escucharme y aconsejarme, siempre juntitas.

A Sary, Yessika, Marbert, Juan Pablo, Paquito, Zami, Didier, Delfi y a todos con los que compartí a lo largo de estos años de universidad, gracias amigos porque estuvimos unidos afrontando las buenas y las no tan buenas; su compañía y apoyo aportaron a mi crecimiento personal e intelectual.

Maria Camila Traslaviña Vega

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	17
1 MARCO TEÓRICO	19
1.1 DAÑO A LA FORMACIÓN.....	19
1.1.1 Mecanismos de daño	20
1.2 ESCAMAS INORGANICAS Y DEPÓSITOS ORGANICOS	20
1.3 ASFALTENOS	21
1.3.1 Estructura de los asfaltenos	22
1.3.2 Comportamiento de los asfaltenos en el crudo.....	23
1.4 SOLVENCIA DE LOS ASFALTENOS	24
1.5 PRECIPITACIÓN DE LOS ASFALTENOS	25
1.5.1 Cambios en la composición de los fluidos de yacimiento	25
1.5.2 Efectos de la temperatura.....	25
1.5.3 Efectos de la presión	26
1.5.4 Efecto de la viscosidad	27
1.5.5 Inyección de fluidos	27
1.5.6 Efectos electrocinéticos	28
1.5.7 Otros factores	28
1.6 DEPOSITACIÓN DE ASFALTENOS	29
1.6.1 Efecto de dispersión mixta.....	29
1.6.2 Efecto coloidal	30
1.6.3 Efecto de agregación.....	31
1.6.4 Efectos electrocinéticos	31
1.7 PROBLEMAS GENERADOS POR LOS ASFALTENOS	32
1.7.1 Taponamiento en el yacimiento.....	33
1.7.2 Taponamiento en cara de formación	33
1.7.3 Taponamiento en tubería de producción	33
1.7.4 Taponamiento en las instalaciones de superficie	35

1.7.5 Estabilidad de las emulsiones de agua en crudo.....	35
2 REMOCIÓN DE ASFALTENOS.....	36
2.1 INHIBICIÓN DE ASFALTENOS	37
2.2 TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN	38
2.2.1 Tratamientos mecánicos.....	38
2.2.2 Tratamientos químicos	39
2.2.3 Tratamientos térmicos	39
2.2.4 Manipulación de parámetros de producción	40
3 DISEÑO DEL TRATAMIENTO QUÍMICO PARA LA REMOCIÓN DE ASFALTENOS.....	41
3.1 USOS DE LOS SOLVENTES.....	41
3.2 TERPENO	41
3.2.1 Características del solvente de terpeno	42
3.2.2 Recepción de muestra de terpeno a utilizar	44
3.2.3 Ficha técnica del terpeno.....	45
3.3 COMPATIBILIDAD DEL TERPENO CON LOS IONES MÁS COMUNES	45
3.4 SOLUBILIDAD DEL TERPENO EN AGUA.....	47
3.5 DISPERSIÓN DEL TERPENO EN AGUA	48
3.6 TRATAMIENTOS QUIMICOS A EVALUAR	49
3.7 EVALUACIÓN DEL TRATAMIENTO QUÍMICO	50
4 ANÁLISIS DE RESULTADOS	52
4.1 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS FLUIDOS.....	52
4.1.1 Caracterización fisicoquímica del crudo	52
4.1.2 Caracterización básica del agua de formación	54
4.1.3 Caracterización básica tratamientos químicos	54
4.2 PRUEBAS DE INTERACCIÓN FLUIDO-FLUIDO	55
4.2.1 Compatibilidad.....	56
4.2.2 Rompimiento de emulsiones	58
4.2.3 Prueba de Sludges	60
4.3 PRUEBAS DE INTERACCIÓN ROCA-FLUIDO	61
4.3.1 Mojabilidad visual	61

4.3.2 Prueba de detergencia	62
4.4 PRUEBA DE DISOLUCIÓN.....	63
4.4.1 Prueba de disolución para tratamientos tradicionales	68
4.5 Costo de los tratamientos químicos	69
5 CONCLUSIONES	74
6 RECOMENDACIONES	76
BIBLIOGRAFÍA	77
ANEXOS	81

LISTA DE TABLAS

Tabla.1: Angulo de contacto para los principales solventes	43
Tabla.2: Valores de tensión superficial para los principales solventes	43
Tabla.3: Punto de inflamabilidad para los principales solventes	44
Tabla.4: Datos producto recibido.....	44
Tabla.5: Propiedades físicas y químicas del terpeno.	45
Tabla.6: Concentración más altas de los iones,	45
Tabla.7: Resultados prueba de compatibilidad fluido-fluido, salmueras sintéticas – terpeno.....	46
Tabla.8: Resultados prueba de dispersión del terpeno en agua.	49
Tabla.9: Resultados análisis SARA.....	53
Tabla.10: Análisis fisicoquímico del agua de formación, pozo CPS XL5.....	54
Tabla.11: Resultados pruebas de caracterización básica para cada tratamiento químico.	55
Tabla.12: Resultados prueba de compatibilidad fluido-fluido, entre los tratamientos y la salmuera CPS XL5.	56
Tabla.13: Resultados prueba de compatibilidad fluido-fluido, entre los tratamientos y el crudo CPS XL5.....	57
Tabla.14: Resultados prueba de rompimiento de emulsiones para el Tratamiento-1 @ 60°C	59
Tabla.15: Resultados prueba de mojabilidad visual para cada tratamiento.....	61
Tabla.16: Resultados prueba de detergencia para cada tratamiento	62
Tabla.17: Resultados prueba de disolución de asfaltenos @60°C.....	64
Tabla.18: Resultados prueba de disolución de asfaltenos @ 90°C.....	65
Tabla.19: Prueba de disolución de asfaltenos utilizando una mezcla Xileno-Solvente Mutua (EGMBE)-Diesel.....	68
Tabla.20: Prueba de disolución de asfaltenos.....	68
Tabla.21: Cuadro comparativo de la solubilidad de depósitos de asfalteno utilizando solventes aromáticos	69
Tabla.22: Valor de los tratamientos formulados y el tratamiento convencional.	70



Tabla.23: Libras de asfalteno disueltos por cada galón de tratamiento @ 60°C. ..71

Tabla.24: Libras de asfalteno disueltos por cada galón de tratamiento @ 90°C. ..72

Tabla.25: Relación de valores para cada tratamiento @ 60°C y 4 horas de remojo.
.....73

Tabla.26: Relación de valores para cada tratamiento @ 90°C y 4 horas de remojo.
.....73

LISTA DE FIGURAS

Figura.1: Perfil de presión vs radio alterado.....	19
Figura.2: Estructuras moleculares más comunes de los asfaltenos.	22
Figura.3: Solvencia de los asfaltenos.	24
Figura.4: Envoltente de Precipitación de Asfaltenos (APE).....	26
Figura.5: Composición de crudo a nivel molecular.	29
Figura.6: Efecto de dispersión mixta.	30
Figura.7: Fenómeno coloidal debido al incremento en la concentración de parafinas.	30
Figura.8: Efecto de agregación.	31
Figura.9: Posibles lugares para la depositación de asfaltenos.	32
Figura.10: Diagrama de fases para crudo con tendencia a precipitar asfaltenos..	34
Figura.11: Métodos de remoción.	38
Figura.12: Resultados prueba de compatibilidad salmueras- terpeno para un tiempo de 24 horas @ 90°C.....	47
Figura.13: Resultado prueba de solubilidad terpeno-agua	48
Figura.14: Surfactantes analizados.....	48
Figura.15: Tratamientos químicos a evaluar.	50
Figura.16: Protocolo de pruebas para la evaluación de los tratamientos químicos propuestos para la remoción de asfaltenos.	51
Figura.17: Tubo zanahoria prueba porcentaje BS&W del crudo CPS XL5.	53
Figura.18: Resultados prueba de compatibilidad fluido-fluido entre los tratamientos químicos y la salmuera CPS XL5, para un tiempo de 24 horas @ 90°C	57
Figura.19: Resultados prueba de compatibilidad fluido-fluido entre los tratamientos químicos y el crudo CPS XL5, para un tiempo de 24 horas @ 90°C.	58
Figura.20: Resultados prueba de rompimiento de emulsiones entre el Tratamiento-1 y el crudo CPS XL5, para un tiempo de 24 horas @ 60°C.....	59
Figura.21: Resultados prueba de sludges para cada tratamiento.	60
Figura.22: Resultados prueba de mojabilidad visual para cada tratamiento formulado.....	62

Figura.23: Resultados prueba de detergencia para cada tratamiento formulado..	63
Figura.24: Porcentaje de asfaltenos disueltos a cada tiempo de remojo evaluado, para una temperatura de 60°C.....	64
Figura.25: Porcentaje de asfaltenos disueltos a cada tiempo de remojo evaluado, para una temperatura de 90°C.....	66
Figura.26: Prueba de disolución de asfáltenos. Tratamiento base agua para un tiempo de remojo de 12 horas @ 90°C.....	67
Figura.27: Libras de asfaltenos disueltos por cada galón de tratamiento a una temperatura de 60°C.....	71
Figura.28: Libras de asfaltenos disueltos por cada galón de tratamiento a una temperatura de 90°C.....	72



LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Certificado de análisis, muestra de terpeno	81
Anexo B. Ficha de seguridad, muestra de terpeno	82
Anexo C. Prueba de solubilidad	86

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LA UTILIZACIÓN DE TERPENOS PARA REMEDIAR EL DAÑO POR DEPOSITACIÓN DE ASFALTENOS DE UN CRUDO COLOMBIANO. ♦

AUTOR: MARIA CAMILA TRASLAVIÑA VEGA♦♦

PALABRAS CLAVES: Asfaltenos, Depositación de asfaltenos, Tratamiento químico, BETX, Dilución de asfaltenos, Terpeno.

CONTENIDO: Los crudos con tendencia a precipitar a asfaltenos en yacimiento o tubería representan un reto para industria de los hidrocarburos, los depósitos de este tipo implican pérdidas parciales o totales de la productividad de un pozo.

Las técnicas más comunes para remover este tipo de depósitos utilizan solventes aromáticos como lo son benceno, etilbenceno, tolueno y xileno (BETX), altamente tóxicos, de baja biodegradabilidad y bajo punto de inflamabilidad, se consideran no amigables con el medio ambiente. En busca de alternativas más responsables ambientalmente, se decide estudiar la utilización de terpeno, un recurso biodegradable, para disolver y dispersar los depósitos de asfaltenos.

Este trabajo de investigación describe la evaluación a nivel de laboratorio de un tratamiento químico usando terpeno como solvente principal. Para esto fue necesario realizar una serie de pruebas en el Laboratorio de Análisis Petrofísicos y Daño a la Formación de la Universidad Industrial de Santander, en el Parque Tecnológico Guatiguará sede Piedecuesta. Siguiendo la metodología de evaluación, se diseñaron los tratamientos y se les realizaron pruebas de caracterización básica, compatibilidad con fluidos y roca de formación y disolución de asfaltenos, con el fin de determinar la eficiencia en la solubilidad de los asfaltenos a temperaturas de 140°F y 194°F.

Los resultados obtenidos demuestran la efectividad del terpeno disolviendo hasta un 95%wt de asfaltenos, siendo este un porcentaje muy significativo; adicionalmente la ventaja ambiental que conlleva su aplicación por sobre los solventes tradicionales.

♦ Trabajo de Grado

♦♦ Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director M.Sc. Luis Felipe Carrillo Moreno, Codirector M.Sc. Jenny Liset Rodríguez Ardila.

ABSTRACT

TITLE: ASSESSING THE USE OF TERPENE TO MEND DAMAGES PRODUCED BY ASPHALTENE DEPOSITION IN COLOMBIAN CRUDE OIL. ♦

AUTHOR: MARIA CAMILA TRASLAVIÑA VEGA♦♦

KEY WORDS: asphaltenes, asphaltene deposition, chemical treatment, BETX, asphaltene dilution, terpene.

CONTENT: Crude oil with a tendency to deposit asphaltenes in oilfields or pipelines represents a challenge for the hydrocarbon industry since this kind of deposits imply total or partial losses of well productivity.

The most common techniques to remove this kind of deposit make use of aromatic solvents such as benzene, ethylbenzene, toluene and xylene (BETX) which are highly toxic, of low biodegradability and low flash point, and are considered not friendly to the environment. Looking for more environmentally responsible alternatives, this project studied the use of terpene, a biodegradable resource, to dissolve and disperse asphaltenes deposits.

This research project also describes laboratory testing of a chemical treatment by using terpene as the main solvent. This required a series of tests performed in the Laboratory of Petrophysical Analysis and Formation Damage at the Industrial University of Santander, Piedecuesta Campus, in Guatiguará Technology Park. Following the evaluation methodology, the treatments were designed and underwent tests for basic characterization, fluid compatibility and rock formation and dissolution of asphaltenes, in order to determine the efficiency of asphaltene solubility at temperatures of 140 ° F and 194 ° F.

The results show the effectiveness of terpene dissolving up to 95% wt of asphaltenes, this being a very significant percentage; in addition to the environmental benefits associated with their application over traditional solvents.

♦ Undergraduate project

♦♦ Faculty of Physico-chemical Engineering. School of Petroleum Engineering. Director M.Sc. Luis Felipe Carrillo Moreno, Co-director M.Sc. Jenny Liset Rodríguez Ardila.

INTRODUCCIÓN

La depositación de asfaltenos en el medio poroso de los campos petroleros colombianos trae como consecuencia disminución en la producción, problemas operacionales y por ende pérdidas económicas.

El daño a la formación causado por los depósitos de asfaltenos puede llegar a ser tan significativo, ocasionando cierres parciales o totales de pozos petroleros, lo cual implica buscar una alternativa, económicamente viable, para solucionar dicho problema. La mayoría de las veces se opta por implementar trabajos de estimulación mediante tratamientos químicos, diseñados de acuerdo a las propiedades del yacimiento y de los fluidos procedentes de él.

Los tratamientos químicos tradicionales empleados para remover esos tipos de depósitos utilizan solventes aromáticos, los cuales tienen efectos tóxicos y una alta restricción por parte de las entidades ambientales y narcóticas. Se hace necesario formular un tratamiento químico que sea logística y operacionalmente eficiente, así como social y ambientalmente responsable; para ello se sugiere la utilización de terpeno como solvente, siendo éste un recurso renovable derivado de productos vegetales, biodegradable, de buena solvencia, menos tóxico y menos inflamable. Por ser completamente soluble en fluidos hidrocarburos, al utilizarse en combinación con otros solventes y surfactantes, es un excelente sustituto de los aromáticos

En el presente trabajo de investigación se muestra un estudio preliminar de las ventajas, desventajas, formulación y requerimientos prácticos que permitan implementar el tratamiento químico para la remoción de depósitos de asfaltenos utilizando un solvente biodegradable, terpeno.

Se tomó como punto de partida la revisión de la literatura técnica internacional y los antecedentes de trabajos de investigación relacionados al tema. Teniendo en cuenta lo anterior, se realizaron pruebas experimentales de compatibilidad fluido-fluido y roca-fluido, con el fin de determinar si el solvente ocasionaría algún problema a futuro. Mediante el uso de dos co-solventes, agua y diésel, se buscó optimizar la formulación con el fin reducir el porcentaje de terpeno a utilizar; de esta forma se obtuvieron dos tratamientos adicionales al terpeno.

Para comprobar la eficiencia de los tratamientos a evaluar, terpeno, tratamiento base agua y tratamiento base aceite, éstos fueron sometidos a pruebas de disolución, donde se evaluó el porcentaje de solubilidad de asfaltenos mediante el método gravimétrico.

En el capítulo uno se exponen los fundamentos teóricos de la estructura fisicoquímica de los asfaltenos y su comportamiento dentro del crudo, así como los factores que inciden en la precipitación y depositación de los mismos. Por otra parte se muestra un resumen de los posibles problemas que se pueden tener por presencia de los depósitos de asfalteno.

En el segundo capítulo se presenta una recopilación de los avances más destacados a lo largo de los últimos años para la remoción de los depósitos de asfalteno. Se muestran una breve descripción de las técnicas empleadas para la remediación de los problemas causados por los asfaltenos.

En el capítulo tres se presentan las principales características del solvente de terpeno, así como el diseño de los tratamientos a evaluar mediante pruebas de interacción fluido-fluido y roca-fluido con un crudo colombiano y pruebas de disolución mediante el método gravimétrico utilizando asfaltenos sólidos disgregados.

En el capítulo 4 se muestran el análisis de los resultados experimentales para la metodología planteada. Se evalúa la eficiencia de disolución de asfaltenos de los tratamientos formulados, haciendo una comparación con los solventes aromáticos tradicionales. Adicionalmente se presenta un análisis de costos para los tratamientos empleados.

Los resultados de esta investigación servirán de base para el estudio de futuros proyectos que conlleven al diseño e implementación de nuevos tratamientos químicos teniendo en cuenta la necesidad de fomentar las prácticas responsables tanto social como ambientalmente. Dicha necesidad es crítica en la situación actual de la industria del petróleo a nivel mundial, por lo cual esta investigación incentiva a la utilización de solventes químicos que impacten en lo más mínimo al medio ambiente.

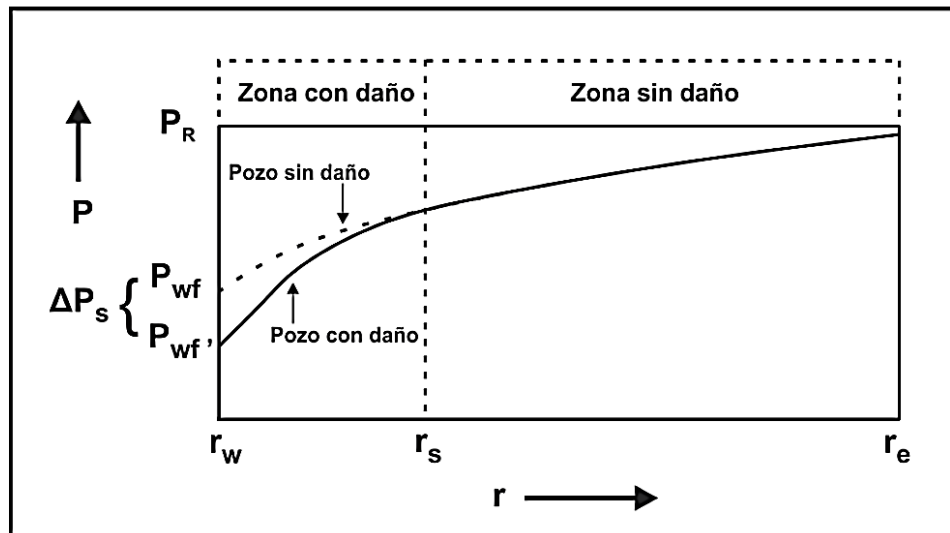
1 MARCO TEÓRICO

1.1 DAÑO A LA FORMACIÓN

El daño en una formación productora de hidrocarburos se representa como la pérdida de productividad o inyectabilidad, parcial o total y natural o inducida de un pozo, resultado de un contacto de la roca con fluidos o materiales extraños, o de una obstrucción en los canales permeables asociado con el proceso natural de producción.

Se evidencia principalmente con la caída de presión del pozo, como se puede apreciar en la Figura.1, y el deterioro en la permeabilidad del yacimiento, dando lugar a una restricción en el flujo de fluidos. Puede ser eliminado mediante tratamientos químicos y físicos los cuales le permiten recuperar la mayor parte de su capacidad original de producción.

Figura.1: Perfil de presión vs radio alterado.



Fuente: Tomado de LEE, J. "Well Testing" SPE TEXTBOOK SERIES Vol 1. 1982.

1.1.1 Mecanismos de daño¹

- Incompatibilidad Fluido-Fluido:
Bloqueos por generación de emulsiones, depositaciones orgánicas e inorgánicas
- Incompatibilidad Roca-Fluido:
Movilización, migración y depositación de finos (externos o internos). Hidratación, hinchazón, dispersión y bloqueo de poros resultado de las interacciones agua-arcilla.
- Atrapamiento y bloqueo de fase:
Condensados de hidrocarburo o entrapamiento de agua en yacimientos de gas, filtrada base agua o aceite.
- Adsorción y alteración de la mojabilidad:
La intrusión de los surfactantes en los fluidos de perforación y completamiento, los inhibidores de corrosión y dispersantes en fluidos de estimulación, y el uso de resinas para el control de arena pueden causar cambios en la mojabilidad de la región cercana al pozo.
- Actividad biológica:
Bacterias generadas por la invasión de agua de formación, lodo de perforación, filtrado de lodo, fluido de fractura, bajo condiciones de temperatura favorables para su proliferación.

1.2 ESCAMAS INORGANICAS Y DEPÓSITOS ORGANICOS

Los depósitos orgánicos e inorgánicos representan uno de los problemas que se deben afrontar con regularidad durante la producción de hidrocarburos. Mezclas de iones incompatibles disueltos en fluidos de tratamiento, agua de formación o mezclas de aguas, pueden formar varios tipos de escamas inorgánicas bajo temperaturas favorables, variaciones de pH y presión. Las escamas inorgánicas más comunes incluyen carbonatos, sulfatos, halita y escamas de hierro, entre otras. Por otro lado, la caída de presión y temperatura puede causar la precipitación de materia orgánica del crudo, y posterior depositación de estos en la vecindad del pozo en forma de asfaltenos, parafinas, resinas y ceras.

¹ CIVAN, Faruk. Formation Damage Mechanisms. University of Oklahoma. Norman, USA, 2006.

1.3 ASFALTENOS

La primera definición se originó en 1873 cuando J.B Boussingault² denotó a los asfaltenos como el residuo de la destilación del bitumen: insoluble en alcohol y soluble en trementina. Actualmente, ante lo difícil de caracterizar los componentes del crudo, los asfaltenos se definen como la fracción del crudo³ insoluble en solventes no polares de bajo peso molecular, pero solubles en tolueno, benceno y otros.⁴ Dentro de los solventes no polares cabe resaltar los hidrocarburos líquidos como el n-pentano, el iso-pentano y el n-heptano, los cuales permiten su precipitación, los asfaltenos obtenidos se constituyen de un material deformable, de color oscuro, con una densidad aproximada de 1,2 g/cm³, con carencia de un punto de fusión definido, pero en presencia de calor se descomponen en forma de residuo carbonoso.⁵

Los asfaltenos son hidrocarburos aromáticos policíclicos con estructuras alifáticas y alicíclicas, se caracterizan por ser la fracción más pesada del crudo con masa molecular cercana a los 2000 g/mol.⁶ Poseen un punto de fusión no definido y alto peso molecular. Se asume que se encuentran disueltos en forma de coloidal, son partículas sólidas semicristalinas de color café o negro que contienen anillos condensados de hidrocarburos aromáticos. Los asfaltenos, al ser una familia de compuestos, exponen un solo comportamiento global. Se caracterizan por ser de tipo polar y de estructura amorfa, debido a su alta complejidad macromolecular, solo se conoce su estructura química promedio.

