

PROYECTO INTEGRADOR PROFESIONAL

“ANÁLISIS DE LA VARIACIÓN DE LA DENSIDAD Y LA TENSIÓN
SUPERFICIAL EN LÍQUIDOS DE PRODUCCIÓN INDUSTRIAL
FRENTE AL AGREGADO DE ESPUMANTES”



FACULTAD DE INGENIERÍA

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL COMAHUE

AUTOR

GALLARDO, NICOLÁS GABRIEL

DIRECTORA

Dra. MARIANO, ALEJANDRA

CO-DIRECTORA

Ing. Esp. IRAZUZTA, NATALIA

Tesis presentada para la obtención del título de grado en Ingeniería Química

Neuquén, Argentina - 2019

RESUMEN

La mayoría de los pozos de producción de gas, producen líquido simultáneamente. Dicho líquido puede ser hidrocarburo condensado, agua de producción o una mezcla de ambos. Mientras la velocidad de flujo de gas sea suficientemente elevada, esto no representa un inconveniente, ya que las gotas de líquido son arrastradas por la corriente de gas. Sin embargo, con el paso del tiempo, la velocidad de flujo del gas disminuye, permitiendo la acumulación de líquido en el fondo del pozo. De no tomarse ninguna medida correctiva, la acumulación continúa hasta producirse el cese de producción. Este fenómeno, denominado ahogo por carga líquida, puede prevenirse mediante el agregado de productos espumantes que modifican la densidad de la columna de líquido y la tensión superficial del líquido de manera tal que la velocidad de flujo de gas requerida para el arrastre de las gotas sea menor, permitiendo incrementar la vida útil del pozo.

El presente trabajo se centró en el análisis de la variación de densidad y tensión superficial de mezclas hidrocarburo-agua de producción al ser dosificadas con productos espumantes. Se utilizaron dos productos espumantes distintos, uno desarrollado para tener mejor performance en mezclas con mayor proporción de agua y el otro, en mezclas con mayor proporción de hidrocarburo. Las mediciones experimentales de las propiedades mencionadas, fueron realizadas en condiciones de presión atmosférica, variando los parámetros de temperatura, relación hidrocarburo-agua y concentración de surfactante. Los datos de densidad y de tensión superficial fueron correlacionados empleando el modelo de ajuste de Redlich-Kister. Como resultado se obtuvo una curva y un polinomio de ajuste, que permite predecir valores de densidad o de tensión superficial en función de la fracción de hidrocarburo, para cada valor de concentración de surfactante evaluado, y para cada producto espumante.

Adicionalmente se evaluó el valor de conductividad del agua de producción utilizada, lo cual permitió conocer su grado de salinidad y poder contemplar su influencia en el comportamiento de los surfactantes. Por último se midió la tensión interfacial entre el hidrocarburo y el agua de producción dosificada con espumante. Sobre los datos obtenidos se aplicó la isoterma de Gibbs para poder visualizar el comportamiento de la tensión interfacial entre el hidrocarburo y el agua en función de la concentración de espumante.

Palabras clave: Carga líquida · Surfactante · Densidad · Tensión superficial · Redlich-Kister · Conductividad · Tensión interfacial · Isoterma de Gibbs

ABSTRACT

Most natural gas wells produce some amount of liquid. The liquid can be condensate, water or a mixture of both. As long as the flow rate is high enough, this is not an inconvenient, because the gas is able to entrain the liquid droplets to the surface. However, as the gas flow velocity in the well drops, owing to the formation pressure depletion, liquids begin to accumulate in the bottom of the well. If no corrective measures are taken, the accumulation continues until the well ceases production. This phenomenon, called liquid loading, can be prevented by adding surfactant products, which can modify the density of the liquid column and surface tension of the liquid in the well in order to require a lower gas flow rate to transport the liquid droplets to the surface, allowing the extension of the well's life.

This work was focused on analyzing the variation in density and surface tension of hydrocarbon-production water mixtures, which were dosed with foaming products. Two different surfactants were used in this study, one of them used in high hydrocarbon content mixtures and the other one developed for a better performance in high water content mixtures. Experimental measures of density and surface tension were carried out under atmospheric pressure conditions, modifying parameters such as temperature, hydrocarbon-water relationship and surfactant concentration. The experimental data collected were correlated by means of the Redlich-Kister model, which provides a polynomial equation and a curve that can be used to predict density or surface tension values as a function of the hydrocarbon fraction, for each surfactant concentration analyzed, and for each foaming product.

In addition, the production water conductivity was measured, in order to know its salinity and consider its influence on the surfactant's behavior. Ultimately, interfacial tension values between the hydrocarbon and the production water, dosed with foaming products, were determined. Gibbs's isotherm was applied to the data retrieved in order to visualize the interfacial tension's behavior between the hydrocarbon and the water as a function of the surfactant's concentration.

Key words: Liquid loading · Surfactant · Density · Surface tension · Redlich-Kister · Conductivity · Interfacial tension · Gibbs's isotherm

Índice de contenidos

CAPITULO I: Introducción, Contexto y Objetivos.	1
1.1- Introducción.	1
1.2- Contexto.....	2
1.3- Objetivos.	5
1.3.1- Objetivo general.....	5
1.3.2- Objetivos particulares.	5
CAPITULO II: Marco teórico.	6
2.1- Pozo productor de gas.	6
2.2- Flujo multifásico en pozos productores de gas.	8
2.3- Carga líquida en pozos productores de gas.	10
2.4- Problemática relacionada con la carga de líquido.	11
2.5- Origen de los líquidos.....	12
2.5.1- Agua en el gas.....	13
2.5.2- Condensado de hidrocarburo.....	14
2.6- Velocidad crítica.	17
2.6.1- Evaluación mediante velocidad crítica de flujo en un pozo productor.....	22
2.7- Aplicación de agentes espumantes.	25
2.7.1- Características de los agentes surfactantes.....	32
2.8- Isoterma de Gibbs.....	34
2.9- Ecuación de correlación Redlich-Kister.	37
CAPITULO III: Materiales y metodología experimental.	39
3.1- Sustancias utilizadas.....	40
3.1.1- Agua de producción.....	40
3.1.2- Hidrocarburo.....	41
3.1.3- Agente espumante.....	43
3.2- Preparación de muestras.	44
3.3- Dispositivos experimentales.	47
3.3.1- Analizador de pulsos ultrasónicos <i>ANTON PAAR DSA 5000</i>	47
3.3.2- Tensiómetro <i>LAUDA TVT2</i>	49
3.3.3- Baño termostático <i>LAUDA RP 1840</i>	51
3.3.4- Termómetro digital <i>ACORN TEMP 6 RTD</i>	52
3.3.5- Medidor de conductividad <i>PARSEC ANTARES IV</i>	53
CAPITULO IV: Análisis y discusión de resultados.....	54

4.1- Resultados experimentales.....	54
4.2- Resultados complementarios.....	72
4.3- Análisis de isoterma de Gibbs.....	74
CAPITULO V: Conclusiones.....	76
BIBLIOGRAFÍA.....	80
Referencias.....	80
Bibliografía de consulta.....	81

CAPITULO I: Introducción, Contexto y Objetivos.

1.1- Introducción.

En las operaciones de producción de gas, existen algunos problemas que deben ser atendidos especialmente. Prácticamente todos los pozos productores de gas, producen simultáneamente líquido de algún tipo, ya sea agua, hidrocarburo o una mezcla de estos. Si la presión del reservorio es elevada, al comienzo de la producción, el gas producido tendrá una velocidad suficientemente alta para acarrear el líquido hacia la superficie, en forma de niebla.

A medida que transcurre el tiempo, la presión de reservorio comienza a disminuir debido a la producción de gas. Esto implica que la velocidad de flujo del gas en las tuberías de profundidad disminuye, reduciendo así su capacidad de transportar líquido hacia la superficie. Cuando la velocidad del gas cae a un nivel crítico, los líquidos que anteriormente eran transportados por el gas hacia la superficie, ahora comienzan a acumularse en el fondo del pozo. La paulatina acumulación de estos líquidos genera un incremento en la carga hidrostática sobre la cara de la formación y los patrones de flujo multifásico de los fluidos experimentan una serie de transiciones. De no tomarse alguna acción correctiva, este proceso continuara hasta que el volumen de líquido acumulado en el fondo impida la fluencia de la producción desde la roca reservorio. Este fenómeno se denomina ahogo por carga líquida.

A partir del estudio de pozos con producción en condiciones de carga líquida, se han desarrollado algunos modelos para predecir las condiciones en que ocurrirá esta problemática. Dichos modelos se basan en el cálculo de la velocidad mínima de flujo de gas necesaria para poder arrastrar una gota de líquido hacia la superficie. Este cálculo depende principalmente de la densidad y de la tensión superficial de la gota.

Uno de los métodos utilizados para aliviar los efectos de la carga líquida, es el agregado de agentes espumantes. Los espumantes actúan principalmente mediante dos mecanismos; generando emulsiones entre el líquido y el gas disminuyendo la densidad del líquido y disminuyendo la tensión superficial del líquido.

En la actualidad, para predecir los cambios de densidad y tensión superficial, se utilizan datos de ensayos con espumantes provistos por bibliografía. Dichos ensayos fueron realizados hace muchos años, pero los espumantes han evolucionado mucho desde ese entonces, por lo que se sospecha que los valores de bibliografía no se ajustan a la realidad.

La variación en los valores de densidad y tensión superficial frente al agregado de espumantes, muchas veces condicionan la aplicación de un tratamiento, por lo que resulta de sumo interés que las predicciones sean lo más cercanas a la realidad y es aquí donde la información experimental sobre las propiedades mencionadas es fundamental.

1.2- Contexto.

La disponibilidad de recursos energéticos adecuados es crucial para lograr un proceso de crecimiento y desarrollo sustentable. En los primeros años de este siglo, el debate energético mundial estuvo centrado en la preocupación por el agotamiento de los recursos energéticos, particularmente de los combustibles fósiles.

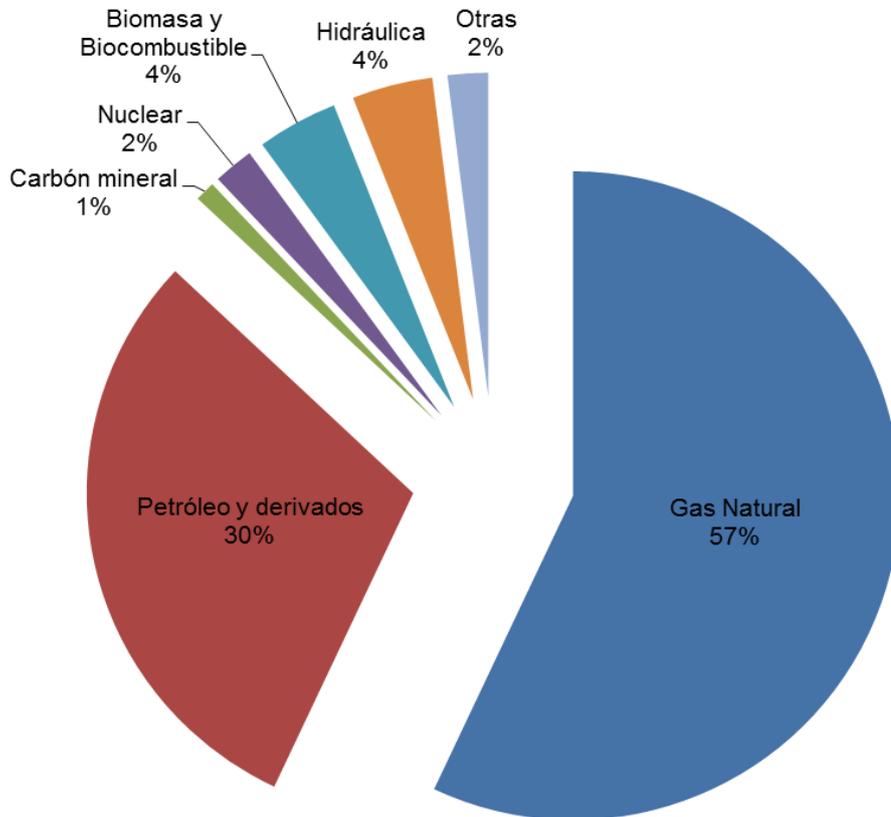


Figura 1.2.1. Matriz energética de la Argentina.

La población argentina históricamente ha dependido fuertemente de los combustibles fósiles para su aprovisionamiento energético. Como se observa en la figura 1.2.1, en el año 2017 el petróleo y el gas contabilizaban casi el 90% de la energía consumida, siendo el gas natural el componente más importante de la matriz energética, ya que aportaba más de la mitad de toda la energía primaria.

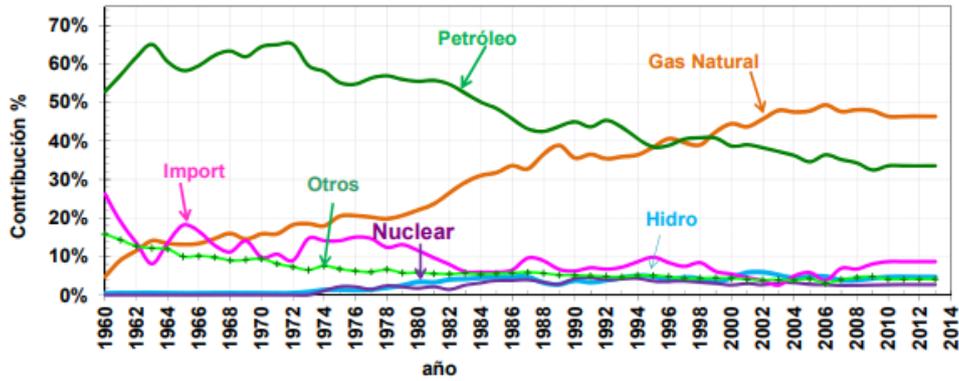


Figura 1.2.2. Variación en el tiempo del consumo de energía primaria en Argentina.

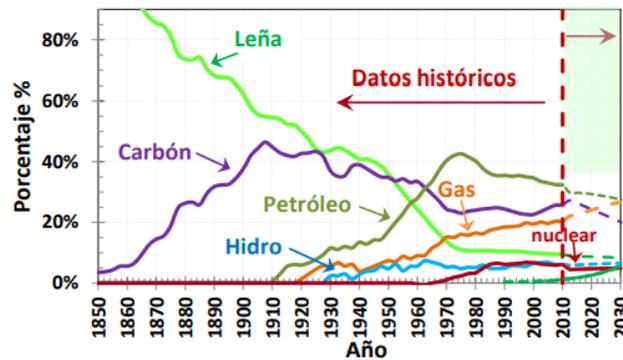


Figura 1.2.3. Variación en el tiempo del consumo de energía primaria en el mundo.

En las figuras 1.2.2 y 1.2.3 se muestra la evolución en el tiempo de la matriz energética nacional durante los últimos 50 años y la mundial a partir de 1850. En la comparación, se ve que Argentina acompaña y a veces adelanta las tendencias globales. Esto es notorio para el caso del gas natural. Desde hace más de 20 años, el gas es el componente principal de nuestra matriz, y su consumo se incrementa a una tasa cercana al 3,3% anual, duplicándose cada 20 años.

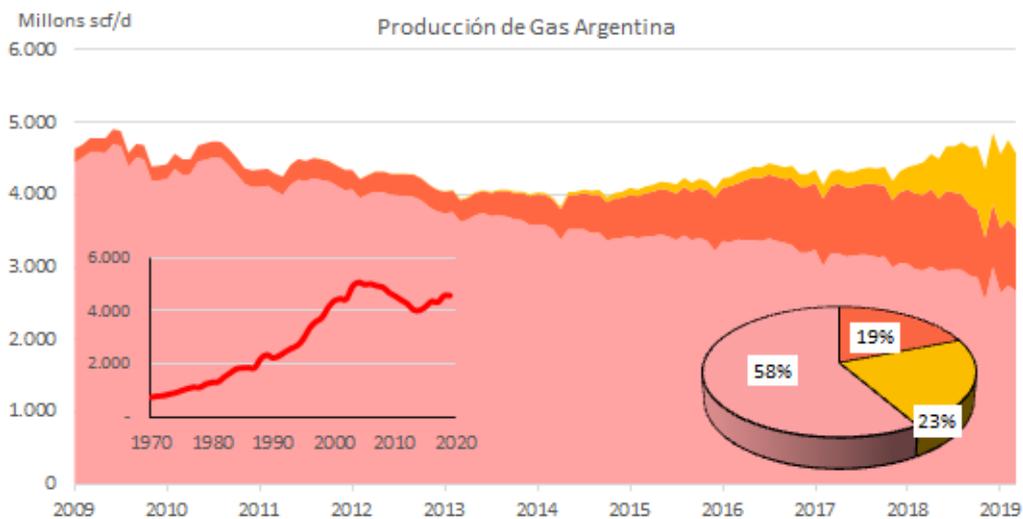


Figura 1.2.4. Producción de gas Argentina: ● Convencional; ● Tight; ● Shale; ● Total.

En la figura 1.2.4 se exhibe la evolución de la producción de gas en la Argentina. Como se observa en dicha figura, la producción convencional constituye el principal aporte a la producción total. Sin embargo, se aprecia una caída continua en este tipo de producción, que en los últimos años, ha sido compensada por el aumento del aporte de gas no convencional. Este ha ido creciendo significativamente hasta alcanzar un 42% del total.

Varios aspectos han contribuido a la caída de la producción convencional. Una de las principales causas es el elevado grado de madurez de los yacimientos, ya que la mayoría de estos fueron descubiertos más de cuatro décadas atrás. Ello implica que han perdido la presión original y hoy requieren mayores niveles de presión para mantener el flujo, cada vez menor, de extracción, alcanzando, en algunos casos, los límites de costo efectivos para su producción. Por lo tanto, la productividad media por pozo se ha reducido significativamente desde el año 2000 a la fecha. Sumado a esto, la presión en la producción de gas convencional ha ido cayendo en forma importante desde el año 2003 ya que en ese momento sólo un 18% del gas se producía en baja presión. Sin embargo, en los últimos años esa cifra ha superado el 50%.

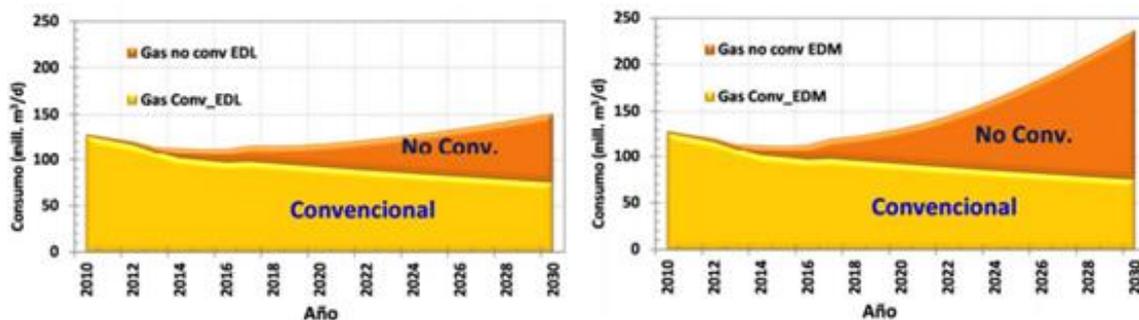


Figura 1.2.5. Escenario de Desarrollo Lento (izq.) y Escenario de Desarrollo Masivo (der.) de los hidrocarburos no convencionales.

Actualmente la explotación de recursos no convencionales es una apuesta que va ganando cada vez más adeptos entre las empresas operadoras. Como se observa en la figura 1.2.5, se plantean dos escenarios de desarrollo que determinaran eventualmente el dominio de la explotación de recursos no convencionales.

El principal desarrollo de gas shale se encuentra en la cuenca neuquina, con la formación Vaca Muerta, mientras que los desarrollos de gas tight se dividen entre la cuenca neuquina, cuyas principales formaciones productivas son Lajas, Mulichinco y Los Molles, y la cuenca austral, cuya principal formación productiva es Magallanes.

1.3- Objetivos.

1.3.1- Objetivo general.

El objetivo general del presente trabajo consiste en la medición de la variación de la densidad y de la tensión superficial de los fluidos de pozo frente al agregado de diversos productos espumantes.

1.3.2- Objetivos particulares.

- Determinar los valores de densidad y tensión superficial de mezclas hidrocarburo-agua, antes y después de agregar el producto surfactante.
- Analizar la variación de las propiedades estudiadas, al modificar los parámetros de relación hidrocarburo-agua, concentración de espumante, tipo de espumante y temperatura.
- Obtener diferentes curvas de ajuste a partir de los datos experimentales medidos.
- Estimar, a partir de las curvas obtenidas, propiedades de las mezclas para otros rangos de composición.
- Estudiar el comportamiento de los productos espumantes y, a partir de esto, estimar las características generales de los mismos.

CAPITULO II: Marco teórico.

2.1- Pozo productor de gas.

Se describen a continuación algunos aspectos generales relacionados con los tipos y características de los pozos productores de gas.

Una vez que se ha perforado un pozo destinado a la producción de gas y/o gas y petróleo, el pozo debe ser completado. Este proceso involucra la instalación de tuberías de profundidad y el equipamiento necesario que permita extraer los hidrocarburos desde la roca reservorio y conducirlos en forma eficiente hacia la superficie.

Existen tres tipos diferentes de pozos productores de gas:

Pozos de petróleo crudo con gas asociado: Dado que el petróleo crudo se encuentra generalmente combinado con gas asociado, en los pozos perforados para la producción de petróleo crudo se obtiene gas como producto secundario.

Pozos de gas condensado: Se trata de pozos que producen desde reservorios que contienen gas e hidrocarburos livianos (condensado de gas), su composición de fases depende de las condiciones de presión y temperatura.

Pozos de gas: Son aquellos pozos que producen gas con cantidades escasas de hidrocarburos condensados.

Dependiendo del tipo de pozo que se trate, el proceso de terminación será sustancialmente diferente. Para el caso del presente trabajo, interesan los pozos productores de gas, y gas y condensado, los cuales se mencionarán simplemente como: “pozos de gas”. Por lo tanto “pozo de gas” es aquel que produce gas desde un reservorio, siempre que el gas no sea gas asociado a petróleo crudo.

La técnica más común de operación de pozos de gas es la “surgencia natural” y consiste en utilizar la propia energía del reservorio para conducir los fluidos hacia la superficie. La terminación de este tipo de pozos consiste en el entubado e instalación de la tubería de profundidad y no requiere instalar ningún sistema de extracción artificial.

La figura 2.1.1 representa el esquema de la instalación de profundidad de un pozo productor de gas típico. En la misma se detallan los principales elementos

mecánicos constituyentes de la instalación, como así también algunas zonas o espacios propios del pozo a los cuales se referirá en forma recurrente.

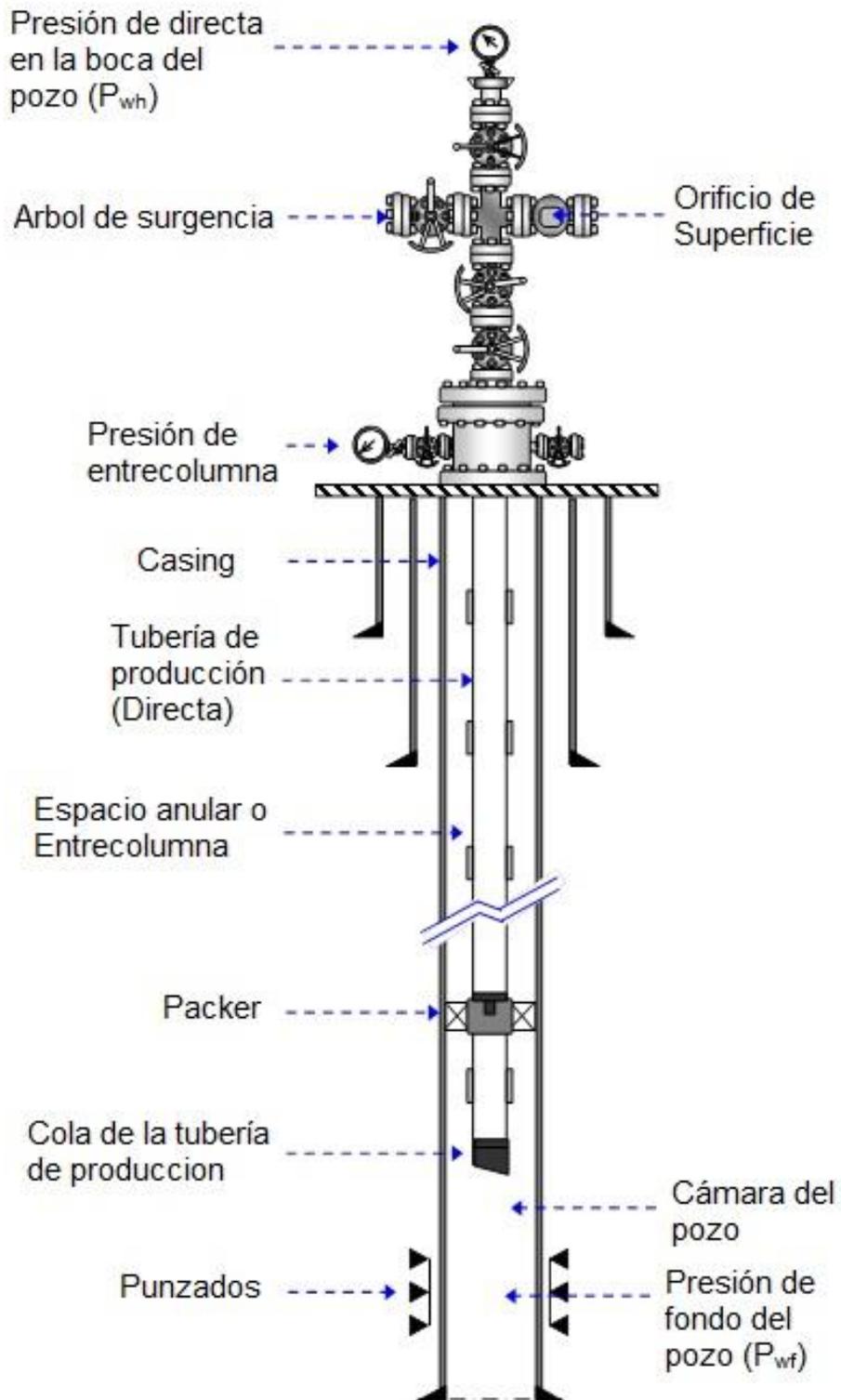


Figura 2.1.1. Esquema de un pozo de gas.

