



**ESTUDIO DE FACTIBILIDAD CON EL ACEITE LIVIANO DE CICLO PARA LA
REMOCIÓN DE DEPÓSITOS ORGÁNICOS. APLICADO A CAMPO
COLOMBIANO**

JUAN CAMILO NAVARRETE CUSPOCA

FABIAN ANDRES CEDIEL BELTRAN

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENÍERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA DE PETRÓLEOS
CONVENIO UIS - ICP
BUCARAMANGA, 2010**



**ESTUDIO DE FACTIBILIDAD CON EL ACEITE LIVIANO DE CICLO PARA LA
REMOCIÓN DE DEPÓSITOS ORGÁNICOS. APLICADO A CAMPO
COLOMBIANO**

JUAN CAMILO NAVARRETE CUSPOCA

FABIAN ANDRES CEDIEL BELTRAN

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de

Ingeniero de Petróleos

Director

Dra. ZULY CALDERON CARRILLO

Ingeniera de Petróleos - UIS

Co-director

MANUEL GUILLERMO JAIMES

Ingeniero de Petróleos - Ecopetrol

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENÍERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA DE PETRÓLEOS
CONVENIO UIS-ICP
BUCARAMANGA, 2010**

AGRADECIMIENTOS

Para el desarrollo de esta investigación, agradecemos enormemente el apoyo del Ingeniero Manuel Guillermo Jaimes. Gracias por su apoyo profesional y humano, gracias por el entendimiento en los momentos difíciles y por todos los valiosos consejos técnicos. Nos sentimos orgullosos de que usted fuera nuestro tutor.

Agradecemos también a la doctora Zuly Calderón quien nos apoyó también, todos sus aportes y consejos fueron vitales.

A la Ingeniera Diana Milena Poveda, por la ayuda que nos brindó para la consecución de las pruebas de laboratorio y por los aportes técnicos que dio a esta investigación.

Al Instituto Colombiano del Petróleo ICP, por abrirnos sus puertas y permitirnos trabajar mutuamente. Agradecemos el trato amable y la enorme ayuda que nos brindaron en toda ocasión.

DEDICATORIA

A Dios, por permitirme la dicha de llegar hasta este punto en mi vida y por darme la fortaleza para seguir adelante.

A mis padres, Don Hernan y Doña Lolita, porque ellos fueron los que pusieron el mayor esfuerzo, la educación, los valores y el afecto que me dan a diario es la base de todo lo que soy hoy en día.

A mis hermanos, Ángela, Juli y Edwing. Ustedes desde el comienzo de la carrera creyeron en mí, y me apoyaron constantemente. Gracias por ser los mejores hermanos que Dios me pudo haber dado.

A Mónica Ferreira, tu apoyo y amor sincero sin duda alguna fue algo muy importante para culminar este ciclo. Gracias por estar conmigo en los buenos y en los malos momentos que tuve que afrontar en la vida, en la carrera y en el desarrollo de esta investigación.

A mis amigos, los de Duitama y los de Bucaramanga, gracias a todos ustedes, gracias por los consejos, por las explicaciones y especialmente gracias por ser tan buenos amigos.

JUAN CAMILO NAVARRETE CUSPOCA

DEDICATORIA

A la energía suprema creador del universo y mi vida, dueño de mi sabiduría permitiéndome construir soluciones a los problemas.

A mis padres Ana Mercedes Beltran Garcia y Mauricio Cediél Gomez por el apoyo incondicional que me brindaron a lo largo de mi carrera.

A mi hija Nicoll Fabiana Cediél Ariza que hizo que me agilizara en los requisitos de la obtención del título.

A mis abuelas por sus comentarios, historias y apoyo en el transcurso de mi carrera y de la vida.

A la Universidad Industrial de Santander por tener su diversidad de pensamiento, que a mi opinión lo quieren desaparecer.