Los asfaltenos agrupan a todos aquellos componentes que quedan como fracción insoluble luego de tratar una mezcla de hidrocarburos a determinadas condiciones (termodinámicas, composición, solvente, etc), la composición y cantidad de dicha fracción varía dependiendo del crudo. La tendencia de un crudo a formar precipitados, los cuales posteriormente se depositan generando problemas como la obstrucción en los canales de flujo, líneas de producción y por ende pérdidas económicas, característica que los destaca en los estudios de yacimientos.

² BOUSSINGAULT, J.B. "Memoire sur la composition des bitumens" annals de Chimie et de Physique (1837). Citado en AUFLEM IH: "Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability" Doktor Ingeniør Thesis, Universidad Noruega de Ciencia y Tecnología, Trondheim, Junio de 2002.

³ MULLINS O.C; SHEU E.Y (eds). "Structures and Dynamics of Asphaltenes. New York: Plenum 1998.

⁴ CHILINGARIAN G.V y YEN T.F. "Bitumens, Asphalts and Tar Sands. New York: Elsevier Scientific Publishing Co., 1978.

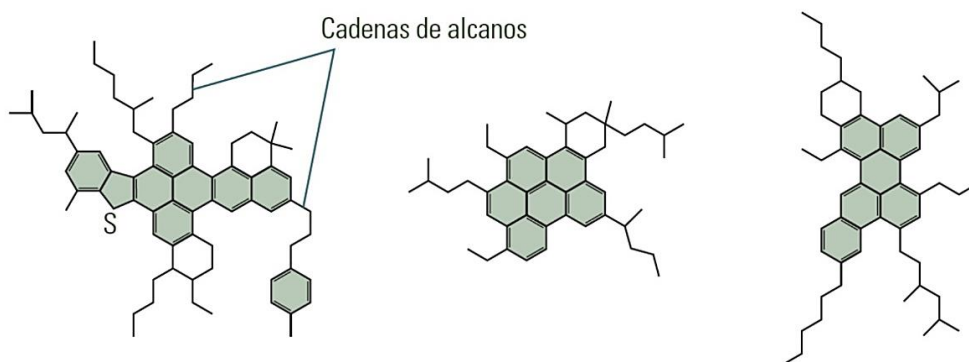
⁵ AKBARZADEH, K.; HAMMAMI, A.; KHARRAT, A; ZHANG, D. "Los asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencial". Oilfield Review, Schlumberger. Alberta, Canada 2007.

⁶ BORGES, B.; DEL CARPIO, E.; URBINA, C.; ORTEGA, N. "Caracterización morfológicas y espectroscópica de los asfaltenos provenientes de diferentes crudos". Rev. LatinAm. Metal. Mat., Universidad Simon Bolivar, Venezuela, 2014.

1.3.1 Estructura de los asfaltenos

Se ha comprobado que los asfaltenos son una fracción de compuestos que existen naturalmente en el crudo como agregados de núcleos aromáticos-condensados sustituidos por grupos alifáticos y naftenicos. En la Figura.2 se pueden apreciar las posibles estructuras de los asfaltenos, se muestran tres de las más comunes. Como se observa, la molécula se constituye por anillos aromáticos agrupados (estructuras grises) con cadenas de alcanos. Algunos de estos anillos pueden ser no aromáticos (estructuras blancas).

Figura.2: Estructuras moleculares más comunes de los asfaltenos.



Fuente: Tomado de “Asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencial”. Oilfield Review, otoño de 2007. p. 30.

En estado natural, se asume que los asfaltenos existen como una estructura compleja, la cual les permite encontrarse dispersos en el crudo y con libre movimiento. La presencia de la capa protectora de resinas que los rodea, evita que estos precipiten del crudo. El sistema de asfaleno, unido a las resinas, constituye una partícula coloidal llamada micela. Estructuralmente, la micela, posee un carácter aromático que predomina, en el cual la aromaticidad del asfaleno es mayor que la resina. Esto debido a que la relación entre las cadenas alifáticas y los anillos aromáticos de las resinas, es mayor que la de los asfaltenos, ya que las resinas tienen cadenas alifáticas largas y pocos anillos aromáticos en comparación con la estructura de los asfaltenos.⁷

De lo anterior se deduce la interfase de polaridad neutra de las resinas entre el crudo (poco polar) y los asfaltenos. Una alta aromaticidad en el crudo indicara buena solvencia de los asfaltenos.

⁷ SPEIGHT, J.G. The chemistry and technology of petroleum. New York: Marcel Dekker, 1999.

1.3.2 Comportamiento de los asfaltenos en el crudo⁸

Se destacan dos modelos acerca de la presencia e interacción de los asfaltenos en el crudo basados en diferentes aproximaciones, Modelo Líquido-Líquido y el Modelo Coloidal.

1.3.2.1 Modelo Líquido-Líquido

En 1979 Fussel, a partir de un montaje termodinámico molecular basado en la ecuación de estado de Redlich-Kwong, considero los asfaltenos floculados como una fase líquida pesada en equilibrio termodinámico con la fase vapor y de líquidos livianos en el sistema.

En 1984 Hirschberg et al, propusieron un modelo el cual describe el fenómeno de la precipitación de asfaltenos mediante el equilibrio termodinámico líquido-líquido de una mezcla de dos pseudocomponentes (asfalteno-crudo), en donde los asfaltenos son considerados moléculas mono dispersas en el crudo.

Esta teoría se basa en el concepto de que los asfaltenos se encuentran dispersos en el crudo como cualquier otra molécula. La cantidad de asfaltenos, así como el proceso de precipitación y solubilización del mismo, está en función de las condiciones termodinámicas del sistema, además de considerar la floculación como reversible.

1.3.2.2 Modelo Coloidal

En 1987 Leontaritis y Mansoori, consideraron que los asfaltenos se encuentran suspendidos coloidalmente en el crudo, debido a una capa estabilizante de resinas altamente polares que actúan como agentes peptizantes rodeándolos, impidiendo que los asfaltenos se unan entre si y precipiten. Éstas son adsorbidas por los asfaltenos y actúan como capa protectora. Al estar unidas son llamadas micelas, las cuales constituyen entidades moleculares separadas del crudo y sujetas a cambios termodinámicos. Es por ello que, al adicionar una cantidad adecuada de floculante, por ejemplo, n-pentano, se causa una destrucción de las micelas y se genera una precipitación irreversible.

La teoría considera que los asfaltenos poseen cargas intrínsecas que pueden ser positivas o negativas, dependiendo de la composición del crudo, y que estos se encuentran dispersos en el mismo por acción de las resinas, ya que existe un segmento que permanece en contacto con el resto del crudo (parafinas, naftenos

⁸ CORRERA, S. SPE and EniTecnologie S.p.A., and DONAGGIO, F. EniTecnologie S.p.A "OCCAM: Onset-Constrained Colloidal Asphaltene Model". SPE 58724. p. 1-2

y aromáticos) y entre estos segmentos existen fuerzas repulsivas que son las responsables de mantener las partículas de asfalteno en suspensión.

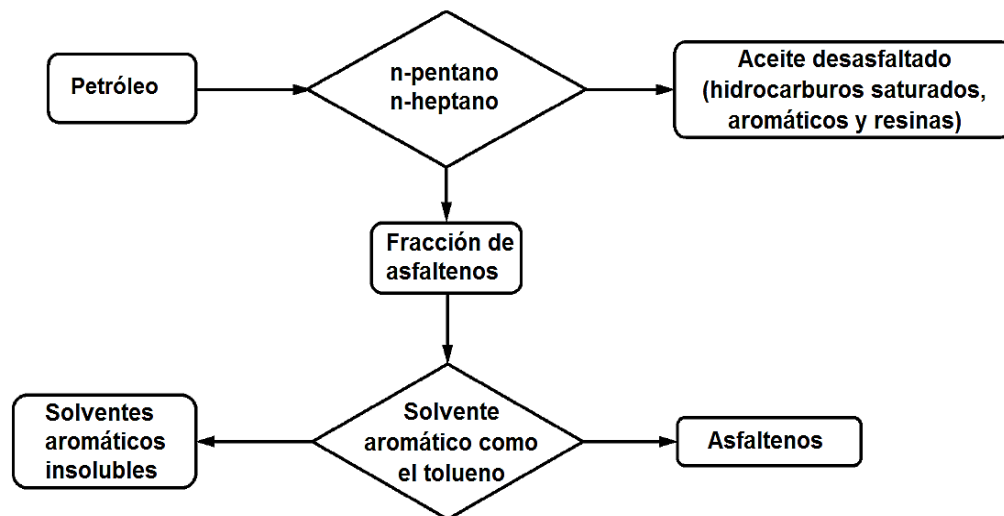
Resinas y asfaltenos poseen tendencia a agregarse entre ellos y el grado de agregación dependerá de la composición del crudo y el porcentaje aromático del mismo. Los cambios en las condiciones termodinámicas del sistema (presión, temperatura y/o composición) permitirán la transferencia de las resinas a la fase líquida, por lo que los asfaltenos quedan desprotegidos con libertad de agregarse, generándose la floculación y posible precipitación de los agregados.

La teoría coloidal, el modelo DLCA (Agregación Coloidal Limitado por Difusión), también conocido como Cúmulo- Cúmulo, es el modelo que mejor se asemeja a la cinética de agregación de asfaltenos.

1.4 SOLVENCIA DE LOS ASFALTENOS

Al ser una de las fracciones más pesadas y polares del crudo, se puede decir que éstos son solubles en solventes aromáticos e insolubles en parafinas lineales, los cuales a su vez son considerados como precipitantes del mismo. El porcentaje de material orgánico insoluble, que puede ser precipitado del crudo, se relaciona directamente con el tipo de solvente utilizado en su precipitación. Es por ello que se ha determinado que el uso de solventes de cadenas lineales y ramificadas u olefinas causan importantes variaciones en el porcentaje de asfaltenos obtenidos.

Figura.3: Solvencia de los asfaltenos.



Fuente: Tomado de FROST, K.A.; Daussin, R.D., SPE; Van Domelen, M.S., SPE, Halliburton. "New. Highly Effective Asphaltene Removal System with Favorable HSE Characteristics". p. 4

1.5 PRECIPITACIÓN DE LOS ASFALTENOS ⁹

La precipitación o floculación de asfaltenos es el fenómeno que se presenta cuando un determinado crudo, bajo ciertas condiciones termodinámicas (presión, temperatura, composición, régimen de crudo, entre otros), se separa en una o dos fases fluidas de gran magnitud (gas y/o líquido) y en una sola fase sólida insoluble de menor tamaño, constituida principalmente por asfaltenos. Estos, pueden depositarse tanto en el medio poroso, como en el pozo y las líneas de flujo hasta en los equipos de superficie.

1.5.1 Cambios en la composición de los fluidos de yacimiento

Es normal que la composición de los fluidos del yacimiento cambie al pasar del tiempo, efecto del agotamiento durante la etapa de producción. Esto genera una disminución en la fracción de los componentes livianos del crudo causando un descenso en la relación gas/petróleo y por ende un aumento en la densidad de los fluidos.

Como regla general, estos efectos reducen la tendencia de precipitación de asfaltenos en los fluidos de yacimiento. Debido a que gas y asfaltenos compiten por la solvencia del petróleo, al éste perder sus fracciones ligeras permitirá que más asfaltenos estén en solución. Simultáneamente, la producción de fluidos hidrocarburos hace que se deplete el yacimiento, disminuyendo su presión y haciéndolo más pesado, por lo cual el problema de asfaltenos debería disminuir.

1.5.2 Efectos de la temperatura

La solubilidad de los asfaltenos en los crudos está directamente relacionada con la temperatura. Su efecto no puede generalizarse en la floculación de los asfaltenos, para algunos crudos el aumento de la temperatura parece favorecer la dispersión de asfaltenos, pero en otros, ocurre una disminución en la solubilidad de los mismos.

Cuando ocurre un aumento en la temperatura de la formación, la solubilidad de las resinas en los n-alcanos se aumenta y a su vez los asfaltenos tienden a ser menos solubles en el crudo. Cuando la temperatura en el fluido hidrocarburo disminuye, se desencadena la precipitación de las parafinas, las cuales atrapan a los asfaltenos durante su solidificación.

⁹ OSPINO C., T.G. "ASPECTOS GENERALES DEL DAÑO DE FORMACION POR DEPOSITACIÓN DE ASFALTENOS EN YACIMIENTOS DE PETRÓLEO". Trabajo de grado, Universidad Nacional de Colombia. Medellín 2009. p. 16-19.

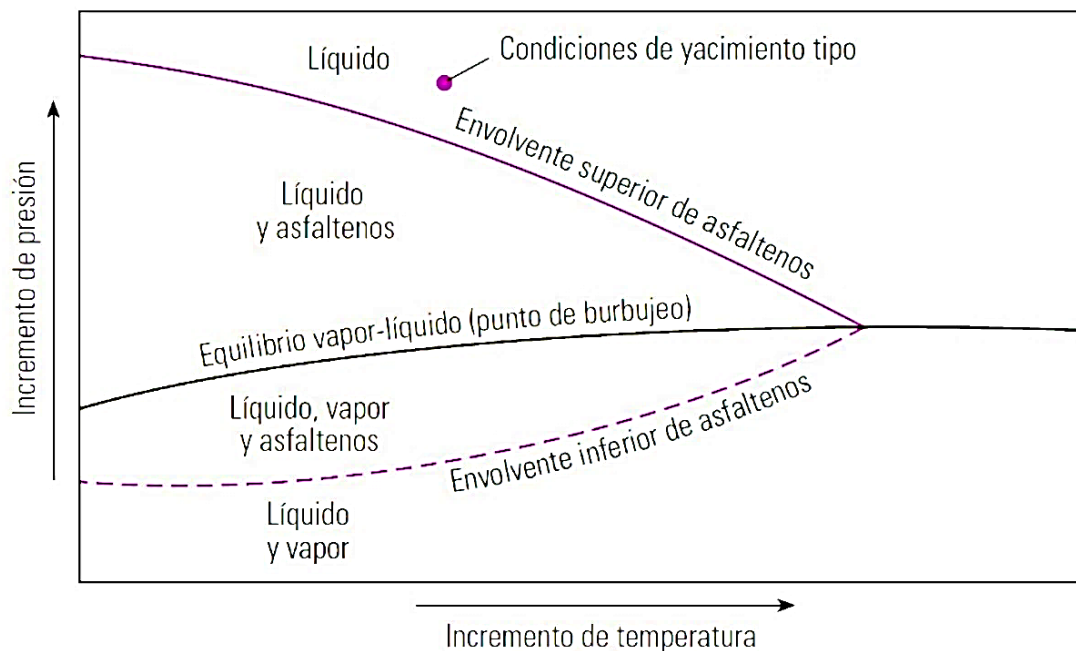
A continuación se presentan algunas situaciones generadas por los cambios de temperatura:

- Pérdida de calor, irradiado a las formaciones aledañas, por efecto de la producción de fluidos hidrocarburos.
- Enfriamiento por expansión del gas
- Enfriamiento por liberación de gases disueltos en el crudo
- Cambio de temperatura por intrusión de agua a la formación productora
- Cambio de temperatura por liberación de las fracciones livianas del crudo

1.5.3 Efectos de la presión

De acuerdo al modelo desarrollado por Hirschberg, et al. (1984) el cual se basa en condiciones termodinámicas de equilibrio, se puede determinar el comportamiento de los asfaltenos con la presión, dicho efecto se muestra en la Figura.4.

Figura.4: Envoltorio de Precipitación de Asfaltenos (APE).



Fuente: Tomado de "Asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencial". Oilfield Review, otoño de 2007. p. 32.

Esta curva se conoce como Envolvente de Precipitación de Asfaltenos (APE) y permite establecer las siguientes afirmaciones:

- La cantidad de asfaltenos es máxima cuando la presión, de la celda que simula el yacimiento, está por encima del punto de burbuja, aproximándose al equilibrio natural y original del yacimiento.
- Al disminuir la temperatura, ocurre de igual forma con la solubilidad de los asfaltenos, esto como consecuencia de la expansión de los componentes livianos del crudo, con lo cual se altera el equilibrio original de la solución.
- La formación de una capa de gas libre, constituida por los livianos, es la responsable de la precipitación; al llegar la presión del sistema debajo del punto de burbujeo, permite que el crudo sea capaz de re-disolver los asfaltenos floculados, es decir, el proceso de precipitación tiende a revertirse logrando que parte de los asfaltenos puedan solubilizarse en el crudo nuevamente.

Para una temperatura y composición constante, existe un valor de presión a partir del cual se inicia la floculación de los asfaltenos, conocido como “Onset” o “Umbral de floculación”. En la Figura.6, se puede observar que para este tipo de sistemas existen dos umbrales de floculación, un “Umbral superior” y un “Umbral Inferior”, los cuales se limitan por el punto de burbuja.

1.5.4 Efecto de la viscosidad

La viscosidad en el crudo es la medida de la resistencia de un fluido a fluir. Ésta, en comparación con otras propiedades del crudo, se ve afectada por la presión y la temperatura. La viscosidad disminuye cuando aumenta la temperatura y la presión disminuye. Adicionalmente, la disminución en la cantidad de gas disuelto en el crudo (GOR), disminuirá la viscosidad, debido a que este es función directa de la presión. Se espera que la máxima precipitación ocurra a viscosidades cercanas al punto de burbuja. Para crudos pesados, en comparación con los medianos y los livianos, la alta viscosidad impide la formación de los depósitos, ya que la resistencia molecular que debe ser vencida es mucho mayor evitando la agrupación de flóculos. Por ello es más probable la depositación de asfaltenos en crudos medianos y livianos.

1.5.5 Inyección de fluidos¹⁰

Los procesos de recuperación secundaria, como la inyección de un fluido inmisible (etano, dióxido de carbono, gas natural, entre otros) para el desplazamiento del fluido residual. El CO₂ es uno de los causantes más comunes

¹⁰ KOKAL, S.L. and SAYEGH, S.G, Petroleum Recovery Institute, Calgary, CANADA. “Asphaltenes: The Cholesterol of Petroleum”. SPE 29787, Bahrain 1995. p. 4

de la depositación de asfaltenos en pozos productores. Éste desestabiliza el sistema por disminución de pH e interrupción de la solubilidad por efecto del cambio de composición en el aceite también genera turbulencia en el flujo.

La inyección de gas natural perturba el estado de los asfaltenos por disminución de la relación carbón/hidrogeno. El efecto del gas rico se magnifica al encontrarse en cercanías al punto de burbuja, pero al alejarse de él, este efecto tiende a disminuir. Durante el proceso de estimulación, el contacto con aditivos como alcohol isopropílico, acetona, alcohol metílico y en algunos casos glicol, alcohol o surfactantes incompatibles, pueden causar floculación de los asfaltenos. Al ser cada vez más los solventes que se disuelven en el crudo, el problema de precipitación tiende a aumentar a medida que avanza el proceso de inyección

1.5.6 Efectos electrocinéticos¹¹

Durante la producción, los fluidos hidrocarburos se desplazan a través del medio poroso o por la tubería de producción, generándose un potencial el cual puede ayudar a la floculación de asfaltenos mediante el efecto de electro-deposición. El problema se atenuará en la cara de pozo, donde la velocidad es más alta. Con el fin de evitar la depositación por efectos electrocinéticos, se debe controlar la velocidad de los fluidos en el yacimiento, disminuyéndola, impidiendo grandes caídas de presión que generan altas velocidades de flujo de fluidos en la formación y en el pozo.

1.5.7 Otros factores

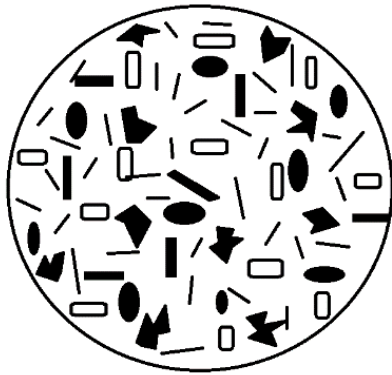
La presencia de sólidos suspendidos en el crudo (finos, limaduras de metales, sedimentos, etc.) tienen una tendencia a favorecer la precipitación de asfaltenos. Estas pequeñas partículas suspendidas en el crudo, pueden servir de núcleos o sitios de nucleación, Los cuales promueven la adhesión de las partículas de asfalteno, formándose cadenas largas de floculos que tienden a precipitar rápidamente de la solución de crudo. Este efecto se presenta con más frecuencia en las perforaciones y por supuesto será más notable a nivel de tubería, donde la rugosidad interna representa “sitios de nucleación” para otros compuestos.

¹¹ KOKAL, S.L. and SAYEGH, S.G, Petroleum Recovery Institute, Calgary, CANADA. “Asphaltenes: The Cholesterol of Petroleum”. SPE 29787, Bahrain 1995. p.

1.6 DEPOSITACIÓN DE ASFALTENOS^{12,13}

El tipo y cantidad de depósitos de asfaltenos, depende directamente del tipo de hidrocarburo presente en el crudo y de las proporciones de compuestos pesados. A continuación se describirán los diferentes mecanismos de depositación durante la producción, transporte y procesamiento del crudo según Mansoori.

Figura.5: Composición de crudo a nivel molecular.



Moléculas de parafina: Líneas.
Moléculas de aromáticos: Óvalos negros.
Moléculas de resina: Rectángulos huecos.
Moléculas de asfalteno: Formas irregulares y sólidos rectangulares.

Fuente: Tomado de DELGADO L., J.G “Estudio de las propiedades de los asfaltenos del crudo Boscán” Trabajo de grado. Universidad de Los Andes, Venezuela 2005. p. 10-11.