2.2- Flujo multifásico en pozos productores de gas.

Para comprender los efectos de la presencia de líquidos en la corriente de producción de pozos de gas, se debe analizar cómo las fases de líquido y de gas interactúan en condiciones de flujo.

El flujo multifásico en un conducto vertical puede ser representado mediante cuatro regímenes de flujo básicos. El régimen de flujo es determinado por las velocidades de las fases de gas y líquido, y por las cantidades relativas de gas y líquido presentes en un punto dado de la corriente.

La figura 2.2.1 esquematiza las características del flujo multifásico vertical para sus distintos regímenes.

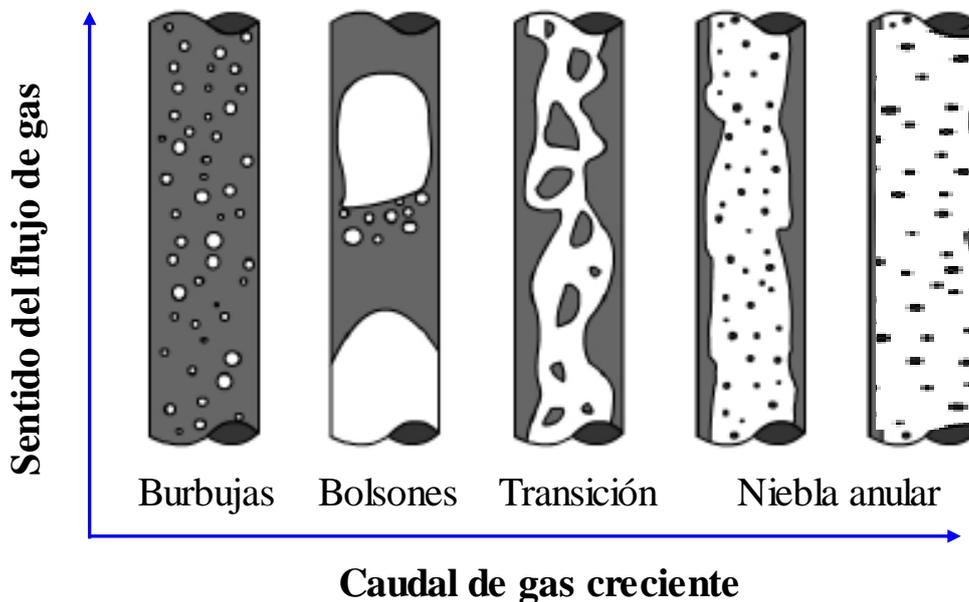


Figura 2.2.1. Regímenes de flujo multifásico.

Flujo tipo burbujeo: El conducto está casi completamente lleno con líquido. El gas libre está presente en forma de pequeñas burbujas que ascienden a través del líquido.

Flujo en bolsones: La fase líquida es la fase continua. Burbujas de gas expandidas durante el ascenso coalescen formando grandes burbujas o bolsones dentro de la fase líquida. La capa de líquido que rodea a los bolsones puede tener sentido opuesto al del flujo de gas (caer aguas abajo). Tanto el líquido como el gas afectan significativamente el gradiente de presiones.

Transición de flujo en bolsones a flujo anular: El flujo cambia de una fase continua de líquido a una fase continua de gas. Partes de líquido pueden quedar contenidas en el gas en forma de gotas. A pesar de que el gas determina el gradiente de presiones, los efectos del líquido aún son significativos.

Flujo anular en forma de niebla: El gas es la fase continua. La mayor parte del líquido presente en la corriente se encuentra atrapado en la fase de gas en forma de niebla. Aún cuando las paredes del conducto estén cubiertas por una delgada capa de líquido, el gradiente de presiones está determinado fundamentalmente por la fase de gas.

Como resultado de su explotación, la presión reinante dentro de un reservorio de gas disminuye en el tiempo, consecuentemente, el caudal de gas de los pozos que extraen el gas de ese reservorio también disminuye en el tiempo. Durante su vida útil, un pozo de gas, puede atravesar por algunos o todos los regímenes de flujo anteriormente descritos.

La figura 2.2.2 muestra la progresión en el tiempo de un pozo de gas típico, desde el inicio de la producción hasta el final de su vida útil. En esta ilustración se asume que la cola de la tubería de producción se ubica por encima de los punzados, de manera que existe una porción de tubería de camisa entre la cola de la tubería de producción y los punzados.

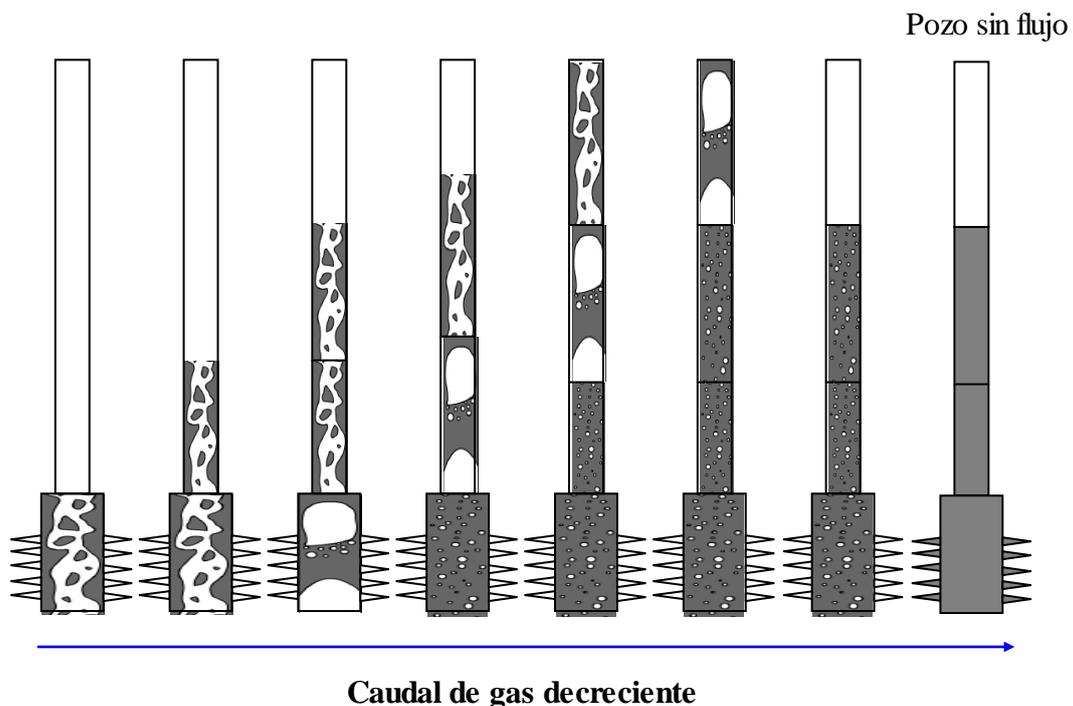


Figura 2.2.2. Estadios de flujo multifásico en un pozo de gas.

Inicialmente, el pozo puede erogar un caudal de gas elevado y presentar un régimen de escurrimiento, dentro de la tubería de profundidad, tipo flujo anular en forma de niebla. Sin embargo, por debajo de la cola de la tubería de producción, en la porción de la cañería de camisa, podría encontrarse flujo tipo burbujeo, flujo de transición o flujo en bolsones.

A medida que el tiempo transcurre, la producción declina, la velocidad del gas decrece y el régimen de flujo irá cambiando desde el fondo hacia la superficie. Mientras la producción de gas declina, la producción de líquido puede aumentar. En la superficie, permanecerá el flujo anular tipo niebla hasta que las condiciones en este punto cambien lo suficiente como para experimentar un flujo de transición: anular/bolsones. En éste punto, la producción del pozo se vuelve un tanto errática, avanzando hacia la producción en bolsones, mientras la producción de gas continúa declinando. Usualmente esta transición es acompañada por un incremento pronunciado en la tasa de declinación. El régimen de flujo dentro del pozo puede ser tipo burbujeo o tipo bolsones, al tiempo que en boca de pozo, el flujo puede ser estable de tipo niebla.

Finalmente, el flujo inestable tipo bolsones se convertirá en un flujo estable y bastante constante, acompañado de nuevas disminuciones del caudal de gas. Este evento ocurre cuando el caudal de gas es demasiado bajo como para llevar los líquidos hacia la superficie y simplemente burbujea a través de la columna de líquido estancada.

De no tomarse ninguna acción correctiva, el pozo continuará declinando y finalmente dejará de producir ahogándose completamente. También es posible que el pozo continúe produciendo gas por un periodo largo de tiempo en condiciones de ahogo, atravesando la columna de líquido sin llevar ningún líquido hacia la superficie.

Una práctica común en la operación de pozos de gas considerados muchas veces como pozos marginales, consiste en cerrar y abrir el pozo en forma regular. Una vez ahogado, el pozo se cierra y se aguarda durante algunos días que la presión de boca se recupere. Luego, se abre el pozo y se lo deja en producción nuevamente, situación que se mantiene hasta que el pozo se ahoga y el ciclo se repite.

2.3- Carga líquida en pozos productores de gas.

El ahogo por carga de líquido en pozos productores de gas, genera una incapacidad de la corriente de gas producido para remover los líquidos de la cámara

del pozo. Bajo estas condiciones, los líquidos producidos se acumulan en el fondo del pozo conduciendo a una merma en la producción y a una reducción de la vida productiva del pozo.

Si la velocidad del gas que fluye hacia la superficie es suficientemente alta, el gas arrastra o transporta líquidos hacia la superficie. Una alta velocidad de gas resulta en un patrón de flujo en el cual, los líquidos presentes en la corriente están finamente dispersos en el gas. Esto da como resultado un bajo porcentaje en volumen de los líquidos presentes en el conducto, reduciendo la caída de presión causada por la componente gravitatoria de los fluidos.

A medida que la velocidad del gas en la tubería de producción disminuye en el tiempo, la velocidad de los líquidos transportados por la corriente de gas disminuye aún más rápido. Como resultado se obtiene: flujo de líquido sobre las paredes de los conductos, formación de bolsones en el conducto y finalmente ocurre la acumulación de líquidos en el fondo del pozo. Bajo estas condiciones, a medida que el pozo de gas produce, se va incrementando el porcentaje de líquidos presente en la corriente. La acumulación de líquidos en la tubería de producción puede disminuir la producción parcial o totalmente.

Pocos pozos de gas producen gas seco. Bajo ciertas condiciones, los pozos de gas pueden producir líquidos. Los hidrocarburos livianos (condensado) y el agua, presentes en la corriente de producción, a medida que cambian las condiciones de presión y temperatura en su viaje a la superficie, pueden condensarse desde la corriente de gas. En algunos casos, los fluidos pueden entrar al pozo como resultado de la conificación de aguas de una formación subyacente o de alguna otra fuente.

La problemática de la carga de líquido no se limita a pozos de baja producción, pozos profundos con altas presiones de superficie, a pesar de erogar grandes caudales, pueden padecer problemas de carga de líquidos.

Para los pozos de gas de baja producción que operan en el límite de rentabilidad, la optimización y la reducción de la carga de líquido puede significar la diferencia entre producir o cerrar el pozo.

2.4- Problemática relacionada con la carga de líquido.

La carga de líquido puede provocar flujo errático o en bolsones y disminuir la producción del pozo. Si los líquidos no se remueven en forma continua, el pozo puede,

finalmente, dejar de producir o hacerlo a un caudal menor que el correspondiente a la condición libre de líquido.

Un caudal de gas suficientemente elevado permite producir continuamente la mayor parte de los líquidos presentes en el sistema. En esta situación, la presión correspondiente al fondo del pozo y el caudal de gas alcanzan un punto de operación estable.

En caso de que el caudal de gas no sea suficiente para arrastrar los líquidos, éstos se acumulan en la instalación. El gradiente de presiones a lo largo de la tubería se incrementa y resulta en un aumento en la presión ejercida sobre la formación. A medida que la contrapresión a la formación se incrementa, el flujo de gas proveniente del reservorio disminuye. La acumulación de líquidos en el fondo y el incremento en la presión de fondo reducen paulatinamente la producción, pudiendo llegar al punto en el que el pozo se ahoga completamente.

En la última etapa de la vida productiva de un pozo de gas, los líquidos se estancan sobre los punzados y el gas burbujea a través de éste para alcanzar la superficie. El gas se produce a bajo caudal y en forma estable, sin que ningún líquido alcance la superficie. Si no se conociera la historia de producción del pozo o la evolución de las presiones de reservorio, podría pensarse que se trata de un pozo de baja producción y no que se encuentra ahogado por el líquido acumulado en su interior.

Todos los pozos de gas que producen líquido, sean de formaciones de alta o de baja permeabilidad, en la medida que el reservorio se deplete, experimentarán acumulación de líquido.

Si la velocidad del gas es baja, aún aquellos pozos con altas relaciones de gas/líquido (GLR) y pequeños caudales de líquido, pueden sobrecargarse por acumulación de líquido. Esta situación es típica de pozos que producen de formaciones de arenas compactas de baja permeabilidad denominadas "*tight gas sand*".

2.5- Origen de los líquidos.

Los líquidos producidos por los pozos de gas están constituidos por agua e hidrocarburo condensado, o simplemente, condensado.

Mientras que el condensado de hidrocarburo, tal como su nombre lo indica, tiene origen en la condensación de vapores constituyentes del propio gas, el agua, puede tener dos orígenes distintos. Al igual que el condensado, puede originarse debido a la condensación del vapor de agua contenido en el gas, o puede tratarse de aguas innatas del propio subsuelo, provenientes de acuíferos u otras zonas productoras adyacentes al reservorio de gas. A continuación, se discutirá cada caso en particular.

2.5.1- Agua en el gas.

Tal como se mencionó previamente, el agua que acompaña a una corriente de producción de gas puede ser agua condensada, dado que el gas sin procesamiento se encuentra saturado de vapor de agua, o agua originaria del subsuelo. La discriminación entre los dos posibles orígenes puede efectuarse mediante un análisis físico químico. Generalmente, el contenido de sólidos totales disueltos (TDS) medido en las aguas innatas es muy superior al presente en las aguas de condensación.

El agua puede ser conificada desde una capa superior o inferior a la productora. Aunque el pozo no perfora la capa de agua, el flujo de gas puede acarrear agua proveniente de una zona cercana (flujo diferencial de las fases); este fenómeno es denominado “*water conning*”.

Un pozo horizontal generalmente reduce los gradientes entre las zonas de gas y las zonas de agua adyacentes, sin embargo, a tasas de extracción elevadas el fenómeno puede ocurrir y en este caso se denomina “*creeping*”. La figura 2.5.1.1 representa la modificación de la frontera de una capa de agua en las inmediaciones del pozo productor como resultado de un flujo excesivo.

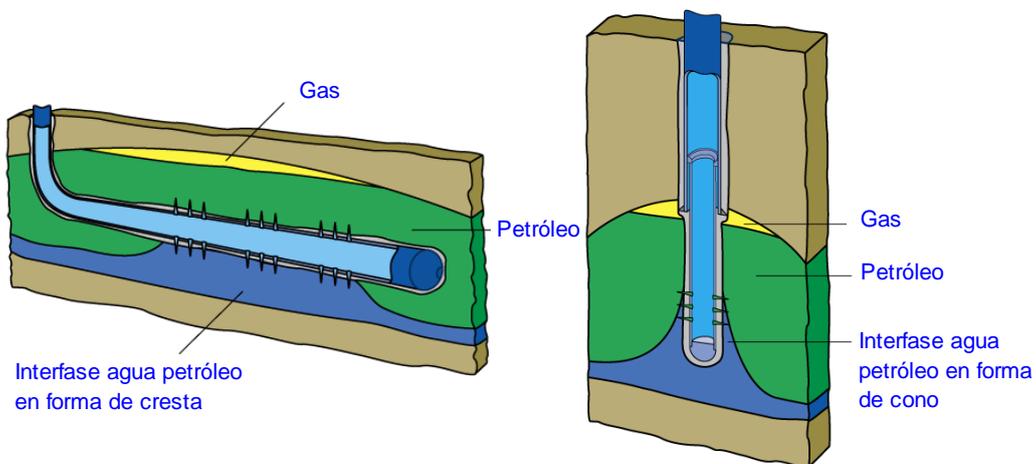


Figura 2.5.1.1. Modificación de capas de agua por flujo diferencial.

En reservorios que poseen como mecanismo de drenaje el avance de un acuífero activo, el mecanismo de drenaje puede hacer que el agua alcance la zona drenada por el pozo productor.

También el agua puede ingresar al pozo desde otras zonas productoras que podían encontrarse separadas de la capa de gas. Un mismo pozo puede producir desde distintas formaciones separadas. Las capas de interés se habilitan punzando la cañería de camisa. Algunas de estas capas habilitadas podría aportar agua a la corriente de producción del pozo.

Existen reservorios de gas constituidos por superposición de múltiples capas delgadas de gas y agua. El agua libre de estas capas puede llegar a los punzados junto con el gas.

Para condiciones dadas de presión y temperatura de un reservorio, el gas puede contener cierta cantidad de agua en estado de vapor. El agua puede permanecer en fase vapor hasta que las condiciones de presión y temperatura caigan por debajo del punto de rocío. Cuando esto ocurre, parte del vapor de agua se condensará pasando a la fase líquida. En el caso de que la condensación ocurra dentro de la tubería de profundidad del pozo, dependiendo de las condiciones de flujo, el agua podría caer hacia el fondo del pozo y comenzar a acumularse.

Uno de los aspectos centrales relacionados con la condensación de agua dentro de la tubería de profundidad y que también se extiende al caso del hidrocarburo condensado, radica en el hecho de que la cantidad de líquido producido por el fenómeno de condensación se irá incrementando en el tiempo, en la medida que el pozo produzca y que el reservorio se deplete.

2.5.2- Condensado de hidrocarburo.

La formación de hidrocarburo condensado sea dentro del reservorio, a lo largo de la tubería de profundidad o en las instalaciones de superficie depende de la composición del fluido hidrocarburo y de las condiciones de presión y temperatura presentes en cada caso.

La figura 2.5.2.1 representa el diagrama de fases de una mezcla genérica de componentes hidrocarburos. En la misma, se puede identificar la fase líquido o la fase vapor para cualquier condición de presión y temperatura.

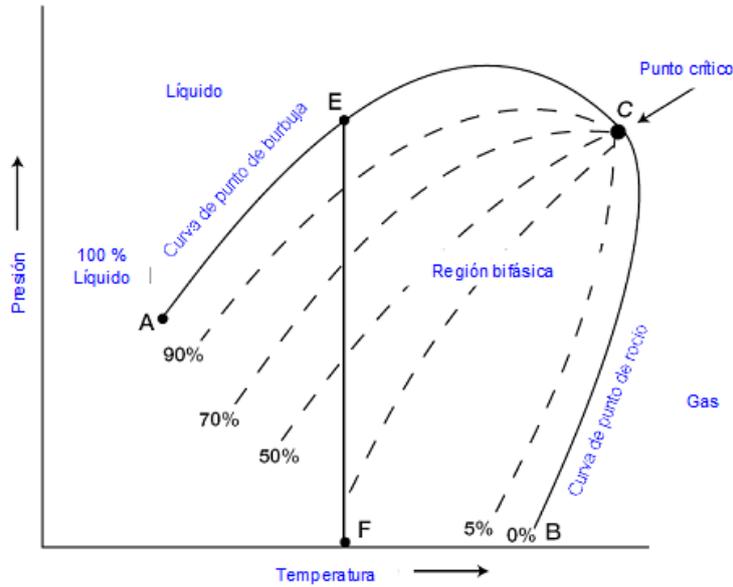


Figura 2.5.2.1. Diagrama de fase de una mezcla genérica de hidrocarburos.

En los reservorios de gas, la temperatura reinante en el reservorio es superior a la temperatura del punto crítico. A su vez, en base al diagrama de fases correspondiente a la composición del hidrocarburo, los yacimientos de gas pueden clasificarse en tres categorías:

Reservorios de gas seco: La mezcla de hidrocarburos permanece en estado gaseoso tanto para las condiciones del reservorio como para las de superficie. Los yacimientos de gas seco, generalmente, poseen una relación entre las cantidades de gas y las de hidrocarburo condensado (*Gas Oil Ratio*) superiores a los $18000 \text{ Sm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$.

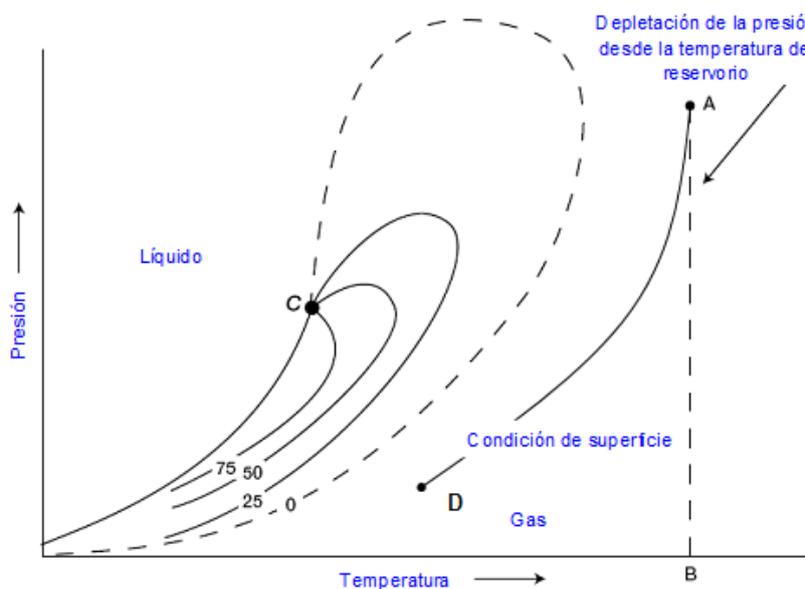


Figura 2.5.2.2. Diagrama de fases para un gas seco.

La figura 2.5.2.2 representa el diagrama de fases de una mezcla de hidrocarburos considerada como gas seco, la condición de temperatura del reservorio (punto A) es superior al punto cricondentérmico de temperatura del diagrama. La curva que inicia en algún punto del segmento A-B y termina en el punto D, representa la evolución de presión y temperatura desde las condiciones reinantes en el reservorio, hasta las presentes en la superficie. La trayectoria de la curva permanece en la región de gas, sin invadir la región bifásica, situación que explica la permanencia en estado gaseoso de la mezcla, sea en condiciones de fondo o de superficie.

Reservorios de gas húmedo: Al igual que en el caso anterior, la temperatura del reservorio es superior al cricondentérmico, ésta situación, asegura que no se condensará hidrocarburo en el interior del reservorio, dado que la despresurización del reservorio es isotérmica. La relación entre gas e hidrocarburo condensado del gas húmedo se comprende ente los 10000 y los 18000 $\text{Sm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$.

La figura 2.5.2.3 representa un diagrama de fases correspondiente a una mezcla de hidrocarburos considerada como gas húmedo. La trayectoria de la curva que finaliza en el punto D, indica que una fracción del hidrocarburo que ingresa al pozo en estado de vapor se condensa dentro de las instalaciones, sean de profundidad o de superficie.

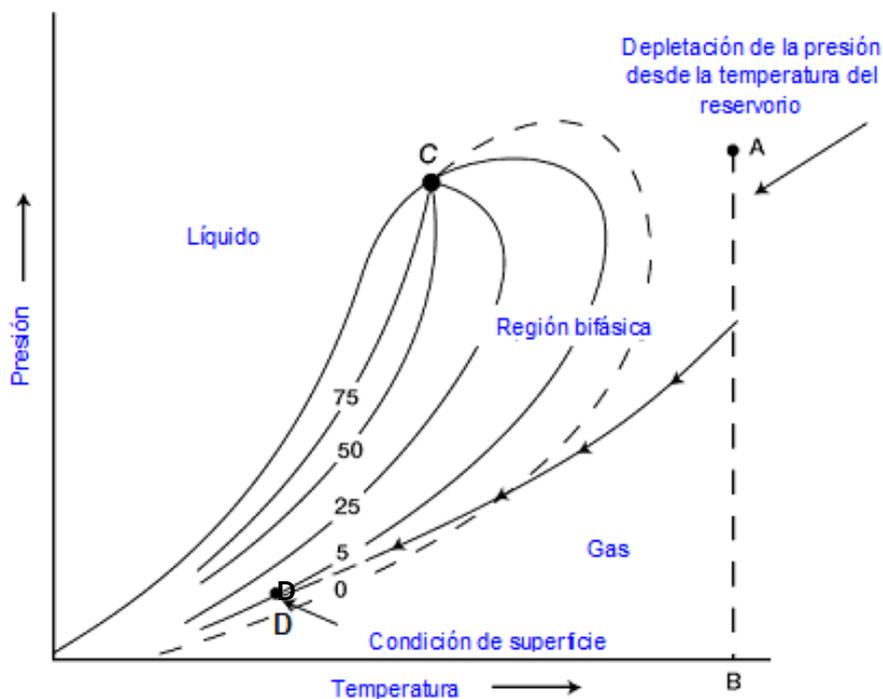


Figura 2.5.2.3. Diagrama de fases para un gas húmedo.