Fabian

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
Introducción.....	22
1. Depósitos Orgánicos.....	24
1.1. Compuestos Asfálticos.....	25
1.1.1. Asfaltenos.....	25
1.1.2. Naftenos.....	26
1.1.3. Resinas.....	26
1.2. Compuestos Parafínicos.....	27
1.2.1. Ceras Parafínicas.....	28
1.2.2. Ceras Microcristalinas.....	28
1.3. Características de las Parafinas.....	29
1.3.1. Procedimientos de Caracterización.....	30
1.3.1.1. Punto de Nube (Cloud Point).....	30
1.3.1.2. Punto de Fluidéz (Pour Point).....	31
1.3.1.3. Punto de Fusión (Melting Point).....	32
1.3.1.4. Contenido de Parafina.....	35
1.3.1.5. Perfil de Viscosidad / Temperatura.....	35
1.3.1.6. Cromatografía de Gases.....	35
1.3.1.7. Análisis S.A.R.A.....	36
1.3.1.8. Análisis S.A.R.A Complementado.....	36
2. Tendencias de Depositación.....	37
2.1. Perfil de Temperatura.....	37

2.2.	Velocidad de Flujo.....	38
2.3.	Pérdida de Fracciones Ligeras Contenidas en el Aceite	38
2.4.	Peso Molecular del Aceite.....	39
2.5.	Transferencia de Calor desde el Aceite a la Tubería de Producción y a la Formación Adyacente.....	39
2.6.	Presión.....	39
2.7.	Naturaleza de la Formación.....	40
2.8.	Agua de la Formación.....	40
2.9.	Tipo y Rugosidad en la tubería de Producción.....	41
3.	Métodos de Remoción de Parafinas.....	42
3.1.	Métodos Convencionales de Remoción.....	42
3.1.1.	Método Mecánico.....	43
3.1.2.	Método Operacional.....	43
3.1.3.	Método Químico.....	44
3.1.4.	Método de Recubrimiento	44
3.1.5.	Método Combinado.....	45
3.1.6.	Método Térmico.....	45
3.1.6.1.	Inyección de Aceite Caliente.....	46
3.1.6.2.	Inyección de Aceite Caliente Optimizado.....	47
3.1.6.3.	Inyección de Agua Caliente.....	49
3.1.6.4.	Calentadores de Fondo de Pozo.....	49
3.1.6.5.	Calentadores en la Tubería.....	50
4.	Implicaciones de la Inyección de Aceite Caliente.....	51
4.1.	Daño a la Formación.....	58
4.1.1.	Daño a la Formación por Depositación Orgánica.....	60
4.1.1.1.	Factores del Proceso de Inyección de Aceite Caliente que pueden provocar daño a la Formación.....	60
4.1.1.2.	Fuente del Aceite para Inyección Caliente.....	61
4.1.1.3.	Proceso de Calentamiento.....	62

4.1.1.4.	Squeezing de la Formación.....	63
5.	Crudos Parafínicos en Colombia.....	65
5.1.	Generalidades del Campo Lisama.....	66
5.1.1.	Localización del Área Lisama.....	66
5.1.2.	Modelo Estático del Área Lisama.....	68
5.1.3.	Historial de Producción Área Lisama.....	71
6.	Características Óptimas del fluido para un tratamiento Térmico.....	74
7.	Determinación del Perfil de Temperaturas de los fluidos en el Pozo.....	78
7.1.	Condiciones del Pozo XY.....	78
7.2.	Calculo de las Perdidas de Calor en la Inyección de Aceite Caliente en el Pozo XY.....	80
7.2.1.	Perdidas de Calor por el Tubing.....	80
7.2.2.	Perdidas de calor por el anular.....	87
7.3.	Determinación del Perfil de Temperaturas por Software	92
7.3.1.	Lenguaje de Programación.....	93
7.3.2.	Cálculo de Coeficientes.....	96
7.3.3.	Gráfica Comparativa.....	97
8.	Usos del ALC como Removedor de Depósitos Orgánicos.....	98
8.1.	Aceite Liviano de Ciclo.....	98
8.1.1.	Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado.....	99
8.1.2.	Unidad de FCC Orthoflow.....	101
8.2.	Planta de Parafinas Gerencia Refinería Barrancabermeja.....	106
8.2.1.	Taponamiento en tuberías de la Planta de Parafinas.....	108
9.	Evaluación a Nivel de Laboratorio al ALC.....	110
9.1.	Método S.A.R.A Complementado.....	110
9.1.1.	Procedimiento S.A.R.A Complementado.....	110