1.6.1 Efecto de dispersión mixta

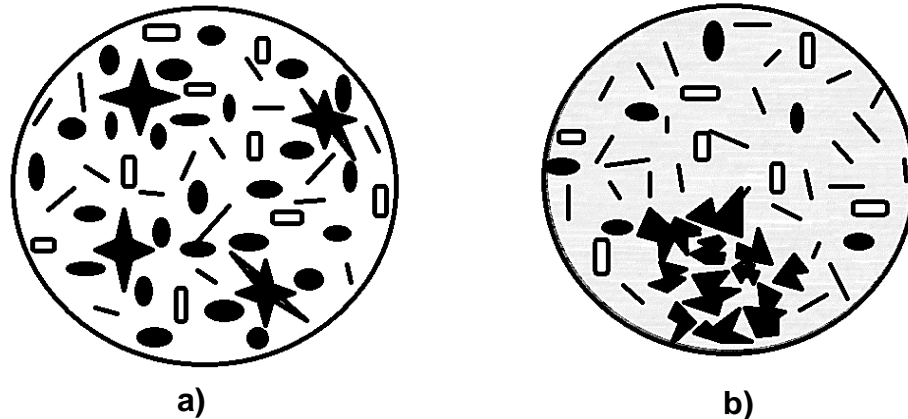
El nivel de dispersión de los asfaltenos en el crudo como moléculas estabilizadas depende de la composición química del petróleo. Las moléculas polares y no polares y las moléculas livianas y pesadas, son las responsables de la estabilidad de los diferentes compuestos del crudo.

Por tanto, la precipitación de los asfaltenos se puede explicar cómo una alteración en el balance la dispersión mixta efecto de cambios termodinámicos, por lo que las fracciones más polares y pesadas del crudo se separan en otra fase líquida o en precipitados sólidos.

¹² OSPINO C., T.G. “ASPECTOS GENERALES DEL DAÑO DE FORMACION POR DEPOSITACIÓN DE ASFALTENOS EN YACIMIENTOS DE PETRÓLEO”. Trabajo de grado, Universidad Nacional de Colombia. Medellín 2009. p. 20-23

¹³ DELGADO L., J.G “Estudio de las propiedades de los asfaltenos del crudo Boscán” Trabajo de grado. Universidad de Los Andes, Venezuela 2005. p. 9 - 12.

Figura.6: Efecto de dispersión mixta.



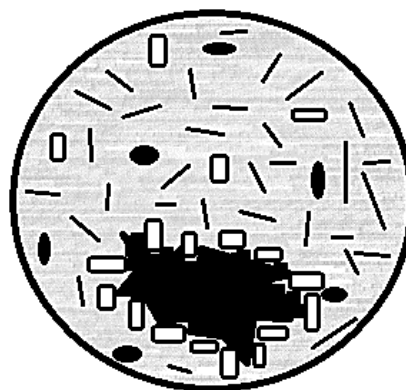
- a)** Agregación coloidal de los asfaltenos debida al incremento en la concentración de un solvente polar miscible (aromático). **b)** Floculación y precipitación de los asfaltenos debido a la adición de un solvente inmisible no polar (parafina).

Fuente: Tomado de DELGADO L., J.G “Estudio de las propiedades de los asfaltenos del crudo Boscán” Trabajo de grado. Universidad de Los Andes, Venezuela 2005. p. 11.

1.6.2 Efecto coloidal

Los asfaltenos se separan del crudo en forma de agregados, permaneciendo en suspensión gracias a las resinas que actúan como agentes peptizantes adsorbiéndolos en su superficie. La estabilidad de los coloides está en función de la concentración de las resinas en la solución, la fracción de resina en la superficie de las partículas pesadas y las condiciones de equilibrio entre resinas y la superficie de las partículas orgánicas pesadas.

Figura.7: Fenómeno coloidal debido al incremento en la concentración de parafinas.



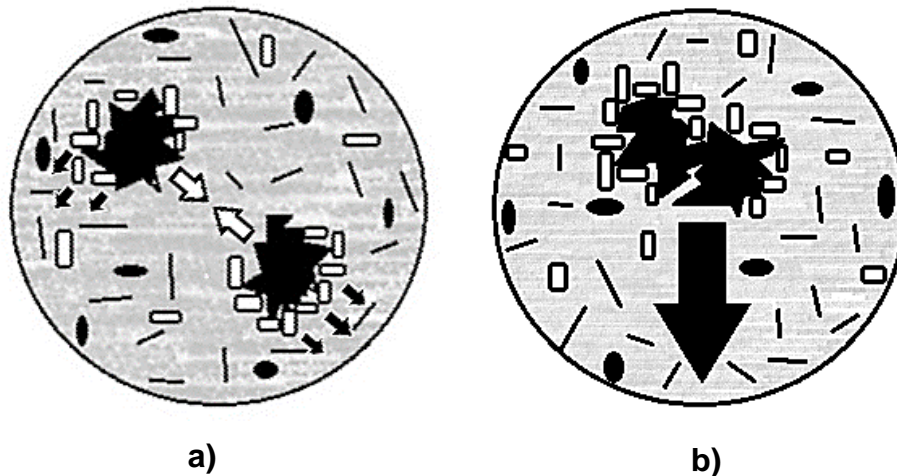
Fuente: Tomado de DELGADO L., J.G “Estudio de las propiedades de los asfaltenos del crudo Boscán” Trabajo de grado. Universidad de Los Andes, Venezuela 2005. p. 12.

1.6.3 Efecto de agregación

La concentración de las resinas en el aceite tiene incidencia sobre la cantidad de partículas orgánicas adsorbidas. La concentración del agente peptizante puede disminuir hasta el punto en el cual las resinas no rodean por completo a la molécula de asfaltenos.

Por ello, cuando dos moléculas de asfalteno ambas con movimiento browniano entran en contacto por el lado libre de resina, éstas se adhieren y forman un cumulo asfaltenico que se difundirá en el sistema agregando a su paso partículas libres de resina y aumentando su tamaño. El fenómeno anterior se considera irreversible y es llamado agregación.

Figura.8: Efecto de agregación.



a) Migración de resinas de la superficie de los asfaltenos y **b)** Floculación y precipitación de los asfaltenos.

Fuente: Tomado de DELGADO L., J.G “Estudio de las propiedades de los asfaltenos del crudo Boscán” Trabajo de grado. Universidad de Los Andes, Venezuela 2005. p. 12

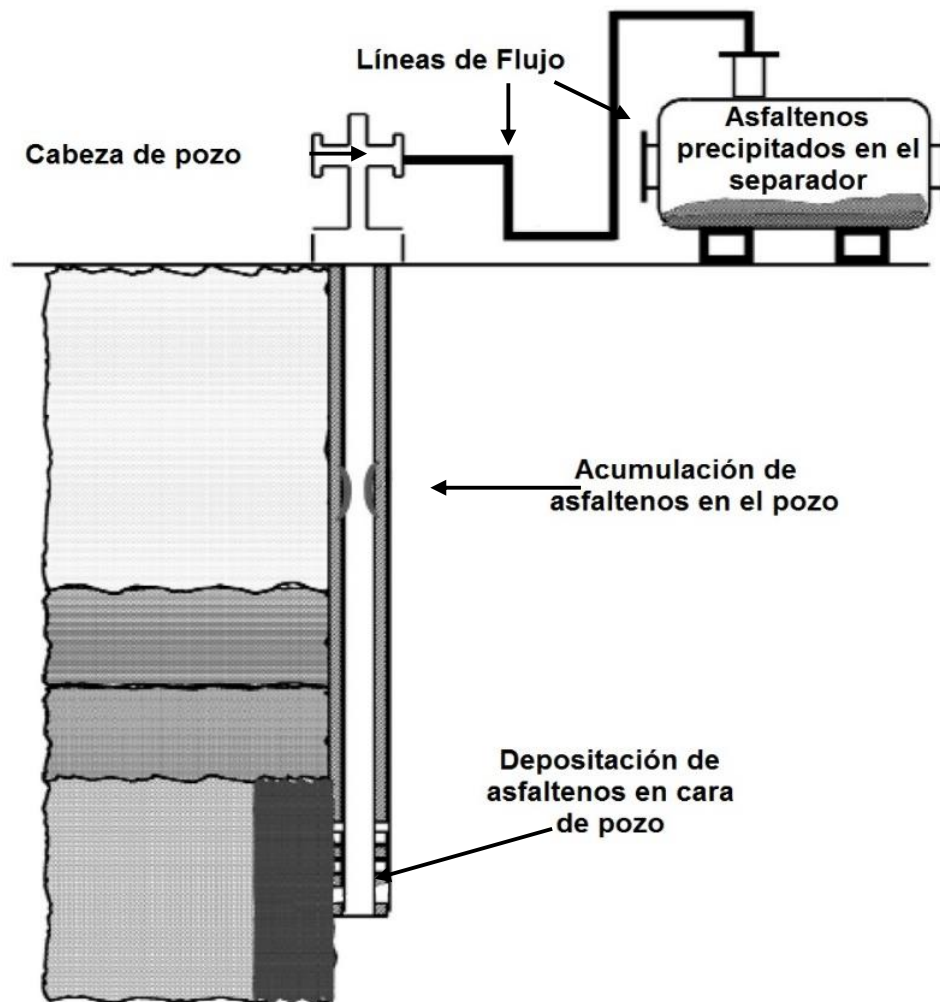
1.6.4 Efectos electrocinéticos

Se puede presentar cuando el fluido hidrocarburo fluye a través del medio poroso, el pozo o la tubería. El efecto consiste en un diferencial de potencial eléctrico, generado por el movimiento de partículas cargadas, el cual causa cambio en la distribución de las cargas y en las partículas coloidales. Los factores más influyentes en el efecto electrocinéticos son las características eléctricas y térmicas del medio, el régimen de flujo, las propiedades del flujo del crudo y las características polares de los compuestos orgánicos y las partículas coloidales.

1.7 PROBLEMAS GENERADOS POR LOS ASFALTENOS

Los problemas asociados a la deposición de asfaltenos pueden ocurrir en yacimiento, cara de la formación, tubería de producción e instalaciones de superficie. Afectando directamente la producción de los yacimientos de hidrocarburos.

Figura.9: Posibles lugares para la deposición de asfaltenos.



Fuente: Tomado de JAMALUDDIN, A.K.M. et al. "Laboratory Techniques to Measure Thermodynamic Asphaltene Instability" Journal of Canadian Petroleum Technology. July 2002, Volume 41, No. 7.

1.7.1 Taponamiento en el yacimiento

Una vez ha sucedido la precipitación de los asfaltenos en yacimiento, la depositación de éstos en el medio poroso es casi irremediable. No obstante, en este punto el problema es relativamente menos grave que cuando se da en cercanías al pozo. La medida preventiva más viable es garantizar que la presión de la formación se encuentre por encima del umbral de floculación. Para ello se requiere la inyección de fluidos que reemplacen el volumen de los hidrocarburos producidos.

Al momento de implementar un proyecto de inyección, es necesario realizar estudios que permitan conocer una aproximación del umbral de precipitación, esto mediante curvas de dispersión; además se debe comprobar la compatibilidad de los fluidos inyectados, con el fin de evitar incompatibilidades que conlleven a la floculación.

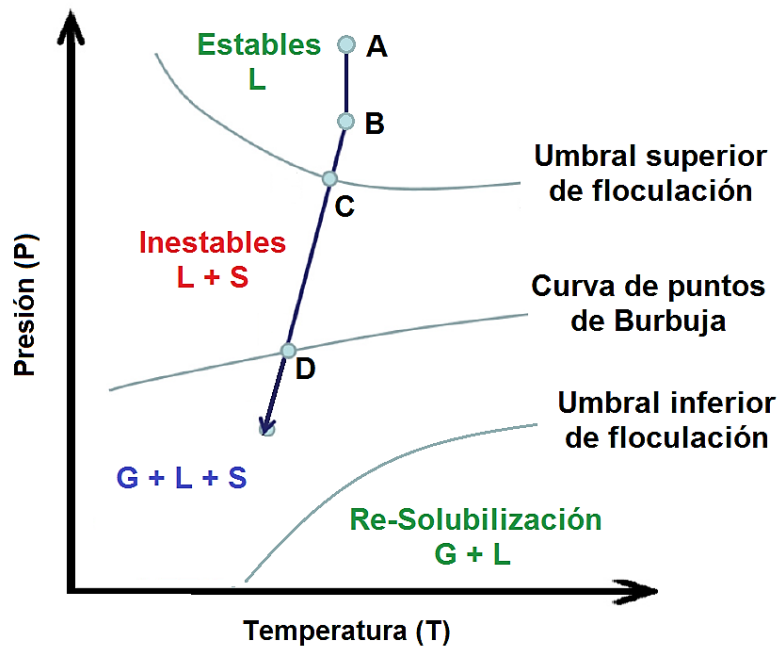
1.7.2 Taponamiento en cara de formación

A este nivel el problema es más complejo, debido al diferencial de presión entre el fondo de pozo y yacimiento. Por ello es necesario tomar medidas de precaución para evitar alcanzar condiciones abajo del umbral superior de precipitación. Al poseer esta zona un área de flujo mucho más reducida, solo una pequeña cantidad de floculos es transportada hacia la tubería de producción; lo que significa que la mayor parte de ellos se adhiere a la roca o es retenida en la garganta de poro, ocasionándose el daño a la formación. Para remediar este daño es necesario realizar estimulación química o trabajos de fracturamiento hidráulico.

1.7.3 Taponamiento en tubería de producción

Durante el viaje del crudo desde fondo de pozo hasta superficie, a través de la tubería de producción, éste sufre cambios de presión y temperatura. Dependiendo de la composición del crudo, los cambios termodinámicos pueden ocasionar que éste se separe en dos y hasta tres fases mientras fluye.

Figura.10: Diagrama de fases para crudo con tendencia a precipitar asfaltenos.



Fuente: Tomado y modificado de KHALEEL, A. et al. "On the Prediction, Prevention and Remediation of Asphaltene Deposition" SPE 177941. Abu Dhabi, UAE. November 2015. p. 6

En la Figura.10, se pueden observar las zonas más críticas para la precipitación de los asfaltenos, de acuerdo a los umbrales de precipitación y la curva de puntos de burbuja:

- Zona 1: Ubicada arriba del umbral superior de precipitación, allí existirá el crudo siempre en fase líquida, sin importar presión y temperatura.
- Zona 2: Se encuentra entre el umbral superior y la curva de puntos de burbuja. En esta zona, coexistirán en equilibrio la fase líquida y sólida.
- Zona 3: Comprende el espacio entre la curva de burbujeo y el umbral inferior, donde existen simultáneamente las tres fases, gaseosa, líquida y sólida.
- Zona 4: Ubicada abajo del umbral inferior, allí la fase sólida desaparecerá y bajo estas condiciones termodinámicas solo existirán la fase gaseosa y la líquida.

En la Figura.10 también se encuentra definida la trayectoria de los fluidos desde yacimiento hasta superficie. El punto inicial (A) corresponde a las condiciones de

presión y temperatura de los fluidos en yacimiento. El punto (B) corresponde a fondo de pozo, entre punto (A) y (B) se genera una caída de presión a temperatura constante debido al flujo de los fluidos a través del medio poroso y las perforaciones. El punto (C) corresponde a la profundidad en la cual presión y temperatura del crudo se encuentran en la zona del umbral de precipitación de asfaltenos. Entre el punto (B) y (C) los fluidos inician su recorrido por la tubería de producción, siendo cada vez mayor la caída de presión principalmente por la disminución de la columna hidrostática. La temperatura disminuirá debido a las pérdidas de calor hacia las formaciones adyacentes. A partir del punto (C) se inicia la formación de floculos de sólidos, algunos serán transportados hacia superficie por los fluidos y otros se agregaran a las paredes internas de la tubería, acumulándose hasta llegar al taponamiento parcial o total. En el punto (D) corresponde al punto de burbuja, donde la fase sólida alcanza su valor máximo. A partir de allí se inicia la formación de la fase gaseosa, la temperatura tiene un cambio abrupto causado por el incremento en el volumen de la fase gaseosa.

1.7.4 Taponamiento en las instalaciones de superficie

El problema de precipitación de asfaltenos ocurre principalmente en las estaciones de flujo y en los equipos aguas debajo de las mismas. Cuando los taponamientos ocurren de forma masiva se deben tomar medidas de mitigación, las cuales corresponden a parada parcial o total de las plantas y/o equipos afectados, con el fin de realizar tareas de limpieza de los asfaltenos adheridos a los mismos. El arrastre de líquidos por las corrientes de gas en las estaciones de separación, generan presencia de asfaltenos en los sistemas de compresión y transporte de gas, al tenerse las condiciones adecuadas de presión, temperatura y composición.

1.7.5 Estabilidad de las emulsiones de agua en crudo¹⁴

Los asfaltenos y resinas, debido a su actividad interfacial y estructura, tienden a acumularse en la interfase agua-aceite influenciando el proceso de estabilización y ruptura de las emulsiones de agua en crudo. Aparentemente la solubilidad de los asfaltenos en el crudo, su tendencia a agregarse y su tendencia a adsorberse en la interfase agua-aceite, estaría controlada por la relación resina/asfalteno la aromaticidad del crudo, resinas y asfaltenos y la concentración de grupos funcionales polares en los asfaltenos y resinas. Siendo la relación resina/asfalteno el factor más determinante ya que al éste aumentar, aumentaría la estabilidad de las emulsiones; por el contrario al aumentar la concentración de grupos funcionales la estabilidad tiende a disminuir.

¹⁴DELGADO L., J.G."Estudio de las propiedades de los asfaltenos del crudo Boscán" Trabajo de grado. Universidad de Los Andes, Venezuela 2005. p. 26-27.

2 REMOCIÓN DE ASFALTENOS

Los métodos tradicionales para la remoción de los depósitos de asfaltenos involucran remoción mecánica, dispersantes y solventes. A continuación se presenta una recopilación de los avances más destacados en cuanto a tratamiento de asfaltenos.¹⁵

- Las técnicas de remoción mecánica incluyen raspadores, cortadoras, tubería flexible (coiled-tubing-CT) herramientas de chorro desplegadas (Akbar y Saleh, 1989). A partir de la década de los noventa se implementó la combinación de CT desplegado y solventes (Efthim, Garner, Bilden, Kovacevich, y Pence 1990).
- Los dispersantes solubles en agua se han utilizado para remover los depósitos orgánicos durante muchos años (Brogdon y Dill 1969). La adición de pequeños porcentajes de solventes como los aromáticos pueden mejorar el desempeño de las dispersiones de agua.
- Los solventes se han utilizado en estimulación desde la década de los sesenta (Jeffries-Harris y Coppel 1969). Los disolventes utilizados con mayor frecuencia para la remoción de los asfaltenos son Tolueno y Xileno. A mediados de la década de 1980, los investigadores comenzaron a buscar disolventes alternativos (Houchin y Hudson 1986). Por la década de los 90, la búsqueda de disolventes más eficientes se hizo sistemática y basada en la teoría química de sonido (Samuelson 1992) (Leontaritis, Amaefule, y Charles 1994) (Minssieux 2001). Se propusieron diversos co-solventes, mezclas de diesel refinado (DeBoer, Leerlooier, Eigner y Van Bergen 1995) y aceite desasfaltado (Jamaluddin, Nazarko, Sills y Fuhr 1996). Por la década de 2000, la búsqueda de disolventes más eficientes involucró sofisticados experimentos de laboratorio y modelos matemáticos (Binshan, Luan, Wu y Lu 2001) (Kabir y Jamaluddin 2002).
- En 2003 Curtis, introdujo los solventes ecológicos a base de Terpeno. Los sistemas basados en terpeno, son biodegradables y menos contaminantes, haciéndolos responsables social y ambientalmente. Brindan alto poder de solvencia comparado con el Tolueno y Xileno y un beneficio adicional de no alterar la mojabilidad de la roca.

¹⁵ FROST, K.A.; Daussin, R.D., SPE; Van Domelen, M.S., SPE, Halliburton. "New, highly Effective Asphaltene Removal System with Favorable HSE Characteristics" paper SPE 112420. Lafayette, Louisiana, USA 13-15 February 2008. p. 1-2.

- En 2006, Lightford (Lightford, Pitoni, Armesi y Mauri 2006) presentaron un nuevo sistema emulsionado solvente (ESS) que logró características mejoradas HSE, así como un excelente poder de solvencia de asfaltenos.
- En 2014 (TIWARI, S. et al) desarrollan un tratamiento químico basado en la generación de calor in-situ mediante una reacción exotérmica que permita la remediación del daño por depósitos de asfaltenos y ceras en las zonas cercanas a cara de pozo. El principal reto fue no superar la temperatura de operación del sistema de levantamiento artificial por PCP, brindando seguridad a las bombas.
- En 2016, SEDGHI, M. y GOUAL, L., realizaron un estudio del impacto en la agregación de asfaltenos durante la inyección de CO₂, utilizando dos aditivos amigables con el medio ambiente, el solvente de terpeno d-limoneno y el viscosificador de acetato de polivinilo o PVAc. Revelaron un impacto positivo reduciéndose la tendencia de floculación de asfaltenos y previniendo un daño potencial a la formación durante la inyección de CO₂.

2.1 INHIBICIÓN DE ASFALTENOS¹⁶

Una buena selección de un Inhibidor de Asfaltenos (AI, siglas en inglés) es fundamental para el control de los asfaltenos durante la producción de hidrocarburos. Los inhibidores son a menudo la principal acción de defensa en contra del riesgo potencial de los fluidos asfaltenicos. La eficiencia de éste depende de la composición de los fluidos y de las condiciones de operación.

Los problemas por depositación de asfaltenos en yacimientos maduros, tiende a aumentar con el paso de los años. La frecuencia de los tratamientos químicos aumenta a medida que la presión del yacimiento disminuye; en algunos pozos es común encontrarse con que están siendo tratados cada 30 días o menos, lo que significa detención de la producción e incremento de costos.