Reservorios de condensación retrógrada: La temperatura de éste tipo de reservorios se encuentra entre la temperatura del punto crítico y la temperatura del cricondentérmico. La relación entre gas e hidrocarburo condensado para el gas de condensación retrógrada se comprende ente los 1400 y los 12000 $\text{Sm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$.

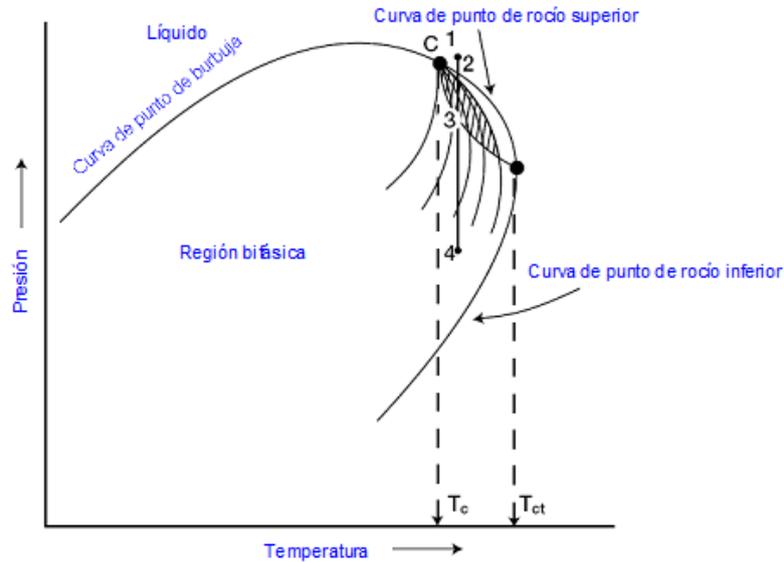


Figura 2.5.2.4. Diagrama de fases para un gas condensado.

La figura 2.5.2.4 representa un diagrama de fases correspondiente a una mezcla de hidrocarburos que presenta condensación retrógrada. El punto 1 representa la condición original del reservorio. En la medida que la presión se reduzca por debajo de la curva de punto de rocío, se produce la condensación retrógrada de hidrocarburo. La línea 1-2-3-4 representa la depletación isotérmica del reservorio. Si la condición de presión del reservorio cae por debajo de la curva de rocío, la fase líquida se forma dentro del reservorio. Dependiendo de la evolución de la presión del reservorio en el tiempo, el hidrocarburo condensado puede formarse dentro de la instalación de profundidad o ingresar al pozo junto con el gas.

2.6- Velocidad crítica.

En la descripción del fenómeno de acumulación de líquidos en pozos productores de gas se menciona que si la velocidad del gas dentro de la tubería de profundidad es suficientemente elevada, la corriente es capaz de transportar líquidos hacia la superficie en forma de pequeñas gotas dispersas. Por el contrario, si la velocidad del gas no es suficiente los líquidos presentes en la corriente vertical se acumularán dentro del conducto. Esta situación da idea de la existencia de un valor de

velocidad del gas “crítico”, el cual definiría la frontera entre la ocurrencia o no del proceso de acumulación de líquidos dentro de la instalación de profundidad del pozo.

Por lo tanto, la “velocidad crítica” es la velocidad del gas en un flujo vertical, por debajo de la cual, las gotas de un líquido presente en la corriente caen en contracorriente.

Existen numerosas publicaciones de métodos destinados a estimar velocidades críticas, entre las cuales se destaca la correlación propuesta por Turner et. al. [1].

En el trabajo de Turner se advirtió la existencia de dos modelos físicos posibles para describir el transporte de líquidos en un flujo vertical de gas:

1. El movimiento de una película continua de líquido en torno a las paredes del conducto.
2. El equilibrio de una gota de líquido en el seno de una corriente de gas.

Basándose en datos reales del comportamiento de pozos productores de gas, los autores concluyeron que el modelo de equilibrio de gotas de líquido es el que mejor predice el fenómeno de acumulación de líquidos, y por ello es el mecanismo que gobierna el fenómeno. El análisis basado en el modelo propuesto por Turner et. al. [1], ha sido corroborado por numerosos autores y en la actualidad, las correlaciones derivadas del mismo o alguna variante de las mismas, constituyen la mejor herramienta para la estimación de las velocidades críticas del gas.

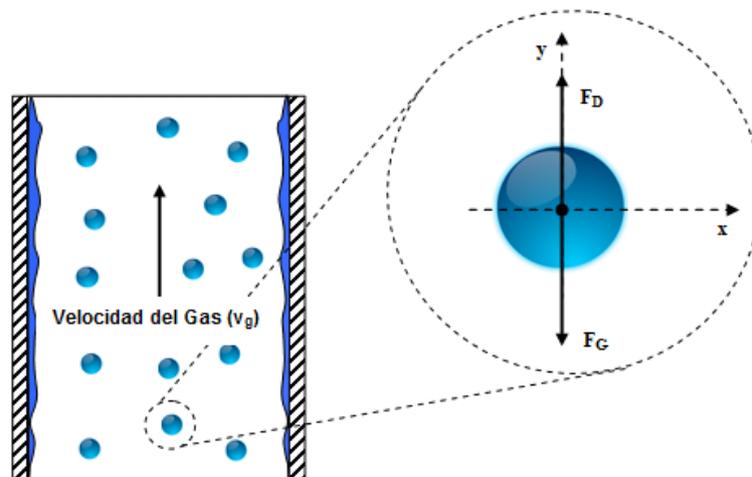


Figura 2.6.1.1. Equilibrio de fuerzas en una gota inmersa en una corriente de gas.

El modelo de transporte de gotas de líquido, plantea el equilibrio entre las fuerzas que actúan en una gota esférica de líquido sujeta a la acción de una corriente vertical de gas. Sobre la gota actúan, por un lado, la fuerza gravitatoria debida al

propio peso, y por el otro, la fuerza de arrastre ejercida por la corriente ascendente de gas.

La fuerza debida al peso de la gota depende del diámetro de la misma, de la densidad del líquido que la constituye y de la densidad del gas en el cual está inmersa. Su expresión es:

$$F_G = g \cdot (\rho_l - \rho_G) \cdot \pi \cdot d^3 / 6 \quad (2.1)$$

Donde F_G es la fuerza debida al campo gravitatorio, ρ_l es la densidad del líquido, ρ_G es la densidad del gas y d es el diámetro de la gota.

En el caso de la fuerza debida al arrastre de la corriente de gas, ésta depende de la velocidad de la gota, de la velocidad del gas, de la densidad del gas, de la viscosidad del gas, del diámetro de la gota y de la tensión superficial del líquido en la gota.

$$F_D = \frac{1}{2} \cdot \rho_G \cdot C_D \cdot A_D \cdot (v_G - v_d)^2 \quad (2.2)$$

Donde F_D es la fuerza debida al arrastre, C_D es el coeficiente de arrastre, A_D es la sección transversal de la gota, v_G es la velocidad del gas y v_d es la velocidad de la gota.

La velocidad crítica (v_c) es la velocidad del gas mínima necesaria para evitar la caída de las gotas de líquido, situación que se contempla igualando ambas fuerzas y resolviendo para la velocidad de la gota de líquido igual a cero ($v_d=0$ y $v_G = v_c$).

Para definir el tamaño de gota (d), Turner et. al. [1] se basaron en los trabajos sobre tamaños de gotas presentes en corrientes de gas realizado por Hinze [2]. En sus estudios Hinze encontró que el tamaño máximo que puede alcanzar una gota en movimiento relativo a un gas, está relacionado con un valor determinado del número de Weber ($N_{We} = (v_c^2 \cdot \rho_G \cdot d) / \sigma$). En el caso de gotas en caída libre, el número de Weber toma un valor entre 20 y 30. Turner et. al. [1], asumieron el valor más elevado y resolvieron, para encontrar el diámetro de la gota. El coeficiente de arrastre está influenciado por la forma o geometría de la gota y por el valor del número de Reynolds (N_{Re}). Para el desarrollo del modelo, se tomaron valores del número de Reynolds comprendidos entre 10^4 y 10^5 , para los cuales, el coeficiente de arrastre correspondiente a una esfera se mantiene en torno al valor 0,44.

Tomando en cuenta todas las consideraciones realizadas, Turner et. al. [1] arribaron a una correlación que, luego de comparar los resultados arrojados por el modelo con datos reales de pozos productores de gas, corrigieron multiplicándola por 1,1892. Los datos de campo utilizados para precisar el ajuste fueron tomados de pozos con presiones dinámicas de boca de pozo (P_{wh}) superiores a las 500 psi. Entonces la correlación para velocidades críticas propuesta para pozos con presiones dinámicas de boca superiores a 500 psi, queda:

$$v_c = 1,8949 \cdot \left(\frac{(\rho_l - \rho_g) \cdot \sigma}{\rho_g^2} \right)^{1/4} \quad (2.3)$$

Donde v_c es la velocidad crítica ($\text{ft} \cdot \text{s}^{-1}$), ρ_l es la densidad del líquido ($\text{lbm} \cdot \text{ft}^{-3}$), ρ_g es la densidad del gas ($\text{lbm} \cdot \text{ft}^{-3}$) y σ es la tensión superficial del líquido ($\text{dina} \cdot \text{cm}^{-1}$).

La ecuación (2.3) puede expresarse en forma simplificada reemplazando las propiedades del líquido y del gas por valores típicos para una determinada temperatura. Además, al considerar dos líquidos diferentes como el agua y el condensado de hidrocarburo, la correlación se desdobra para ambas condiciones.

En el caso de pozos que producen agua y condensado de hidrocarburos, Turner et. al. [1] sugirieron utilizar la expresión de velocidad crítica correspondiente al agua, dado que se estaría considerando el caso más desfavorable. No obstante, la condición real estaría dada en algún punto intermedio entre el valor de velocidad crítica para el condensado y aquel estimado para el agua.

En su trabajo, Coleman et. al. [3] estudiaron las condiciones de velocidad de gas necesarias para evitar la acumulación de líquidos en pozos productores de gas de baja presión, en general, pozos con presiones de boca inferiores a las 500 psi.

Al comparar mediciones de campo con las correlaciones disponibles para la estimación de velocidades críticas, advirtieron que la correlación que mejor se ajustaba al comportamiento de los pozos estudiados era la correlación propuesta inicialmente por Turner et. al. [1], sin aplicarle el factor de corrección. Es decir, el modelo de Coleman sugiriere calcular las velocidades críticas en pozos con presiones dinámicas de boca menores a 500 psi, utilizando la siguiente expresión:

$$v_c = 1,5934 \cdot \left(\frac{(\rho_l - \rho_g) \cdot \sigma}{\rho_g^2} \right)^{1/4} \quad (2.4)$$

Donde v_c es la velocidad crítica ($\text{ft}\cdot\text{s}^{-1}$), ρ_l es la densidad del líquido ($\text{lbm}\cdot\text{ft}^{-3}$), ρ_g es la densidad del gas ($\text{lbm}\cdot\text{ft}^{-3}$) y σ es la tensión superficial del líquido ($\text{dina}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Al igual que en el caso de la correlación propuesta por Turner et. al. [1], la ecuación (2.4) puede expresarse en forma simplificada, considerando valores típicos para las propiedades del gas y de los líquidos a una dada temperatura.

Posteriormente Nossier et. al. [4] analizaron la suposición de flujo turbulento, calculando el número de Reynolds que correspondía a los datos de campo utilizados tanto por Turner como por Coleman para elaborar sus trabajos.

Nossier et. al. [4] descubrieron que el número de Reynolds para los datos de campo utilizados por Turner excedía el valor asumido por este para el desarrollo de su modelo. En realidad, para los datos de campo utilizado por Turner, el número de Reynolds que correspondía utilizar estaba entre 10^5 y 10^6 . Para estos valores de N_{Re} , el coeficiente de arrastre que le corresponde a una esfera es de aproximadamente 0,2 y esto justificaba la corrección de hecha por Turner.

Por otro lado, para los datos de campo utilizados por el modelo de Coleman, el número de Reynolds calculado por Nossier et. al. [4] se encontraba dentro del rango asumido originalmente por Turner, por lo cual no requería corrección alguna.

A partir de estos resultados, Nossier et. al. [4] elaboraron dos modelos de transporte de gota en el seno, uno para sistemas con bajas velocidades de flujo de gas y otro para sistemas con altas velocidades de flujo de gas.

Una nueva revisión realizada por Guo et. al. [5] cuestionaba el criterio establecido por Turner et. al. [1] asegurando que, aún con la corrección realizada para ajustar el modelo a los datos de campo, la velocidad crítica de flujo de gas calculada mediante el modelo estaba subestimada. En el trabajo de Guo et. al. [5] se propuso un modelo basado en energía cinética, sustentado en evidencia que aseguraba que las condiciones de fondo de pozo son las controlantes, en lugar de las condiciones de boca de pozo, como afirmaba Turner et. al. [1].

Una adaptación más reciente del modelo de Turner, basada en los estudios de Li et. al. [6] sobre la deformación de la gota en la corriente de gas, fue propuesta por Wang et. al. [7], quienes consideraron los efectos de la compresibilidad del gas, la forma de las gotas y el factor de fricción en la correlación.

La última revisión realizada por Sutton et. al. [8] sobre el análisis realizado por Turner et. al. [1] confirmó que existen situaciones en las que, al tomar como punto de

evaluación la boca de pozo, se puede llegar a conclusiones erróneas respecto del valor de velocidad crítica. Además evaluaron la influencia de parámetros tales como la densidad del fluido, la tensión superficial, el punto de evaluación (boca o fondo de pozo), el gradiente de temperatura, el diámetro de la tubería y la profundidad del pozo. Finalmente concluyeron que para presiones de boca de pozo mayores a 1000 psia, se deben utilizar las condiciones de boca de pozo para evaluar la velocidad crítica de flujo de gas, mientras que para los casos cuya presión de boca de pozo es menor a 100 psia, lo correcto es evaluar la velocidad crítica de flujo de gas con las condiciones de fondo de pozo. También es conveniente utilizar las condiciones de fondo de pozo cuando se calcula la velocidad crítica de flujo de gas en pozos que producen agua desde la formación.

Por su parte, Belfroid et. al. [9] desarrollaron un modelo para predecir las condiciones de carga líquida en pozos direccionales. En este caso, aprovechando el estudio de Badie et. al. [10], que aseguraba que la velocidad de arrastre de las gotas variaba localmente influyendo en la velocidad crítica de flujo de gas. En sus observaciones, notaron que se alcanzaban valores máximos de velocidad crítica de flujo de gas para inclinaciones de 30°-50° respecto de la horizontal. Por lo tanto Belfroid et. al. [9] combinaron el criterio desarrollado por Turner et. al. [1] con una función de forma del tipo sugerido por Fiedler [11], para obtener la siguiente relación, válida para ángulos de inclinación entre 10° y 90°:

$$v_c = 3,1 \cdot \left(g \cdot \frac{(\rho_l - \rho_g) \cdot \sigma}{\rho_g^2} \right)^{0,25} \cdot \frac{(\sin(1,7 \cdot \varphi))^{0,38}}{0,74} \quad (2.5)$$

2.6.1- Evaluación mediante velocidad crítica de flujo en un pozo productor.

La evaluación de la condición de operación en algún punto de la instalación del pozo productor de gas, consiste en comparar el valor estimado de velocidad crítica con el valor de la velocidad media del flujo de gas en ese mismo punto. La velocidad del flujo de gas, será resultado del cociente entre el caudal de gas en las condiciones de presión y temperatura dadas en el punto considerado, y el área del conducto.

Generalmente el caudal de gas se expresa en condiciones de presión y temperatura estándar ($T_S = 60$ °F, $P_S = 14,7$ psi), indicándose con una letra “S” junto a la unidad de volumen ($\text{Sft}^3 \cdot \text{d}^{-1}$).

Para llevar el caudal de gas de condiciones estándar (Q_{gs}) a las condiciones de presión y temperatura dadas (Q_{gPT}), se utiliza una expresión derivada de la ley de gases reales:

$$Q_{gPT} = 0,02827 \cdot Q_{gs} \frac{Z \cdot (T + 460)}{P} \quad (2.6)$$

Donde Q_{gPT} es el caudal de gas en condiciones P y T ($\text{MMft}^3 \cdot \text{d}^{-1}$), Q_{gs} es el caudal de gas en condiciones estándar ($\text{MMSft}^3 \cdot \text{d}^{-1}$), Z es el factor de compresibilidad del gas, T es la temperatura ($^{\circ}\text{F}$) y P es la presión (psi).

Otra manera de realizar la evaluación consiste en asociar las velocidades críticas al área del conducto y determinar un caudal crítico. De esta manera se obtiene lo que se denomina caudal crítico de gas (Q_{gc}). Dado que un caudal de gas así obtenido refiere a condiciones particulares de presión y temperatura, a los efectos de realizar comparaciones, es necesario expresarlo en condiciones estándar. El caudal crítico en condiciones estándar puede compararse directamente con el caudal actual producido por el pozo, expresado también en condiciones estándar.

$$Q_{gc} = 3,05635 \cdot \frac{P \cdot v_c \cdot A}{(T + 460) \cdot Z} \quad (2.7)$$

Donde Q_{gc} es el caudal de gas crítico en condiciones estándar ($\text{MMSft}^3 \cdot \text{d}^{-1}$), T es la temperatura del gas ($^{\circ}\text{F}$), P es la presión (psi), v_c es la velocidad crítica del gas ($\text{ft} \cdot \text{s}^{-1}$), A es el área del conducto (ft^2) y Z es el factor de compresibilidad del gas.

También se puede evaluar la condición de operación de un pozo desde el punto de vista de las velocidades críticas de flujo del gas. Para poder determinar si existe o no la posibilidad de acumulación de líquidos en alguna zona a lo largo de la instalación de profundidad, es necesario calcular los perfiles de velocidad de flujo de gas (dado el caudal de producción de gas actual) y de velocidades críticas a lo largo de toda la instalación del pozo. La comparación entre ambos perfiles es la que determina si existen o no zonas en las que la velocidad de flujo de gas esté por debajo de la velocidad crítica.

La velocidad media de flujo de gas en un determinado punto de la instalación, dado un caudal de producción de gas en condiciones estándar, está dada por la siguiente expresión:

$$V_{gPT} = \frac{1}{3,05635} \cdot \frac{Q_{gs} \cdot (T + 460) \cdot Z}{P \cdot A} \quad (2.8)$$

En donde v_{gPT} es la velocidad media de flujo de gas en condiciones de P y T ($\text{ft}\cdot\text{s}^{-1}$), Q_{gs} es el caudal de gas en condiciones estándar ($\text{MMSft}^3\cdot\text{d}^{-1}$), T es la temperatura del gas ($^{\circ}\text{F}$), P es la presión (psi), A es el área del conducto (ft^2) y Z es el factor de compresibilidad del gas.

En la ecuación (2.8) se observa que a los fines del cálculo, resulta necesario conocer: el caudal de gas en condiciones estándar actual producido, los diámetros de los conductos de flujo de gas desde el fondo del pozo hasta la superficie, la presión, temperatura y factor de compresibilidad del gas en cada punto de análisis.

A partir de la ecuación (2.8) se determina el perfil de velocidades media de flujo de gas en condiciones de P y T , para poder compararlo con el perfil de velocidades críticas, obtenido a partir de la correlación utilizada según sea el caso (Turner et. al. [1] ó Coleman et. al. [3]). El cálculo de la velocidad crítica en cualquier punto del sistema requiere conocer los valores de tensión superficial del líquido, densidad del líquido y densidad del gas. La figura 2.6.1.1 muestra un ejemplo de la comparación del perfil de velocidad media de flujo de gas con el perfil de velocidad crítica obtenido utilizando la correlación de Coleman et. al. [3] y con el perfil de velocidad crítica determinado a partir de la correlación de Turner et. al. [1].

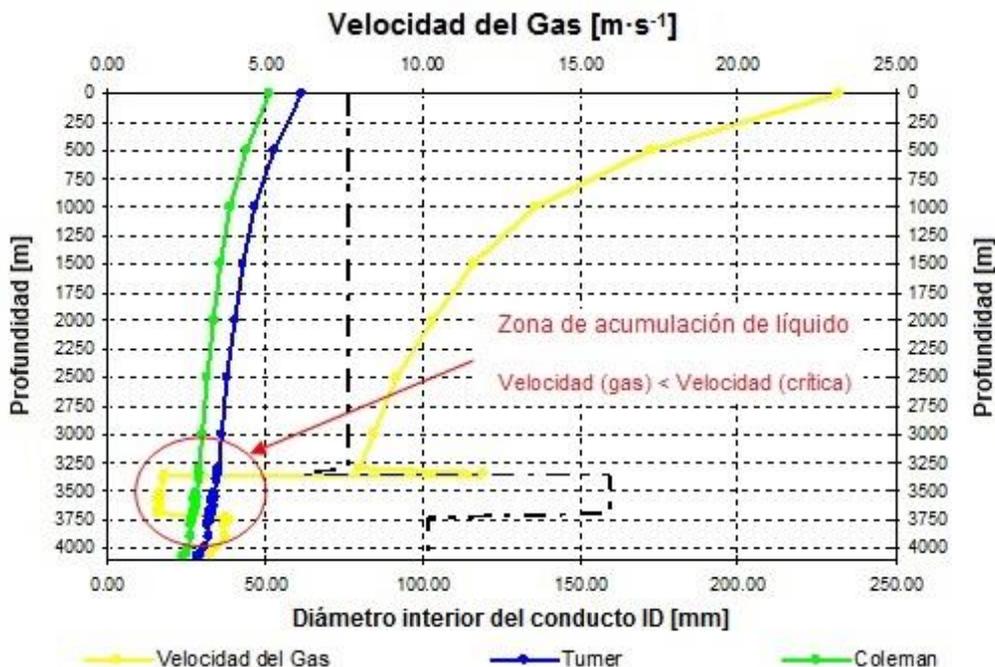


Figura 2.6.1.1. Perfiles de velocidades de flujo de gas y de velocidades críticas.

2.7- Aplicación de agentes espumantes.

El uso de espumas en la industria del petróleo es bien conocido. Así, por ejemplo, se las utiliza como lodo de perforación, en proyectos de recuperación mejorada y como agente de bloqueo en procesos de acidificación de pozos. En aplicaciones como las mencionadas, la espuma se genera en un proceso controlado en la superficie, utilizando equipos especiales y empleando únicamente agua. Sin embargo, el uso de la espuma como medio para extraer líquidos de pozos productores de gas, requiere que la espuma se genere en el interior del pozo. La espuma será el resultado de la dispersión del gas en los líquidos originarios del pozo, más la adición de un aditivo denominado agente espumante. A excepción del aditivo espumante, la espuma estará constituida por los fluidos del mismo pozo.

El espumamiento de los líquidos acumulados en el interior del pozo facilita el transporte de los mismos hacia la superficie, por parte de la misma corriente de flujo. La espuma expande las superficies de interfase, reteniendo al líquido en películas que conforman las paredes de burbujas de gas. La corriente de flujo experimenta una disminución de la densidad de la mezcla y una reducción del deslizamiento de la corriente de gas sobre la fase de líquido, denominado “*gas slippage*”. El resultado neto es una reducción en el gradiente de presiones del flujo vertical multifásico.

El beneficio obtenido por el espumamiento de los fluidos depende de la velocidad del gas en el sistema. La figura 2.7.1, compara gradientes de presiones obtenidos en un modelo de flujo multifásico vertical de laboratorio, correspondientes a un sistema agua/aire, y a otro sistema de espuma de agua/aire. En la misma puede apreciarse como el beneficio del sistema espumado, en términos de menor gradiente de presión, se pierde en la medida que la velocidad del sistema se incrementa.

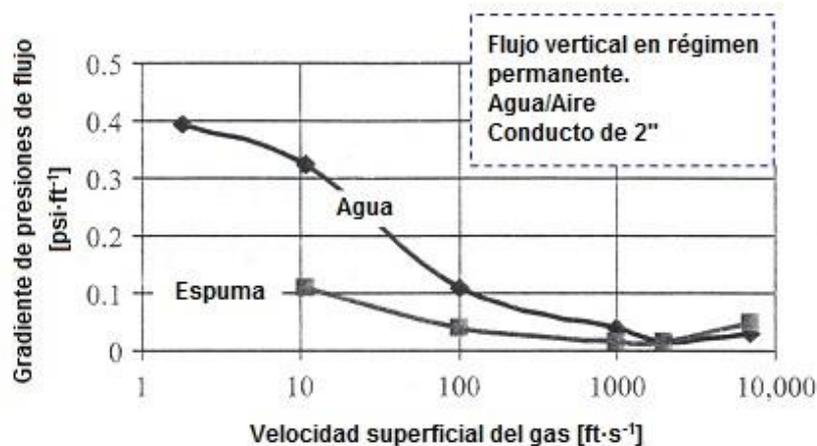


Figura 2.7.1. Gradientes de presión obtenidos en ensayos de flujo vertical multifásico.

El efecto de la espuma sobre la producción de líquidos puede describirse en términos de la velocidad crítica. La espuma reduce el valor crítico de velocidad de flujo de gas necesario para arrastrar a los líquidos, debido a un efecto combinado de disminución de la densidad de la gota y de la tensión superficial del líquido espumado.