9.2.	Determinación del Punto de Fluidez.....	114
9.3.	Determinación del Punto de Nube.....	116
9.4.	Determinación del Índice de Inestabilidad Coloidal IEC.....	117
9.5.	Contenido de Olefinas.....	119
9.5.1.	Número de Bromos.....	119
9.5.2.	Norma ASTM D-1159.....	121
9.6.	Interacción Fluido-Fluido (Compatibilidad).....	124
9.7.	Mojabilidad Visual.....	125
9.8.	Tensión Interfacial.....	126
9.9.	Capacidad de Disolución.....	127
9.10.	Punto de Inflamación.....	128
9.11.	Viscosidad.....	129
9.12.	Gravedad API.....	129
9.13.	Contenido de Azufre.....	130
10.	Análisis de Costos.....	132
11.	Conclusiones y Recomendaciones.....	136
	Bibliografía.....	140

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Típica molécula de asfalteno en un complejo sistema polidisperso.....	25
Figura 2. Muestra de combustible Diesel en las etapas de formación de los cristales de parafina.....	31
Figura 3. Prueba del Punto de Fluidez a una muestra de aceite.....	32
Figura 4. Prueba de Punto de Fusión para una muestra de material parafínicos.....	33
Figura 5. Comportamiento de las mezclas optimizadas.....	48
Figura 6. Proceso de Inyección Aceite Caliente – Lisama.....	52
Figura 7. Esquema general proceso Aceite Caliente.....	53
Figura 8. Trabajo de Inyección de Aceite Caliente.....	54
Figura 9. Inyección de Aceite Caliente Vs Agua Caliente.....	58
Figura 10. Distribución de Campos con crudos parafínicos en Colombia...	65
Figura 11. Localización Geográfica Área Lisama.....	67
Figura 12. Curvas de Nivel del Área Lisama.....	68
Figura 13. Columna Estratigráfica general del Valle Medio del Río Magdalena.....	70

Figura 14. Historial de Producción Campos Nutria y Tesoro.....	71
a. Historial de Producción Nutria.....	71
b. Historial de Producción Tesoro.....	72
Figura 15. Perfil de temperatura del aceite caliente original de pozo, bombeado en Tesoro 37.....	76
Figura 16. Perfil de temperatura del aceite caliente optimizado “ACOP”, bombeado en Tesoro 37.....	77
Figura 17. Perfil de pérdidas de calor a través del tubing en una inyección de ALC.....	87
Figura 18. Perfil de pérdidas de calor a través del tubing en una inyección de ALC.....	92
Figura 19. Árbol de lenguaje de Programación.....	94
Figura 20. Esquema de toma de datos del Software.....	95
Figura 21. Gráficas de los factores para la transferencia del calor y las conductividades térmicas de los fluidos.....	96
Figura 22. Resultados de Temperatura vs Profundidad del ALC comparado con los aceites convencionales dentro del Software....	97
Figura 23. Esquema General de una Refinería.....	99
Figura 24. Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC).....	100
Figura 25. Proceso de obtención de la Parafina – GRB.....	107
Figura 26. Esquema de circulación de ALC en la planta de parafinas para remoción de depósitos parafínicos.....	109
Figura 27. Fracciones S.A.R.A Aceite Liviano de Ciclo.....	114

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Diferencias entre las Ceras Parafínicas y las Ceras Microcristalinas.....	27
Tabla 2. Fases de las cadenas de carbonos de hidrocarburos.....	29
Tabla 3. Puntos de Fusión de los Hidrocarburos Parafínicos.....	34
Tabla 4. Modelo Estático del Área Lisama.....	69
Tabla 5. Petróleo Original en el Sitio OOIP, Producción Acumulada Np y Factor de Recobro del Área Lisama.....	73
Tabla 6. Resultados del Análisis S.A.R.A.....	113
Tabla 7. Resultados del Punto de Fluidez.....	115
Tabla 8. Resultados de Punto de Nube ASTM D-2500.....	116
Tabla 9. Rangos del Índice de Inestabilidad Coloidal.....	118
Tabla 10. Número de Bromo - Pruebas de Laboratorio ALC U-Cracking Orthoflow.....	120
Tabla 11. Intervalos de Destilación de ALC U-Cracking Orthoflow según ASTM D-86.....	120