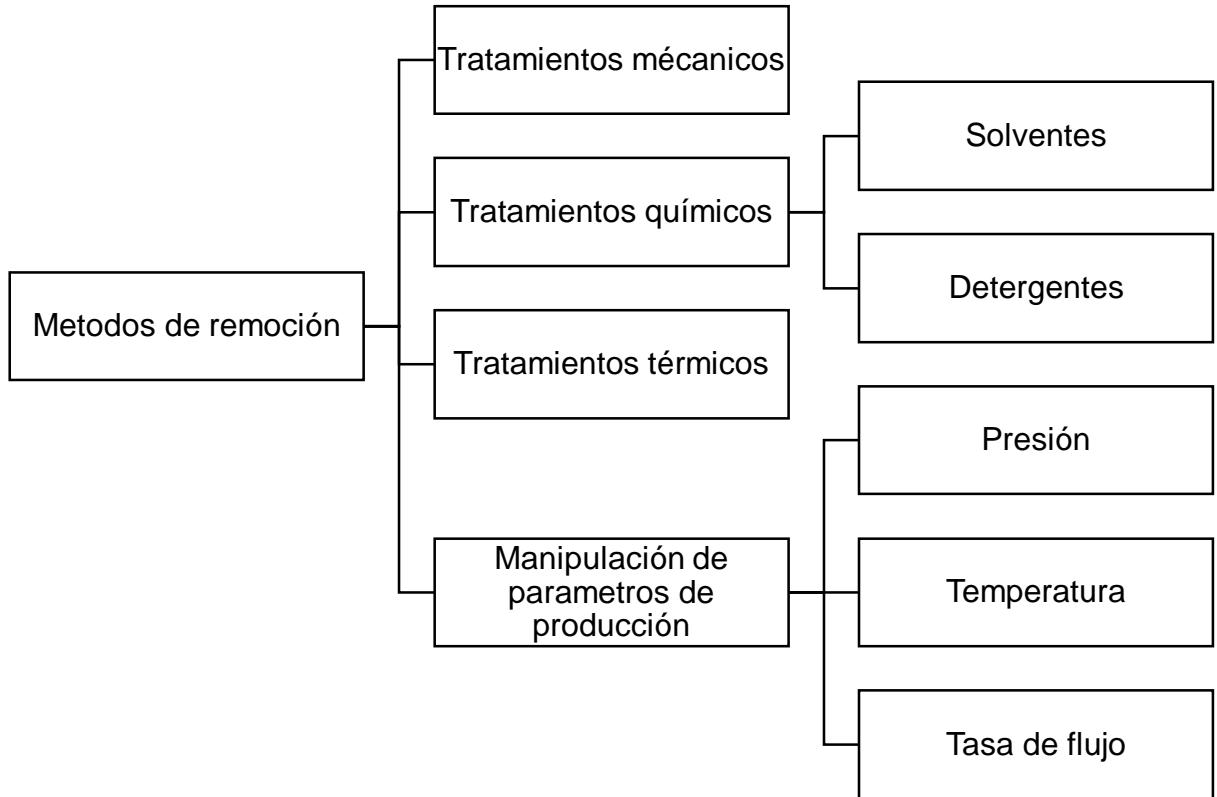
Los inhibidores convencionales precipitan en el medio poroso de la formación, para luego, lentamente disolverse en el crudo producido previniendo así la floculación de asfaltenos. A diferencia de la nueva generación de inhibidores se adsorben en las superficies de los espacios porosos de areniscas o sobre las caras de las fracturas de carbonatos, protegiéndolos de la depositación de asfaltenos en la formación, tuberías y líneas de flujo.

¹⁶ VILLARD, Y., PDVSA; FAJARDO, F. and MILNE, A., Schlumberger. "Enhanced Oil Recovery Using Innovative Asphaltene Inhibitors in East Venezuela". SPE 178980. Lafayette, Louisiana, USA. February 2016.

2.2 TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN¹⁷

Cuando se tienen pozos parcial o totalmente taponados con asfaltenos precipitados, se hace necesario recurrir a técnicas de mitigación, las cuales están clasificadas de la siguiente forma:

Figura.11: Métodos de remoción.



Fuente: Tomado de DIAZ, D.A., CANCHANO, J.R. “Tratamiento químico a nivel de laboratorio para la remoción de asfaltenos en el campo colorado”. p. 37-41

2.2.1 Tratamientos mecánicos

Su principal objetivo es la remoción de los depósitos de asfaltenos adheridos a las líneas de flujo y tuberías de producción. Mediante el uso de raspadores de barra, guaya fina y línea de flujo, pistón raspador de libre flotación y tuberías de guaya fina. Las ventajas con este método son la buena limpieza, seguridad y daño mínimo a la formación. Entre las desventajas se destacan su alto costo, la restricción de

¹⁷ DIAZ, D.A., CANCHANO, J.R. “Tratamiento químico a nivel de laboratorio para la remoción de asfaltenos en el campo colorado”. p. 37-41

limpieza en la formación productora, limitación de tiempo para intervención de equipos involucrados, peligro de perder herramientas en pozo.

2.2.2 Tratamientos químicos

Cuando las técnicas de remoción mecánica son ineficaces o no viables, se requiere el uso de tratamientos químicos. El proceso de acción de un tratamiento químico ocurre en dos etapas, la primera envuelve remoción de asfaltenos mediante el bombeo de solventes y la segunda es la dispersión dentro de la formación mediante usando Coiled Tubing.

Este método permite tratar depósitos tanto en pozo como en el medio poroso del yacimiento, cualidad que los hace ser los más utilizados. Diferentes compañías ofrecen amplias gamas de solventes, aditivos y químicos para la disolución de los agregados de asfaltenos.

Los procedimientos de limpieza generalmente son diseñados específicamente para cada pozo, de acuerdo a propiedades de la roca, fluidos y condiciones termodinámicas, entre otros. En muchos casos los solventes inyectados ablandan los depósitos en la tubería de producción lo que permite la implementación de un raspador mecánico justo después del bache de químicos.

Las principales restricciones durante la planeación de un tratamiento químico, tiene que ver con la seguridad ambiental y los riesgos de explosión que puedan llegar a presentarse. Lo que suma importantes desventajas a estos tipos de procedimientos.

2.2.2.1 Aplicación de productos químicos

Los métodos de aplicación pueden ser continuos (inyección continua) o por baches (inyección cíclica), ambos métodos son adoptados para inyectar el paquete de químicos desde el anular hacia el pozo, con el fin de remover los depósitos orgánicos que se encuentren adheridos a la pared interna de la tubería y/o al medio poroso de la formación productora.

2.2.3 Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos buscan remover los depósitos orgánicos mediante el aumento de temperatura en los mismos, producto del uno de una fuente de calor, la cual puede ser un fluido o un equipo calentador.

2.2.3.1 Lubricación en caliente

Este proceso consiste en inyectar crudo caliente des-asfaltado con el fin de remover los depósitos de asfaltenos en un pozo. El fluido inyectado causa daños a la formación y no se aconseja cuando los depósitos adheridos son de gran tamaño.

2.2.3.2 Calentadores hueco abajo

El calentador hueco abajo consiste en una fuente continua de calor, la cual es empleada para fundir los depósitos orgánicos, principalmente parafinas, ya sea en el pozo o en la tubería de producción.

Este procedimiento es realizado durante un periodo de tiempo después del cual los depósitos fundidos arrastran los asfaltenos adheridos, para luego ser llevados a superficie por los fluidos de producción. Esta técnica tiene restricciones económicas, debido a un alto costo en el mantenimiento del sistema de calentamiento y la disponibilidad de energía eléctrica.

2.2.4 Manipulación de parámetros de producción¹⁸

Es una forma de prevenir o reducir la deposición de asfaltenos en pozos. Mediante el monitoreo de la presión, temperatura y/o caudal de operación, se busca evitar llegar a condiciones donde éstos precipiten. Al aumentar el tamaño del estrangulador en superficie se reduce la relación gas-aceite disuelto lo que a su vez disminuye la floculación de asfaltenos.

¹⁸ KOKAL, S.L. and SAYEGH, S.G, Petroleum Recovery Institute, Calgary, CANADA. "Asphaltenes: The Cholesterol of Petroleum". SPE 29787, Bahrain 1995. p. 5

3 DISEÑO DEL TRATAMIENTO QUÍMICO PARA LA REMOCIÓN DE ASFALTENOS

Dado que los tratamientos químicos tradicionalmente empleados para remover los depósitos de asfaltenos, utilizan solventes aromáticos como lo son benceno, etilbenceno, tolueno y xileno (BETX), altamente tóxicos, de baja biodegradabilidad y bajo flash point, se consideran no amigables con el medio ambiente. Adicionalmente, son restringidos por entidades ambientales y narcóticas, para el caso de algunos países de América Central y del Sur, dificultando aún más su aplicación como solventes.

En busca de alternativas más responsables ambientalmente, se decide estudiar la utilización de solvente de terpeno, un recurso biodegradable para disolver y dispersar los depósitos de asfaltenos.

3.1 USOS DE LOS SOLVENTES¹⁹

Son parte esencial de los trabajos de completamiento, workover y tratamientos de estimulación. Los solventes se utilizan principalmente para la remoción de depósitos orgánicos, como parafinas y asfaltenos, desde tubería de pozo hasta el medio poroso de la formación. En la mayoría de los casos, los solventes son emulsificados con ácidos generándose una dispersión de ácido en solvente.

Los solventes pre-flujo son frecuentemente utilizados antes de los tratamientos ácidos, actuando como espaciadores entre el crudo y el ácido. Los solventes post-flujo después de los tratamientos de estimulación, evitando desestabilizar la solubilidad de las resinas en el crudo. Finalmente, los solventes son usados ocasionalmente en cementación como espaciadores en pozos perforados con lodos base aceite o con emulsiones.

3.2 TERPENOS

El Terpeno está definido como un grupo de hidrocarburo cíclico alifático insaturado, a diferencia de los solventes de petróleo, este recurso natural es derivado de plantas como la cascara de naranja o la sabia del pino resinoso.

¹⁹ CURTIS, J. "Environmentally Favorable Terpene Solvents Find Diverse Applications in Stimulation, Sand Control and Cementing Operations" paper SPE 84124. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Denver, Colorado, USA, 5 - 8 October 2003. p. 1

Los Terpenos más comunes incluyen D-limoneno (cascara de naranja), alfa y beta pineno (resina de pino), turpentina (resina de pino), caroteno, aceite de alcanfor, citronela, nepetalactona y mentol (aceite de menta).

Poseen poder de limpieza y solvencia de soluciones, dado que tienen alta disolución; comparado con los aromáticos, son biodegradables (98%), menos tóxicos y menos inflamables. Son completamente solubles en fluidos hidrocarburos como el diésel o queroseno.

3.2.1 Características del solvente de terpeno²⁰

Los terpenos son mezclados con un paquete de tensoactivos apropiados formando una solución acuosa amigable con el medio ambiente, a esta mezcla se le conoce como solvente de Terpeno.

El principal reto con los solventes aromáticos, es la dificultad en la obtención de mezclas homogéneas de agua/disolvente, debido a la tendencia de los aromáticos a separarse por diferencia de densidades mediante segregación gravitacional (en pozo o tanques de mezcla). Es difícil lograr una emulsión estable con equipos convencionales de acidificación. El Terpeno puede ser fácilmente dispersado en agua, salmueras o soluciones acidas, sin necesidad de gran cantidad de energía de cizallamiento. Un fluido homogéneo y estable se puede preparar fácilmente en campo ya que no requiere el uso de bombas centrifugas de alta tasa o dispositivos de cizallamiento.

El paquete de tensoactivos además de ayudar a dispersar el terpeno en soluciones acuosas, también proporciona al disolvente propiedades adicionales para la dispersión de asfaltenos. El disolvente de terpeno es completamente soluble en fluidos hidrocarburos como diésel o queroseno, y además puede ser mezclado con xileno y tolueno para mejorar su solubilidad.

Los fluidos de estimulación deben prevenir la reducción en la permeabilidad relativa al aceite y evitar los cambios de mojabilidad en la formación. El solvente de terpeno posee esta cualidad, mantiene las propiedades originales de la roca. En la Tabla.1 se puede observar los resultados de una prueba de mojabilidad usando un tensiómetro Kruss.

²⁰ CURTIS, J. "Environmentally Favorable Terpene Solvents Find Diverse Applications in Stimulation, Sand Control and Cementing Operations" paper SPE 84124. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Denver, Colorado, USA, 5 - 8 October 2003. p. 2

Tabla.1: Angulo de contacto para los principales solventes.

Fluido	Angulo de contacto
Después de capa de agua	50,3°
Con capa de aceite	104,3°
Después de Xileno	96,0°
Después de solvente de terpeno, mezcla A	66,1°
Después de solvente de terpeno, mezcla B	62,6°

Fuente: Tomado de CURTIS, J. "Environmentally Favorable Terpene Solvents Find Diverse Applications in Stimulation, Sand Control and Cementing Operations" paper SPE 84124. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Denver, Colorado, USA, 5 - 8 October 2003. p. 3.

Los ángulos de contacto menores a 75° indican preferencia de la roca por agua y los superiores a 105° indican preferencia a estar mojada por aceite. En cuanto a los ángulos de contacto entre 75° y 105° hacen referencia a condiciones de mojabilidad intermedia. Los datos en la Tabla.1 demuestran que después del paso del solvente de terpeno, la superficie tiene tendencia a estar mojada por agua, condición deseable que genera efectos positivos en la permeabilidad relativa al aceite además de evitar la posible re-adsorción de los asfaltenos a la superficie de la roca.

Cuando son inyectados fluidos a la formación es necesario asegurar que estos posean valores bajos de tensión superficial, con el fin de facilitar la recuperación de fluidos y buen barrido de la formación. En la Tabla.2 se muestran los valores de tensión superficial, medidos con tensiómetro Kruss.

Tabla.2: Valores de tensión superficial para los principales solventes.

Fluido	Tensión superficial (dina/cm)
Agua	72,8
Solvente de terpeno	28,2
Xileno	29,4
Tolueno	31,3

Fuente: Tomado de CURTIS, J. "Environmentally Favorable Terpene Solvents Find Diverse Applications in Stimulation, Sand Control and Cementing Operations" paper SPE 84124. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Denver, Colorado, USA, 5 - 8 October 2003. p. 3.

Con el fin de garantizar operaciones seguras, minimizando la inflamabilidad crítica de los fluidos empleados en las diferentes operaciones de campo, es necesario realizar pruebas de flash point. Mediante un aparato de copa cerrada se realizaron pruebas a los principales solventes utilizados en operaciones de estimulación, los resultados se encuentran en la Tabla.3.

Tabla.3: Punto de inflamabilidad para los principales solventes.

Fluido	Punto de inflamabilidad (°F)
Diesel	130
Solvente de terpeno, mezcla A	122
Solvente de terpeno, mezcla B	117
Xileno	80
Tolueno	45

Fuente: Tomado de CURTIS, J. "Environmentally Favorable Terpene Solvents Find Diverse Applications in Stimulation, Sand Control and Cementing Operations" paper SPE 84124. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Denver, Colorado, USA, 5 - 8 October 2003. p. 3.

El solvente de terpeno expone un punto de inflamabilidad relativamente alto en comparación con los solventes aromáticos tradicionales, haciéndolo más atractivo sobretodo en aplicaciones donde la inflamabilidad debe ser minimizada.

3.2.2 Recepción de muestra de terpeno a utilizar

La formulación del nuevo tratamiento químico requiere del producto base, terpeno, para ello fue necesario la compra de dicho producto. A continuación se muestra la información del producto recibido:

Tabla.4: Datos producto recibido.

Nombre comercial	D-limoneno
Sinónimos	Terpeno cítrico, terpeno de naranja, hidrocarburo terpénico
Lote número	1050142320/7
Fecha de producción	Marzo 2015
Fecha de recepción	Diciembre 2015
Cantidad	7 kilos
Volumen	Aproximadamente 8,3 L

Fuente: Tomado del Certificado de análisis brindado por el proveedor. Ver **ANEXO A**.

3.2.3 Ficha técnica del terpeno

Es necesario saber algunas propiedades fisicoquímicas del producto con el fin de tener presentes ciertas precauciones de uso y almacenamiento. En la Tabla.5 se muestran las propiedades más relevantes del terpeno.

Tabla.5: Propiedades físicas y químicas del terpeno.

Propiedad	Valor
Aspecto y olor	Líquido incoloro, olor cítrico
Punto de ebullición	176°C (349°F)
Punto de inflamabilidad	> 50°C (122°F)
Índice de refracción	1,471 a 1,474
Gravedad específica	0,838 a 0,843 @ 20°C (68°F)
Presión de vapor	< 2mmHg @20°C (68°F)
Solubilidad en agua	Insoluble

Fuente: Tomado de Ficha técnica brindada por el proveedor. Ver **ANEXO B**

3.3 COMPATIBILIDAD DEL TERPENO CON LOS IONES MÁS COMUNES

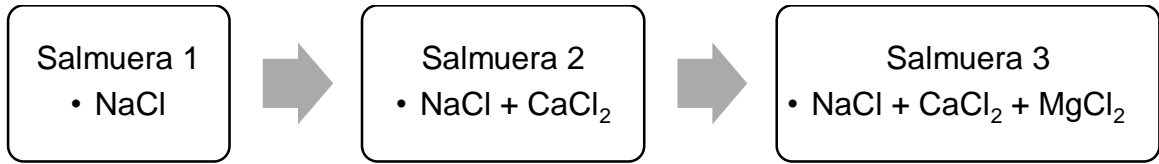
Con el fin de garantizar la compatibilidad del terpeno en presencia de los iones NaCl, CaCl₂ y MgCl₂, presentes en las aguas de formación, se consultaron los valores más altos de dichos iones en las salmueras de los principales crudos colombianos, encontrándose las siguientes concentraciones:

Tabla.6: Concentración más altas de los iones, NaCl, CaCl₂ y MgCl₂, en las aguas de formación de los principales crudos colombianos.

Ion	Valor
NaCl	70.000 ppm
CaCl ₂	7.000 ppm
MgCl ₂	1.500 ppm

Fuente: Tomado de Ecopetrol.

Con dichos valores, se procedió a diseñar el procedimiento para realizar una prueba de compatibilidad, siguiendo el protocolo establecido en la Norma API RP-42, se prepararon tres salmueras sintéticas agregando las sales de la siguiente forma:



Ésta prueba permite determinar la presencia de sólidos en la interfase y/o precipitados. Para cada salmuera se preparó la mezcla de terpeno – salmuera sintética (1, 2 y 3) en tres proporciones (25:75, 50:50 y 75:25), se agitó a 14000 rpm durante 60 segundos, se colocó la emulsión formada en un frasco Schott tapa azul, tomándose observación inicial y llevándose a una temperatura de 90°C (194°F). La compatibilidad se evaluó mediante la observación de la mezcla a los tiempos: 30 minutos, 1, 2, 4, 6 y 24 horas.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla.7. Se le llama incompatibilidad a la presencia de precipitados adheridos a las paredes del frasco difíciles de remover o a partículas sedimentadas al fondo del frasco, producto de la interacción entre el terpeno y cada salmuera sintética.

La nomenclatura utilizada para presentar los resultados de las pruebas de compatibilidad se describe a continuación:



-  Incompatible
-  Compatible

Tabla.7: Resultados prueba de compatibilidad fluido-fluido, salmueras sintéticas –terpeno.










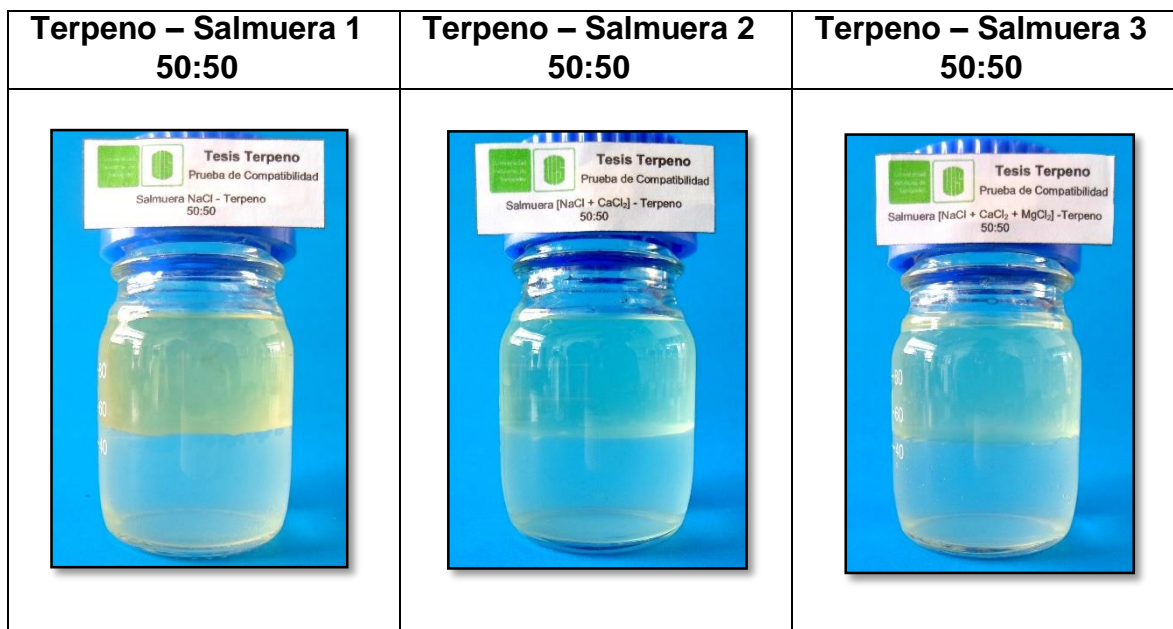
Fluido	Proporciones		
	25:75	50:50	75:25
Salmuera 1			
Salmuera 2			
Salmuera 3			

Figura.12: Resultados prueba de compatibilidad salmueras- terpeno para un tiempo de 24 horas @ 90°C.



Dado que el terpeno presento **compatibilidad** con las salmueras formuladas, se tomó la decisión de continuar el estudio del uso de terpeno como principal compuesto del tratamiento para la remoción de asfaltenos.

3.4 SOLUBILIDAD DEL TERPENO EN AGUA

Se realizó la prueba de solubilidad de acuerdo al protocolo establecido en la Norma API RP-40,42. En un tubo de ensayo se midió solvente de terpeno y agua de referencia a una proporción de 75:25 (3mL de terpeno y 1mL de agua) y se agitaron vigorosamente durante un minuto.

La evaluación fue visual, como se puede observar en la Figura.13 los dos fluidos forman una interfase definida, sin presencia de precipitados, por lo tanto son insolubles.

Figura.13: Resultado prueba de solubilidad terpeno-agua.



3.5 DISPERSIÓN DEL TERPENO EN AGUA

Según los estudios de Curtis, J. (2003), el surfactante que permite emulsionar terpeno en agua debe ser de tipo aniónico. Para ello se contó con tres surfactantes aniónicos comerciales.

Figura.14: Surfactantes analizados.