La espuma consiste en una dispersión de un gas en un líquido, en la cual la fase gas forma una aglomeración de burbujas de formas poliédricas, separadas por películas o paredes delgadas de la fase líquida continua. El agua y el condensado de hidrocarburo se comportan en forma diferente ante la presencia del agente espumante. El condensado de hidrocarburo no se espuma fácilmente y requiere una agitación constante para mantenerse espumado. En pozos de gas que producen conjuntamente agua e hidrocarburo condensado la espuma se forma principalmente con la fase agua, mientras que el hidrocarburo permanece emulsionado en la fase líquida continua. De esta manera, la espuma de agua y gas generada permite el arrastre de hidrocarburos líquidos.

La fracción de volumen ocupada por el gas en la espuma define la calidad de la misma, a partir de una calidad del 50% v/v, las espumas se consideran estables. En aplicaciones para el alivio de carga líquida, se requiere una espuma estable cuya calidad puede estar comprendida en el rango del 50% al 85% v/v. La calidad de la espuma obtenida depende de la composición de los líquidos producidos por el pozo (fracción de hidrocarburo condensado, salinidad del agua, etc.) y del tipo y cantidad de agente espumante utilizado. Análisis y ensayos de laboratorio permiten determinar si es posible que los fluidos presentes en el pozo formen una espuma de la calidad requerida.

La vida de las espumas puede dividirse en tres etapas, la primera consiste en la formación y ocupa desde algunos segundos hasta algunos minutos. La segunda consiste en la maduración y dependiendo de la estabilidad de la misma puede durar entre algunos minutos y algunas horas. La tercera etapa se refiere a la persistencia de la espuma entre horas y días.

Para producir una espuma útil es necesario contar con una buena dispersión de las fases líquida y gaseosa, de manera de proveer el sistema de la energía suficiente para generar nuevas superficies interfaciales. El proceso se facilita disminuyendo la tensión superficial del líquido, rol que desempeña el agente espumante.

Los agentes espumantes están compuestos por sustancias anfífilas. Las sustancias anfífilas poseen una doble afinidad definida desde el punto de vista físico-químico como a la vez polar y apolar. Típicamente la molécula del anfífilo posee un extremo polar y otro apolar, la parte polar de la molécula posee afinidad por los solventes polares, particularmente el agua, mientras que extremo apolar posee afinidad por los solventes orgánicos, en particular hidrocarburos, o simplemente repele al agua. Dado el contraste de afinidad, la molécula anfífila solvatada sólo encuentra estabilidad en la frontera entre dos fases y es por ello que las sustancias anfífilas poseen la propiedad de adsorberse en las superficies o interfases. La denominación surfactante, para este tipo de sustancias proviene de la contracción de las palabras en inglés: “*surface active agents*”.

La figura 2.7.2, ilustra la adsorción de moléculas surfactantes (doble capa de Gibbs) en las superficies de la película líquida de una burbuja.

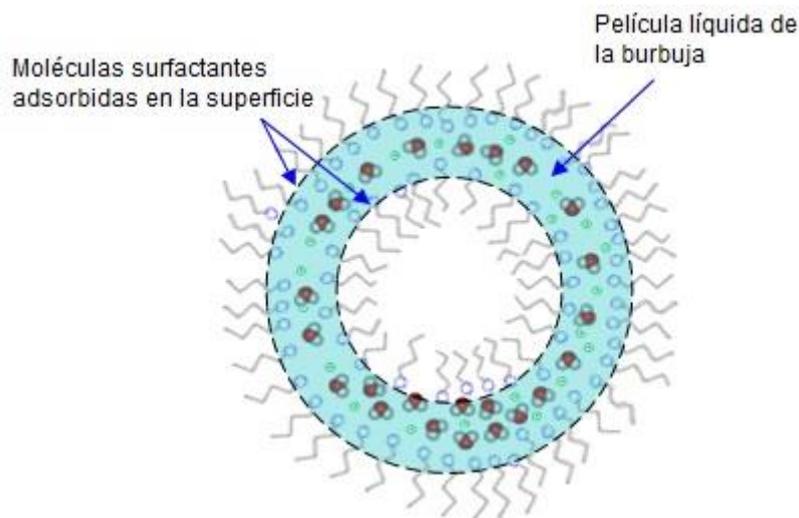


Figura 2.7.2. Adsorción de moléculas surfactantes en la superficie de una burbuja.

La adsorción de las moléculas de surfactante en las superficies produce un descenso pronunciado de la tensión superficial. Para una solución acuosa el descenso de la tensión superficial puede alcanzar el 60% respecto del valor original.

Una vez formadas las burbujas, la diferencia de densidad hace que se separen de la fase líquida. Las burbujas comienzan a aglomerarse unas sobre otras, formando una estructura de películas delgadas de líquido entre ellas. Las propiedades de las superficies y del líquido contenido en las mismas, son las responsables del comportamiento de la espuma en su conjunto.

En la estructura de aglomeración, el acercamiento entre las burbujas hace que se aplasten entre sí, sometiendo a las películas interfaciales a un esfuerzo de estiramiento en el cual el área superficial se incrementa rápidamente. La concentración de surfactante adsorbido en la zona estirada tiende a disminuir respecto de las zonas adyacentes. Como consecuencia de la menor concentración, la tensión superficial de la zona estirada se incrementa. La diferencia de tensión superficial entre la zona delgada o estirada y las zonas adyacentes, produce un movimiento en el líquido desde las zonas adyacentes hacia la zona estirada que restaura el espesor adelgazado y evita que el estiramiento prosiga. Este mecanismo se denomina efecto Gibbs-Marangoni y es el fenómeno sobre el que reposa la existencia misma de la espuma. La figura 2.7.3, ilustra el mecanismo descrito.

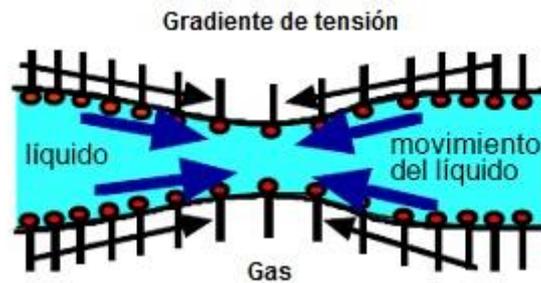


Figura 2.7.3. Efecto Gibbs-Marangoni.

Sí se considera un sistema agua/surfactante/gas, se observa que la tensión superficial de equilibrio disminuye en la medida en que se incrementa la concentración del surfactante, hasta alcanzar una concentración, a partir de la cual, la tensión superficial permanece constante independientemente de incrementos ulteriores en la concentración de surfactante. La figura 2.7.4 ilustra esta situación. A concentraciones muy bajas, las moléculas de surfactante en solución difunden hacia las interfases, donde se adsorben, y promueven la disminución de la energía libre interfacial. A medida que la concentración de surfactante en solución aumenta se incrementa el número de moléculas adsorbidas en las interfases y la tensión superficial continúa disminuyendo. Eventualmente, se alcanza una concentración de surfactante para la cual la interfase se completa o satura de moléculas surfactantes. Al saturarse la interfase la tensión superficial permanece constante, a pesar de que la concentración de surfactante en solución continúe aumentando. Superada la concentración de saturación, las moléculas surfactantes no tienen cabida en la interfase y comienzan a agruparse formando agregados en el seno de la solución. Los agregados de moléculas se conocen como micelas y la concentración a la cual comienzan a formarse se conoce como concentración micelar crítica (CMC).

La capacidad de un surfactante para producir espuma (espumabilidad) se incrementa en la medida que aumenta la concentración en la solución y presenta un valor máximo para una concentración cercana a la CMC.

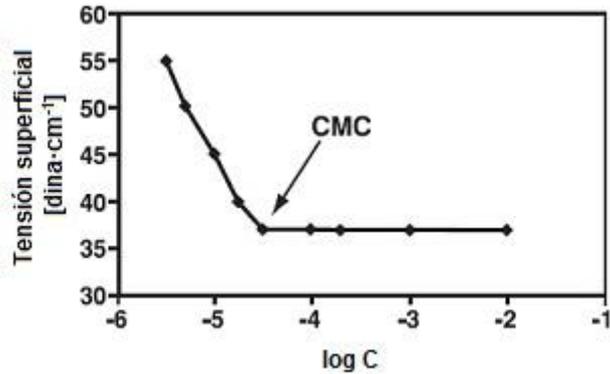


Figura 2.7.4. Tensión superficial de una solución en función de la concentración de un surfactante.

Una vez que la espuma se forma, comienza un proceso de degradación más o menos lento (desde algunos minutos hasta algunas horas) en el cual intervienen distintos mecanismos: la segregación de burbujas, el drenaje gravitacional de líquido, la succión capilar y la difusión gaseosa entre burbujas.

Segregación de burbujas y drenaje gravitacional del líquido: Durante los primeros instantes en la vida de la espuma se produce una segregación gravitacional de las burbujas. El empuje de la fase líquida sobre la burbuja depende del tamaño de las mismas, siendo mayor sobre las burbujas más grandes. El drenaje gravitacional del líquido consiste en el escurrimiento de la fase líquida continua que rodea a las burbujas de gas. Se produce durante toda la vida de la espuma, no obstante es más importante durante la etapa temprana. La figura 2.7.5, representa esquemáticamente en forma conjunta los fenómenos gravitacionales de segregación de burbujas y drenaje de líquido.

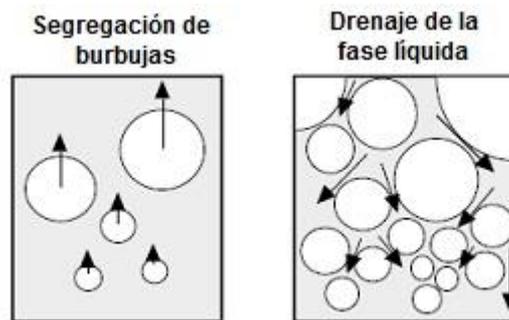


Figura 2.7.5. Fenómenos gravitacionales de segregación de burbujas y drenaje de fase líquida.

Succión capilar: Durante la etapa temprana de formación de la espuma, y mientras ocurren los fenómenos de segregación y drenaje descritos en el punto anterior, las burbujas mantienen su forma esférica. En la medida que el tiempo transcurre, la espuma continúa drenando líquido y se transforma en un conglomerado de burbujas de formas poliédricas. En este punto el contenido de líquido no excede el 10% y continúa disminuyendo, no obstante el mecanismo de drenaje es el de la succión capilar.

La convergencia de tres burbujas delimita, en la película líquida continua, lo que se denomina como borde de Plateau, según ilustra la figura 2.7.6. Dentro de la película líquida, la presión en la parte plana es mayor que en el borde de Plateau, el gradiente de presión origina un flujo de líquido desde la película líquida interfacial hacia el borde de Plateau. Desde allí, el líquido es seguidamente drenado por gravedad hacia la parte inferior de la espuma.

La ruptura de películas relativamente delgadas origina la degradación de la espuma, no obstante el desenlace a una degradación abrupta o más bien dilatada en el tiempo dependerá de las propiedades de viscosidad de las películas entre burbujas, que se opone al flujo capilar y de la interacción de mecanismos de estabilización como el efecto Gibbs-Marangoni.

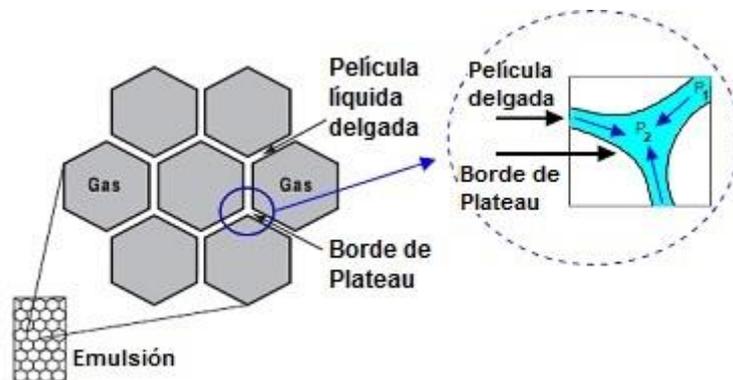


Figura 2.7.6. Drenaje capilar en películas de líquido entre burbujas.

Difusión gaseosa entre burbujas: La forma poliédrica de las burbujas hace que las paredes entre burbujas se comporten como películas planas de poco espesor. Por otro lado las burbujas pequeñas (mayor grado de curvatura) poseen una presión interna superior a la de las burbujas más grandes. En consecuencia, existe una diferencia de presión, entre las burbujas pequeñas y las grandes, que induce la difusión gaseosa a través de la película delgada. La figura 2.7.7, esquematiza la situación descrita.

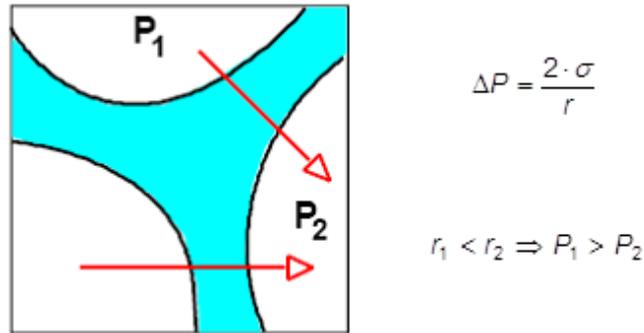


Figura 2.7.7. Difusión gaseosa entre burbujas.

El fenómeno se denomina maduración de Ostwald y hace que las burbujas pequeñas desaparezcan al difundir hacia las grandes. La figura 2.7.8, ilustra la evolución típica de una espuma por maduración de Ostwald.

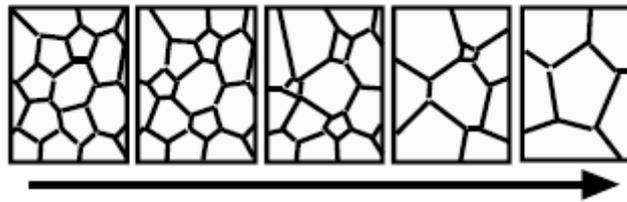


Figura 2.7.8. Evolución de una espuma por maduración de Ostwald.

Por otro lado, las variables tanto de composición como de proporción de las fases presentes afectan a la espumabilidad de la mezcla. Algunas mezclas poseen la capacidad de espumarse, mientras que otras no.

Efecto del condensado: Se ha mencionado que en una mezcla de hidrocarburo y agua, solo la fase acuosa produce espuma estable. Para espumar exitosamente el líquido de un pozo, es necesario obtener una condición de espumamiento efectiva en la fase agua. El hidrocarburo libre presente será arrastrado por las fuerzas de arrastre producidas por el movimiento de la espuma de agua, y no por su propia capacidad para espumarse. En la práctica es posible espumar mezclas de agua e hidrocarburo compuestas por hasta un 90% de hidrocarburo líquido.

Efecto de la salinidad: La elevada salinidad del agua disminuye la solubilidad de muchos surfactantes y reduce la concentración micelar crítica. Los extremos hidrofílicos de las moléculas surfactantes ven reducido el número de moléculas de agua con las cuales interactuar, debido a que estas además, interactúan con los iones salinos disociados.

2.7.1- Características de los agentes surfactantes.

Como se comentó previamente, la estructura convencional de las sustancias anfífilas comprende una cadena hidrocarbonada lineal saturada (cola), y un grupo polar en un extremo (cabeza). Los surfactantes convencionales se dividen en iónicos y no iónicos y a su vez los iónicos se subdividen en aniónicos, catiónicos y anfóteros o zwitteriónicos, dependiendo de la naturaleza del grupo polar unido al cuerpo hidrofóbico. Esto se puede observar en la figura 2.7.1.1.

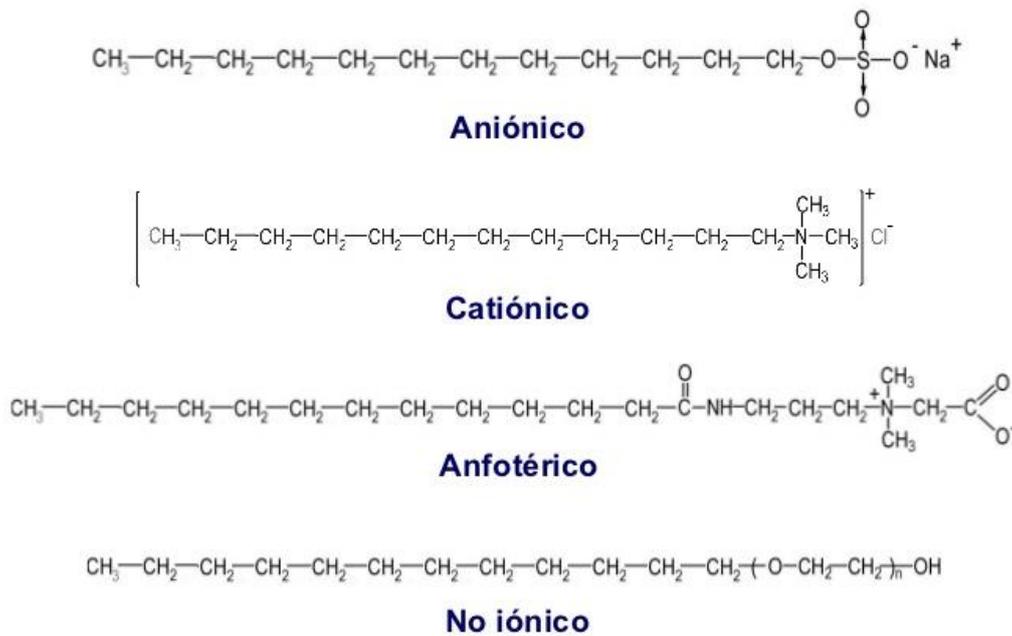


Figura 2.7.1.1. Estructura de los distintos tipos de surfactantes convencionales.

Surfactantes Aniónicos: son aquellos que al ionizarse en agua producen un ión tensoactivo con una carga negativa y un ión metálico u otro catión asociado. El ión tensoactivo consta de un grupo polar aniónico que puede ser carboxilato, sulfonato, sulfato o fosfato y una cadena hidrocarbonada hidrofóbica. La solubilidad en el agua depende de la longitud de la cadena hidrocarbonada. Cuando esta tiene menos de 10 átomos de carbono, su solubilidad en el agua es excesiva para que tengan una buena actividad superficial, mientras que si tiene más de 20 átomos de carbono, son poco solubles en agua, pero pueden actuar bien en medios no acuosos. Los surfactantes aniónicos son muy buenos espumantes, pero reducen su performance a medida que el contenido de sales es más alto. En general son poco estables en condiciones de alta temperatura. Suelen actuar como emulsionantes. Generalmente son aplicados en pozos de baja temperatura y elevados cortes de agua.

Surfactantes Catiónicos: estos, al ionizarse, dan lugar a un catión tensoactivo con su respectivo anión asociado. El catión está compuesto en su parte no polar por una cadena hidrocarbonada, mientras que en su parte polar suele ser un grupo amonio cuaternario. Su carga positiva les permite adsorberse muy fácilmente sobre sustratos cargados negativamente como son la mayoría de los sustratos naturales. Son también colectores de flotación, agentes de hidrofobización e inhibidores de corrosión. La carga positiva que ellos confieren a la superficie sobre la cual se adsorben los hace también buenos dispersantes de partículas sólidas. No son compatibles con los surfactantes aniónicos. Son espumantes efectivos, usualmente más efectivos en la salmuera que en agua dulce y frecuentemente se aplican en pozos que poseen mezcla de salmuera con un elevado contenido de hidrocarburo líquido. No son compatibles con los surfactantes catiónicos.

Surfactantes Anfóteros: Los surfactantes llamados anfóteros poseen dos grupos funcionales, uno aniónico y el otro catiónico. En la mayoría de los casos es el pH quien determina el carácter dominante favoreciendo una u otra de las posibles disociaciones: aniónico a pH alcalino, catiónico a pH ácido. Cerca de su punto isoeléctrico ellos se comportan como zwitteriones, es decir poseen dos cargas a la vez y presentan a menudo un mínimo de actividad superficial y mínima espumabilidad. Estos surfactantes son en general muy poco irritantes y son compatibles con los otros surfactantes. Pueden ser adsorbidos por superficies cargadas negativa o positivamente sin formar una película hidrofóbica. Casi todos los anfóteros poseen un grupo catiónico de tipo amina o amonio y un grupo aniónico carboxilato.

Surfactantes No Iónicos: estos no se ionizan en solución, ya que la molécula completa constituye el tensoactivo. La parte hidrofílica está constituida por grupos polares no ionizables como alcohol, mientras que la parte hidrofóbica es la cadena hidrocarbonada. Este tipo de surfactantes posee una solubilidad que varía inversamente con la temperatura. Las altas temperaturas hacen que la solubilidad de este tipo de surfactantes disminuya significativamente. Dado su carácter no iónico, no se ven afectados por la naturaleza química del agua. Suele ser utilizado en conjunto con los otros tipos de surfactantes.

Existen otros surfactantes cuya estructura es distinta a la de los surfactantes convencionales ya que poseen más de una cabeza polar y más de una cola hidrofóbica. Estos pueden observarse en la figura 2.7.1.2.

Surfactantes Bolaform: compuestos por dos cabezas hidrofílicas unidas por una o varias cadenas hidrofóbicas.

Surfactantes Gemini: diméricos con dos colas hidrofóbicas y dos grupos iónicos unidos por un espaciador (rígido o flexible).

Surfactantes multiarmados polivalentes: Su estructura no presenta la simetría de los Gemini. Poseen múltiples cadenas hidrofóbicas y varios grupos hidrofílicos interconectados por un espaciador múltiple rígido o flexible.

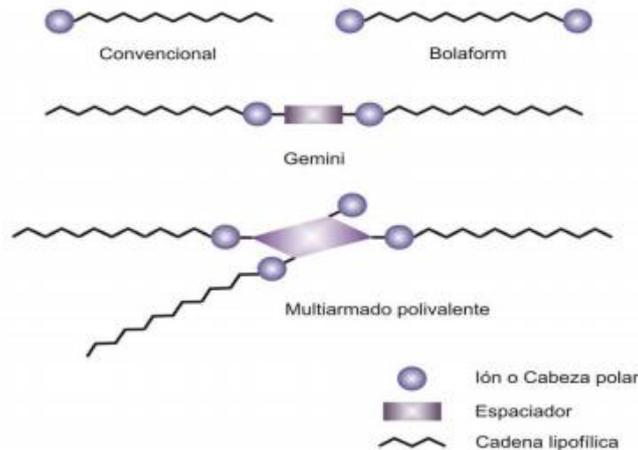


Figura 2.7.1.2. Estructura de los surfactantes.

2.8- Isoterma de Gibbs.

En la superficie de un líquido puro, las moléculas están dispuestas de manera que sus porciones menos activas estén en contacto con la fase vapor, y las más activas orientadas hacia el interior del líquido. Esto indica la existencia de una tensión superficial σ y las moléculas se disponen de manera que la energía de la interfase líquido-vapor sea mínima.

En líquidos puros, σ es constante mientras las condiciones externas también lo sean, y la energía superficial libre solo disminuye, si se disminuye el área de la interfase. Al agregar un soluto 2 a un solvente 1, la solución obtenida tiene una tensión superficial σ distinta al del solvente puro. Como σ es una medida de la energía libre por unidad de área de la interfase líquido-vapor, se produce un enriquecimiento (respecto del interior de la solución) del componente que disminuya la tensión superficial, para que la energía libre del sistema sea mínima. Si el soluto 2 disminuye la tensión superficial se produce una adsorción positiva del soluto, en caso contrario es una adsorción negativa.

Para el estudio de la distribución de los componentes de las mezclas entre el seno del líquido y la interfase se recurre al uso del modelo de la isoterma de Gibbs. En primer lugar, se asume la hipótesis de que la región superficial y el seno del líquido

pueden tratarse termodinámicamente como dos fases distintas que se encuentran en equilibrio. Por eso, para cada componente se cumple la igualdad de potenciales químicos en ambas fases:

$$\mu_i^s = \mu_i \quad (2.8)$$

Donde el superíndice s se refiere a la región superficial, en tanto que la ausencia de superíndice se corresponde con el seno del líquido.

El modelo de Gibbs consiste en reemplazar la región interfacial, donde las propiedades del sistema cambian en forma gradual, con una superficie divisoria de volumen nulo que actúa como una tercera fase en el sistema y donde las propiedades cambian en forma abrupta. Esta modelización se esquematiza en la figura 2.8.1.

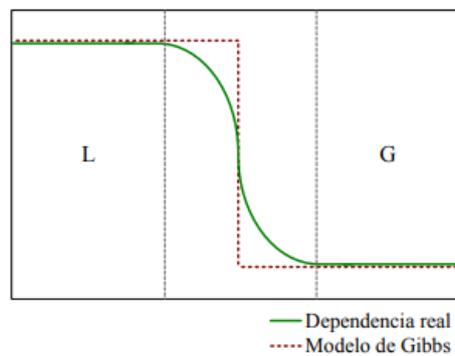


Figura 2.8.1. Esquematación de la variación de las propiedades en la región interfacial para el sistema real y el modelo de Gibbs.

Por un lado, las fases líquido y gas del modelo se definen de manera tal que sus propiedades intensivas sean idénticas a las fases del sistema real. Por otro lado, las propiedades de la superficie divisoria se asignan de manera tal que las propiedades globales del sistema hipotético coincidan con las del sistema real. A fin de caracterizar esta superficie divisoria, se define la concentración superficial de exceso, la cual viene dada por:

$$\Gamma_i = n_i^s / A^s \quad (2.10)$$

Con $n_i^s = n_i^t - n_i$, donde n_i^t , n_i^s y n_i representan el número de moles total en el sistema, en la superficie y en el seno del líquido, respectivamente, en tanto que A^s es el área de la interfase. Se tiene que el valor de Γ_i es relativo, pues depende del posicionamiento de la superficie divisoria. Debido a esto, se define la adsorción relativa (del componente 2 con respecto al componente 1), la cual es independiente de dicho posicionamiento.

$$\Gamma_2^{(1)} = \Gamma_2 - \Gamma_1 \cdot \frac{C_2}{C_1} \quad (2.11)$$

Donde c_i es la concentración del componente i en el seno del líquido.