Tabla 12. Corrección de Intervalos de Destilación para olefinas según ASTM D-1159.....	122
Tabla 13. Relación del Peso Molecular Promedio de Olefinas a 50% de destilación. ASTM D-1159.....	123
Tabla 14. Composición de la salmuera sintética equivalente al agua de formación de Lisama-52.....	124
Tabla 15. Punto de Inflamación. Muestra de ALC.....	128
Tabla 16. Viscosidad Cinemática y Dinámica. Muestra de ALC.....	129
Tabla 17. Gravedad API y Densidad a 15°C. Muestra de ALC.....	129
Tabla 18. Contenido de Azufre. Muestra de ALC.....	130
Tabla 19. Costos asociados a la investigación.....	133
Tabla 20. Reporte de precios del barril de ALC – Ecopetrol.....	134
Tabla 21. Gravedades API de los crudos Lisama 13 y 54.....	135

LISTA DE FOTOS

	Pág.
Foto 1. Interior de la Unidad Cracking Orthoflow Ecopetrol.....	101
Foto 2. Unidad FCC Orthoflow – Gerencia Refinería Barrancabermeja....	103
Foto 3. Válvula de salida de Aceite Liviano de Ciclo U-Cracking Orthoflow GRB.....	104
Foto 4. Muestra de Aceite Liviano de Ciclo U-cracking Orthoflow 14 de Julio de 2010.....	105
Foto 5. Planta de Parafinas – GRB.....	106
Foto 6. Extractor Soxhlet.....	111
Foto 7. Columna Cromatográfica para la Separación de Maltenos.....	113
Foto 8. Registro fotográfico de las pruebas de compatibilidad del ALC y el agua de formación.....	125
Foto 9. Registro fotográfico de las pruebas de compatibilidad del ALC y Crudo Lisama 44.....	125

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Tarjetas de Emergencia de la Parafina Liviana y Microcristalina	143
ANEXO B. Catálogo de precios por barril de Aceite Liviano de Ciclo.....	149
ANEXO C. Hoja de Excel para el cálculo del perfil de temperaturas en el tubing.....	150
ANEXO D. Material Safety Data Sheet – Hoja de Seguridad del Aceite Liviano de Ciclo proporcionada por la refinería de Houston-USA.....	152
ANEXO E. Código fuente de la herramienta software “ALC INJECTION 1.0”.....	163

RESUMEN

TITULO: Estudio de Factibilidad con el Aceite Liviano de Ciclo para la remoción de depósitos orgánicos*

AUTORES: Juan Camilo Navarrete Cuspoa**, Fabián Andrés Cediél Beltran**.

PALABRAS CLAVES: Depósitos Orgánicos, Inyección de Aceite Caliente, Daño a la formación, Parafina

DESCRIPCION:

Dentro de los proyectos estudiados para la estimulación de pozos de 2010 al 2015 por parte de Ecopetrol S.A. se encuentra la evaluación de factibilidad para utilizar el aceite liviano de ciclo (ALC) dentro de una metodología de inyección de aceite caliente para remover depósitos orgánicos por medio de una estimulación térmica. El uso de ALC surge de la necesidad de minimizar los daños a la formación por cuenta de la precipitación de orgánicos del mismo aceite inyectado que llega hasta la cara de la formación. En ese sentido se buscó un aceite que tuviera ciertas características que minimizaran el problema. El ALC es un producto refinado del petróleo y por consiguiente un aceite aromático con un contenido de parafinas muy bajo. Este contenido de parafinas bajo supone un decremento en los cristales de parafinas formados a medida que la temperatura de inyección descende. Para este estudio se plantearon las pruebas de laboratorio para las características más ponderantes en la eventual inyección de ALC caliente y estos comprobaron los contenidos bajos de parafinas, puntos de nube bajos comparados con otros aceites del mismo pozo, compatibilidad roca-roca y roca-fluido y otras pruebas que refuerzan la factibilidad de la inyección. Adicionalmente se determinaron los procedimientos matemáticos para calcular la temperatura del fluido a una profundidad determinada, teniendo en cuenta los fenómenos de transferencia de calor radiales a través del tubing o el casing. Finalmente se entregó un programa desarrollado en la suite Visual Studio.Net que permite que el usuario ingrese los datos del campo y del fluido inyectado para saber la temperatura del fluido de inyección en cualquier punto del pozo.