Los surfactantes se evaluaron teniendo en cuenta la estabilidad térmica de la emulsión a temperatura de laboratorio $20^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ (aproximadamente 70°F) y 90°C (194°F). Se diseñó un arreglo experimental a fin de encontrar la mejor emulsión a diferentes concentraciones de surfactante.

En cada tubo de ensayo se adicionaron 3mL de Terpeno y 3mL de agua fresca, luego se agregó la cantidad de surfactante respectiva, ver Tabla.8 en donde se describen las concentraciones evaluadas para cada surfactante, la mezcla heterogénea se agito vigorosamente durante un minuto.

El criterio de evaluación para dicho experimento fue la estabilidad de la emulsión generada. Para la temperatura de laboratorio $20^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ (aproximadamente 70°F) la solución fue estable a las 24 horas en las tres concentraciones para los tres surfactantes. Los resultados para la temperatura de 90°C (194°F) se describen en la siguiente tabla:

Tabla.8: Resultados prueba de dispersión del terpeno en agua.

Temperatura 90°C (194°F)			
Fluido	Concentración del surfactante		
	0,08% v/v	0,17% v/v	0,50% v/v
Surfactante-1	Des-emulsificación parcial a las 4 horas	Des-emulsificación parcial a las 6 horas	Estable hasta las 2 horas
Surfactante-2	Estable hasta las 3 horas	Des-emulsificación a la hora	Estable hasta las 4 horas
Surfactante-3	Des-emulsificación parcial a las 24 horas	Des-emulsificación parcial a las 4 horas	Des-emulsificación parcial a las 6 horas

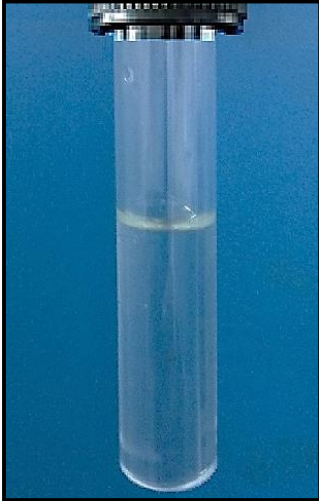


De acuerdo a los resultados obtenidos y teniendo en cuenta el criterio de selección, el cual se estableció como la estabilidad térmica de emulsión, se escogió el surfactante-3 con la concentración 0,08% v/v, que aunque exhibe una des-emulsificación a dicha temperatura es el más optimista de los tres surfactantes evaluados.

3.6 TRATAMIENTOS QUIMICOS A EVALUAR

Se busca optimizar el uso de terpeno en el tratamiento químico para la disolución de asfaltenos, para ello se sugiere el uso de agua y diésel como co-solventes. Para el caso del tratamiento base agua se busca lograr una solución homogénea mediante la adición de un surfactante que permita la dispersión del terpeno en agua, como se determinó anteriormente el surfactante optimo fue el Surfactante-3

en la concentración 833,3 ppm. En la Figura.15 se describen los tratamientos químicos a evaluar.

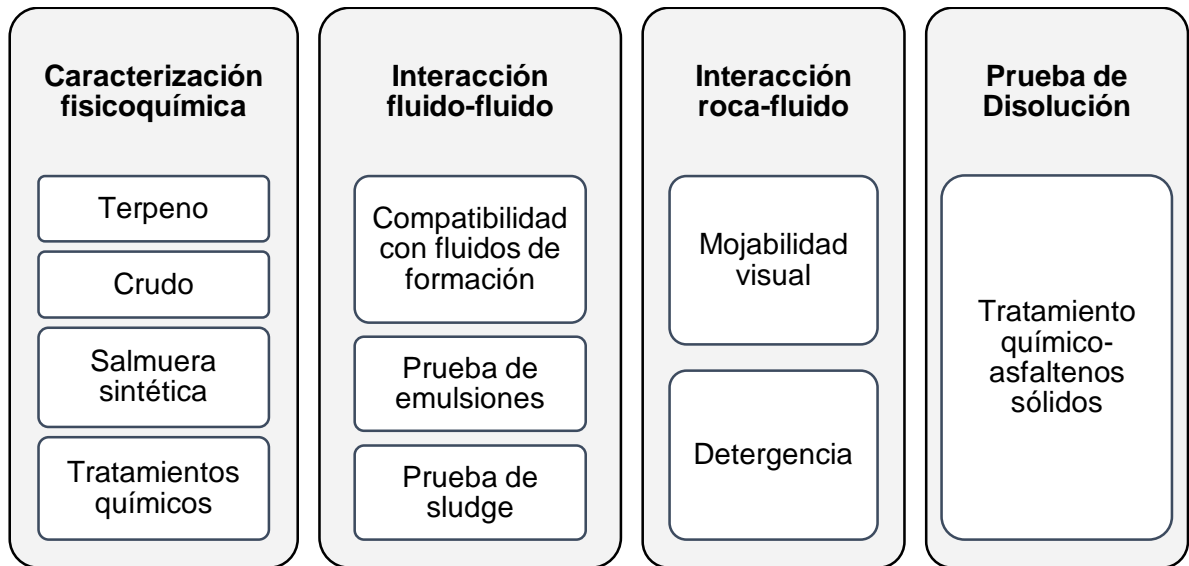
Figura.15: Tratamientos químicos a evaluar.

Terpeno 100%	Tratamiento-1 Base agua	Tratamiento-2 Base aceite
100% (v/v) Terpeno	49,96% (v/v) Terpeno 49,96% (v/v) Agua fresca 0,08% (v/v) Surfactante-3	50% (v/v) Terpeno 50% (v/v) Diesel
		

3.7 EVALUACIÓN DEL TRATAMIENTO QUÍMICO

Para evaluar el tratamiento químico es necesario realizar un protocolo experimental basado en pruebas de laboratorio, las cuales se desarrollan de acuerdo a lo descrito en las normas técnicas definidas para cada una. En la Figura.16 se encuentra definido el protocolo experimental a seguir.

Figura.16: Protocolo de pruebas para la evaluación de los tratamientos químicos propuestos para la remoción de asfaltenos.



4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Para realizar la evaluación del tratamiento se utilizaron solventes, surfactantes, productos químicos, fluidos de formación, materiales y equipos; todo esto suministrado por el Laboratorio de Análisis Petrofísico y Daño a la Formación del Parque Tecnológico Guatiguará - sede Universidad Industrial de Santander, Piedecuesta.

Una vez definidos los tratamientos a evaluar, se procedió a realizar el protocolo de pruebas descrito en el capítulo anterior. Inicialmente se contó con las fichas de seguridad de los productos a utilizar, teniendo en cuenta las precauciones necesarias para el uso de los mismos.

4.1 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LOS FLUIDOS

El procedimiento para la realización del protocolo de pruebas está regido a lo descrito en las normas correspondientes a cada prueba.

4.1.1 Caracterización fisicoquímica del crudo

El crudo escogido para evaluar las interacciones fluido-fluido y roca-fluido de los tratamientos químicos base terpeno, fue el Cupiagua Sur XL5 (CPS XL5). Al cual se le realizaron pruebas de gravedad API, viscosidad dinámica, BS&W y prueba SARA. El crudo fue muestreado en cabeza de pozo.

4.1.1.1 Gravedad API

Mediante el Método del Hidrómetro se determinó la calidad del crudo CPS XL5. Esta prueba se fundamentó bajo los lineamientos de las Normas ASTM D 287, ASTM D 1298 y ASTM D 1250. Obteniéndose una gravedad API de 41,3 @ 25,8°C, se realizó corrección a una temperatura de 15,6°C teniéndose una gravedad API de 39. Este crudo se clasifica como crudo liviano.

4.1.1.2 Viscosidad dinámica

Esta prueba se realizó empleando un viscosímetro rotacional Brookfield DV2TLV. Se realizaron dos medidas la primera a una temperatura de 60°C (140°F) teniéndose una viscosidad dinámica de 1,6 cP y la segunda a 90°C (194°F) con una viscosidad de 1,29 cP.

4.1.1.3 BS&W – Contenido de agua y sedimentos

Con el fin de determinar el contenido de agua y sedimentos en el crudo CP XL5 se realizó este experimento fundamentado bajo los lineamientos de la Norma ASTM D 4007. Este crudo contiene una cantidad de agua de 0,05 % (v/v) y no presenta contenido de sedimentos. En el tubo zanahoria mostrado en la Figura.17 se pueden observar los resultados de la prueba.

Figura.17: Tubo zanahoria prueba porcentaje BS&W del crudo CPS XL5.



4.1.1.4 Prueba SARA

Es necesario conocer la composición del crudo para así determinar las fracciones de hidrocarburos saturado, aromáticos, resinas y asfaltenos presentes en el mismo, ya que tanto los asfaltenos como los saturados promueven la precipitación de asfaltenos, mientras que las fracciones de resina y aromáticos la evitan. En la Tabla.9 se muestra el análisis SARA para el crudo CPS XL5.

Tabla.9: Resultados análisis SARA.

Muestra	Fracción % (wt)				
	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	Volátiles
Crudo CPS XL5	55,269	28,424	15,791	0,515	--

Fuente: Ecopetrol.

Un alto contenido de saturados, pocas resinas y aromáticos promoverán la tendencia a precipitar asfaltenos, como es el caso del crudo CPS XL5, el cual actualmente representa un problema de asfaltenos para el Campo Cupiagua Sur. De la Tabla.9 se puede deducir que el crudo analizado posee una tendencia de inestabilidad de los asfaltenos presentes en él.

4.1.2 Caracterización básica del agua de formación

Es necesario conocer las condiciones fisicoquímicas del agua de formación, para determinar el potencial de los iones presentes en ella. Los resultados de la caracterización del agua de formación se muestran a continuación:

Tabla.10: Análisis fisicoquímico del agua de formación, pozo CPS XL5.

Parámetro	Valor
Hierro (mg/L Fe)	1,58
Calcio (mg/L Ca)	231,14
Magnesio (mg/L Mg)	12,93
Potasio total (mg/L K)	35,31
Bario (mg/L Ba)	0,01
Estroncio (mg/L Sr)	11,03
Sodio (mg/L Na)	7,80
Bicarbonatos (mg/L CaCO ₃)	500
pH @20°C	6,449
Densidad @20°C (g/L)	0,998

Fuente: Laboratorio de Análisis Petrofísicos y Daño a la Formación. PTG – UIS.

4.1.3 Caracterización básica tratamientos químicos

Los procedimientos descritos para dar cumplimiento al protocolo de pruebas, se fundamentan de acuerdo a las Normas API RP – 40 y 24, para la caracterización básica.

4.1.3.1 Solubilidad

En tubos de ensayo se midió cada tratamiento y agua de referencia a una proporción de 75:25 (3mL de tratamiento y 1mL de agua) y se agitaron vigorosamente durante un minuto. Se evaluó visualmente la solubilidad, con el fin de identificar cualitativamente la solubilidad de cada tratamiento, los resultados se reportan en la Tabla.11.

4.1.3.2 Densidad

La prueba se realizó con ayuda de un picnómetro de volumen calibrado. Se midió la densidad de cada tratamiento, los resultados se reportan en la Tabla.11.

4.1.3.3 pH

Se determina el valor de pH para cada tratamiento con ayuda de tiras indicadoras de pH, debido a que los fluidos a evaluar eran de carácter orgánico y su naturaleza química afectaba negativamente los electrodos del pHmetro. Los resultados se reportaron bajo el método de las cintas indicadoras en la Tabla.11.

4.1.3.4 Índice de refracción

Con ayuda del refractómetro ATAGO Modelo R-50000, un equipo óptico que se basa en la refracción de la luz a través de un prisma, se realizó la medición para cada tratamiento, los resultados se reportan en la Tabla.11.

4.1.3.5 Viscosidad dinámica

Esta prueba se realizó en el Laboratorio de Análisis Petrofísicos y Daño a la Formación, empleando un viscosímetro rotacional Brookfield DV2TLV. Se le realizó medida a cada tratamiento, los resultados se reportan en la Tabla.11.

Tabla.11: Resultados pruebas de caracterización básica para cada tratamiento químico.

Tratamiento	Solubilidad en agua	Densidad (g/L) @20°C	pH	Índice de refracción @20°C	Viscosidad dinámica (cP) @20°C
Terpeno 100%	NO	0,8450	4,5	1,4728	0,923
Tratamiento-1 Base Agua	SI	0,9460	4,5	1,4711	8,52
Tratamiento-2 Base Aceite	NO	0,8486	4,5	1,4736	1,17

4.2 PRUEBAS DE INTERACCIÓN FLUIDO-FLUIDO

El objetivo de estas pruebas es observar la interacción de los tratamientos químicos con los fluidos de formación y determinar cualquier inconformidad que

represente un problema mayor en el yacimiento. Para la realización de estas pruebas se utilizó el crudo y la salmuera del pozo Cupiagua Sur XL5 (CPS XL5).

4.2.1 Compatibilidad

La prueba de compatibilidad permite determinar la posible formación de nuevas fases o interfase, la presencia de sólidos en la interfase o precipitados estables. En esta prueba se busca que las fases de la mezcla inicial se definan completamente, ya que la presencia de una tercera fase o interfase puede generar emulsiones y posibles precipitados en el medio poroso al momento de la estimulación química.

Se preparó la mezcla de cada tratamiento con la salmuera sintética de CPS XL5 en tres proporciones (25:75, 50:50 y 75:25), se agitó a 14.000 rpm durante 60 segundos, se colocó la emulsión formada en un frasco Schott tapa azul, se tomó la observación inicial y se llevó a una temperatura de 90°C (194°C). La compatibilidad se evaluó mediante la observación de la mezcla a los tiempos: 30 minutos, 1, 2, 4, 6 y 24 horas. Al término de las 24 horas se tomó una alícuota de 50 ml de las mezclas anteriores que no presentaron precipitados, se adicionaron 50 ml de crudo y se repitió el procedimiento descrito anteriormente.

Se le llama incompatibilidad a la presencia de precipitados adheridos a las paredes del frasco difíciles de remover o a partículas sedimentadas al fondo del frasco, producto de la interacción entre los tratamientos y la salmuera sintética y crudo CPS XL5. La nomenclatura utilizada para presentar los resultados de las pruebas de compatibilidad se describe a continuación:



-  Incompatible
-  Compatible

Tabla.12: Resultados prueba de compatibilidad fluido-fluido, entre los tratamientos y la salmuera CPS XL5.









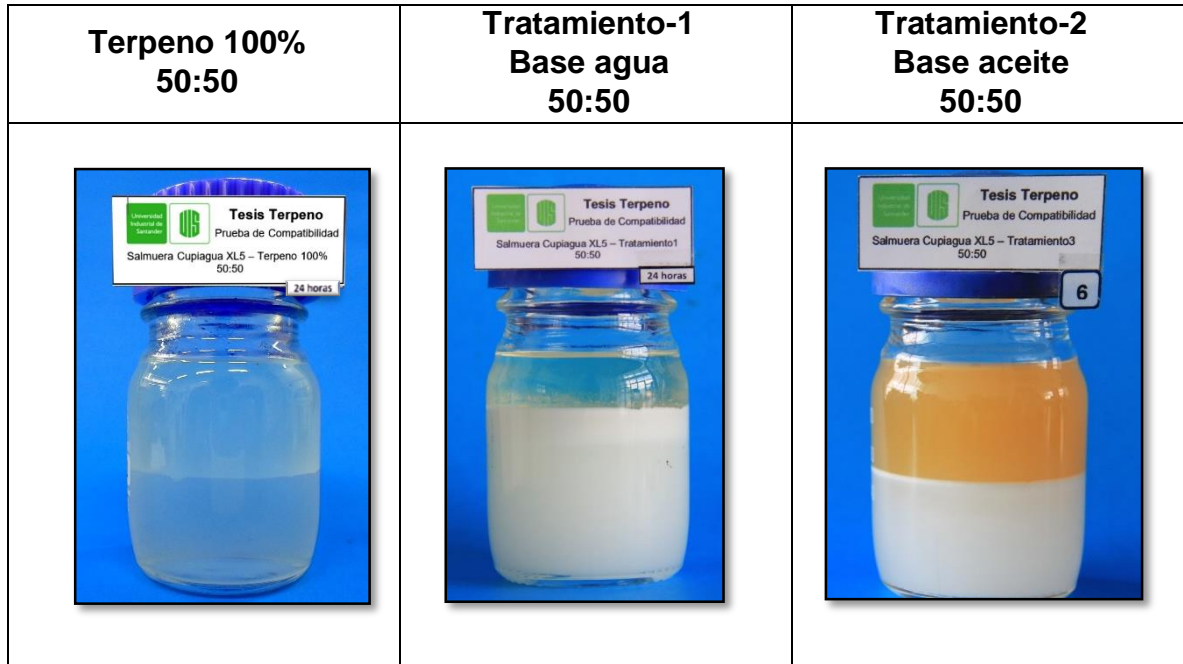
Fluido	Proporciones - Salmuera CPS XL5		
	25:75	50:50	75:25
Terpeno 100%			
Tratamiento-1 Base agua			
Tratamiento-2 Base agua			

Figura.18: Resultados prueba de compatibilidad fluido-fluido entre los tratamientos químicos y la salmuera CPS XL5, para un tiempo de 24 horas @ 90°C.

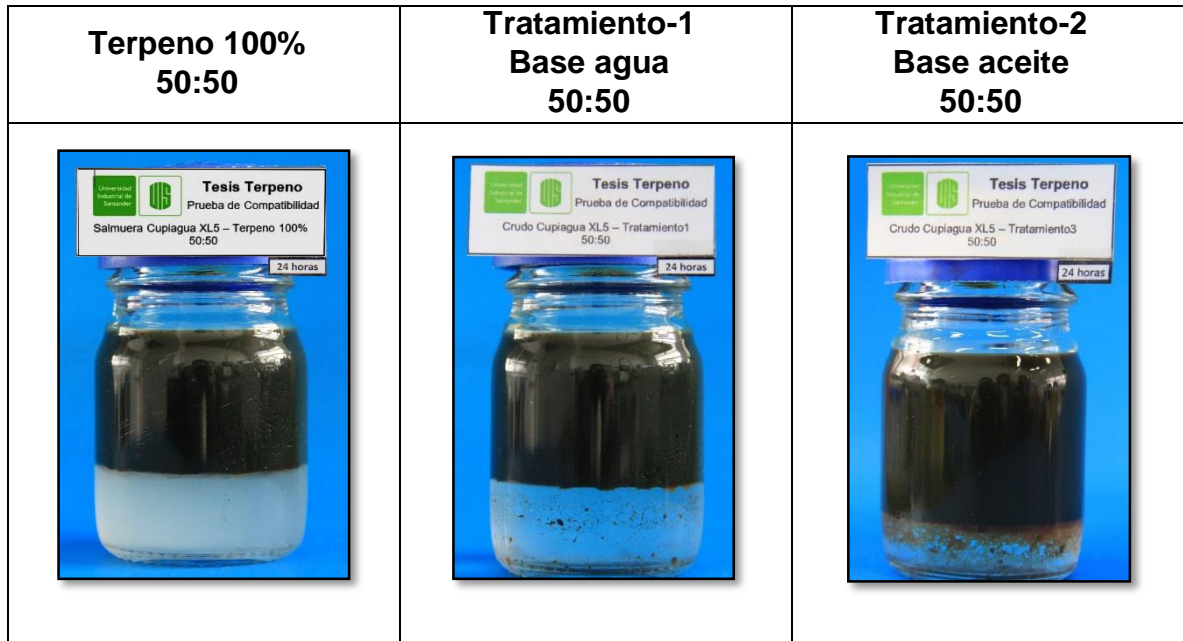


Dado que los tratamientos presentaron **compatibilidad** con la salmuera CPS XL5, como se observa en la Tabla.12 y en la Figura.18; se procede a realizar la prueba de compatibilidad con el crudo CPS XL5. Los resultados se muestran en la Tabla.13 y en la Figura.19.

Tabla.13: Resultados prueba de compatibilidad fluido-fluido, entre los tratamientos y el crudo CPS XL5.

Fluido	Proporciones - Crudo CPS XL5		
	25:75	50:50	75:25
Terpeno 100%	●	●	●
Tratamiento-1 Base agua	●	●	●
Tratamiento-2 Base agua	●	●	●

Figura.19: Resultados prueba de compatibilidad fluido-fluido entre los tratamientos químicos y el crudo CPS XL5, para un tiempo de 24 horas @ 90°C.



Los tratamientos formulados presentaron **compatibilidad** con los fluidos de formación para el pozo CPS XL5.

4.2.2 Rompimiento de emulsiones

Esta prueba se realiza con el fin de determinar la tendencia del surfactante-3 a formar emulsión en el sistema crudo CPS XL5, el procedimiento seguido se fundamenta en la Norma API RP – 42. Dicha prueba se le realizó a el tratamiento base agua, dado que el terpeno y el tratamiento base aceite presenta total solubilidad en el crudo.

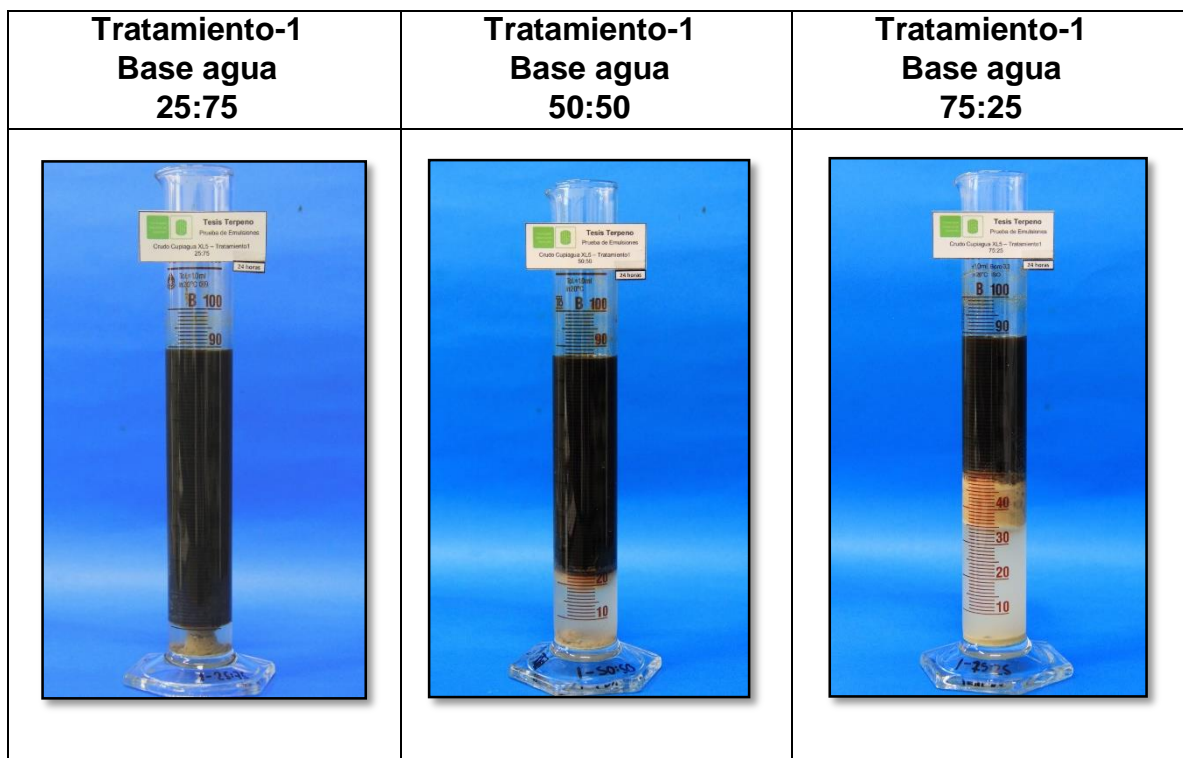
Se prepararon 100 mL de mezcla crudo y Tratamiento-1 en las proporciones (25:75, 50:50 y 75:25). Se adicionaron 2.5 gramos de arena Ottawa (Mesh 200) a cada mezcla y se agitó a 12000 rpm en un Agitador HAMILTON BEACH Modelo HMD200, durante 30 segundos. La muestra se llevó a una temperatura de 60°C (140°F). Las observaciones se realizaron a los 15 minutos, 1 hora y 24 horas.