El cálculo de $\Gamma_2^{(1)}$ requiere del conocimiento de la variación de la tensión superficial del sistema con la composición, tal como queda reflejado en la expresión de la isoterma de Gibbs, como muestra la ecuación (2.12).

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_2} \right) \quad (2.12)$$

Donde a_2 es la actividad del componente 2 en el seno del líquido.

Para soluciones diluidas, podemos reemplazar las actividades por concentraciones.

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln C_2} \right) \quad (2.13)$$

Donde C_2 es la concentración del componente 2 en el seno del líquido.

El conocimiento de $\Gamma_2^{(1)}$ es ventajoso, pues permite obtener conclusiones directas acerca de los fenómenos de superficie de las mezclas en estudio. En general, como se observa en la figura 2.8.2, se pueden describir tres tipos de comportamiento para la tensión superficial en función de la concentración del componente 2, dependiendo de la naturaleza de este último.

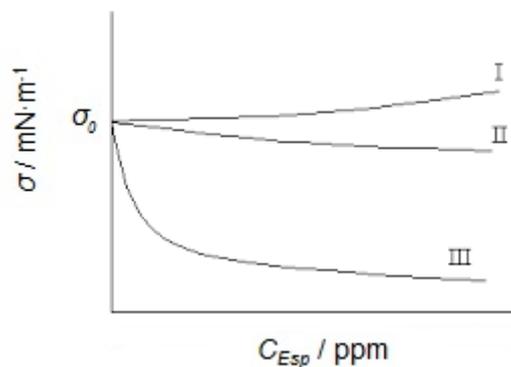


Figura 2.8.2. Tipos de comportamiento de la tensión superficial según el tipo de soluto agregado.

Las sustancias inactivas, como pueden ser sales inorgánicas y azúcares, interactúan fuertemente con las moléculas del solvente y tienen tendencia a

acumularse en el seno del líquido, por lo que presentan un comportamiento de tipo I al aumentar su concentración. Es decir, su tensión superficial aumenta ligeramente al agregar componente 2 y por lo tanto $(\partial\sigma/\partial \ln C_2)$ será positiva y su exceso superficial $\Gamma_2^{(1)}$ será negativo.

En el caso de las sustancias que presentan comportamiento tipo II y III se observa que $(\partial\sigma/\partial \ln C_2)$ es negativa, lo que implica que su exceso superficial $\Gamma_2^{(1)}$ será positivo. Estas son sustancias que tienden a adsorberse en la interfase. Este comportamiento se observa principalmente en las moléculas con parte hidrofílica y parte hidrofóbica, al utilizarse agua como solvente. En estos casos, la parte polar tiende a interactuar con el agua y la cola hidrocarbonada tiende a situarse fuera del disolvente. Esto permite que la tensión superficial disminuya ya que se requiere menos energía para llevar una molécula de soluto hacia la interfase.

La diferencia que se observa entre el comportamiento II y III está determinada por el grado de insolubilidad del soluto en el disolvente. Para colas hidrocarbonadas de pequeña longitud, el soluto es más soluble en agua y se acumula lentamente en la interfase, presentando el comportamiento de tipo II. Mientras que para cadenas hidrocarbonadas con más de 10 átomos, como son los surfactantes, las moléculas son muy poco solubles y se acumulan rápidamente en la superficie, observándose el comportamiento tipo III.

2.9- Ecuación de correlación Redlich-Kister.

Existen numerosas ecuaciones que permiten ajustar una curva a los datos obtenidos experimentalmente, para estimar valores que no hayan sido medidos. Entre las ecuaciones disponibles para realizar el ajuste, se destaca el modelo propuesto por Redlich-Kister [12], que permite representar las propiedades termodinámicas de una solución. Este método es flexible, no arbitrario y fue desarrollado para sistemas de dos o más componentes.

Para el caso de una mezcla binaria, la función de exceso de una propiedad termodinámica Q , determinada a presión y temperatura constante, puede ser descrita mediante la ecuación polinomial:

$$Q^E = x_1 \cdot x_2 \cdot \sum_k A_k (x_1 - x_2)^k \quad (2.14)$$

En esta ecuación, x_1 y x_2 son las fracciones molares de cada componente y A_k unos parámetros ajustables, los cuales son determinados a partir de un análisis de regresión no lineal por mínimos cuadrados.

Una particularidad de la ecuación de Redlich-Kister es que, para una mezcla equimolar, arroja como resultado $Q^E(x_1=x_2=0,5) = 0,25 \cdot A_0$. Es decir, el parámetro de interacción A_0 posee una interpretación física directa, pues su valor ajustado puede contrastarse con tablas de propiedades de exceso de mezclas equimolares. Ahora bien, el valor numérico de este parámetro exhibe una variabilidad a medida que se modifica la cantidad de términos a incluir en la serie de potencias de Redlich-Kister [12]. Como en la práctica sólo se cuenta con series discretas y finitas de datos, los coeficientes ajustados sí presentarán una leve variabilidad.

Por otro lado, si esta ecuación se combina con la definición de una función de exceso, la misma puede ser reescrita para correlacionar directamente la información experimental de una propiedad Q . Esta ecuación de ajuste viene dada por:

$$Q = x_1 \cdot Q_1 + x_2 \cdot Q_2 + x_1 \cdot x_2 \cdot \sum_k A_k (x_1 - x_2)^k \quad (2.15)$$

Adicionalmente, cuando se trata con soluciones cuyo comportamiento se considera como ideal, se puede reemplazar las fracciones molares x_i , por fracciones volumétricas ϕ_i . Por lo tanto la ecuación de ajuste obtenida finalmente es:

$$Q = \phi_1 \cdot Q_1 + \phi_2 \cdot Q_2 + \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot \sum_k A_k (\phi_1 - \phi_2)^k \quad (2.16)$$

Donde ϕ_1 y ϕ_2 son las fracciones volumétricas de cada componente, Q_1 y Q_2 son las propiedades termodinámicas de cada componente puro y A_k son los parámetros ajustables del modelo.

CAPITULO III: Materiales y metodología experimental.

En la presente tesis se determinaron valores de densidad, tensión superficial y tensión interfacial de distintas mezclas conformadas a partir de las muestras de hidrocarburo, agua y surfactante provistas por Bolland & Cía. Adicionalmente se realizó un análisis de la conductividad del agua de producción utilizada.

En la sección 3.1 se presentan en detalle las sustancias utilizadas para preparar las muestras. Se indican las principales características de los productos y los tratamientos que se realizaron para poder preparar las muestras a utilizar.

Los detalles específicos de las muestras necesarias para poder realizar los ensayos y el procedimiento utilizado para la preparación de las mismas se indica en la sección 3.2.

Los equipos utilizados para la realización de las mediciones experimentales se listan a continuación. Un análisis detallado del funcionamiento de cada uno de ellos se presenta en la sección 3.3.

- Los valores de densidad se determinaron utilizando un analizador de pulsos ultrasónicos ANTON PAAR DSA 5000 con control interno de temperatura.
- Las tensiones superficiales se determinaron utilizando un tensiómetro de volumen de gota LAUDA TVT2.
- El control de la temperatura para el equipo de medición de tensión superficial se realizó con un baño termostático LAUDA RP 1840.
- Las mediciones de temperatura en el equipo de medición de tensión superficial se realizaron con un termómetro ACORN TEMP 6 RTD.
- Los valores de conductividad se obtuvieron mediante un medidor de conductividad PARSEC ANTARES IV.

3.1- Sustancias utilizadas.

Para la preparación de las muestras para su medición, la compañía Bolland & Cía. se encargó de proveer las sustancias necesarias.

3.1.1- Agua de producción.

El agua de producción provista por Bolland & Cía. provenía de separadores a los cuales se envía la producción de los pozos productores de gas. El agua de producción presentó un elevado contenido de hidrocarburo y de sólidos en suspensión, por lo que se la sometió a un proceso de separación y filtrado para dejarla en condiciones de ser utilizada para la preparación de las muestras. El proceso comenzó con el trasvasado del contenido de agua de producción desde el envase que lo contiene hacia una ampolla de decantación, como la que se puede apreciar en la figura 3.1.1.1 (izq.). Se dejó reposar el líquido en la ampolla durante un día para luego comenzar el proceso de separación del agua con el hidrocarburo sobrenadante, obteniéndose agua con un contenido de hidrocarburo muy bajo, como se observa en la figura 3.1.1.1 (der.).

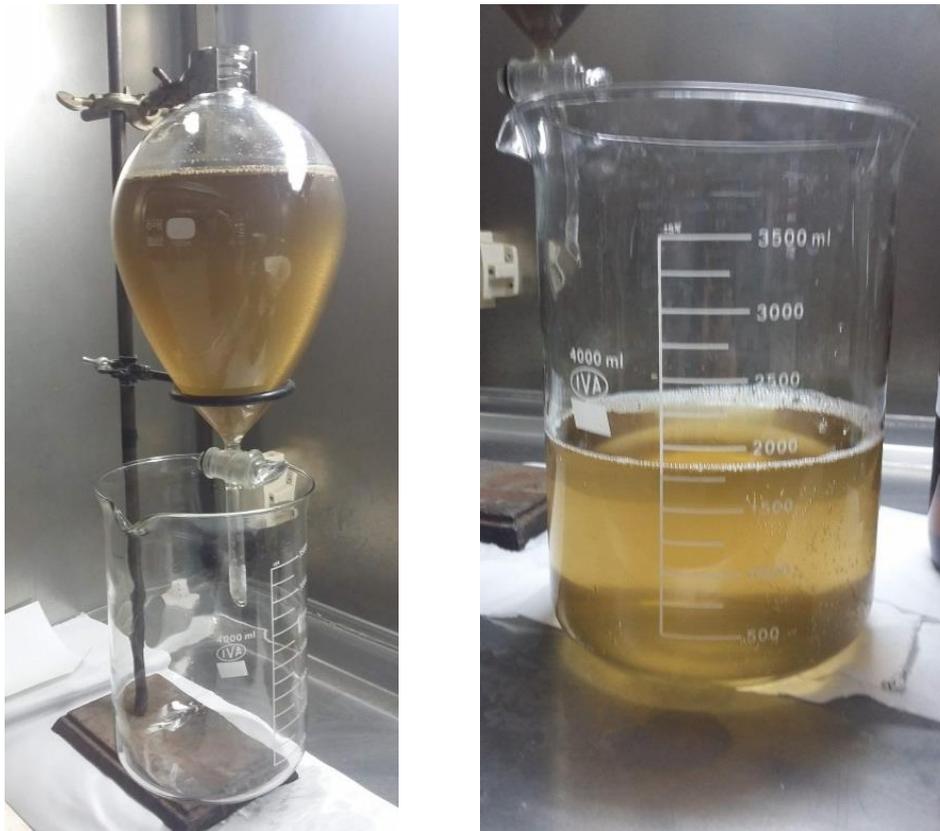


Figura 3.1.1.1. Ampolla de decantación con agua con elevado contenido de hidrocarburo (izq.) y agua separada del hidrocarburo (der.).

Una vez que se realizó la separación del agua y el hidrocarburo sobrenadante, se procedió a realizar un filtrado para retirar el contenido de sólidos en suspensión. Esta operación se llevó a cabo con embudos y papel filtro como se observa en la figura 3.1.1.2 (izq.) obteniéndose finalmente agua con bajo contenido de hidrocarburo y de sólidos como se observa en la figura 3.1.1.2 (der.).

Para el agua de producción resultante se determinaron los valores de densidad, tensión superficial y conductividad, obteniéndose para la densidad un valor de $1,06565 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, para la tensión superficial, un valor de $56,736 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ y para la conductividad, un valor de $14800 \mu\text{S}$.



Figura 3.1.1.2. Disposición de los elementos de filtrado (der.) y agua con bajo contenido de hidrocarburo y sólidos en suspensión.

3.1.2- Hidrocarburo.

El hidrocarburo utilizado para la preparación de las muestras fue proporcionado por Bolland & Cía. Se trata de un condensado que se obtiene asociado al gas producido y es recuperado en un separador. Proviene de un pozo productor de un yacimiento ubicado en la cuenca neuquina (figura 3.1.2.1).

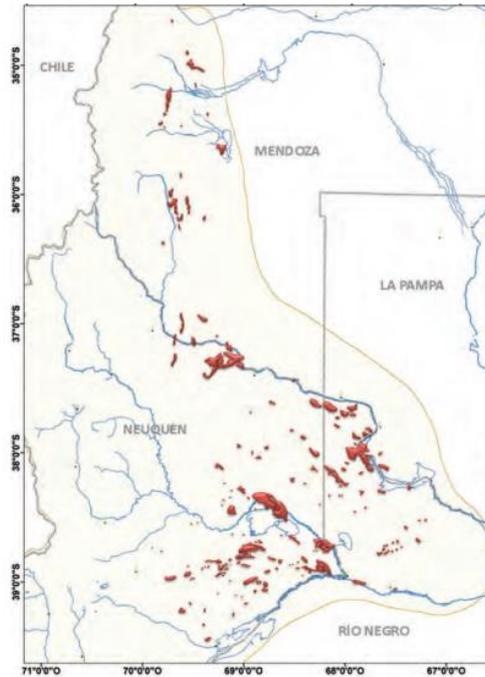


Figura 3.1.2.1. En rojo se observa la ubicación de los principales yacimientos de la cuenca neuquina.

Las principales características de los condensados obtenidos en la cuenca neuquina se pueden observar en la cromatografía presentada en la figura 3.1.2.2.

Composición Cromatográfica			
Componente	% molar	% Vol	% masa
Nitrógeno	0.7472	0.749	1.2268
Dióxido de Carbono	2.8718	2.862	7.4074
Oxígeno	0.0277	0.028	0.0519
Metano	95.6086	95.624	89.8963
Etano	0.6636	0.659	1.1695
Propano	0.0580	0.057	0.1499
Iso-Butano	0.0053	0.005	0.0180
Normal-Butano	0.0071	0.007	0.0243
Iso-Pentano	0.0021	0.002	0.0090
Normal-Pentano	0.0016	0.002	0.0068
Hexanos	0.0027	0.002	0.0135
Heptanos	0.0030	0.003	0.0175
Octanos y Superiores	0.0014	0.001	0.0092
Total:		100.0000	100.0000
Distribución de la Fracción C ₆ /C ₇ /C ₈			
Hexanos			38.07
Heptanos			42.35
Octanos y Superiores			19.58
Valores Calculados a Partir de la Composición (ref. ISO6976/GPA2145)			
Peso Molecular, [Kg/Kmol]			17.062
Volumen Molar, [m ³ /Kmol]			23.595
Poder Calorífico Superior, Kcal/m ³ :			8758
Poder Calorífico Superior, MJ/m ³ :			36.6546
Factor de Compresibilidad (Z):			0.9979
Densidad Absoluta:			0.7231
Densidad Relativa (Aire = 1):			0.5901
Índice de Wobbe, Kcal/m ³ :			11400
Punto de Rocío de Hidrocarburo (Peng Robinson a 5500 Kpa), °C:			0

Figura 3.1.2.2. Cromatografía realizada sobre una muestra de gas de un pozo productor ubicado en la cuenca neuquina.

El hidrocarburo empleado es líquido a presión atmosférica y temperatura ambiente. No se realizó ningún tratamiento previo a la preparación de las muestras, ya que este se encuentra puro y sin sólidos en suspensión, como se puede apreciar en la figura 3.1.2.3.

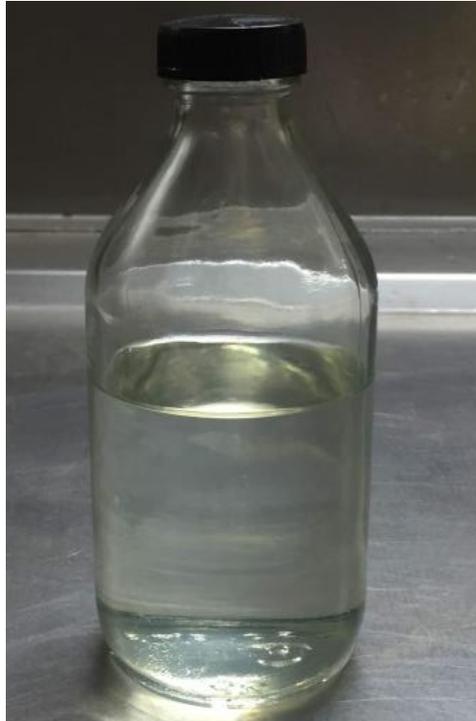


Figura 3.1.2.3. Condensado puro utilizado para la preparación de las muestras.

Se determinaron los valores de densidad y tensión superficial para el hidrocarburo puro, obteniéndose para la densidad, un valor de $0,71805 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y para la tensión superficial, un valor de $22,106 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

3.1.3- Agente espumante.

Para los ensayos requeridos, se dispuso de 2 espumantes distintos entregados por Bolland & Cía. Por cuestiones de confidencialidad, uno de ellos fue denominado producto espumante A y el otro, producto espumante B.

El espumante A, que se observa en la figura 3.1.3.1 (izq.), es un producto diseñado para tener mejor rendimiento en mezclas con alto corte de agua. Está compuesto principalmente por una mezcla de surfactante anfótero y surfactante aniónico. Es un producto relativamente inerte en términos de reactividad frente a otros químicos, por lo que resulta de gran aplicabilidad en tratamientos junto con agentes inhibidores de corrosión o incrustaciones. Presenta muy buena performance aun en

aguas de producción con elevado contenido de sales. La densidad medida para este espumante es de $1,06559 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y la tensión superficial es de $25,170 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.



Figura 3.1.3.1. Producto espumante A (izq.) y producto espumante B (der.).

El espumante B, que se observa en la figura 3.1.3.1 (der.), es un producto diseñado para tener mejor rendimiento en mezclas con alto corte de hidrocarburo, presentando excelente performance en mezclas cuyo contenido de hidrocarburo es hasta de 95%. Está compuesto principalmente por una mezcla de surfactante anfótero y surfactante no iónico, por lo que presenta muy baja carga iónica. La densidad medida para este espumante es de $1,04153 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y la tensión superficial es de $24,727 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

3.2- Preparación de muestras.

Teniendo en cuenta que los valores de densidad y tensión superficial se ven afectados al modificar las variables de temperatura, presión, concentración del espumante, relación hidrocarburo/agua y tipo de producto espumante, se decidió realizar mediciones afectando dichas variables, a excepción de la presión que se mantuvo constante en 1 atm.

Las muestras se prepararon a partir de la combinación de las siguientes condiciones:

- Tipo de producto espumante:
 - Sin producto espumante.
 - Producto A.
 - Producto B.
- Concentración del espumante:
 - 500 ppm
 - 1000 ppm
 - 2000 ppm
 - 4000 ppm
 - 6000 ppm
- Relación en porcentaje de hidrocarburo/agua:
 - 20/80
 - 50/50
 - 80/20
- Temperatura:
 - 293,15 K
 - 323,15 K
 - 343,15 K

La modalidad utilizada fue modificar una por una las variables, dejando el resto de ellas estáticas, para poder así analizar la funcionalidad existente entre la densidad y la tensión superficial con cada una de las variables modificadas.

El procedimiento para elaborar las muestras, tanto para las que contienen espumante como para las que no lo contienen, comenzó con la preparación de 10 ml de mezcla hidrocarburo/agua siguiendo la relación porcentual requerida, considerando porcentajes volumétricos. Una vez obtenida la mezcla, se determinó la densidad de la misma, dato necesario para poder calcular el volumen de espumante que se debe agregar a la muestra, para lograr la concentración deseada. Se utilizaron micro-pipetas como las observadas en la figura 3.1.3.1 para realizar las mediciones de volumen de las sustancias empleadas.



Figura 3.1.3.1. Micro-pipetas utilizadas para la preparación de las muestras.

Teniendo en cuenta las posibles combinaciones entre relación hidrocarburo/agua, concentración de espumante y tipo de espumante, se prepararon 33 muestras distintas. En la figura 3.1.3.2 se presentan algunas de las muestras preparadas.

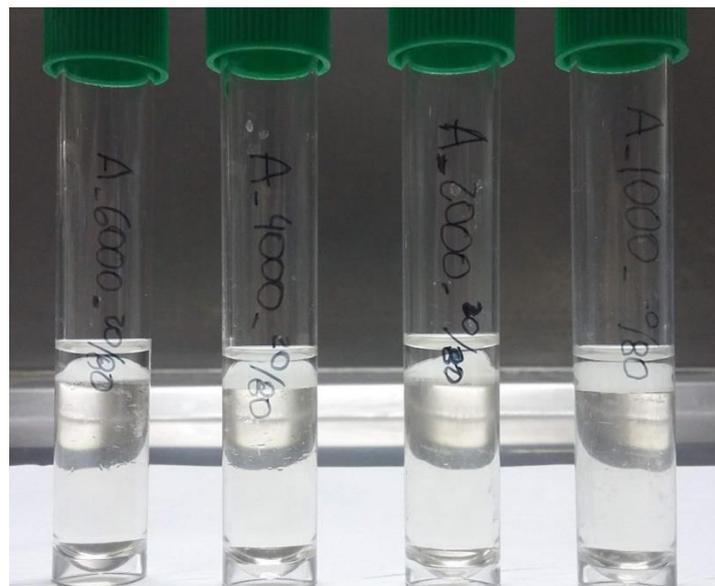


Figura 3.1.3.2. Muestras preparadas que contienen 20% hidrocarburo, 80% agua de producción y diversas concentraciones de espumante A.

Por otra parte, la preparación de las muestras para medir la tensión interfacial se realizó teniendo en cuenta el requerimiento del tensiómetro utilizado. Dicho requerimiento indica que la sustancia cuya densidad sea menor, en este caso el hidrocarburo, debe ir colocada en la cubeta y aquella cuya densidad sea mayor, debe ir colocada en la jeringa. Por lo tanto la dosificación de surfactante se realizó sobre el agua de producción, ya que esta fue la sustancia que se colocó en la jeringa dosificadora.

3.3- Dispositivos experimentales.

3.3.1- Analizador de pulsos ultrasónicos *ANTON PAAR DSA 5000*.

El equipo cuenta con una celda de vidrio de borosilicato en forma de *U* donde se coloca la muestra en estudio, un oscilador de referencia y una celda ultrasónica. La temperatura de la muestra es controlada mediante dos resistencias de platino Pt-100 en conjunto con bombas de calor por efecto Peltier.

Se cuenta con diez métodos de medición que contemplan las configuraciones experimentales más usuales. Se trabajó con el método “*DENS&VOS*” en particular, el cual permite medir la densidad de muestras con viscosidades menores a 700 mPa·s.

El equipo permite una precisión en la determinación de la densidad de $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ g·cm⁻³. El control de la temperatura se realiza con una precisión de $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ K.

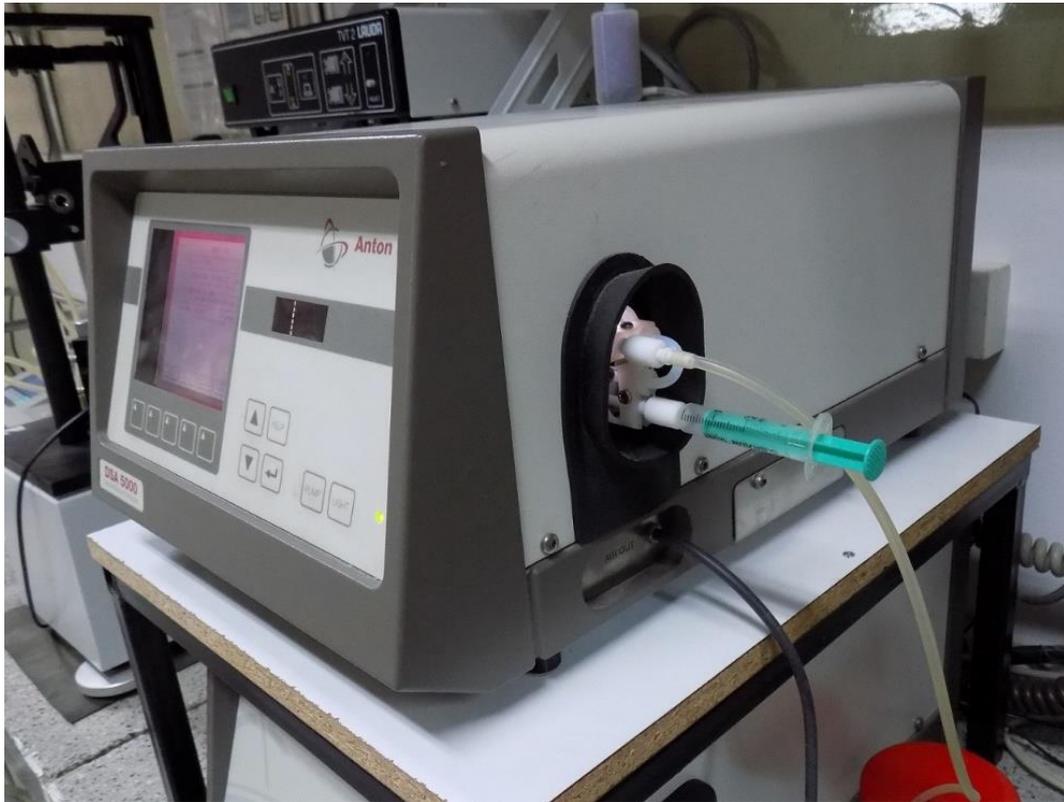


Figura 3.3.1.1. Analizador de pulsos ultrasónicos ANTON PAAR DSA 5000

Para la determinación de densidades, la celda en forma de *U* es excitada mediante un transductor piezoeléctrico ultrasónico, provocando así su oscilación para las frecuencias asociadas al sistema. Estas oscilaciones son detectadas mediante sensores ópticos y transformadas en una corriente alterna de idéntica frecuencia. Las

frecuencias están relacionadas con la masa del sistema y, por lo tanto, con la densidad de la muestra.