*Trabajo de Grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería de Petróleos.
Director: Dra. Zuly Calderón - UIS. Codirector: Ing. Manuel Guillermo Jaimes – ECOPETROL.

ABSTRACT

TITLE: Feasibility Study in Light Cycle Oil for removing organic deposits.*

AUTHORS: Juan Camilo Navarrete Cuspoca**, Fabián Andrés Cediél Beltran**

KEY WORDS: Organic deposits, Hot Oil Injection, damage to the formation, Wax.

DESCRIPTION:

Among the projects studied for well stimulations 2010 to 2015 by Ecopetrol S.A. we find the assessment of feasibility to use light cycle oil (LCO) within a hot oil injecting method to remove organic deposits by thermal stimulation. The use of LCO arises from the need to minimize harm to the formation on behalf of organic precipitation by the same injected oil that reaches the face of formation. In that way, an oil was search with certain characteristics that would minimize the problem. The LCO is a refined petroleum product and therefore an aromatic oil with very low wax content. This low-wax content means a decrease in the crystals of paraffins formed according as injection temperature drops. For this study had laboratory testing for more ponderantes features the eventual injection of hot LAC and these proved the low contents of paraffins, low cloud points compared with other oils from the same well, rock-rock compatibility, rock-fluid compatibility and other tests that reinforce the feasibility of the injection. Additionally mathematical procedures were determined to calculate the temperature of the fluid at a particular depth, taking into account the phenomena of radial heat transfer through the tubing or casing. Finally we give a program developed in Visual Studio.Net suite that allows the user to enter field data and the injected fluid to determine the temperature of the injection fluid at any point of the well.

* Degree Project

** Physic-Chemistry Engineering Faculty, Petroleum Engineering Department
Director: Dra. Zuly Calderón - UIS. Codirector: Ing. Manuel Guillermo Jaimes – ECOPETROL.

INTRODUCCIÓN

La gran mayoría de los pozos producen petróleo con alto potencial de formación de compuestos orgánicos que se depositan desde el yacimiento hasta el tubing de producción, las líneas de superficie y los tanques de almacenamiento, afectando negativamente gran parte del sistema de producción y en otros casos afectando el flujo de fluidos.

La precipitación de orgánicos en la tubería de producción o líneas de flujo y en la cara del pozo reduce la eficiencia de operación y disminuye la tasa de producción. Los costos de remover estos depósitos orgánicos son importantes debido a que incrementan los costos de producción. Las condiciones de operación en el pozo son tan importantes como la composición del aceite en la predicción de problemas de depositación de orgánicos.²

Uno de los principales problemas operativos del campo Lisama (Santander-Colombia) y del campo Colorado (Santander-Colombia), desde los inicios de su vida productiva, ha sido la precipitación de depósitos orgánicos en los sistemas de producción y en los túneles de las perforaciones. Este problema se ha manejado empleando diversos tipos de tecnologías para remover la depositación orgánica e inhibir la precipitación en los sistemas de producción. La implementación del método de remoción de depósitos orgánicos difiere en ocasiones entre campo y campo, o incluso entre pozos del mismo campo. Hace más de 100 años se han aplicado métodos convencionales y no convencionales para atacar este problema.