Los resultados de la prueba se cuantificaron en mL de cada fase presente en la probeta. En la Tabla.14 se puede observar los resultados porcentualizados para el tiempo 24 horas.

Tabla.14: Resultados prueba de rompimiento de emulsiones para el Tratamiento-1 @ 60°C.

Tiempo	% ROMPIMIENTO @ 60°C (140°F)		
	Tratamiento – T1		
	25:75	50:50	75:25
15 min	0%	30%	37,33%
1 hora	44%	30%	41,33%
24 horas	48%	40%	46,66%

Figura.20: Resultados prueba de rompimiento de emulsiones entre el Tratamiento-1 y el crudo CPS XL5, para un tiempo de 24 horas @ 60°C.



Los resultados de la prueba de emulsiones para el Tratamiento-1, presentan un bajo rompimiento, sin embargo, esto no significa que el tratamiento deba descartarse, ya que este problema se puede solucionar con la adición de un rompedor de emulsiones.

4.2.3 Prueba de Sludge

Esta prueba pretende evaluar la tendencia que tienen algunos crudos a precipitar sólidos llamados “sludges” al entrar en contacto con sustancias, generalmente acidas, se evalúa visualmente. El procedimiento a seguir está fundamentado en la Norma API RP 42.

Se prepararon 100mL de mezcla de cada tratamiento con crudo CPS XL5 en proporción 1:1, se agitó vigorosamente durante 60 segundos y se llevó a una temperatura de 90°C (194° F) durante 24 horas; luego se pasó la mezcla a través de una malla Mesh 100 y se examinaron los sólidos remanentes en ella. Si se observa la presencia de sólidos, emulsiones o parafina, se debe lavar la malla alternadamente con agua tibia y aceite mineral; esto removerá emulsiones y parafinas, pero no removerá los Sludges formados. Los resultados se expresan así:

- Sin Sludge: sin partículas sólidas retenidas en la malla.
- Trazas: unas pocas partículas en la malla.
- Cantidad moderada: partículas obviamente presentes.
- Abundante: muchas partículas grandes.

El tratamiento base agua (Tratamiento-1) present precipitados moderados retenidos en la malla mientras que el terpeno y el tratamiento base aceite (Tratamiento-2) no mostraron presencia de sludges, dado que estas formulaciones son totalmente solubles en el crudo. Los resultados se pueden observar en la Figura.21.

Figura.21: Resultados prueba de sludges para cada tratamiento.



4.3 PRUEBAS DE INTERACCIÓN ROCA-FLUIDO

El objetivo de estas pruebas es observar la interacción de los tratamientos químicos con el medio poroso y fluidos de formación; de esta forma se determina cualquier inconformidad que represente un problema mayor en el yacimiento. Para la realización de esta prueba se utilizó crudo y salmuera del pozo Cupiagua Sur XL5 (CPS XL5).

4.3.1 Mojabilidad visual

Este es un procedimiento rápido y sencillo, permite determinar cualitativamente la tendencia humectante del disolvente, la capacidad que éste tiene para esparcirse en la roca. Esta prueba se considera de vital importancia al momento de evaluar los tratamientos empleados en operaciones de producción.

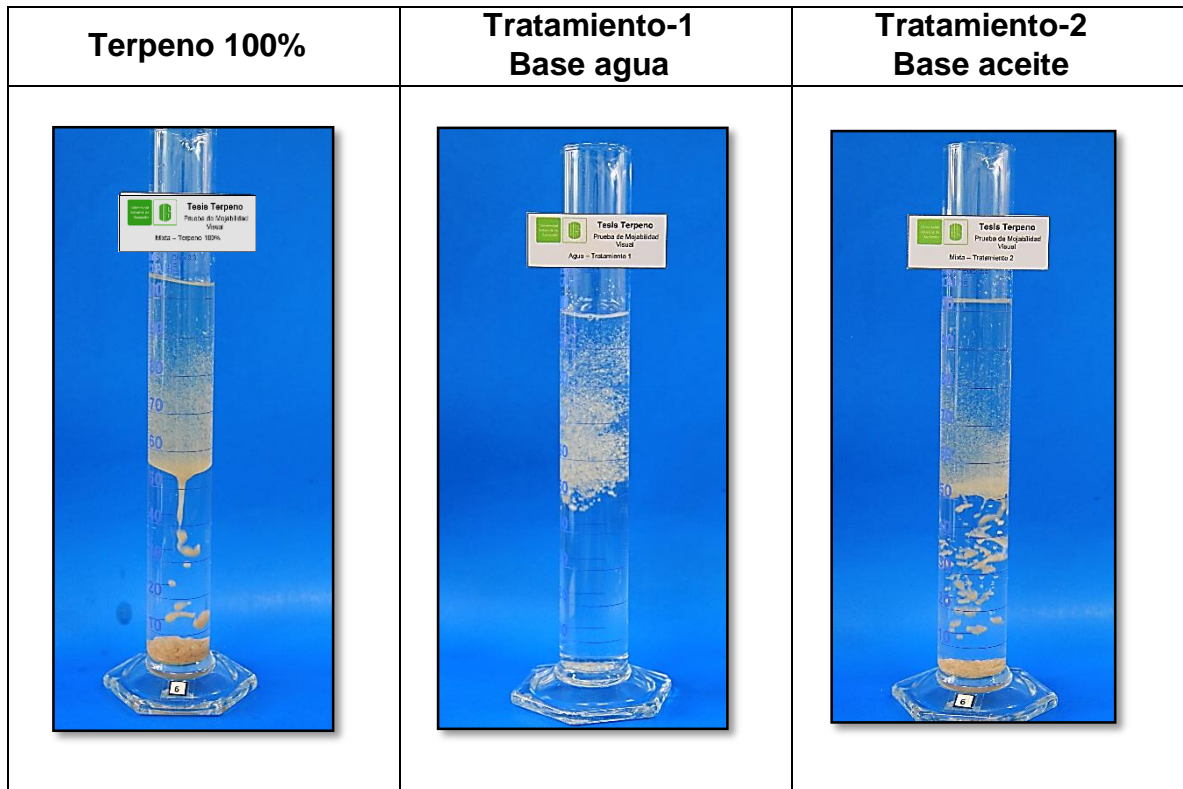
Se adicionaron 10 mL de arena Ottawa limpia, Mesh 50, a un vaso de precipitado con 50mL de tratamiento; después de 30 minutos en contacto a temperatura ambiente, se decantó la solución y se adicionó cierta cantidad sobre tres probetas: la primera contenía agua, la segunda Varsol filtrado mediante gel de sílice y la tercera una proporción 1:1 de agua y Varsol filtrado. La arena se espolvoreó dentro de las probetas y se observó la dispersión relativa de las partículas o su tendencia a aglomerarse en la fase acuosa y/o en la fase oleosa.

Tabla.15: Resultados prueba de mojabilidad visual para cada tratamiento.

Fluido	Mojabilidad
Terpeno 100%	Aceite
Tratamiento-1, Base agua	Agua
Tratamiento-2, Base aceite	Aceite

En la Figura.22, se puede apreciar la tendencia de mojabilidad de la arena para cada tratamiento evaluado. Para el terpeno y el tratamiento base aceite, como era de esperarse, se observa una dispersión de la arena en la fase superior (oleosa) lo que indica la tendencia de dicho producto a dejar la roca mojada por aceite. En el caso del tratamiento base agua la tendencia es diferente, la arena se dispersa en agua lo que indica su preferencia a ser mojada por agua.

Figura.22: Resultados prueba de mojabilidad visual para cada tratamiento formulado.



4.3.2 Prueba de detergencia

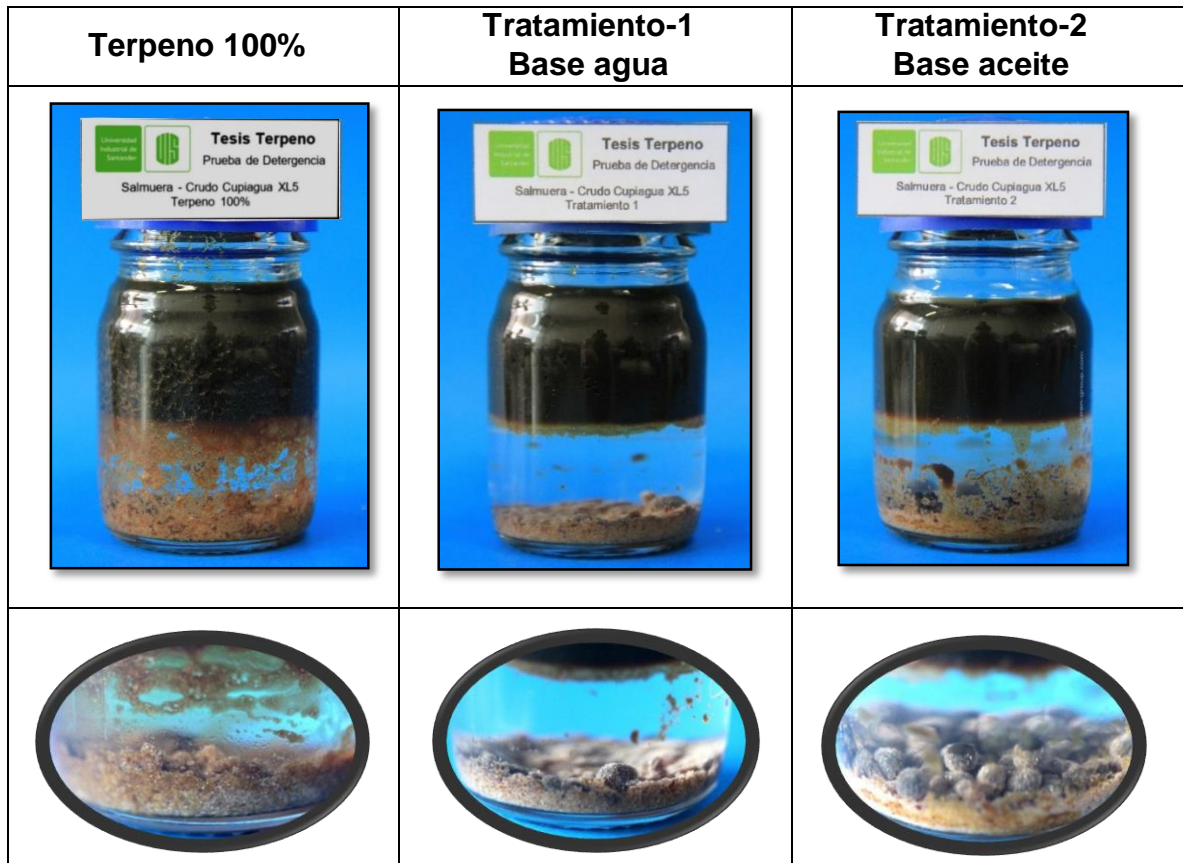
Esta prueba busca determinar la capacidad de limpieza de los tratamientos y la mojabilidad que inducen los mismos en la formación productora.

Se adicionaron 5 mL de arena Otawa limpia, Mesh 50, a un frasco Schott tapa azul con 50mL de tratamiento. Después de 1 hora en contacto a temperatura ambiente (21°C), se decantó la solución y se adicionaron 50mL de salmuera CPS XL5 y 50mL de crudo CPS XL5, se agito suavemente por 1 minuto y se llevó a temperatura de 90°C (194° F) por 1 hora.

Tabla.16: Resultados prueba de detergencia para cada tratamiento.

Fluido	Detergencia
Terpeno 100%	Regular
Tratamiento-1, Base agua	Regular
Tratamiento-2, Base aceite	Regular

Figura.23: Resultados prueba de detergencia para cada tratamiento formulado.



4.4 PRUEBA DE DISOLUCIÓN

Esta prueba se realiza para obtener una evaluación cuantitativa del porcentaje de asfaltenos que puede llegar a disolver cada tratamiento químico bajo ciertos parámetros como temperatura y tiempo de remojo. Debido a la elevada cantidad de asfaltenos necesarios para la realización de ésta prueba se optó por utilizar asfaltenos sólidos disgregados, debido a que el objetivo de la prueba es cuantificar el poder de disolución de los tratamientos químicos formulados.

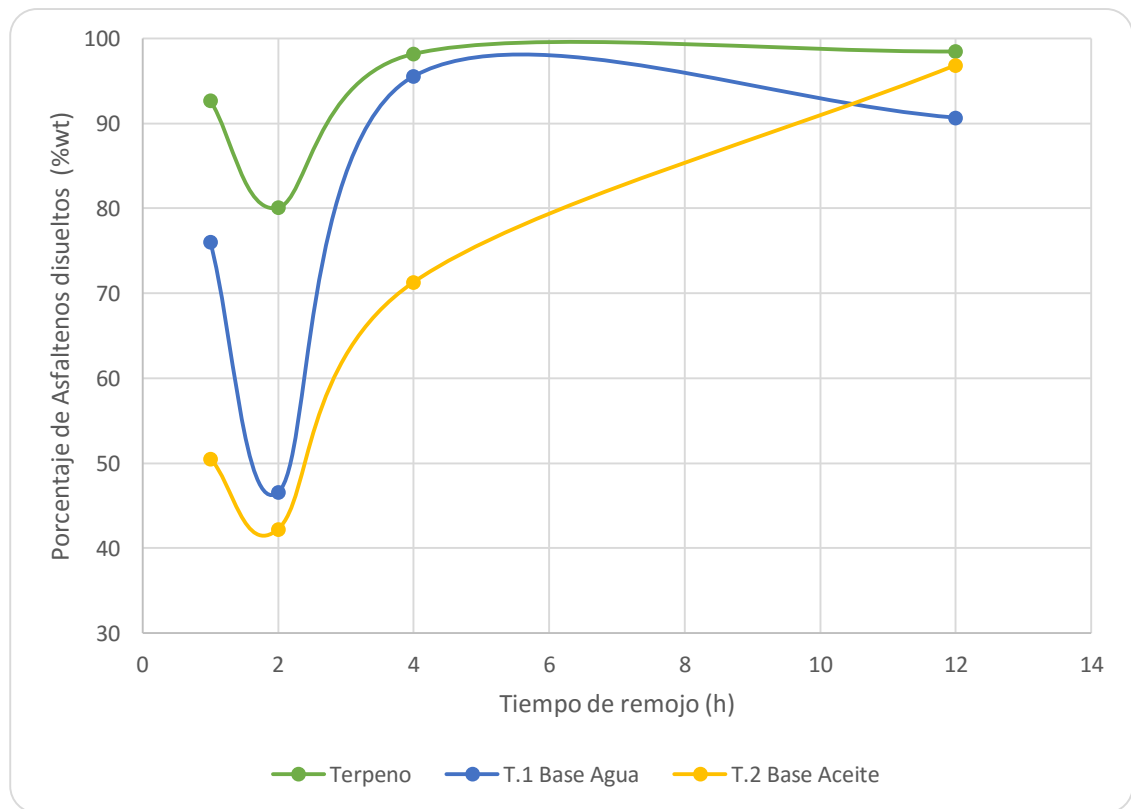
Éste ensayo consiste en someter a una interacción los asfaltenos sólidos y cada tratamiento bajo una proporción de 1:10, es decir, 1g de asfaltenos sólidos por cada 10mL de disolvente que para este caso serán cada uno de los tres tratamientos propuestos. La prueba se fundamenta en el método gravimétrico, utilizado para determinar qué formulación disuelve la mayor cantidad de asfaltenos. En el **Anexo C** se describe el procedimiento seguido para la prueba de disolución.

Cada tratamiento formulado se evaluó a dos temperaturas, 60°C (140° F) y 90°C (194° F), en tiempos de remojo de: 1, 2, 4 y 12 horas. A continuación se muestran los resultados obtenidos para cada tratamiento bajo los parámetros anteriormente establecidos:

Tabla.17: Resultados prueba de disolución de asfaltenos @ 60°C.

Porcentaje (%wt) de disolución de asfaltenos @ 60°C (140°F)			
Tiempo de remojo (h)	Terpeno 100%	Tratamiento-1	Tratamiento-2
1	92,70	76,03	50,53
2	80,07	46,55	42,21
4	98,15	95,50	71,27
12	98,44	90,64	96,82

Figura.24: Porcentaje de asfaltenos disueltos a cada tiempo de remojo evaluado, para una temperatura de 60°C.



El tratamiento base agua a la temperatura de 60°C (140°F), muestra una caída del 30% de los asfaltenos solubilizados al tiempo de dos horas; fue necesario repetir la prueba para éste ensayo con el ánimo de descartar algún error durante la realización de la misma, encontrándose un valor cercano al del primer ensayo. Al analizar los resultados para los otros tratamientos a este mismo tiempo de remojo, 2 horas, se pudo establecer la teoría de la re-precipitación de los asfaltenos, debido a la disminución en la cantidad de los sólidos disueltos respecto al tiempo anterior. Lo anterior permitió continuar con los demás ensayos para los tiempos restantes.

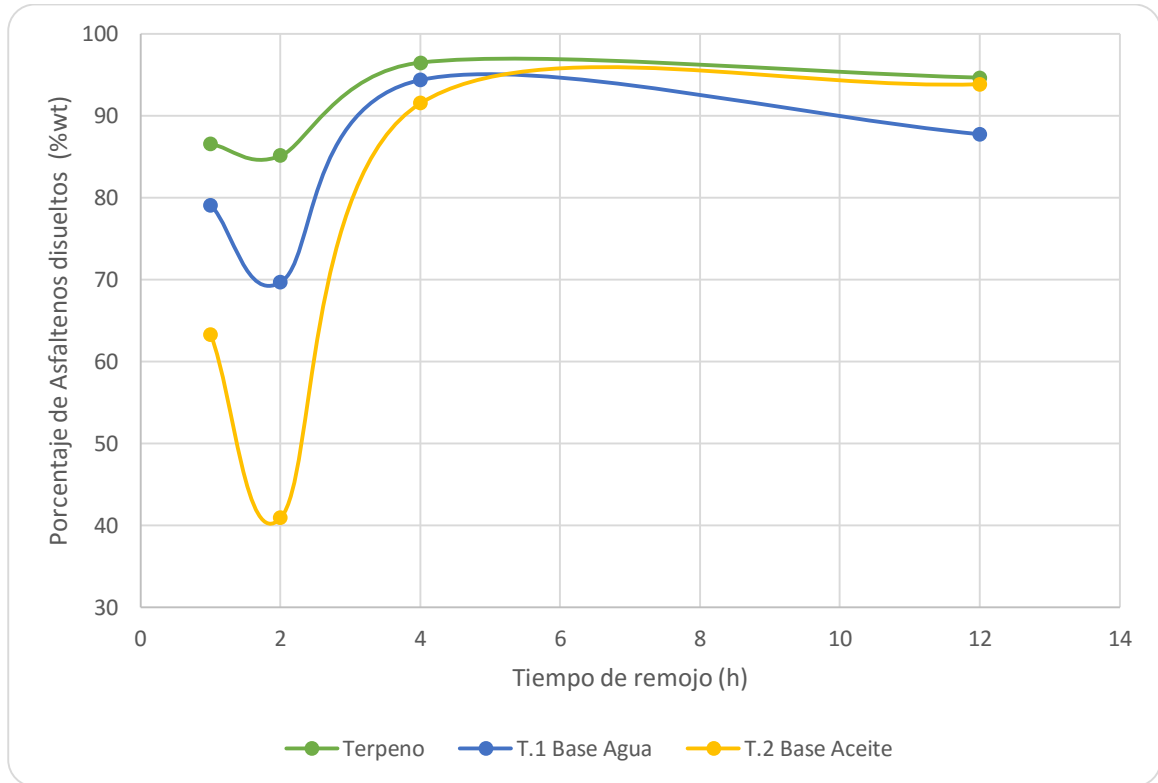
Para el tiempo de cuatro horas de remojo la cantidad de asfaltenos solubilizados aumento para el terpeno y el tratamiento base agua llegando a su punto máximo con porcentajes de 98,15%wt y 95,50%wt respectivamente. A este tiempo el terpeno muestra una nueva tendencia, la de re-disolver los asfaltenos; es decir, el fenómeno de precipitación tiende a revertirse haciendo que la mayor parte de los sólidos se disuelvan, como se observa en la Figura.24. Aunque para el tratamiento base aceite la reacción fue menos efectiva ya que se obtuvo un porcentaje de 71,27%wt, dicha tendencia se mantuvo, pero en menor intensidad.

Los resultados para el último tiempo de evaluación, el de 12 horas, estuvieron por encima del 90%wt de disolución de asfaltenos. Observándose una disminución del 5% en la disolución para el tratamiento base agua.