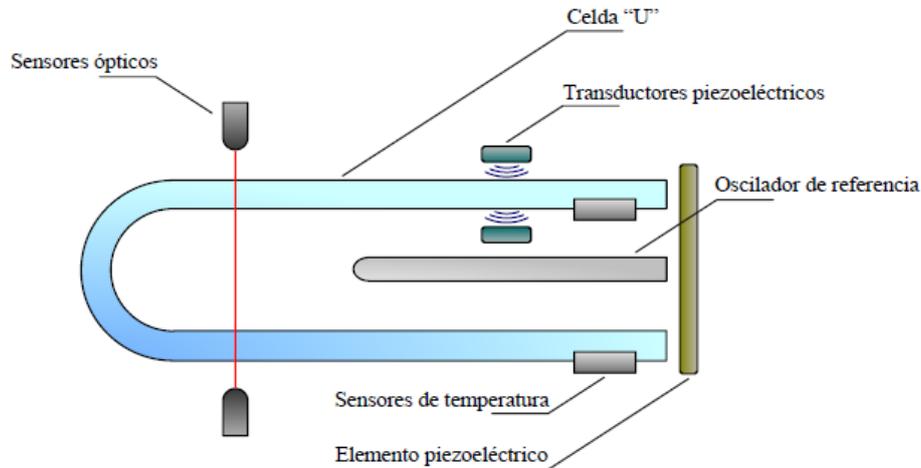


Figura 3.3.1.2. Componentes de la celda del analizador de pulsos ultrasónicos ANTON PAAR DSA 5000.

Su funcionalidad puede obtenerse a partir de un modelo masa-resorte que describe un movimiento armónico simple. Así, la ecuación correspondiente al período de oscilación, τ , se reescribe para explicitar la densidad de la muestra:

$$\tau = \sqrt{\frac{(\rho \cdot V)_{\text{Muestra}} + m_{\text{Celda}}}{k}} \rightarrow \rho = A\tau^2 - B \quad (3.1)$$

Donde A y B se conocen como constantes del equipo y se determinan a partir de una calibración. Se aprecia entonces que las frecuencias del sistema se verán influenciadas solamente por el volumen de muestra contenido entre los nodos estacionarios fijados por los puntos de apoyo de la celda.

El equipo incorpora a la ecuación anterior factores de corrección f_1 y f_2 que contemplan desviaciones debidas a la temperatura y a la viscosidad de la muestra, así como también a no linealidades presentes en el sistema. Además, el mismo no registra el período de oscilación de la celda en forma independiente, sino que lo compara con el del oscilador de referencia mediante un cociente, Q , entre ambos.

$$\rho = A \cdot f_1 \cdot \tau^2 - B \cdot f_2 \quad (3.2)$$

El ajuste y calibración del equipo se realizó de forma manual, utilizando agua bidestilada en el inicio de la etapa experimental. Se implementó un procedimiento de limpieza que implicaba el lavado del interior de la celda de medición con una solución de agua jabonosa, luego de retirada la muestra analizada, luego se procedía a

enjuagar el interior de la celda con agua destilada y posteriormente se realizaba un control de la limpieza del equipo haciendo una medición de la densidad del aire a presión atmosférica, para corroborar la limpieza de la celda.

La adquisición de los datos de densidad de la muestra analizada se realizó de forma manual, tomando los valores de densidad mostrados en la pantalla del instrumento de medición.

3.3.2- Tensiómetro *LAUDA TVT2*.

El equipo consiste en una unidad mecánica que opera en conjunto con una unidad de control electrónico. En la unidad mecánica, dos husillos accionados por un motor permiten controlar la posición del vástago de una jeringa de alta precisión que contiene la muestra en estudio. Montado a dicha jeringa se dispone un tubo capilar de 1,385 mm de radio externo, el cual se encuentra posicionado dentro de una cubeta sellada a la atmósfera. Asimismo, la jeringa se monta dentro de una camisa por la que circula líquido refrigerante. La cubeta también se conecta al mismo circuito de refrigeración.

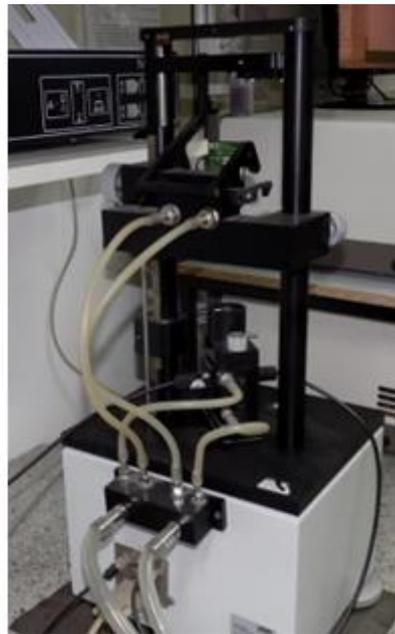
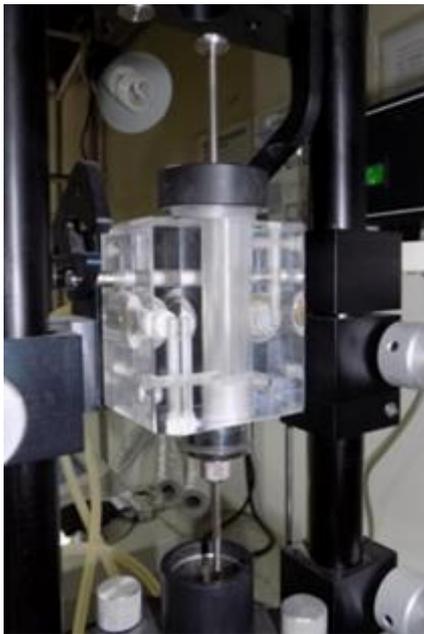


Figura 3.3.2.1. Jeringa montada en la camisa refrigerante y en el equipo LAUDA TVT2 (izq.) y vista posterior del equipo (der.).

El movimiento del vástago induce la formación y crecimiento de una gota colgante sobre la punta del capilar. Cuando la misma alcanza su tamaño crítico, se desprende y es registrada por un sensor fotoeléctrico de barrera de luz instalado en el equipo. Esta situación ocurre cuando el peso de la gota compensa las fuerzas

intermoleculares debidas a la tensión superficial, lo que conduce al siguiente balance de fuerzas:

$$\sigma \cdot 2 \cdot \pi \cdot r_{Cap} = \Delta\rho \cdot V \cdot g \cdot F \rightarrow \sigma = \frac{\Delta\rho \cdot V_c \cdot g \cdot F}{2 \cdot \pi \cdot r_{Cap}} \quad (3.3)$$

Donde r_{Cap} es el radio del tubo capilar, $\Delta\rho$ la diferencia de densidad entre las fases intervinientes (en este caso, la muestra líquida y aire), g es la aceleración gravitatoria, V_c es el volumen crítico de la gota y F es un factor de corrección.

La necesidad de un factor de corrección es una consecuencia de la naturaleza dinámica del mecanismo de fragmentación de una gota, el cual se presenta en la figura 3.3.2.2. Dicho proceso comienza cuando el peso de la misma aumenta por encima del valor de equilibrio anteriormente mencionado. A su vez, culmina con la formación de una gota principal, una gota residual sobre el extremo del tubo capilar y una o más gotas satélites. La presencia de estas últimas es el resultado de la inestabilidad mecánica de la estricción generada durante el desprendimiento.

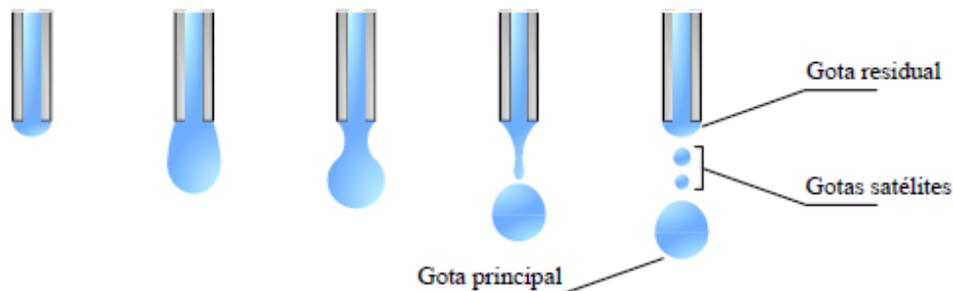


Figura 3.3.2.2. Proceso de crecimiento y fragmentación de una gota en el tubo capilar del equipo.

En resumen, el hecho de que un volumen residual sea dejado atrás durante el desprendimiento de la gota justifica la inclusión de un factor de corrección. Harkins y Brown [13] introdujeron este factor como una función de r_{Cap}/a , donde a es una constante capilar que depende de la tensión superficial del líquido. Esto conduce a una ecuación implícita en σ que debe ser resuelta en forma iterativa. En su lugar, el equipo emplea una ecuación polinomial propuesta por Wilkinson [14] que vincula r_{Cap}/a con $r_{Cap}/V_c^{1/3}$, ya que con este último cociente resulta posible obtener σ en forma directa.

La precisión en la determinación de la tensión superficial es de $\pm 1 \cdot 10^{-2} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. La temperatura fue controlada en forma externa mediante un baño LAUDA RP 1840 y registrada con un termómetro digital ACORN TEMP 6 RTD. Para reducir la pérdida de calor en la zona de medición (cubeta) se confeccionó un recubrimiento aislante.

Cada valor de tensión superficial se obtuvo a partir de una media de tres mediciones de la forma $\sigma_i \pm \Delta\sigma_i$.

3.3.3- Baño termostático *LAUDA RP 1840*.



Figura 3.3.3.1. Baño termostático *LAUDA RP 1840*.

Es un equipo eléctrico de refrigeración y calefacción que se utiliza para controlar la temperatura de las mediciones de tensión superficial, mediante la circulación de un líquido refrigerante, en este caso agua destilada, a través de la camisa refrigerante y alrededor de la cubeta de medición. El equipo permite la regulación de la temperatura entre 233,15 K y 473,15 K dependiendo del líquido de refrigeración/calefacción. En este caso, como el líquido refrigerante utilizado es agua destilada, solo se puede regular la temperatura entre 278,15 K y 363,15 K y permite mantener una estabilidad de temperatura del baño de $\pm 0,1$ K.

Esta versión del equipo incluye un control central con display LED de 5 caracteres que permite establecer y controlar las condiciones de operación del equipo. Cuenta con un depósito de 18 litros para el líquido refrigerante. También dispone de

una bomba Varioflex, con caudal máximo de $25 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ y presión máxima de 0,7 bar, que permite regular el caudal del líquido refrigerante en ocho estados diferentes. El valor de temperatura de operación del baño se determina a partir de la medición con una Pt100 que está incluida en el equipo.

La unidad de refrigeración consiste en uno o dos compresores sellados herméticamente y un dissipador compuesto de laminillas por el que circula aire movido por un ventilador para disipar el calor generado.

3.3.4- Termómetro digital ACORN TEMP 6 RTD.

Es un dispositivo que se utiliza para medir la temperatura mediante un sensor Pt100. Este es un tipo específico de sensor RTD que permite la detección de temperatura por variación de la resistencia. La característica más importante de los elementos Pt100 es que están fabricados con platino con una resistencia eléctrica de 100Ω a una temperatura de 273,15 K. Es el tipo más común de sensor RTD. Los elementos Pt100 están montados normalmente en algún tipo de vaina o funda protectora para formar una sonda, y éstos se conocen comúnmente como sonda Pt100. Este termómetro permite una resolución de 0,1 K y una precisión de $\pm 0,2 \text{ K}$.



Figura 3.3.4.1. Termómetro digital ACORN TEMP 6 RTD.

3.3.5- Medidor de conductividad *PARSEC ANTARES IV*.

Este equipo se utiliza para medir la conductividad eléctrica de una muestra mediante la utilización de una celda de inmersión de vidrio tipo PYREX con electrodos de platino platinizado de constante 1 cm^{-1} .



Figura 3.3.5.1. Medidor de conductividad *PARSEC ANTARES IV*.

El medidor de conductividad posee un rango de $0,02$ a $20.000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ dividido en cuatro etapas con una exactitud de $0,5\%$ en las etapas intermedias y de 2% en las etapas inicial y final y una precisión de $\pm 1\%$ del valor leído. Cuenta con una corrección por temperatura correspondiente al cloruro de sodio de $2,3\%/K$.

CAPITULO IV: Análisis y discusión de resultados.

4.1- Resultados experimentales.

En esta sección se condensa toda la información experimental obtenida a partir de las distintas muestras analizadas. Se presentan los resultados producidos para las mediciones de densidad y tensión superficial de las muestras, de acuerdo a las condiciones en que se realizaron dichas mediciones.

En las tablas 4.1.1 a 4.1.6 se muestran los valores de densidad y tensión superficial para muestras de hidrocarburo-agua en las cuales se modificó el contenido de hidrocarburo, dejando constantes los valores de temperatura y concentración del espumante.

Tabla 4.1.1. Valores experimentales de densidad, ρ , y tensión superficial, σ , para las mezclas de hidrocarburo-agua sin espumante evaluadas a 293,15 K.

	C_{Esp} ppm	ϕ_{HC} -	ρ gr·cm ⁻³	σ mN·m ⁻¹
Blanco	0	0	1,06565	56,736
		0,2	1,05857	36,987
		0,5	0,91213	29,320
		0,8	0,71820	22,680
		1	0,71805	22,106

Tabla 4.1.2. Valores experimentales de densidad, ρ , y tensión superficial, σ , para las mezclas de hidrocarburo-agua con 500 ppm de espumante A y B, evaluadas a 293,15 K.

	C_{Esp} ppm	ϕ_{HC} -	ρ gr·cm ⁻³	σ mN·m ⁻¹
Espumante A	500	0	1,06426	31,208
		0,2	1,05553	27,040
		0,5	0,91212	23,060
		0,8	0,74537	16,189
		1	0,71913	22,086
Espumante B	500	0	1,06431	29,823
		0,2	1,05830	31,310
		0,5	0,90930	24,270
		0,8	0,74560	18,086
		1	0,72042	22,064

Tabla 4.1.3. Valores experimentales de densidad, ρ , y tensión superficial, σ , para las mezclas de hidrocarburo-agua con 1000 ppm de espumante A y B, evaluadas a 293,15 K.

	C_{Esp} ppm	ϕ_{HC} -	ρ gr·cm ⁻³	σ mN·m ⁻¹
Espumante A	1000	0	1,06471	28,237
		0,2	1,05563	26,721
		0,5	0,94776	22,781
		0,8	0,75077	16,753
		1	0,71881	22,027
Espumante B	1000	0	1,06409	29,068
		0,2	1,06134	29,986
		0,5	0,92267	24,405
		0,8	0,74963	17,028
		1	0,71964	21,907

Tabla 4.1.4. Valores experimentales de densidad, ρ , y tensión superficial, σ , para las mezclas de hidrocarburo-agua con 2000 ppm de espumante A y B, evaluadas a 293,15 K.

	C_{Esp} ppm	ϕ_{HC} -	ρ gr·cm ⁻³	σ mN·m ⁻¹
Espumante A	2000	0	1,06384	27,061
		0,2	1,05838	26,028
		0,5	0,86612	20,397
		0,8	0,75428	17,955
		1	0,72075	22,024
Espumante B	2000	0	1,06457	26,344
		0,2	1,05361	29,676
		0,5	0,89064	24,714
		0,8	0,74113	17,243
		1	0,72092	21,868

Tabla 4.1.5. Valores experimentales de densidad, ρ , y tensión superficial, σ , para las mezclas de hidrocarburo-agua con 4000 ppm de espumante A y B, evaluadas a 293,15 K.

	C_{Esp} ppm	ϕ_{HC} -	ρ gr·cm ⁻³	σ mN·m ⁻¹
Espumante A	4000	0	1,06316	25,224
		0,2	1,05745	26,318
		0,5	0,90594	21,293
		0,8	0,76751	18,232
		1	0,72160	21,647
Espumante B	4000	0	1,06456	25,375
		0,2	1,05480	28,727
		0,5	0,90822	24,026
		0,8	0,74608	17,652
		1	0,72098	21,946

Tabla 4.1.6. Valores experimentales de densidad, ρ , y tensión superficial, σ , para las mezclas de hidrocarburo-agua con 6000 ppm de espumante A y B, evaluadas a 293,15 K.

	C_{Esp} ppm	ϕ_{HC} -	ρ gr·cm ⁻³	σ mN·m ⁻¹
Espumante A	6000	0	1,06300	24,876
		0,2	1,06183	26,208
		0,5	0,91576	22,890
		0,8	0,78481	18,505
		1	0,72232	21,182
Espumante B	6000	0	1,06435	24,544
		0,2	1,05596	29,292
		0,5	0,90862	24,521
		0,8	0,74186	18,106
		1	0,71957	21,875

En las figuras 4.1.1 a 4.1.12 se ilustra la variación de las propiedades medidas experimentalmente, a 293,15 K, en función de la fracción volumétrica de hidrocarburo. Adicionalmente, se ajustaron los datos obtenidos experimentalmente, según el modelo de Redlich-Kister, para obtener una curva que permita predecir valores para los cuales

no se cuenta con información experimental. Se ajustó una curva para cada valor de concentración de espumante y cada una de estas se puede observar en la figura que le corresponde. Se evaluó utilizar 2 o 3 parámetros en el ajuste, y se optó finalmente por el modelo con 3 parámetros ya que otorga un mejor ajuste a los datos utilizados. Dichos parámetros se pueden observar en las tablas 4.1.7 y 4.1.8.

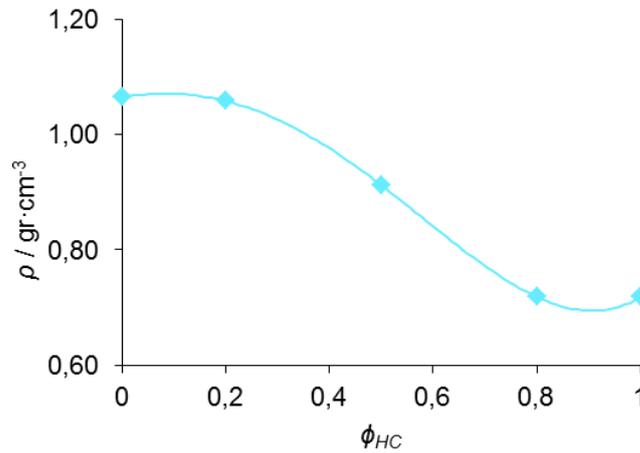


Figura 4.1.1. Valores experimentales de densidad para el sistema hidrocarburo-agua: (♦) Sin espumante. La línea continua corresponde al ajuste realizado con la ecuación de Redlich-Kister.

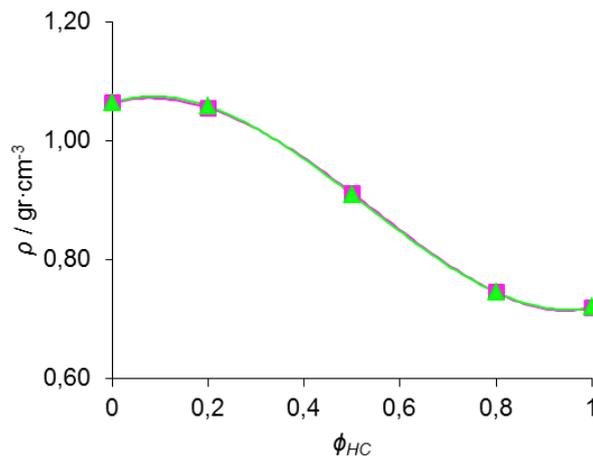


Figura 4.1.2. Valores experimentales de densidad para el sistema hidrocarburo-agua con 500 ppm de espumante: (■) Espumante A; (▲) Espumante B. Las líneas continuas corresponden al ajuste realizado con la ecuación de Redlich-Kister.

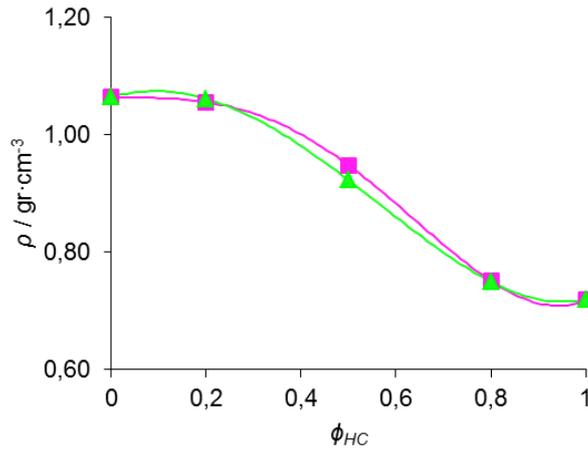


Figura 4.1.3. Valores experimentales de densidad para el sistema hidrocarburo-agua con 1000 ppm de espumante: (■) Espumante A; (▲) Espumante B. Las líneas continuas corresponden al ajuste realizado con la ecuación de Redlich-Kister.

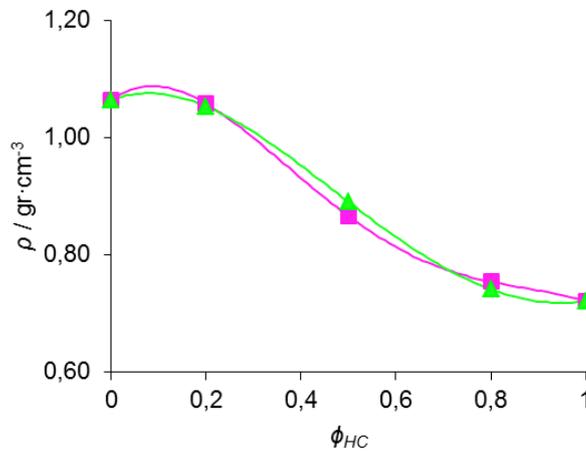


Figura 4.1.4. Valores experimentales de densidad para el sistema hidrocarburo-agua con 2000 ppm de espumante: (■) Espumante A; (▲) Espumante B. Las líneas continuas corresponden al ajuste realizado con la ecuación de Redlich-Kister.

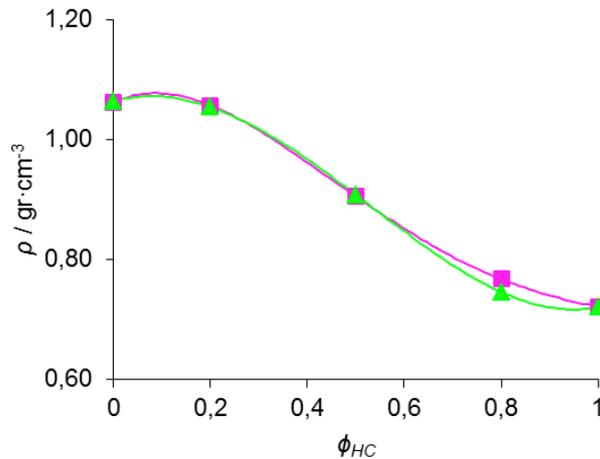


Figura 4.1.5. Valores experimentales de densidad para el sistema hidrocarburo-agua con 4000 ppm de espumante: (■) Espumante A; (▲) Espumante B. Las líneas continuas corresponden al ajuste realizado con la ecuación de Redlich-Kister.

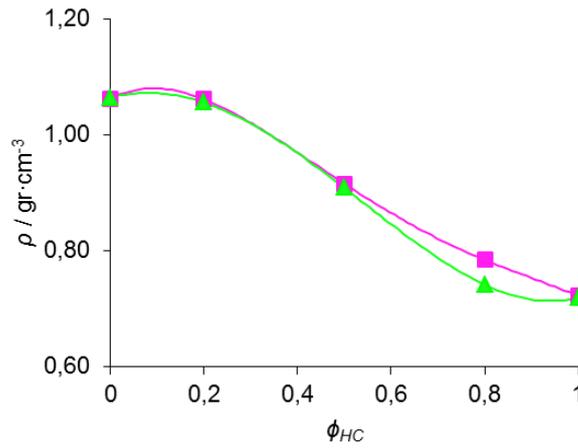


Figura 4.1.6. Valores experimentales de densidad para el sistema hidrocarburo-agua con 6000 ppm de espumante: (■) Espumante A; (▲) Espumante B. Las líneas continuas corresponden al ajuste realizado con la ecuación de Redlich-Kister.

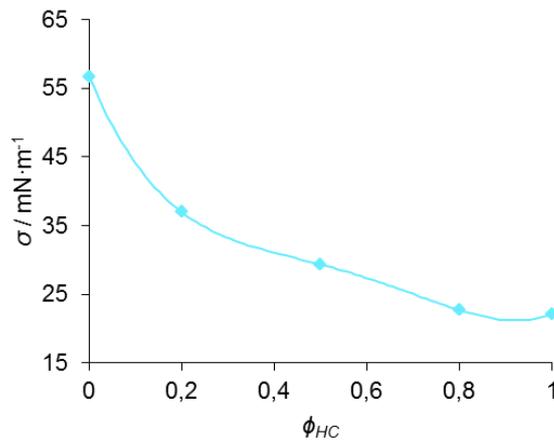


Figura 4.1.7. Valores experimentales de tensión superficial para el sistema hidrocarburo-agua: (◆) Sin espumante. La línea continua corresponde al ajuste realizado con la ecuación de Redlich-Kister.