El bombeo de aceite caliente en el pozo se ha usado por años como un método térmico de remoción y actualmente es uno de los procedimientos más aceptados en los campos colombianos para remover depósitos orgánicos en todo el sistema

² Jaimes, Manuel y Medina Zarate, Carlos. Metodología practica para la remoción e inhibición de parafinas en el campo Lisama. 2001

de producción. Sin embargo se le ha dado poca importancia a la procedencia del aceite, a sus características físicas y a sus variaciones en el proceso, con respecto a las características del pozo y de la formación. Es por esto que el bombeo de aceite caliente en fondo de pozo puede ser la principal causa de daño de formación en el campo. La inyección de aceite caliente a las tuberías y sistemas de producción ha sido bien recibida en la industria para la remoción de depósitos orgánicos en un corto plazo, pero después de un tiempo de su utilización esto se vuelve un problema mayor, ya que los depósitos se vuelven a incrustar en la tubería con mayor fuerza, debido a que la temperatura del aceite inyectado disminuye en su camino por el anular, formando cristales de parafina que llegan a la cara de la formación y penetran los túneles de las perforaciones obstruyendo el flujo del crudo de la formación hacia el pozo, siendo la posible causa de este efecto, que las partículas orgánicas del aceite caliente proveniente del tanque de recolección pueden quedar parcialmente disueltas cuando se introducen al pozo (producto del corto tiempo de residencia, 15 minutos, a 220°F en el camión de aceite caliente).³

Uno de los objetivos de este trabajo es evaluar el comportamiento del ALC (Aceite Liviano de Ciclo) como mecanismo o tratamiento para la remoción de depósitos orgánicos en el sistema de producción de un campo.

Esta investigación es una integración de conocimientos entre la Universidad Industrial de Santander “UIS” y el Instituto Colombiano del Petróleo “ICP”, en donde se realizan varias pruebas de laboratorio con el Aceite Liviano de Ciclo “ALC” extraído de la refinería de Barrancabermeja para ser posteriormente inyectado en la tubería de subsuelo y equipos de superficie, una vez se hayan analizado los resultados del laboratorio; la investigación se realizaría para analizar la efectividad que se obtiene en la remoción de la depositación orgánica en líneas de subsuelo y equipos de superficie, y como afecta en la cara del pozo.

³ Barker, K.M. Formation damage related to hot oiling. SPE. No. 16230 (Nov 1989)

1. DEPÓSITOS ORGÁNICOS

El tipo de crudo en muchas partes de mundo es propenso a generación de precipitados y depósitos orgánicos que producen obstrucciones del flujo a lo largo de los sistemas de producción y en las propias formaciones productoras, por lo que se constituyen como uno de los principales factores de pérdida en la productividad de estos campos.

La precipitación de depósitos orgánicos en los equipos de subsuelo y superficie causa taponamientos, disminuyendo la producción de petróleo y aumentando las fallas repetitivas en los equipos; lo que trae como consecuencia un aumento significativo en el precio del barril producido.

Los depósitos orgánicos están formados por parafinas como ceras parafínicas, ceras microcristalinas y naftenos; material asfáltico como asfaltenos y resinas; crudo, agua y sedimentos. Por lo tanto se pueden considerar como conglomerados de material orgánico e inorgánico que se separan del crudo y se adhieren a cierto tipo de superficies, preferentemente metálicas que se encuentran en contacto con dicho crudo en condiciones estáticas o dinámicas.⁴

Los compuestos orgánicos se clasifican por la longitud y el número de sus ramificaciones que marcan una diferencia en características como solubilidad. Las resinas y los asfaltenos son los compuestos más difíciles de clasificar debido a la complejidad de su estructura.

⁴ Pinzón, Sergio Andrés. Evaluación de métodos convencionales y no convencionales para la remediación e inhibición de la precipitación de parafinas en pozos de petróleo. Tesis de grado. Escuela de Ingeniería de Petróleos. 2006

1.1. COMPUESTOS ASFALTÉNICOS

1.1.1. Asfaltenos

Los asfaltenos constituyen los componentes más pesados del crudo, con un punto de fusión no definido. Se piensa que están disueltos en el crudo como partículas coloidales que le dan la coloración negra-marrón al crudo. Debido a que los asfaltenos contienen una alta complejidad macromolecular, solo se conocen sus estructuras químicas promedios.