Tabla.18: Resultados prueba de disolución de asfaltenos @ 90°C

Porcentaje (%wt) de disolución de asfaltenos @ 90°C (194°F)			
Tiempo de remojo (h)	Terpeno 100%	Tratamiento-1	Tratamiento-2
1	86,58	79,11	63,28
2	85,15	69,66	40,91
4	96,48	94,36	91,55
12	94,65	87,73	93,88

Figura.25: Porcentaje de asfaltenos disueltos a cada tiempo de remojo evaluado, para una temperatura de 90°C.



Los resultados de la prueba de disolución a la temperatura de 90°C (194°F) para el tiempo de remojo de una hora muestran unos porcentajes de solubilidad similares a los obtenidos con la temperatura de 60°C (140°F) con la diferencia de que el tratamiento base aceite aumento la cantidad de asfaltenos disueltos en un 12%, efecto del aumento en la temperatura de la prueba.

Nuevamente para el tiempo de dos horas de remojo se presenta el fenómeno de re-precipitación de los asfaltenos, es decir, una disminución en la cantidad de sólidos disueltos respecto al tiempo anterior, como se aprecia en la Figura.25. En esta prueba la tendencia fue menos fuerte que la expuesta a la temperatura de 60°C (140°F) para el tratamiento base agua, dado que se tuvo una caída de tan solo 10%wt de los asfaltenos disueltos a el tiempo de una hora. Caso opuesto sucedió con el tratamiento base aceite en el cual la caída fue del 22% aumentando la cantidad de asfaltenos precipitados en un 10% respecto al mismo experimento a la temperatura de 60°C (140°F).

Al tiempo de remojo de 4 horas los tres tratamientos formulados muestran una solubilidad de asfaltenos superior al 90%wt, resultados similares a los obtenidos por la prueba a la temperatura de 60°C (140°F). En este experimento, el tratamiento base aceite aumenta significativamente su acción de disolución con un valor de 91,55%wt, aumentando en un 20% la cantidad de asfaltenos disueltos respecto a lo calculado con la temperatura menor, 60°C (140°F).

Finalmente, para el tiempo de 12 horas la cantidad de asfaltenos disueltos fue nuevamente superior al 90%wt para el terpeno y el tratamiento base aceite manteniéndose la tendencia respecto al tiempo anterior (4 horas) y el mostrado a la temperatura menor. Para el tratamiento base agua la tendencia de solubilidad disminuyó nuevamente, en este caso con menor intensidad tan solo un 7% de lo disuelto al tiempo de 4 horas, se presume la degradación térmica del surfactante empleado ya que al cabo de este tiempo la mezcla de tratamiento y asfaltenos presentó una fase acuosa libre, como se observa en la Figura.26.

Figura.26: Prueba de disolución de asfaltenos. Tratamiento base agua para un tiempo de remojo de 12 horas @ 90°C.



El terpeno exhibe un comportamiento de posible re-precipitación de los asfaltenos dado que presenta una disminución en la cantidad de sólidos disueltos, fenómeno que se replica en las dos temperaturas para el tiempo de remojo de dos horas. Como se aprecia en las Figuras.24 y 25, el porcentaje de solubilidad cae significativamente respecto a los resultados obtenidos en el tiempo de una hora. Siendo este fenómeno más notorio en la temperatura menor, 60°C (140°F), dado

que se tuvo una caída en la cantidad de asfaltenos solubilizados de alrededor del 15% respecto a la cantidad solubilizada en el tiempo anterior

A partir de los resultados de la prueba de disolución es posible afirmar que los tratamientos formulados son efectivos en la remoción de asfaltenos a las temperaturas evaluadas de 60°C (140°F) y 90°C (194°F), obteniéndose un promedio de solubilidad superior al 90%wt.

4.4.1 Prueba de disolución para tratamientos tradicionales

Se hizo una recopilación de los resultados obtenidos en las pruebas de disolución mediante el método gravimétrico empleando solventes aromáticos. A continuación se muestran los resultados:

Tabla.19: Prueba de disolución de asfaltenos utilizando una mezcla Xileno-Solvente Mutual (EGMBE)-Diesel.

X-M-D	
20% X, 5% M(EGMBE), 75% D	
188°F (aprox. 87°C)	
Tiempo de remojo (h)	Solubilidad %wt
2	62,10
3	77,28
4	95,86

Fuente: Tomado de AL-TAQ, A.A.; ABOU Z., S.M.; AL-HAJI, H.H.; SALEEM, J.A., Saudi Aramco. "Removal of Organic Deposits from Oil Producing Wells in a Sandstone Reservoir: A Lab Study and a Case History". SPE 164410. Manama, Bahrain. March 2013. p. 6-7.

Tabla.20: Prueba de disolución de asfaltenos.

145°F (aprox. 63°C)	
Tiempo de remojo: 0,75 h	
Tratamiento	Solubilidad %wt
Xileno	94
mezcla de disolventes de base biológica	94

Fuente: Tomado de BERRY, S.L.; Boles, J.L; Cawiezel, K.E.; BJ Services Co. "Evaluation of a Renewable, Environmentally Bening Green Solvent for Wellbore and Formation Cleaning Applications" SPE 106067. Houston Texas, USA, 2007. p. 6.

Tabla.21: Cuadro comparativo de la solubilidad de depósitos de asfalteno utilizando solventes aromáticos.

Campo	Tratamiento (%v/v)	Solubilidad %wt
Punta de Mata, Venezuela	58% Xileno	68,10
	40%Diesel	
	2% Surfactantes	
Boscan, Venezuela	60% Xileno	92,3
	40%Terpeno	
	87% Xileno	88,3
	10% solvente mutual	
	3% Surfactante	
		70% Xileno
30% Terpeno		

Fuente: Tomado de CURTIS, James. “Environmentally Favorable Terpene Solvents Find Diverse Applications in Stimulation, Sand Control and Cementing Operations” SPE 84124. Denver, Colorado, USA, October 2003. p. 2.

Los resultados mostrados en las Tablas.19, 20 y 21, sirven como punto de referencia para hacer una comparación entre el poder de solubilidad del terpeno y los solventes aromáticos. Se encontró que para un tiempo de 4 horas de remojo se tiene un porcentaje de solubilidad de asfaltenos del 95,86%wt para el tratamiento xileno-solvente mutual-diesel (X-M-D) a una temperatura de 188°F (aproximadamente 87°C), ver Tabla.19, al compararse con el tratamiento base agua al mismo tiempo de remojo y una temperatura menor de 140°F (60°C), éste posee un poder de solvencia del 95,50%wt.

Lo que significa la posibilidad de implementar el terpeno en operaciones de remediación teniendo en cuenta la disminución en el impacto ambiental que se genera al utilizar el solvente biodegradable base terpeno, siendo esta una ventaja que lo destaca por sobre los solventes aromáticos.

4.5 Costo de los tratamientos químicos

El valor de los tratamientos químicos es una variable determinante al momento de evaluar la implementación de un trabajo de estimulación química. En la Tabla.22 se presentan los valores de las diferentes formulaciones propuestas y el tratamiento convencional usando solventes aromáticos, teniendo en cuenta que todos los tratamientos mencionados allí poseen un poder de solvencia de alrededor

del 90% de los asfaltenos. Es necesario aclarar que se toma un valor de TRM de 2.900 pesos para el dólar correspondiente al promedio actual, al mes de octubre del 2016.

Al momento de realizar una comparación de costos en los tratamientos es necesario identificar el punto de referencia, en este caso será el Tratamiento Convencional, base Xileno, el cual es ampliamente utilizado a nivel mundial para la remoción de depósitos de asfaltenos. En la Tabla.22 se muestra únicamente el valor bruto de las formulaciones, es decir sin añadir el valor del impacto ambiental generado por la utilización de solventes aromáticos y sin incluir el I.V.A.

Tabla.22: Valor de los tratamientos formulados y el tratamiento convencional.

Tratamiento	Composición	Concentración	Precio Galón de Tratamiento	
			COP	USD
Terpeno 100%	Terpeno	1	79.966,84	27,57
Tratamiento-1 Base agua	Terpeno	0,4996	40.055,59	13,81
	Agua	0,4996		
	Surfactante	0,0008		
Tratamiento-2 Base aceite	Terpeno	0,5	43.602,86	15,04
	Diesel	0,5		
Tratamiento Convencional	Xileno	0,2	64.162,17	22,12
	Diesel	0,8		

Evidentemente existe una amplia diferencia entre el precio del tratamiento convencional, base solventes BETX, y los tratamientos base Terpeno. En el caso de tratamiento base agua y el base aceite la diferencia es superior al 40% y 30%, respectivamente, del valor de referencia establecido; haciendo a los tratamientos formulados una buena alternativa, económicamente viable.

Es necesario tener en cuenta que la utilización de la formulación base agua es libre multas ambientales dado que sus componentes son biodegradables, amigables con el medio ambiente y sin afecciones graves para la salud; factores determinantes al momento de implementar un tratamiento químico, dado que dichas infracciones elevan el costo de los tratamientos haciéndolos no viables económicamente. En algunos países, más aún en los suramericanos, la comercialización de solventes aromáticos es altamente restringida por las entidades estatales antinarcóticos; limitaciones que dificultan aún más la utilización de dichos solventes.

A demás, el tratamiento base agua tiene una efectiva disolución de asfaltenos, teniéndose un porcentaje de solubilidad superior al 90% después de las 4 horas de remojo, beneficio que se destaca al momento de implementar un proyecto de estimulación utilizando dicho tratamiento. En la Tabla.23 y 24 se puede observar las libras de asfalteno disueltas por cada galón de tratamiento, así como en las Figuras.27 y 28 donde se encuentran graficados los valores de las tablas anteriormente mencionados.

Tabla.23: Libras de asfalteno disueltos por cada galón de tratamiento @ 60°C.

Libras de asfalteno disueltos/galón de tratamiento @ T=60°C (140°F)			
Tiempo de remojo (h)	Terpeno 100%	Tratamiento-1	Tratamiento-2
1	0,7736	0,6345	0,4217
2	0,6682	0,3885	0,3523
4	0,8191	0,7970	0,5948
12	0,8216	0,7565	0,8080

Figura.27: Libras de asfaltenos disueltos por cada galón de tratamiento a una temperatura de 60°C.

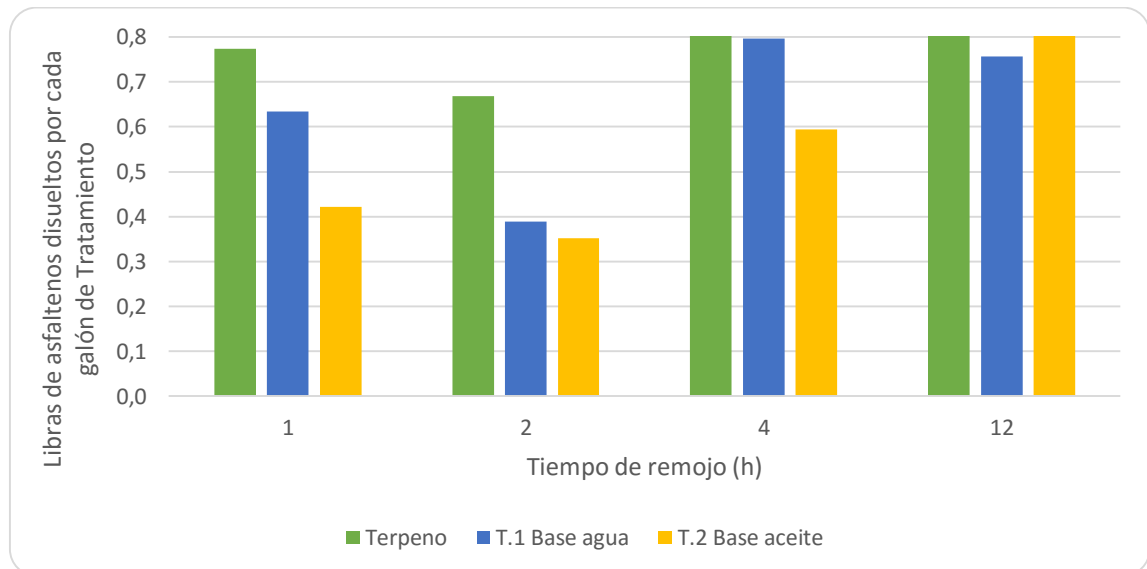
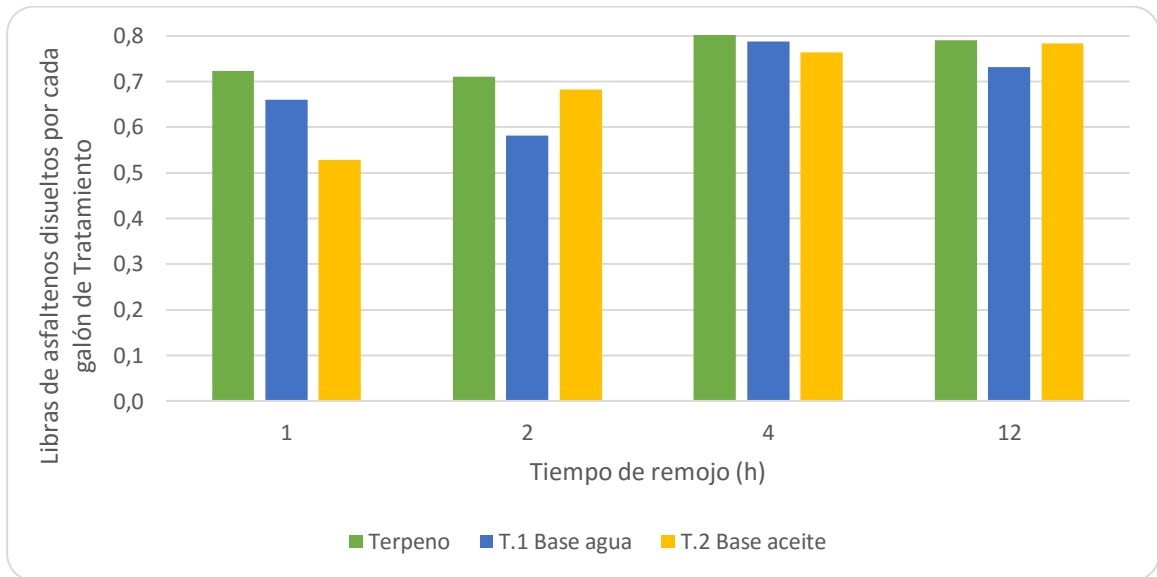


Tabla.24: Libras de asfalteno disueltos por cada galón de tratamiento @ 90°C.

Libras de asfalteno disueltos/galón de tratamiento @ T=90°C (194°F)			
Tiempo de remojo (h)	Terpeno 100%	Tratamiento-1	Tratamiento-2
1	0,7225	0,6602	0,5281
2	0,7106	0,5813	0,6828
4	0,8052	0,7875	0,7640
12	0,7899	0,7321	0,7835

Figura.28: Libras de asfaltenos disueltos por cada galón de tratamiento a una temperatura de 90°C.



Al momento de utilizar un tratamiento químico es necesario, buscar una formulación que sea óptima en su función y a su vez económica, por ello se recomienda la utilización de los tratamientos base terpeno dado que a las 4 horas de remojo, disuelven un porcentaje superior al 90% de los depósitos.

Para entender mejor este efecto se muestran a continuación las Tablas.25 y 26, en donde se observa la cantidad de asfaltenos (en libras) disueltos por cada galón de tratamiento a un tiempo de 4 horas de remojo.

Tabla.25: Relación de valores para cada tratamiento @ 60°C y 4 horas de remojo.

Costo tratamientos @60°C y 4h de remojo						
Volumen de tratamiento (gal)	Tratamiento					
	Terpeno		Tratamiento-1		Tratamiento-2	
	Masa de asfaltenos disueltos (lb)	Costo (USD)	Masa de asfaltenos disueltos (lb)	Costo (USD)	Masa de asfaltenos disueltos (lb)	Costo (USD)
1	0,819	27,57	0,797	13,81	0,595	15,04
5	4,096	137,85	3,985	69,05	2,974	75,2
10	8,191	275,7	7,970	138,1	5,948	150,4
15	12,287	413,55	11,955	207,15	8,922	225,6
20	16,383	551,4	15,941	276,2	11,896	300,8
30	24,574	827,1	23,911	414,3	17,843	451,2

Tabla.26: Relación de valores para cada tratamiento @ 90°C y 4 horas de remojo.

Costo tratamientos @90°C y 4h de remojo						
Volumen de tratamiento (gal)	Tratamiento					
	Terpeno		Tratamiento-1		Tratamiento-2	
	Masa de asfaltenos disueltos (lb)	Costo (USD)	Masa de asfaltenos disueltos (lb)	Costo (USD)	Masa de asfaltenos disueltos (lb)	Costo (USD)
1	0,805	27,57	0,787	13,81	0,764	15,04
5	4,026	137,85	3,937	69,05	3,820	75,2
10	8,052	275,7	7,875	138,1	7,640	150,4
15	12,078	413,55	11,812	207,15	11,460	225,6
20	16,104	551,4	15,749	276,2	15,280	300,8
30	24,156	827,1	23,624	414,3	22,921	451,2

5 CONCLUSIONES

- Se comprobó a nivel de laboratorio la efectividad del terpeno en la disolución de asfaltenos, lo cual los ubica como una alternativa eficaz y sin la necesidad de emplear solventes aromáticos tóxicos y peligrosos.
- El tratamiento base aceite y el terpeno mantienen su tendencia de solubilización de asfaltenos a partir de las cuatro horas, a un promedio superior al 90%wt, presumiéndose que después de las 12 horas este fenómeno se mantendrá.
- El tratamiento base agua disminuye levemente su efectividad para el tiempo de remojo de 12 horas, este comportamiento se debe posiblemente a la desestabilización de la emulsión agua-terpeno, por efecto de la degradación térmica del surfactante, se puede afirmar esto ya que a las 12 horas se encontró una fase libre de agua.
- A un tiempo de 4 horas de remojo se tiene un porcentaje de solubilidad de asfaltenos del 95,86%wt para el tratamiento xileno-solvente mutual-diesel(X-M-D) a una temperatura de 188°F (aproximadamente 87°C) en comparación con el 95,50%wt obtenido con el tratamiento base agua al mismo tiempo de remojo y una temperatura menor de 140°F (60°C). Lo que plantea la posibilidad de implementar el terpeno en operaciones de remediación teniendo en cuenta la disminución en el impacto ambiental como una ventaja que lo destaca por sobre los solventes aromáticos.
- Teniendo en cuenta el valor del tratamiento químico convencional, base solventes BETX, como precio de referencia, se efectuó una relación de costos la cual demostró que los tratamientos formulados, base agua y base aceite son más económicos en un porcentaje superior al 40% y 30% respectivamente. Es necesario tener en cuenta que al precio del tratamiento convencional no se le adicionó el valor de las multas por impactos ambientales causadas por el uso de solventes aromáticos.
- El tratamiento base agua se considera económica y ambientalmente eficiente, mientras que el tratamiento base aceite es técnicamente más eficaz, por dicha razón se elige este último, dada la necesidad de economizar costos, sin sacrificar la efectividad de disolución.
- El terpeno exhibe un comportamiento de posible re-precipitación de asfaltenos en el periodo comprendido entre la hora y las cuatro horas de remojo; esta

tendencia se replica para cada una de las tres formulaciones y bajo los dos escenarios de temperatura, siendo éste efecto más notorio a la temperatura más baja, es decir, la de 60°C (140°F).

- A momento de realizar las disoluciones se observó que se debe agitar el frasco Schott tapa azul vigorosamente con el fin de que la mayor parte de los asfaltenos se impregnen con el tratamiento y la prueba sea más representativa.

6 RECOMENDACIONES

- Debido al comportamiento de posible re-precipitación de los asfaltenos disueltos, durante el periodo comprendido entre el tiempo de una hora y cuatro horas de remojo, se sugiere estudiar a nivel molecular el fenómeno exhibido por la interacción terpeno-asfaltenos. Así como realizar la prueba de disolución, a las dos temperaturas establecidas, para un tiempo de remojo de 6 y 8 horas, con el fin de analizar el comportamiento de los asfaltenos a dichos tiempos.
- Para el caso del tratamiento base agua, se recomienda re-diseñarlo adicionando un rompedor de emulsiones. Así como probar otros surfactantes de tipo aniónico, que brinden una mejor estabilidad térmica de la emulsión.
- Se recomienda realizar las pruebas de disolución en un equipo que permita evaluar los tratamientos bajo condiciones simultáneas de presión y temperatura, con el fin de establecer el efecto de la presión en la redisolución de los asfaltenos.
- Con el objeto de evaluar los tratamientos a condiciones similares a las de yacimiento, presión, temperatura y propiedades petrofísicas, se recomienda realizar un diseño experimental para pruebas de desplazamiento. Para de esta forma determinar los efectos de los tratamientos tanto en la remoción de los depósitos de asfalteno como en la mojabilidad y permeabilidad de la formación.
- El punto de inflamabilidad o flash point, es una prueba necesaria para garantizar la seguridad en las operaciones que involucren el uso de solventes, más aun en las que tienen lugar costa afuera, es por ello que se sugiere realizar dicha prueba a los tratamientos propuestos.
- Evaluar los tratamientos químicos formulados con asfaltenos precipitados del crudo Cupiagua Sur XL5 y de esta forma diseñar un piloto de campo donde se pueda emplear el tratamiento químico con la formulación más eficaz a nivel de laboratorio, y así determinar de forma real la efectividad del mismo y el impacto en la productividad del pozo.

BIBLIOGRAFÍA

ALBOUDWAREJ, H. Svrcek, W.Y. Yarranton, H.W. “PVT Investigation of Asphaltene Precipitation and Redissolution from Bitumens” paper SPE 2002-015. Petroleum Society’s Canadian International Petroleum Conference 2002, Calgary, Alberta, Canada, June 11 – 13, 2002.

AL-TAQ, A.; Abou Zeid, S.M; Al-Haji. H.H.; Saleem, J.A., Saudi Aramco. “Removal of Organic Deposits from Oil Producing Wells in Sandstone Reservoir: A Lab Study and Case History” paper SPE 164410. SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference held in Manama, Bahrain, 10-13 March 2013.

AKBARZADEH, K.; HAMMAMI, A.; KHARRAT, A; ZHANG, D. “Los asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencial”. Oilfield Review, Schlumberger. Alberta, Canada 2007.

BERRY, S.L.; Boles, J.L; Cawiezel, K.E.; BJ Services Co. “Evaluation of a Renewable, Environmentally Bening Green Solvent for Wellbore and Formation Cleaning Applications” paper SPE 106067. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry held in Houston Texas, USA, 28 February – 2 March 2007.