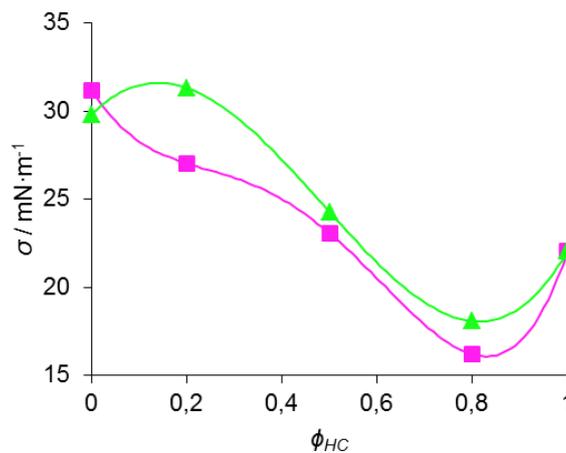


Figura 4.1.8. Valores experimentales de tensión superficial para el sistema hidrocarburo-agua con 500 ppm de espumante: (■) Espumante A; (▲) Espumante B. Las líneas continuas corresponden al ajuste realizado con la ecuación de Redlich-Kister.

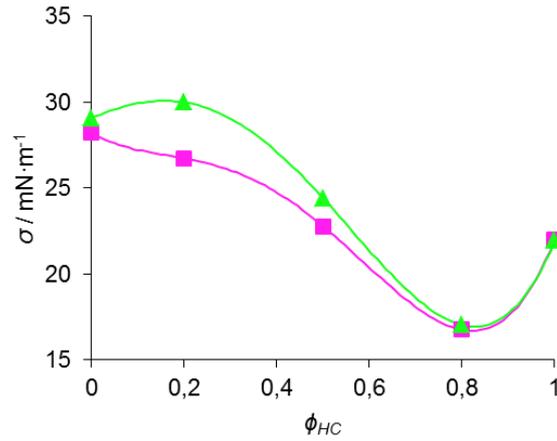


Figura 4.1.9. Valores experimentales de tensión superficial para el sistema hidrocarburo-agua con 1000 ppm de espumante: (■) Espumante A; (▲) Espumante B. Las líneas continuas corresponden al ajuste realizado con la ecuación de Redlich-Kister.

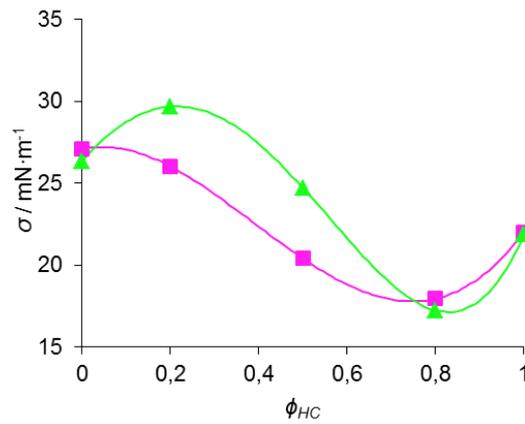


Figura 4.1.10. Valores experimentales de tensión superficial para el sistema hidrocarburo-agua con 2000 ppm de espumante: (■) Espumante A; (▲) Espumante B. Las líneas continuas corresponden al ajuste realizado con la ecuación de Redlich-Kister.

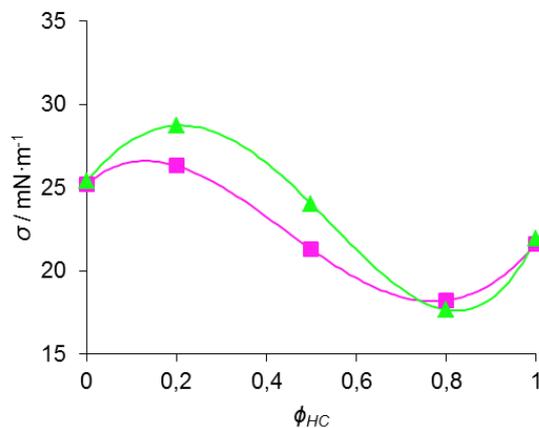


Figura 4.1.11. Valores experimentales de tensión superficial para el sistema hidrocarburo-agua con 4000 ppm de espumante: (■) Espumante A; (▲) Espumante B. Las líneas continuas corresponden al ajuste realizado con la ecuación de Redlich-Kister.

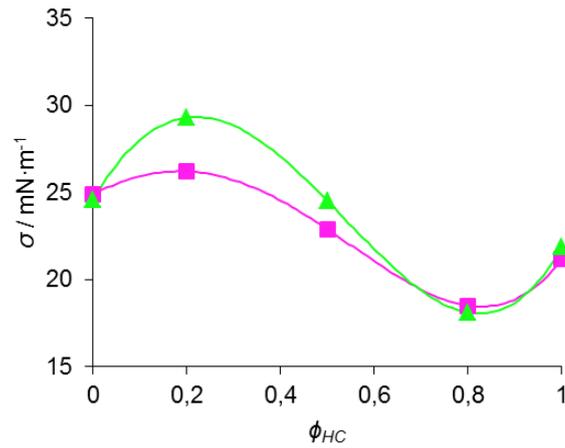


Figura 4.1.12. Valores experimentales de tensión superficial para el sistema hidrocarburo-agua con 6000 ppm de espumante: (■) Espumante A; (▲) Espumante B. Las líneas continuas corresponden al ajuste realizado con la ecuación de Redlich-Kister.

Tabla 4.1.7. Coeficientes de ajuste, A_1 , A_2 y A_3 , de la ecuación de Redlich-Kister para la densidad en función de la fracción de hidrocarburo.

	C_{Esp} ppm	A_0 gr·cm ⁻³	A_1 gr·cm ⁻³	A_2 gr·cm ⁻³
Blanco	0	0,08112	-0,68651	-0,28549
Espumante A	500	0,08171	-0,53689	-0,07503
	1000	0,22400	-0,50688	-0,42361
	2000	-0,10470	-0,51170	0,53450
	4000	0,05424	-0,44273	0,19829
	6000	0,09240	-0,37819	0,27563
	Espumante B	500	0,06774	-0,55398
1000		0,12322	-0,54708	-0,10582
2000		-0,00842	-0,55359	0,10368
4000		0,06180	-0,53423	-0,03851
6000		0,06664	-0,55850	-0,06445

Tabla 4.1.8. Coeficientes de ajuste, A_1 , A_2 y A_3 , de la ecuación de Redlich-Kister para la tensión superficial en función de la fracción de hidrocarburo.

	C_{Esp} ppm	A_0 $mN \cdot m^{-1}$	A_1 $mN \cdot m^{-1}$	A_2 $mN \cdot m^{-1}$
Blanco	0	-40,404	33,703	-54,216
	500	-14,348	-28,009	-47,514
	1000	-9,404	-32,510	-32,819
Espumante A	2000	-16,582	-26,306	1,773
	4000	-8,570	-30,936	3,658
	6000	-0,556	-28,576	-10,131
Espumante B	500	-6,694	-44,628	-3,029
	1000	-4,330	-45,111	-22,356
	2000	2,432	-50,768	-17,980
	4000	1,462	-46,967	-12,238
	6000	5,246	-49,920	-6,074

Según lo expuesto en las tablas y figuras precedentes, se puede observar aproximadamente el mismo comportamiento para la variación de la densidad de la mezcla en función de la fracción volumétrica de hidrocarburo, para todas las dosis de espumante analizadas. Es de notar que ambos espumantes se comportan de manera similar, sin embargo se puede observar una pequeña diferencia para mezclas cuya fracción de hidrocarburo es mayor que la fracción de agua de producción. Aquellas muestras que fueron dosificadas con producto espumante A presentan una disminución de la densidad de la mezcla, menor que aquellas muestras que fueron dosificadas con el producto espumante B. Este efecto se hace más notorio a medida que la concentración del surfactante es mayor. Sin embargo, las diferencias no son muy importantes.

Por otra parte, al analizar el comportamiento de la tensión superficial de las muestras en función de la fracción de hidrocarburo, se pueden observar algunas diferencias. En primer lugar, se puede apreciar una importante disminución de la tensión superficial en aquellas muestras que contenían producto espumante A, y no así en aquellas que contenían producto espumante B, para las muestras cuya fracción de hidrocarburo es pequeña. Esta diferencia en el comportamiento se atenúa a medida que crece la fracción de hidrocarburo presente en la muestra, revirtiéndose ligeramente para aquellas con elevada concentración de surfactante y en las que la fracción de hidrocarburo es sensiblemente mayor a la fracción de agua de producción.

Este comportamiento se puede explicar desde el punto de vista de la característica iónica de los surfactantes. El producto A está formado por una mezcla de surfactante anfótero con surfactante aniónico, por lo tanto se ioniza fácilmente en mezclas con mayor contenido de agua que hidrocarburo, a diferencia del producto B, que al estar compuesto por una mezcla de surfactante anfótero con surfactante no iónico, no requiere ionización para obtener la molécula tensoactiva. Esto le otorga mejor comportamiento tensoactivo al producto A en mezclas cuya fracción de agua es mayor que la de hidrocarburo. Por otra parte, para mezclas cuya fracción de hidrocarburo es mayor que la de agua, la disminución en la efectividad del producto A se explica también a partir de la característica aniónica del surfactante, ya que al haber menor contenido de agua, se ve dificultada la ionización del espumante. Sin embargo, ambos productos presentan buena disminución de la tensión superficial para cualquier contenido de hidrocarburo y la diferencia entre ambos en las muestras con mayor fracción de hidrocarburo es mínima.

A continuación, en la tabla 4.1.9 se puede observar los resultados obtenidos para las muestras medidas a las temperaturas previstas. En este caso se dejaron constantes los valores de fracción volumétrica de hidrocarburo y concentración de espumante.

Tabla 4.1.9. Valores experimentales de densidad, ρ , y tensión superficial, σ , para muestras evaluadas a distintas temperaturas.

	C_{Esp} ppm	ϕ_{HC} -	T K	ρ gr·cm ⁻³	σ mN·m ⁻¹
Blanco	0	0	293,15	1,06565	56,736
			323,15	1,05230	54,722
			343,15	1,03846	50,978
Blanco	0	0,2	293,15	1,05857	36,987
			323,15	1,02143	22,845
			343,15	-	-
A	2000	0,2	293,15	1,05838	26,028
			323,15	1,02669	21,969
			343,15	0,97226	18,870
B	2000	0,2	293,15	1,05361	29,676
			323,15	1,02482	22,311
			343,15	1,00455	20,400

Las figuras 4.1.13 y 4.1.14 muestran la variación de densidad y tensión superficial en función de la temperatura. Se debe aclarar que no fue posible registrar el valor de densidad y de tensión superficial a 343,15 K, para la mezcla de hidrocarburo-agua con 20% de hidrocarburo y sin espumante agregado, ya que en dichas condiciones la mezcla no se mantuvo estable y no se pudo realizar la determinación.

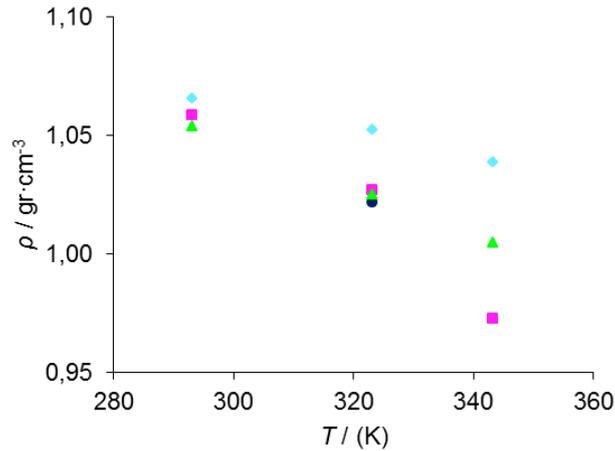


Figura 4.1.13. Valores experimentales de densidad para muestras evaluadas a distintas temperaturas: (♦) Muestra de agua sin hidrocarburo y sin espumante; (●) Muestra de agua con hidrocarburo y sin espumante; (■) Muestra de agua con hidrocarburo y espumante A; (▲) Muestra de agua con hidrocarburo y espumante B.

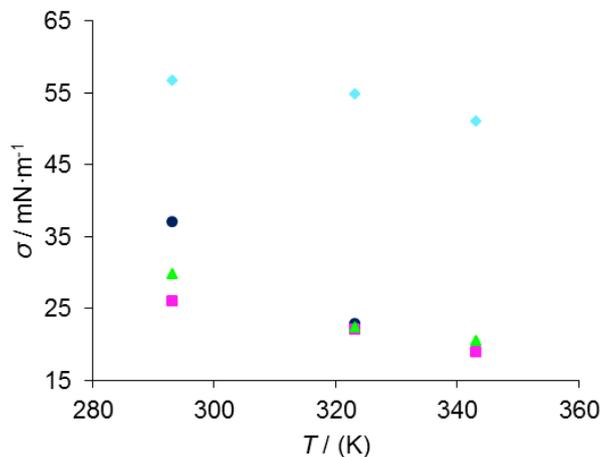


Figura 4.1.14. Valores experimentales de tensión superficial para muestras evaluadas a distintas temperaturas: (♦) Muestra de agua sin hidrocarburo y sin espumante; (●) Muestra de agua con hidrocarburo y sin espumante; (■) Muestra de agua con hidrocarburo y espumante A; (▲) Muestra de agua con hidrocarburo y espumante B.

Como se puede apreciar, los ensayos realizados a tres temperaturas distintas presentan un comportamiento similar para todas las muestras analizadas. En el caso de la variación de densidad se observa una disminución de la misma en las 4 muestras analizadas. Se advierte una marcada diferencia entre la muestra con

producto espumante A, que muestra una mayor disminución de la densidad en función del aumento de temperatura, que la muestra que contenía producto espumante B. Sin embargo, al observar que las diferencias son mínimas y además la muestra que no contenía espumante presenta una variación similar a la que exhiben aquellas dosificadas con espumante, se puede decir que la influencia del espumante en la variación de la densidad en función de la temperatura no es importante.

En el caso de la variación de tensión superficial, se observa una tasa de variación de la tensión superficial en función de la temperatura similar para ambos espumantes. Se puede advertir que la presencia de surfactante en la mezcla modifica el punto de ebullición, de manera tal que no fue posible registrar los valores de densidad y tensión superficial de la muestra evaluada a 343,15 K. Sin embargo, las muestras que contenían producto espumante, sea producto A o producto B, no presentaron este comportamiento, permitiendo registrar ambos valores correctamente.

En las tablas 4.1.10 a 4.1.14 se presentan los valores de densidad y tensión superficial obtenidos para las muestras preparadas con distinta concentración de espumante, manteniendo constantes los valores de fracción volumétrica de hidrocarburo y de temperatura.

Tabla 4.1.10. Valores de densidad, ρ , y tensión superficial, σ , para muestras sin contenido de hidrocarburo, con distinta concentración de espumante, evaluadas a 293,15 K.

	ϕ_{HC}	C_{Esp}	ρ	σ
	-	ppm	gr·cm ⁻³	mN·m ⁻¹
Espumante A	0	0	1,06565	56,736
		500	1,06426	31,208
		1000	1,06471	28,237
		2000	1,06384	27,061
		4000	1,06316	25,224
		6000	1,06300	24,876
Espumante B	0	0	1,06565	56,736
		500	1,06431	29,823
		1000	1,06409	29,068
		2000	1,06457	26,344
		4000	1,06456	25,375
		6000	1,06435	24,544

Tabla 4.1.11. Valores de densidad, ρ , y tensión superficial, σ , para muestras con 20% de contenido de hidrocarburo, con distinta concentración de espumante, evaluadas a 293,15 K.

	ϕ_{HC}	C_{Esp}	ρ	σ
	-	ppm	gr·cm ⁻³	mN·m ⁻¹
Espumante A	0,2	0	1,05857	36,987
		500	1,05553	27,040
		1000	1,05563	26,721
		2000	1,05838	26,028
		4000	1,05745	26,318
		6000	1,06183	26,208
Espumante B	0,2	0	1,05857	36,987
		500	1,05830	31,310
		1000	1,06134	29,986
		2000	1,05361	29,676
		4000	1,05480	28,727
		6000	1,05596	29,292

Tabla 4.1.12. Valores de densidad, ρ , y tensión superficial, σ , para muestras con 50% de contenido de hidrocarburo, con distinta concentración de espumante, evaluadas a 293,15 K.

	ϕ_{HC}	C_{Esp}	ρ	σ
	-	ppm	gr·cm ⁻³	mN·m ⁻¹
Espumante A	0,5	0	0,91213	29,320
		500	0,91212	23,060
		1000	0,94776	22,781
		2000	0,86612	20,397
		4000	0,90594	21,293
		6000	0,91576	22,890
Espumante B	0,5	0	0,91213	29,320
		500	0,90930	24,270
		1000	0,92267	24,405
		2000	0,89064	24,714
		4000	0,90822	24,026
		6000	0,90862	24,521

Tabla 4.1.13. Valores de densidad, ρ , y tensión superficial, σ , para muestras con 80% de contenido de hidrocarburo, con distinta concentración de espumante, evaluadas a 293,15 K.

	ϕ_{HC}	C_{Esp}	ρ	σ
	-	ppm	gr·cm ⁻³	mN·m ⁻¹
Espumante A	0,8	0	0,71820	22,680
		500	0,74537	16,189
		1000	0,75077	16,753
		2000	0,75428	17,955
		4000	0,76751	18,232
		6000	0,78481	18,505
Espumante B	0,8	0	0,71820	22,680
		500	0,74560	18,086
		1000	0,74963	17,028
		2000	0,74113	17,243
		4000	0,74608	17,652
		6000	0,74186	18,106

Tabla 4.1.14. Valores de densidad, ρ , y tensión superficial, σ , para muestras sin contenido de agua, con distinta concentración de espumante, evaluadas a 293,15 K.

	ϕ_{HC}	C_{Esp}	ρ	σ
	-	ppm	gr·cm ⁻³	mN·m ⁻¹
Espumante A	1	0	0,71805	22,106
		500	0,71913	22,086
		1000	0,71881	22,027
		2000	0,72075	22,024
		4000	0,72160	21,647
		6000	0,72232	21,182
Espumante B	1	0	0,71805	22,106
		500	0,72042	22,064
		1000	0,71964	21,907
		2000	0,72092	21,868
		4000	0,72098	21,946
		6000	0,71957	21,875

A partir de los datos recolectados, se obtuvieron las figuras 4.1.15 a 4.1.24, en las cuales se puede observar la variación de las propiedades analizadas en función de la concentración de espumante.

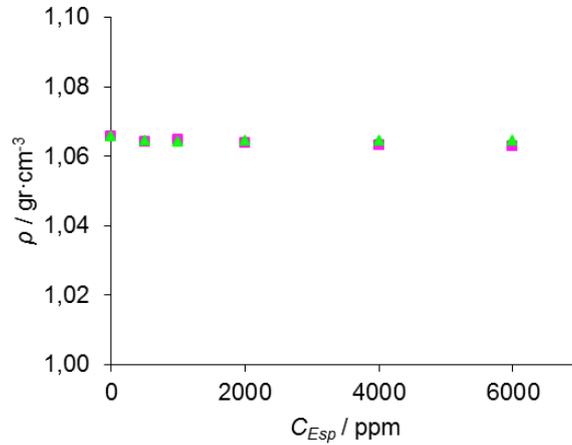


Figura 4.1.15. Valores experimentales de densidad para muestras de agua sin contenido de hidrocarburo a 293,15 K: (■) Espumante A; (▲) Espumante B.

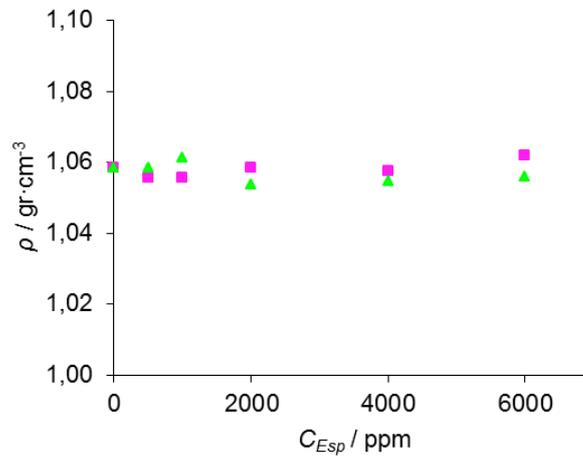


Figura 4.1.16. Valores experimentales de densidad para muestras de agua con 20% de contenido de hidrocarburo a 293,15 K: (■) Espumante A; (▲) Espumante B.

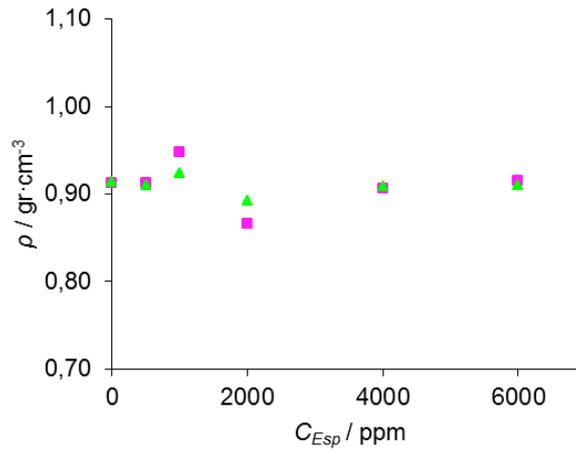


Figura 4.1.17. Valores experimentales de densidad para muestras de agua con 50% de contenido de hidrocarburo a 293,15 K: (■) Espumante A; (▲) Espumante B.

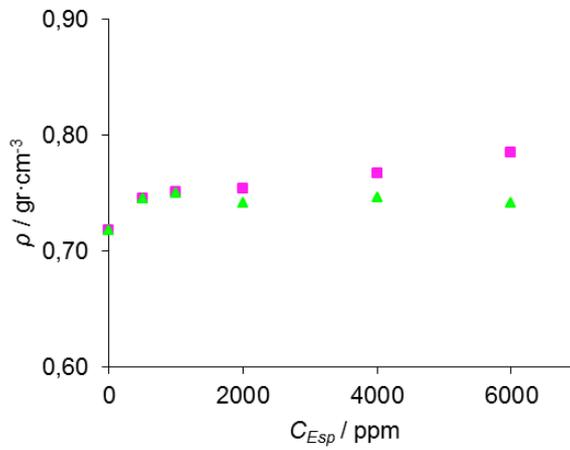


Figura 4.1.18. Valores experimentales de densidad para muestras de agua con 80% de contenido de hidrocarburo a 293,15 K: (■) Espumante A; (▲) Espumante B.

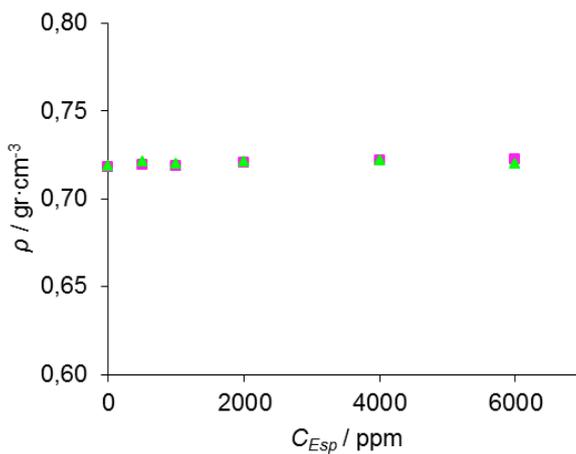


Figura 4.1.19. Valores experimentales de densidad para muestras de hidrocarburo sin contenido de agua a 293,15 K: (■) Espumante A; (▲) Espumante B.

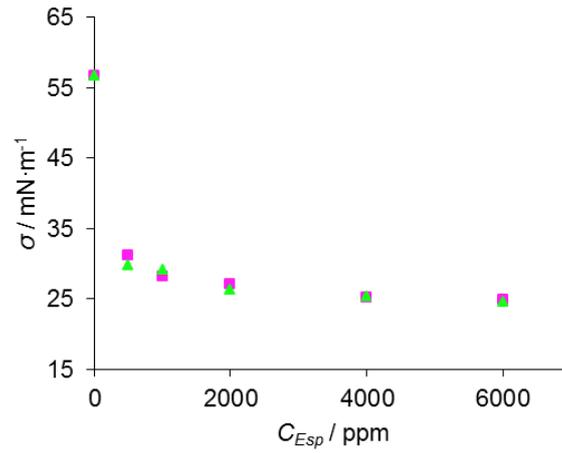


Figura 4.1.20. Valores experimentales de tensión superficial para muestras de agua sin contenido de hidrocarburo a 293,15 K: (■) Espumante A; (▲) Espumante B.

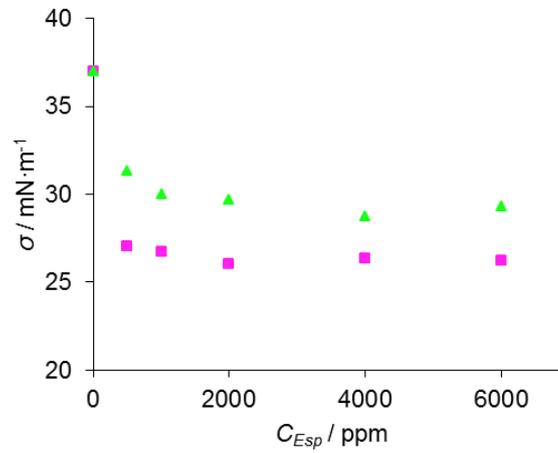


Figura 4.1.21. Valores experimentales de tensión superficial para muestras de agua con 20% de contenido de hidrocarburo a 293,15 K: (■) Espumante A; (▲) Espumante B.