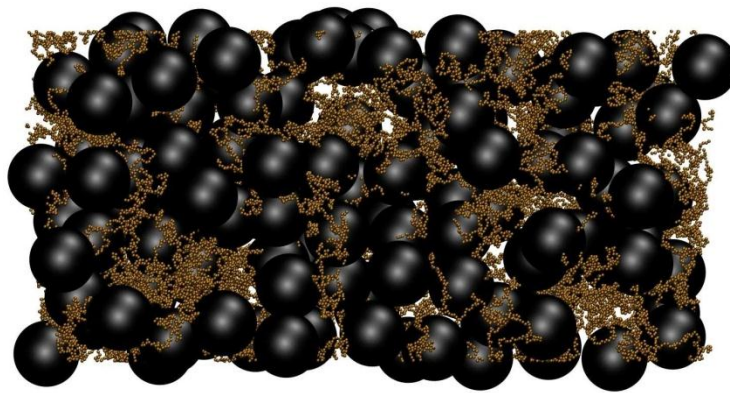


Figura 1. Típica molécula de asfalteno en un complejo sistema polidisperso.

Fuente: Jover, Julio. Coarse grained modelling of asphaltene-containing systems. 2005.

El término se originó en 1837 cuando J.B. Boussingault denotó a los asfaltenos como el residuo de la destilación del bitumen: insoluble en alcohol y soluble en trementina. En la actualidad ante lo difícil de caracterizar todos los componentes en el crudo, los asfaltenos se definen como la fracción de crudo insoluble en solventes no polares de bajo peso molecular, pero solubles en tolueno, benceno, tetracloruro de carbono y disulfuro de carbono. Dentro de los solventes no polares cabe resaltar los hidrocarburos líquidos como n-pentano, iso-pentano y n-heptano. Los asfaltenos obtenidos de esta manera constituyen un material deformable, de color oscuro, con una densidad cercana a 1.2 g/cm³ y con características

infusibles, lo que significa que carecen de un punto de fusión definido, pero se descomponen frente al calor a manera de un residuo carbonoso.⁵

La mayoría de autores basan sus definiciones de asfaltenos teniendo en cuenta las propiedades de solubilidad en varios solventes. De acuerdo a su solubilidad, los asfaltenos se definen como la fracción de crudo soluble en aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno, pero insolubles en alcanos o parafinas de bajo peso molecular desde el n-pentano al n-decano.

1.1.2. Naftenos

Los naftenos son grupos de hidrocarburos de anillo saturado, de fórmula C_nH_{2n} dispuestos en forma de anillos cerrados (cíclicos) que se encuentran en todas las fracciones del crudo excepto en las más ligeras.

Predominan los naftenos de un solo anillo (parafinas monocíclicas) con 5 y 6 átomos de carbono, encontrándose los naftenos de dos anillos (parafinas dicíclicas) en los componentes más pesados de la nafta. Los más frecuentes son el metilciclohexano y metilciclopentano.

1.1.3. Resinas

Las resinas tienen una estrecha relación con los asfaltenos debido a que el comportamiento de los asfaltenos depende mucho de su presencia. Las resinas comprenden aquella fracción de crudo no soluble en etil acetato, pero soluble en n-heptano y solventes aromáticos a temperatura ambiente. Son muy similares a los asfaltenos pero con menor peso molecular. Las resinas son oscuras, semisólidas, muy pegajosas, de alto peso molecular, cuya composición depende del precipitante empleado. Las resinas son moléculas con alta polaridad, lo que permite ser fácilmente absorbidas por los asfaltenos. Actúan como agentes estabilizantes del coloide asfalteno por neutralización de la carga.

⁵ Restrepo, Karin Lorena. Daño a la Formación por Precipitación de Parafinas: Estado del Arte. Tesis de grado. Escuela de Ingeniería de Petróleos. 2006

1.2. COMPUESTOS PARAFÍNICOS

Las parafinas son una familia de hidrocarburos también conocidos como alcanos que se caracterizan por tener cadenas lineales como los n-alcanos o ramificados como los iso-alcanos, compuestas por carbonos saturados representados por la fórmula general C_nH_{2n+2} .