BORGES, B.; DEL CARPIO, E.; URBINA, C.; ORTEGA, N. “Caracterización morfológicas y espectroscópica de los asfaltenos provenientes de diferentes crudos”. Rev. LatinAm. Metal. Mat., Universidad Simón Bolívar, Venezuela, 2014.

BOUSSINGAULT, J.B. “Memoire sur la composition des bitumens” annals de Chimie et de Physique (1837). Citado en AUFLEM IH: “Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability” Doktor Ingeniør Thesis, Universidad Noruega de Ciencia y Tecnología, Trondheim, Junio de 2002.

CHILINGARIAN G.V y YEN T.F. “Bitumens, Asphalts and Tar Sands. New York: Elsevier Scientific Publishing Co., 1978.

CIVAN, Faruk. Formation Damage Mechanisms. University of Oklahoma. Norman, USA, 2006.

CORRERA, S. SPE and EniTecnologie S.p.A., and DONAGGIO, F. EniTecnologie S.p.A “OCCAM: Onset-Constrained Colloidal Asphaltene Model”. SPE 58724.

CURTIS, James. “Environmentally Favorable Terpene Solvents Find Diverse Applications in Stimulation, Sand Control and Cementing Operations” paper SPE 84124. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Denver, Colorado, USA, 5 - 8 October 2003.

CURTIS, J., SPE and Kalfayan, L. SPE, BJ Services Company. “Improving Wellbore and Formation Cleaning Efficiencies with Environmental Solvents and Pickling Solutions” paper SPE 81138. SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference held in Port-of-Spain, Trinidad, West Indies, 27-30 April 2003.

DELGADO L., J.G “Estudio de las propiedades de los asfaltenos del crudo Boscán” Trabajo de grado. Universidad de Los Andes, Venezuela 2005.

DIAZ, D.A., CANCHANO, J.R. “Tratamiento químico a nivel de laboratorio para la remoción de asfaltenos en el campo colorado” Trabajo de grado para obtener el título de Ingeniero de Petróleos. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga 2013.

FRENIER, W.W. Frenier Chemistry Consultants “Review of HSE Innovations in the Chemical Cleaning Industries” paper NACE 5553. Houston Texas, 2015.

FROST, K.A.; Daussin, R.D., SPE; Van Domelen, M.S., SPE, Halliburton. “New, highly Effective Asphaltene Removal System with Favorable HSE Characteristics” paper SPE 112420. 2008 SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control held in Lafayette, Louisiana, USA 13-15 February 2008.

JAMALUDDIN, A.K.M. et al. “Laboratory Techniques to Measure Thermodynamic Asphaltene Instability” Journal of Canadian Petroleum Technology. July 2002, Volume 41, No. 7.

KHALEEL, A. et al. “On the Prediction, Prevention and Remediation of Asphaltene Deposition” SPE 177941. Abu Dhabi, UAE. November 2015

KOKAL, S.L. and SAYEGH, S.G, Petroleum Recovery Institute, Calgary, CANADA. “Asphaltenes: The Cholesterol of Petroleum”. SPE 29787, Bahrain 1995.

LIGHTFORD, S., Halliburton; Pitoni, E., Eni S.p.A; Armesi, F., Halliburton; Mauri, L., Eni E&P. “Development and Field Use of a Novel Solvent-Water Emulsion for the Removal of Asphaltene Deposits in Fracture Carbonate Formations” paper SPE 101022. SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in San Antonio Texas, USA, 24-27 September 2006.

MULLINS O.C; SHEU E.Y (eds). "Structures and Dynamics of Asphaltenes. New York: Plenum 1998.

MURTAZA, S., SPE; Al-Ruwaily, A.A., SPE; Taqi, A.A., SPE and Qahtani, S.S. for Saudi Aramco; Chacon, A.; Gonzalez, A.J. and Bustamante, E. for Halliburton. "Wellbore Asphaltene Cleanout Using a New Solvent Formulation in a Horizontal Open Hole Oil Producer in Carbonate Reservoir of North Ghawar Field-Scripting a Success Story" paper SPE 164434. SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference held in Manama, Bahrain, 10-13 March 2013.

OSPINO C., T.G. "ASPECTOS GENERALES DEL DAÑO DE FORMACION POR DEPOSITACIÓN DE ASFALTENOS EN YACIMIENTOS DE PETRÓLEO". Trabajo de grado, Universidad Nacional de Colombia. Medellín 2009.

ROGEL, E; Ovalles, C; Moir, M; Vien, J; Morazan, H; Chevron ETC. "Solubility Characterization of Asphaltene Deposits" paper SPE 173757-MS. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry held in The Woodlands, Texas, USA, 13-15 April 2015.

SAMUELSON, M.L. Dowell Schlumberger. "Alternatives to Aromatics for Solvency of Organic Deposits" paper SPE 23816. SPE Intl. Symposium on Formation Damage Control held in Lafayette, Louisiana, February 26-27, 1992.

SALGAONKAR, L., SPE; Danait, A., SPE, Halliburton. "Environmentally Acceptable Emulsion System: An effective Approach for Removal of Asphaltene Deposits" paper SPE 160877. SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition held in Al-Khobar, Saudi Arabia, 8-11 April 2012.

SCHANTZ, S.S. Stephenson, W.K. Nalco Chemical Co. "Asphaltene Deposition: Development and Application of Polymeric Asphaltene Dispersants" paper SPE 22783. 66th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers held in Dallas, TX, USA. October 6-9, 1991.

SPEIGHT, J.G. The chemistry and technology of petroleum. New York: Marcel Dekker, 1999.

VILLARD, Y., PDVSA; FAJARDO, F. and MILNE, A., Schlumberger. "Enhanced Oil Recovery Using Innovative Asphaltene Inhibitors in East Venezuela". SPE 178980. Lafayette, Louisiana, USA. February 2016.



YARRANTON, H.W. “Asphaltene Deposition” paper SPE 2000-99. Petroleum Society’s Canadian International Petroleum Conference 2000, Calgary, Alberta, Canada, June 4 – 8, 2000.

ZABALA, R. et al. “Application and Evaluation of NanoFluid Containing NanoParticles for Asphaltenes Inhibition in Well CPSXL4”. OTC 24310. Rio de Janeiro, October 2013.

ANEXOS

Anexo A. Certificado de análisis, muestra de terpeno



FACTORES Y MERCADEO S.A.

CRA 88B 13-35

BOGOTA CO

Data: 15/03/15

CERTIFICADO DE ANÁLISIS

IDENTIFICACIÓN COMERCIAL: D-LIMONENE
FEMA: 2825 CAS: 68647-72-3
CÓDIGO: 750700
LOTE NÚMERO: 1050142320/7
Fecha de Producción: MARZO 2015
Consumir preferiblemente antes de: MARZO 2016

PARÁMETRO	VALOR / RESULTADO	STANDARD	
		min	max
ASPECTO EN TEMPERATURA AMBIENTE	CONFORME	LÍQUIDO	
COLOR	CONFORME	LÍMPIDO INCOLORO-PAJIZO	
OLOR	CONFORME	CARACTERÍSTICO CÍTRICO	
DENSIDAD a 20°C	0,844	0,835	0,846
ÍNDICE REFRACCIÓN A 20°C	1,471	1,470	1,473
SOLUBILIDAD	CONFORME	H ₂ O: INSOLUBLE; DISOLVENTE ORGANICO: SOLUBLE	
LIMONENO (%GC)	92,750	90,000	
ALDEHIDO %	0,500	0,320	0,820
CONTROL AUSENCIA DE AGUA, CERAS, RESIDUOS	CONFORME	POSITIVO/ INCUANTIFICABLE	

ESTE REPORTE EMITIDO POR EL SISTEMA INFORMÁTICO FUE AUTORIZADO POR EL RESPONSABLE DE LA CALIDAD (QC).

La información que figura en este documento se ofrece en base a los conocimientos disponibles sobre ese producto en el momento de su edición.

Es responsabilidad del usuario averiguar la idoneidad de cualquier uso específico del producto o su combinación con otros.

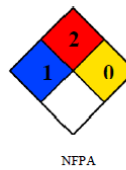
Moellhausen S.p.A. no se asume ninguna responsabilidad causada por el uso irresponsable, impropio o ilegal del producto.

Anexo B. Ficha de seguridad, muestra de terpeno.



HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD

Nombre del Producto: **D-LIMONENO**
Fecha de Revisión: Agosto 2014. Revisión N°3



SECCION 1 : IDENTIFICACION DEL PRODUCTO Y DE LA COMPAÑIA

PRODUCTO

Nombre Químico: Dipenteno, 1-metil-4-(1-metiletetil)-ciclohexano.
Número CAS: 68956-56-9 / 5989-27-5 (D-Limoneno)
Sinónimos: TERPENO CÍTRICO, TERPENO DE NARANJA, HIDROCARBUROS TERPÉNICOS

COMPAÑIA: GTM

Teléfonos de Emergencia

México : +55 5831 7905 – SETIQ 01 800 00 214 00
Guatemala: +502 66285858
El Salvador: +503 22517700
Honduras: +504 2540 2520
Nicaragua: +505 2269 0361 – Toxicología MINSAs: +505 22897395
Costa Rica: +506 25370010 – Emergencias 9-1-1. Centro Intoxicaciones +506 2223-1028
Panamá: +507 5126182 – Emergencias 9-1-1
Colombia: +018000 916012 Cisproquim / (571) 2 88 60 12 (Bogotá)
Perú: +511614 65 00
Ecuador: +593 2382 6250 – Emergencias (ECU) 9-1-1
Argentina +54 115031 1774

SECCION 2 : COMPOSICION / INFORMACION SOBRE LOS INGREDIENTES

Componente	Porcentaje	No. C.A.S.
d-Limoneno	~100%	5989-27-5

SECCION 3 : IDENTIFICACION DE PELIGROS

Clasificación ONU: Clase 3 Líquido inflamable
Clasificación NFPA: Salud: 1 Inflamabilidad: 2 Reactividad: 0



Riesgos físicos:	Resbaladizo cuando se derraman.
Salud Peligros:	Vea la sección 11 para más información.
Precaución peligro - la prevención:	Este producto es combustible y se define como que tiene un punto de inflamación entre 37.8 °C (100°F) y 93.3°C (200°F).
Definiciones sobre los Riesgos:	Los materiales combustibles son peligrosos según la OSHA Hazard Communication Standard (29 CFR 1910.1200) Este producto no contiene carcinógenos o posibles carcinógenos como se indica por la OSHA, IARC, ACGIH o NTP.

EFFECTOS INMEDIATOS SOBRE LA SALUD:

Ojos:	Causa irritación moderada a severa
Piel:	Puede causar ligero enrojecimiento. . La exposición prolongada o repetida puede causar sequedad de la piel.
Ingestión:	Puede causar irritación de nariz, garganta y tracto respiratorio, tos y dolor de cabeza.
Inhalación:	No es probable que sea tóxico, pero puede causar vómitos, dolor de cabeza, u otros problemas médicos.
Condiciones médicas agravadas por la exposición:	Puede irritar la piel de las personas con condiciones preexistentes de la piel.

SECCION 4: MEDIDAS DE PRIMEROS AUXILIOS

Ojos:	Retire los lentes de contacto. Enjuagar con agua durante al menos 15 minutos. Si la irritación persiste, busque atención médica.
Piel:	Lave el área afectada con abundante agua y jabón. Si la irritación persiste, busque atención médica.
Ingestión:	Busque atención médica de inmediato. NO inducir el vómito. Lavar la boca con agua. No administrar nada por la boca a una persona inconsciente. No deje sola a la víctima.
Inhalación:	Si los síntomas de la sobreexposición son experimentados, llevar al aire fresco. Si los síntomas persisten, busque atención médica
General:	Al igual que con cualquier producto químico, los empleados deben lavarse las manos con agua y jabón después de manipular este material.

SECCION 5: MEDIDAS PARA EXTINCION DE INCENDIOS

CLASIFICACIÓN DE INCENDIO:	
Clasificación de OSHA (29 CFR 1910.1200):	Este material es combustible
CLASIFICACIÓN ANPF (NFPA):	Salud: 1 Inflamabilidad: 2 Reactividad: 0
PROPIEDADES INFLAMABLES:	



Punto de inflamación: 37.8-93.3 °C (110-200 °F) Líquido Flamable Clase III
Punto de autoignición: 210 °C (458 °F)
Límites de inflamabilidad (explosivo) (% en volumen en el aire): Inferior: 0.7
 Superior: 6.1

MEDIOS DE EXTINCIÓN: *Adecuados:* El dióxido de carbono, espuma o polvo químico seco.

Inadecuados: Agua

Atención: El dióxido de carbono desplazará al aire en espacios cerrados y puede crear una atmósfera deficiente en oxígeno.

PROTECCIÓN DE LAS PERSONAS QUE COMBATEN EL FUEGO:

Instrucciones para las personas que combaten el fuego: Los vapores pueden ser irritantes para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Los bomberos deben usar equipos autónomos de respiración autónoma (SCBA) y equipo de protección completo contra incendios.

Productos de la combustión: Formación de humos acre, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

SECCION 6: MEDIDAS PARA FUGAS ACCIDENTALES

Medidas de protección: Use la protección personal recomendada en la sección 8. El producto es resbaladizo cuando se derrama. Aislar el área de peligro. Negar la entrada a personal innecesario y sin protección.

Control de derrames: *Protección del medio ambiente:* Mantenerlo alejado de desagües, alcantarillas, fosos y corrientes de agua.

Métodos de contención: Dique el área del derrame y la filtración de los contenedores según sea necesario para evitar una mayor propagación del material derramado. Absorber el líquido derramado con un material adecuado, como tierra o arena.

Métodos de limpieza: Elimine toda fuente de ignición. Use el equipo clasificado para el uso alrededor de los materiales combustibles. Trapos empapados de aceite puede ser causar una combustión espontánea, colóquelo en un recipiente de desechos apropiado.

SECCION 7: MANEJO Y ALMACENAMIENTO

Información general sobre la manipulación: Mantener alejado del calor, chispas y llamas. Abra el envase lentamente para aliviar la presión causada por las variaciones de temperatura. No permita que este material entre en contacto con los ojos. Evite el contacto prolongado con la piel. Use en áreas bien ventiladas. No respirar los vapores. Revestimiento del tambor en ocasiones puede picarse y depositarse al fondo del recipiente; el producto debe ser filtrado antes de la mezcla o reenvasado. Al igual que con cualquier producto químico, los empleados deben lavarse



las manos con agua y jabón después de manipular este material.

Información general sobre el almacenamiento:

Puede ser envasado en recipientes de acero revestido con resina fenólica o envases fluorados de plástico. Almacene en un área bien ventilada, con rociadores adecuados/sistema de fuego. Temperatura de almacenamiento no debe exceder el punto de inflamación durante largos períodos de tiempo. Mantenga el recipiente cerrado cuando no esté en uso. El aire debe ser excluido de recipientes parcialmente llenos, desplazando con nitrógeno o dióxido de carbono. No cortar, perforar, triturar o soldar en o cerca de este contenedor, los vapores residuales pueden inflamarse.

SECCION 8: CONTROLES DE EXPOSICION Y PROTECCION PERSONAL

CONSIDERACIONES GENERALES:

Guía de exposición: 8h TWA = 30 ppm (AIHA estándar)
*TWA Tiempo Prolongado Ponderado

CONTROLES TÉCNICOS: Proporcionar ventilación. Manténgase alejado de chispas y llamas.

EQUIPO DE PROTECCIÓN PERSONAL:

Protección de el ojo/facial: Use anteojos de seguridad o gafas protectoras.

Protección de la piel: Guantes de nitrilo. Botas, delantal o traje debe ser usado cuando sea necesario.

Protección respiratoria: No se requiere normalmente. Si la ventilación adecuada no está disponible, el uso aprobado por NIOSH aire mascarilla con cartuchos de vapor orgánico o un bote.

Consideraciones generales de higiene: Lávese las manos minuciosamente después de manipular. Cuento con instalaciones de duchas de emergencia y lavaojos disponibles de inmediato. Lave la ropa contaminada antes de usarla.

SECCION 9: PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

Aspecto Y Olor:	Líquido incoloro a amarillo pálido, olor cítrico
Punto de autoignición:	458 ° F (237 ° C)
Punto de Ebullición:	349 ° F (176 ° C)
Velocidad de Evaporación:	
Límites de inflamabilidad (explosivo) (% en volumen en el aire):	Inferior: 0.7 % Superior: 6.1%
Punto de inflamación:	> 110 ° F (43 ° C)
Índice de refracción:	1,471 a 1,474
Óptica de Rotación:	96 ° a 104 °
Punto de fusión:	-140 ° F (-96 ° C), se espesa en -108 ° F (-78 ° C)
SOLUBILIDAD (en agua):	Insoluble
Gravedad Específica:	0,838 a 0,843 a 68 ° F (20 ° C)
Presión de Vapor:	<2 mmHg a 68 ° F (20 ° C)
Tasa de Evaporación (BuAc = 1):	0,2



Persistencia / Degradabilidad: El producto se espera que sea fácilmente biodegradable.
Bioacumulación / Acumulación: No se espera bioconcentración apreciable en el medio ambiente.
La movilidad en el medio ambiente: Los terpenos cítricos se volatilizan rápidamente.

SECCION 13 :CONSIDERACIONES SOBRE DISPOSICION

Tratamientos de residuos: Tratar según legislación vigente
Eliminación de envases: Lavar y descartar según legislación vigente

SECCION 14 :INFORMACION SOBRE TRANSPORTE

EE.UU. Embarque DOT Clasificación

Nombre de Embarque:
 Hidrocarburos terpénicos, NOS
 Clase de riesgo: 3
 No. de Identificación: UN2319
 Grupo de embalaje: III
 Etiqueta / cartel: excepción § 173.150 (f)

TDG Estado:

Peligroso

OMI Estado:

Peligroso

IATA Estado: peligrosos

La Clasificación de Transporte referida no toma en cuenta las variaciones reglamentarias debidas a cambios en el tamaño de envase, el modo de envío u otras reguladoras descripciones.

SECCION 15 :INFORMACION REGLAMENTARIA

Esta hoja de seguridad cumple con la normativa legal de:

México: NOM-018-ST5-2000

Guatemala: Código de Trabajo, decreto 1441

Honduras: Acuerdo Ejecutivo No. ST55-053-04

Costa Rica: Decreto Nº 28113-S

Panamá: Resolución #124, 20 de marzo de 2001

Colombia: NTC 445 22 de Julio de 1998

Ecuador: NTE INEN 2 266:200

SECCION 16 :INFORMACION ADICIONAL

La información indicada en ésta Hoja de Seguridad fue recopilada y respaldada con la información suministrada en las Hojas de Seguridad de los proveedores. La información relacionada con este producto puede ser no válida si éste es usado en combinación con otros materiales o en otros procesos. Es responsabilidad del usuario la interpretación y aplicación de esta información para su uso particular. La información contenida aquí se ofrece solamente como guía para la manipulación de este material específico y ha sido elaborada de buena fe por personal técnico. Esta no es intencionada como completa, incluso la manera y condiciones de uso y de manipulación pueden implicar otras consideraciones adicionales.

CONTROL DE REVISIONES Y CAMBIOS DE VERSIÓN:

Agosto 2014. Se actualizan las secciones 1, 15 y 16.

Anexo C. Prueba de solubilidad.

El procedimiento usado para realizar la prueba de disolución de asfaltenos.

1. Preparar la mezcla disolvente deseado.
2. Pesar un frasco Schott tapa azul de 100mL limpio y seco
3. Colocar el volumen de tratamiento en proporción 1:10 (1g depósito orgánico/ 10mL disolvente) en el frasco Schott tapa azul previamente pesado, llevar al horno a la temperatura de prueba hasta que éste alcance el equilibrio, por al menos una hora.
4. Pesar los asfaltenos sólidos (en proporción 1:10) y llevar al horno a la temperatura de prueba por al menos 1 hora hasta alcanzar el equilibrio
5. Adicionar los asfaltenos al frasco Schott tapa azul, agitar vigorosamente el frasco durante 10 segundos, con el fin de homogenizar la mezcla.
6. Llevar el frasco Schott con el tratamiento a evaluar y los asfaltenos a la temperatura de ensayo, dejar en reposo durante el tiempo de remojo estipulado.
7. Pesar un papel de filtro Whatman N° 50 (2,7µm).
8. Colocar el disco de papel de filtro en el embudo Buchner.
9. Conectar la manguera de vacío al Erlenmeyer de brazo lateral y a la bomba de vacío.
10. Después del tiempo de remojo especificado, retirar el frasco del horno.
11. Activar el vacío.
12. Abrir el frasco y verter el contenido sobre el disco de papel de filtro, previamente pesado, y filtrar.
13. Enjuague los sólidos sobre el papel filtro con agua destilada, al menos 4 veces.
14. Retire el papel de filtro.
15. Colocar el papel de filtro y el frasco Schott, con los residuos adheridos a él, en un horno de vacío a temperatura ambiente.
16. Cuando los sólidos estén secos y el frasco Schott no tenga humedad; pesa el papel de filtro y los sólidos, así como el frasco Schott para determinar una cantidad exacta de los sólidos no disueltos.
17. Determinar el porcentaje de solubilidad de asfaltenos con los siguientes cálculos:

$$M_{asf \text{ retenidos en papel filtro}} = M_{f, \text{Papel de filtro}} - M_{o, \text{Papel de filtro}}$$

$$M_{asf \text{ adheridos al frasco Schott}} = M_{f, \text{frasco Schott}} - M_{o, \text{frasco Schott}}$$

$$M_{asfaltenos \text{ no disueltos}} = M_{asf \text{ retenidos en papel filtro}} + M_{asf \text{ adheridos al frasco Schott}}$$

$$\text{Solubilidad (\%wt)} = 100 - \frac{M_{\text{asfaltenos}} - M_{\text{asfaltenos no disueltos}}}{M_{\text{asfaltenos}}} * 100$$

Donde,

$M_{\text{asfaltenos}}$ = masa inicial de asfaltenos solidos(g)

$M_{o,\text{frasco Schott}}$ = masa del frasco Schott vacio(g)

$M_{o,\text{Papel de filtro}}$ = masa del papel filtro limpio(g)

$M_{f,\text{frasco Schott}}$ = masa del frasco Schott con asfaltenos adheridos(g)

$M_{f,\text{Papel de filtro}}$ = masa del papel filtro con asfaltenos retenidos(g)