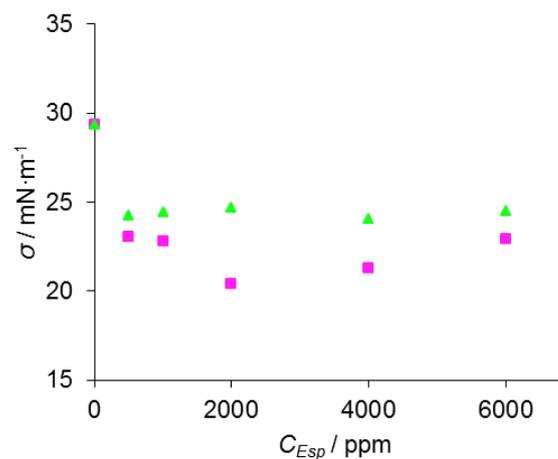


Figura 4.1.22. Valores experimentales de tensión superficial para muestras de agua con 50% de contenido de hidrocarburo a 293,15 K: (■) Espumante A; (▲) Espumante B.

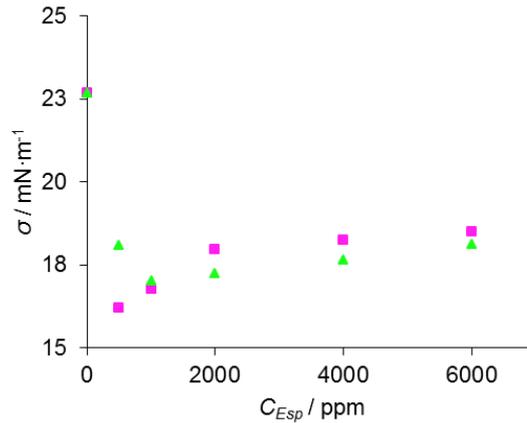


Figura 4.1.23. Valores experimentales de tensión superficial para muestras de agua con 80% de contenido de hidrocarburo a 293,15 K: (■) Espumante A; (▲) Espumante B.

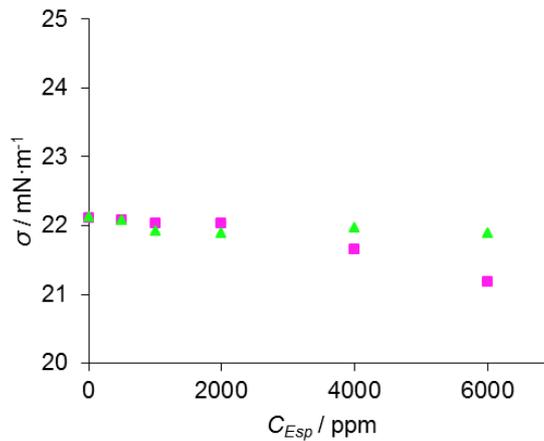


Figura 4.1.24. Valores experimentales de tensión superficial para muestras de hidrocarburo sin contenido de agua a 293,15 K: (■) Espumante A; (▲) Espumante B.

El análisis de los valores de densidad y tensión superficial de las muestras en función de la concentración del espumante permite señalar algunas particularidades. En primer lugar, se observa que la densidad no muestra gran variación a medida que se aumenta la concentración de surfactante. Este comportamiento es el mismo para ambos productos evaluados y para todas las muestras analizadas, exceptuando la que contenía 80% de hidrocarburo. En dicha muestra se advierte un ligero aumento de la densidad a medida que crece la concentración de producto espumante A. Esta conducta no se aprecia en la muestra que contenía producto espumante B, manteniéndose aproximadamente constante el valor de densidad en todo el intervalo de concentración analizado.

Por otra parte, la variación de tensión superficial en función de la concentración de espumante, exhibe distintos comportamientos, según sea el contenido de hidrocarburo de la muestra. Para la muestra de agua de producción pura se observa que, aun para dosis pequeñas de surfactante, el valor de tensión superficial disminuye

considerablemente, estabilizándose en un valor aproximadamente constante para concentraciones mayores a 2000 ppm. En el caso de la muestra de hidrocarburo puro, el valor de tensión superficial se mantuvo aproximadamente constante para todo el intervalo de concentraciones analizado para el producto espumante B, mientras que se percibe una ligera disminución de la tensión superficial para valores de concentración de espumante mayores a 4000 ppm en el caso del producto espumante A. Para las muestras que contenían mezcla de hidrocarburo con agua, se puede observar una gran disminución de los valores de tensión superficial hasta los 2000 ppm de concentración de espumante, manteniéndose aproximadamente constante concentraciones mayores. Este efecto es mayor en las muestras que contenían producto espumante A y mayor fracción de agua de producción que hidrocarburo. Sin embargo, en las muestras cuya fracción de hidrocarburo es mayor, para bajas concentraciones de espumante, se alcanzó un menor valor de tensión superficial para las muestras que contenían espumante A, mientras que para concentraciones altas de surfactante, el producto espumante B alcanzó menores valores de tensión superficial. Se presume que este fenómeno se debe nuevamente a la característica aniónica del surfactante A, que en mezclas con fracción de agua menor a la fracción de hidrocarburo, ve dificultada la ionización requerida para obtener la molécula tensoactiva, fenómeno que no es necesario en los espumantes no iónicos.

4.2- Resultados complementarios.

Adicionalmente se efectuó la medición de conductividad del agua de producción utilizada para elaborar las muestras analizadas y se realizó la comparación con los valores medidos experimentalmente de agua bidestilada y agua de grifo, y con el valor de conductividad de agua de mar, obtenido de bibliografía [15]. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.2.2.

Tabla 4.2.2. Valores experimentales de conductividad para distintas muestras.

	<i>Conductividad</i> $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
Agua Bidestilada	1,95
Agua de Grifo	340
Agua de Producción	14800
Agua de Mar	33100

A partir de la conductividad medida, se puede observar que el agua de producción utilizada para elaborar las muestras tiene un contenido de sales

considerablemente mayor que el agua apta para consumo doméstico. Valores elevados de salinidad del agua tienden a disminuir la efectividad del tratamiento, principalmente de los surfactantes aniónicos, ya que en estas condiciones las cabezas polares de las moléculas del surfactante interactúan con los iones salinos disociados, evitando que estas se acumulen en la interfase. Este efecto no es importante en los surfactantes no iónicos, ya que al no tener carga, no se ven mayormente afectados por la salinidad del medio.

A su vez, se realizó un análisis sobre la variación de la tensión interfacial entre el hidrocarburo y el agua de producción, frente al agregado de distintas dosis de espumante. Los resultados obtenidos se observan en la tabla 4.2.1 y la figura 4.2.1.

Tabla 4.2.1. Valores de densidad, ρ , y de tensión interfacial con el hidrocarburo, σ , para muestras de agua de producción con distinta concentración de espumante, evaluadas a 293,15 K.

	C_{Esp} ppm	ρ gr·cm ⁻³	σ mN·m ⁻¹
Espumante A	0	1,06565	18,331
	1000	1,06471	6,020
	2000	1,06384	4,451
	4000	1,06316	2,989
	6000	1,06417	2,388
Espumante B	0	1,06565	18,331
	1000	1,06409	4,802
	2000	1,06457	4,350
	4000	1,06456	4,080
	6000	1,06435	3,894

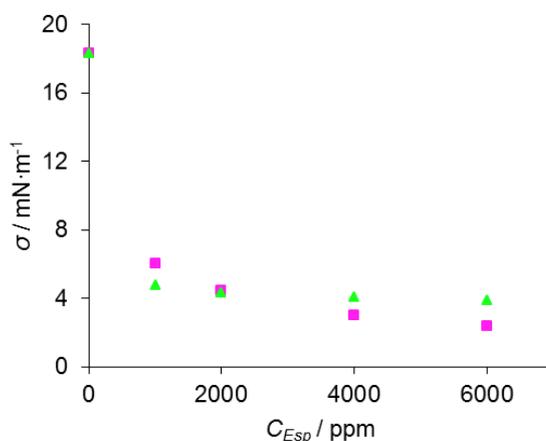


Figura 4.2.1. Valores experimentales de tensión interfacial frente al hidrocarburo para muestras de agua de producción a 293,15 K: (■) Espumante A; (▲) Espumante B.

El análisis de la variación de la tensión interfacial entre el agua de producción y el hidrocarburo presento algunos aspectos a destacar. En primer lugar se puede observar que, cuando la dosis de espumante fue menor a 2000 ppm, los valores de tensión interfacial alcanzados para las muestras que contenían producto espumante B fueron menores que aquellos alcanzados por las muestras que contenían producto espumante A. Esta tendencia se revierte para dosis de espumante mayores a los 2000 ppm, para los cuales el producto A alcanzó valores de tensión interfacial menores. Otro aspecto a destacar es la tasa de disminución de la tensión interfacial frente a la variación de la concentración de espumante. Se puede advertir que, a medida que se aumenta la dosis de surfactante, el producto B alcanzó rápidamente tensiones interfaciales muy bajas, sin embargo el valor se estabiliza alrededor de $4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Por el contrario, el producto A presenta una tasa de disminución continua, sin observarse una estabilización en el valor de tensión interfacial alcanzado. Teniendo en cuenta que la dosis de surfactante fue agregada a la muestra de agua de producción, los resultados se condicen con una buena ionización del surfactante A en este medio, dando lugar a un mejor comportamiento tensoactivo.

4.3- Análisis de isoterma de Gibbs.

A partir de las mediciones de tensión interfacial entre el hidrocarburo y el agua de producción, para distintas concentraciones de surfactante, se obtuvieron las isotermas de Gibbs para los productos espumantes A y B, como se observan en la figura 4.3.1.

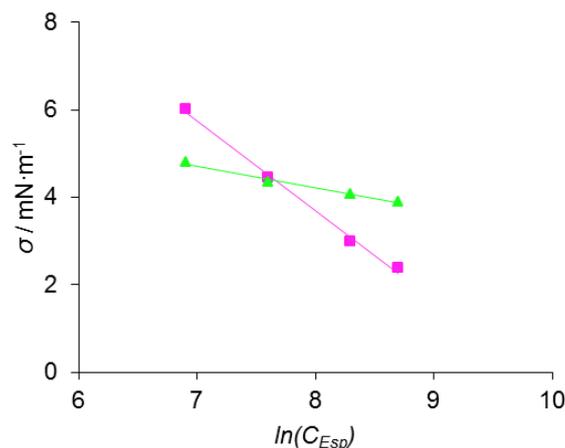


Figura 4.3.1. Isoterma de Gibbs evaluada a 293,15 K: (■) Espumante A; (▲) Espumante B.

Un análisis cualitativo de estos resultados, permite observar que ambos productos presentan $(\partial\sigma/\partial \ln C_2)$ negativa, por lo tanto en ambos casos la adsorción

es positiva. Este comportamiento se corresponde con lo esperado ya que ambos productos son tensoactivos, y por lo tanto se espera una acumulación de las moléculas de los mismos en la interfase.

Otra particularidad a destacar es que la disminución en los valores de tensión interfacial es mucho más pronunciada para el producto espumante A que para el producto B. Esto posiblemente origine una mayor tendencia a la formación de emulsiones por parte del producto A, para valores de concentración de espumante menores.

CAPITULO V: Conclusiones.

El presente trabajo surgió debido a la necesidad de determinar la variación de diversas propiedades del sistema hidrocarburo-agua frente al agregado de productos surfactantes desarrollados por Bolland & Cía. A partir de los resultados recolectados de las muestras analizadas, y en relación a los objetivos planteados, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Se determinaron en forma satisfactoria los valores de densidad y tensión superficial de las muestras que contenían mezclas de hidrocarburo y agua de producción, como así también de las muestras que contenían mezclas de hidrocarburo, agua de producción y producto espumante. Las propiedades fueron evaluadas en condiciones de presión atmosférica y modificando una por una las condiciones de temperatura, relación hidrocarburo-agua, concentración de surfactante y tipo de espumante, mientras el resto de las condiciones se mantuvieron constantes.
- Las mediciones se realizaron para 3 condiciones de temperatura: 293,15 K, 323,15 K y 343,15 K. Se utilizaron 3 valores distintos de relación volumétrica porcentual de hidrocarburo-agua: 20/80, 50/50 y 80/20. Se evaluaron las siguientes condiciones de concentración de espumante: 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm, 4000 ppm y 6000 ppm. Fueron utilizados dos surfactantes proporcionados por Bolland & Cía., denominados producto espumante A y producto espumante B.
- Las propiedades medidas fueron correlacionadas de manera adecuada mediante el modelo de ajuste propuesto por Redlich-Kister [12]. Se utilizó la ecuación para un polinomio de segundo grado, lo cual implica tres coeficientes de ajuste. Las mediciones utilizadas para la aplicación del modelo fueron aquellas realizadas para cada tipo de espumante, a temperatura constante, condición para la cual se desarrolló el modelo, y valor de concentración de espumante fijo. Como resultado final se obtuvieron los coeficientes de ajuste que permiten desarrollar el polinomio correspondiente a cada condición de evaluación. A partir de cada polinomio resultante se trazó una curva que lo represente. De esta manera se obtuvo una curva y un polinomio de ajuste para cada condición de medición, que permite predecir los valores de densidad o tensión superficial para fracciones de hidrocarburo distintas a aquellas que formaron parte de las mediciones.

- Se observaron variaciones en los valores de densidad tanto de las mezclas hidrocarburo-agua sin espumante agregado como en aquellas con espumante agregado. Las variaciones se deben principalmente a los cambios en el contenido de hidrocarburo de las mezclas y a las distintas temperaturas de evaluación, sin que se perciba algún efecto importante debido al agregado de espumante.

En el caso de la variación de densidad en función del contenido de hidrocarburo, se observó una disminución continua desde el valor de densidad de la muestra de agua de producción sin hidrocarburo agregado hasta el valor de densidad de la muestra de hidrocarburo puro. Esta situación se registró tanto para las mezclas sin espumante como para aquellas con espumante agregado, ya sea producto A o producto B. En este aspecto no se observó una diferencia destacable entre los surfactantes utilizados.

En cuanto a las variaciones observadas en función de la temperatura, la densidad exhibe una tendencia decreciente conforme aumenta la temperatura para todas las mezclas analizadas. Dicho comportamiento es habitual en los sistemas líquidos. Sin embargo se puede destacar una pequeña diferencia en la tasa de disminución de densidad, entre la mezcla dosificada con producto A y aquella que contenía producto B, registrándose una disminución más abrupta para la mezcla que contenía producto A.

- A partir del análisis de los valores de tensión superficial se registraron importantes diferencias en el comportamiento de las mezclas para los espumantes utilizados. El estudio de la variación de la tensión superficial en función de la fracción de hidrocarburo arrojó resultados distintos para los dos espumantes utilizados, principalmente para las mezclas que contenían 20% y 50% de hidrocarburo. Para dichas mezclas, el comportamiento registrado en las muestras que contenían producto espumante A fue notablemente superior al que se observó en aquellas que contenían producto B, lográndose valores de tensión superficial sensiblemente menores en todo el intervalo de concentración de espumante. Se registró una diferencia promedio de aproximadamente 10% entre los valores de tensión superficial logrados por los espumantes para las mezclas mencionadas. En el caso de las mezclas que contenían 80% de hidrocarburo, esta tendencia se mantuvo para concentraciones menores a 1000 ppm de espumante. Sin embargo, se revirtió

para concentraciones mayores, observándose un mejor rendimiento del producto B a medida que el contenido de surfactante en la mezcla aumentó.

La diferencia en los resultados de tensión superficial obtenidos por la aplicación de los distintos espumantes, puede verse explicada a partir de la composición de los mismos. En el caso del producto A, una mezcla de surfactante anfótero con surfactante aniónico, el agente tensoactivo se obtiene luego de la ionización. Esto se logra fácilmente en mezclas con mayor contenido de agua que hidrocarburo, pero se ve ligeramente impedido en mezclas cuya fracción de hidrocarburo es mayor que la de agua. Por el contrario, el producto B, resultado de la mezcla de surfactante anfótero con surfactante no iónico, no requiere ionización ya que la molécula completa constituye el agente tensoactivo. Se presume que dicha diferencia estructural es la razón principal por la cual se obtuvieron valores de tensión superficial menores para las muestras dosificadas con producto A que los conseguidos para las muestras con producto B, para las mezclas cuya fracción de agua era mayor que la de hidrocarburo. En cambio, al considerar mezclas con mayor contenido de hidrocarburo que agua, las moléculas del producto A encuentran mayores dificultades para ionizarse y esto se traduce en un rendimiento menor del espumante. Se considera que este es el principal motivo por el cual no se observó la misma diferencia entre los valores de tensión superficial alcanzados por ambos productos en las mezclas con mayor proporción de hidrocarburo que agua.

En cuanto a la variación de la tensión superficial en función de la temperatura, el comportamiento fue similar para ambos espumantes, registrándose una disminución en los valores de tensión superficial al aumentar la temperatura. En el análisis de la muestra sin espumante, a 343,15 K, se detectó la ebullición del hidrocarburo, mientras que en las mezclas con espumante agregado no se registró esta situación. Se estima que la estructura anfífila de los surfactantes, permite que las moléculas de estos se ubiquen en la interfase hidrocarburo-agua, ejerciendo fuerza de atracción sobre las moléculas de agua por parte de las cabezas polares y sobre las moléculas de hidrocarburo por parte de las colas hidrocarbonadas, lo cual dificulta la separación y libre movimiento de las moléculas, traduciéndose esto en un aumento de la temperatura de ebullición de la mezcla.

- Se analizó la conductividad del agua de producción utilizada para la preparación de las muestras y el resultado se comparó con los valores obtenidos experimentalmente para el agua bidestilada y el agua de grifo, y con el valor extraído de bibliografía para el agua de mar. El valor registrado fue 10^4 veces mayor que el valor obtenido para el agua bidestilada y 10^2 veces mayor que el del agua de grifo, lo cual indicó una elevada salinidad para el agua de producción. El contenido de sales fue un dato tenido en cuenta a la hora de analizar las causas del comportamiento de los productos espumantes utilizados, principalmente debido al efecto negativo que ejerce sobre los surfactante aniónicos.
- Se realizó la aplicación de la isoterma de Gibbs que permitió observar cualitativamente el comportamiento de la tensión interfacial entre el agua de producción y el hidrocarburo, frente al agregado de los productos espumantes. El resultado obtenido para ambos espumantes fue el esperado, ya que ambos presentaron adsorción positiva. Este es el comportamiento esperado para las sustancias tensoactivas. La principal diferencia que se observó fue la tasa de disminución de tensión interfacial en función de la concentración de espumante, siendo mayor para el producto A que para el producto B. Dicho comportamiento sugiere una mayor tendencia a la formación de emulsiones por parte del producto espumante A.
- Por último, en miras de continuar la investigación sobre el comportamiento de la densidad y la tensión superficial de las mezclas hidrocarburo-agua frente al agregado de productos espumantes, y en busca de lograr valores de tensión superficial inferiores a los obtenidos, se considera de interés evaluar productos espumantes cuya tensión superficial sea menor a la de los espumantes utilizados en el presente trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

Referencias

- [1] Turner, R.G.; Hubbard, M.G.; Dukler, A.E. (1969): "Analysis and prediction of minimum flow rate for the continuous removal of liquids from gas wells", J. Pet. Tech., 1969, 1475-1482.
- [2] Hinze, J.O. (1955): "Fundamentals of the hydrodynamic mechanism of splitting in dispersion processes", ALCHÉ Journal, 1955, 3:289.
- [3] Coleman, S.B.; Clay, H.B.; McCurdy, D.G.; and Lee Norris, H. III (1991): "A new look at predicting gas well load up", J. Pet. Tech., 1991, 329-333.
- [4] Nosseir, M.A.; Darwich, T.A.; Sayyouh, M.H.; El Sallaly, M. (1997): "A new approach for accurate prediction of loading in gas wells under different flowing conditions", paper SPE 37408, SPE Production Operations Symposium, 1997.
- [5] Guo, B.; Ghalambor, A.; Xu, C. (2006): "A systematic approach to predicting liquid loading in gas wells", SPE Production and Operations, 2006, 21:81-88.
- [6] Li, M.; Li, S.L.; Sun, L.T. (2001): "New view on continuous removal liquids from gas wells," paper SPE 75455, Permian Basin Oil and Gas Recovery Conference, 2001, 15-16.
- [7] Wang, Y.W.; Zhang, S.C.; Yan, J.; Chen, W.B. (2010): "A new calculation method for gas well liquid loading capacity", Journal of Hydrodynamics, 2010, 22:823-826.
- [8] Sutton, R.P.; Cox, S.A.; Lea, J.F.; Rowlan, O.L. (2010): "Guidelines for the proper application of critical velocity calculations", SPE Production & Operations, 2010, 25:182-194.
- [9] Belfroid, S.P.C.; Schiferli, W.; Alberts, G.J.N.; Veeken, C.A.M.; Biezen, E. (2008): "Prediction onset and dynamic behaviour of liquid loading gas wells", Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2008, 3:1528-1536.
- [10] Badie, S.; Lawrence, C.J.; Hewitt, G.F. (2001): "Axial viewing studies of horizontal gas-liquid flows with low liquid loading", International Journal of Multiphase Flow, 2001, 27:1259-1269.

- [11] Fiedler, S.; Auracher, H. (2004): “Experimental and theoretical investigation of reflux condensation in an inclined small diameter tube”, *International Journal of Heat Mass Transfer*, 2004, 47:4031-4043.
- [12] Redlich, O.; Kister, A.T. (1948): “Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions”, *Ind. Eng. Chem.*, 1948, 40:345-348.
- [13] Zhang, Z.; Mori, Y.H. (1993): “Formulation of the Harkins-Brown correction factor for drop volume description”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, 32:2950-2952.
- [14] Wilkinson, M.C.; Kidwell, R.L. (1971): “A mathematical description of the Harkins and Brown correction curve for the determination of surface and interfacial tensions”, *J. Colloid Interface Sci.*, 1971, 35:114-119.
- [15] Tyler, R.H.; Boyer, T.P.; Minami, T.; Zweng, M.M.; Reagan, J.R. (2017): “Electrical conductivity of the global ocean”, *Earth, Planets and Space*, 2017, 69:156-166.

Bibliografía de consulta

- Atkins, P.; de Paula, J. (2006): “Physical chemistry”, W. H. Freeman and Company, 8^{va} ed., 2006.
- Ajani A.; Kelkar, M.; Sarica, C.; Pereyra, E. (2016): “Effect of surfactants on liquid loading in vertical wells”, *International Journal of Multiphase Flow*, 2016, 83:183-201.
- Binli, Ö. (2009): “Overview of solutions to prevent liquid loading problems in gas wells”, Department of Petroleum and Natural Gas Engineering, 2009.
- Bolland & Cía. (2018): “Sistema de capilar en pozos”, 2018.
- Bolland & Cía. (2018): “Catálogo de productos químicos espumantes”, 2018.
- Bunge, E.; Diez, E.; Misurelli, M.E. (2015): “Trabajo final integrador: Desarrollo de yacimiento de gas La Esperanza”, Instituto Tecnológico de Buenos Aires, 2015.
- Codesiera, L.; Gil, S.; Givogri, P. (2015): “El gas natural en Argentina. Propuestas periodo 2016-2015”, Cámara Argentina de la Construcción, 2015.

- Dall'Acqua, D.; Benucci, M.; Corvaro, F.; Leporini, M.; Cocci Grifoni, R.; Del Monaco, A.; Di Lullo, A.; Passucci, C.; Marchetti, B. (2017): "Experimental results of pipeline dewatering through surfactant injection", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017, 159:542-552.
- Falcone G.; Barbosa J.R. (2013): "State of the art review of liquid loading in gas wells", *DGMK/ÖGEW-Frühjahrstagung*, 2013.
- Guo, B.; Ghalambor, A. (2012): "Natural gas engineering handbook" Gulf Publishing Company, 2^{da} ed., 2012.
- Lea, J.F.; Nickens, H.V.; Wells, M. (2003): "Gas well deliquification", Gulf Professional Publishing, 2^{da} ed., 2008.
- Nallaparaju, Y. (2012): "Prediction of liquid loading", *Biennial International Conference & Exposition on Petroleum Geophysics*, Pandit Deendayal Petroleum University, 2012, 446.
- Negin, C.; Ali, S.; Xie, Q. (2017): "Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery", *Petroleum* 3, 2017, 197-211.
- Ospina Chavez, J.A. (2012): "Diseño, síntesis y caracterización fisicoquímica de surfactantes derivados de γ -aminoácidos preparados a partir de (-)-verbenona", Universidad Autónoma de Barcelona, 2012.
- Salager, J.L. (2002): "Surfactantes: tipos y usos", Cuaderno FIRP S300-A, Universidad de los Andes, 2002.
- Schramm L.L. (1992): "Emulsions: fundamentals and applications in the petroleum industry", Petroleum Recovery Institute, 1992.
- Schulz, P.C. (2000): "Sustancias tensoactivas: propiedades y aplicaciones", Curso de posgrado, Universidad Nacional del Sur, 2000.
- Tadros T.F. (2009): "Emulsion: science & technology", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2009.
- Vespoli Vega, Ignacio Nestor (2016): "Caracterización de las mezclas binarias formadas por propanoato de propilo, heptano y octano", Universidad Nacional del Comahue, 2016.