CARACTERÍSTICAS	CERA PARAFÍNICA	CERA MICROCRISTALINA
Tamaño del Cristal		
Parafina Lineal (%) del depósito	40-60	0-15
Parafina Ramificada	2-15	15-30
Cicloparafina (%)	2-8	65-70
Rango del punto de Fusión (°C)	50-65	60-90
Peso Molecular Promedio	350-430	500-800
Número de Carbono	18-36	30-60
Rango de Cristalinidad (%)	80-90	50-60

Tabla 1. Diferencias entre las Ceras Parafínicas y las Ceras Microcristalinas

Fuente: Furqan Ul Haq, "A STUDY ON PARAFFIN DEPOSITION AND REMOVAL CHARACTERISTICS OF JACKSONSBURG-STRINGTOWN OIL, WEST VIRGINIA" 1999. Universidad de Virginia.

Los depósitos parafínicos están constituidos esencialmente por mezclas de hidrocarburos que contienen cadenas de alcanos, los cuales son de naturaleza cristalina y tienden a precipitar del crudo a temperaturas por debajo del punto de nube mediante una secuencia de etapas de nucleación y crecimiento hasta formar una estructura de fase sólida ordenada. Así mismo, estos materiales pueden precipitar en presencia de otros compuestos como resinas, gomas y asfaltenos.

1.2.1. Ceras Parafínicas

Las ceras parafínicas, o sencillamente parafinas, son una mezcla de hidrocarburos saturados (enlaces sencillos entre carbonos) de cadena lineal, cuyo peso molecular oscila entre 320 y 560, y presentan consistencia sólida a temperatura ambiente.

Las ceras parafínicas constituyen entre el 40 y el 60% de los depósitos parafínicos procedentes del crudo. Se consideran compuestos de cadena lineal comprendidas entre el C_{18} y C_{36} . Los cristales formados son conocidos como macrocristales, los cuales presentan forma de agujas que se conglomeran para formar grandes depósitos.⁶

1.2.2. Ceras Microcristalinas

En contraste con la cera de parafina, que contiene sobre todo alcanos no ramificados, la cera microcristalina contiene un porcentaje más alto de hidrocarburos (ramificados) isoparafínicos y de hidrocarburos nafténicos. Es caracterizada por la fineza de sus cristales en contraste con el cristal más grande de la cera de parafina.

Consiste en los hidrocarburos alifáticos saturados de peso molecular elevado. Es generalmente más oscura, más viscosa, más densa, más pegajosa y más elástica que las ceras de parafina, y tiene un peso molecular y un punto de fusión más altos.

Comprenden un bajo porcentaje de los depósitos orgánicos siendo aquellas con contenido de hidrocarburos entre C_{30} y C_{60} variando su peso molecular entre 450 y 800.

⁶ Catálogo de productos petroquímicos e industriales de Ecopetrol, <http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=222&conID=37384>

En el anexo A se encuentran las tarjetas de emergencia para las ceras parafínicas y microcristalinas.

1.3. CARACTERÍSTICAS DE LAS PARAFINAS

Las parafinas son los componentes de mayor peso molecular sin incluir los asfaltenos, en las cuales se reconocen un conjunto de propiedades físicas y químicas como el punto de nube, solubilidad, punto de fluidez, viscosidad, floculación, entre otras.

Las ceras pertenecen a la familia de los alcanos y son principalmente no polares y térmicamente estables. El alcano más simple es el metano, el cual tiene un solo átomo de carbono y existe como gas. Las parafinas de 6 a 12 átomos de carbono (C_6 a C_{12}) son líquidas.

Tamaño Molecular	de	Fase
Cadena de Carbonos		
CH_4		Gas
C_8 a C_{12}		Líquido
C_{18} a C_{26}		Cera Suave
C_{26} a C_{60}		Cera Cristalina Solida

Tabla 2. Fases de las cadenas de carbonos de hidrocarburos.

Fuente: Dobbs, James B. SPE. A unique Method of Paraffin control in production operations.

Los depósitos de parafina no son solubles en muchos crudos y son inertes al ataque de ácidos, bases y agentes oxidantes. Los puntos de fusión y ebullición se incrementan regularmente a medida que se incrementa el número y la longitud de la cadena parafínica de la molécula. Las parafinas por encima de 60 átomos de

carbono poseen puntos de fusión por encima de 212 °F. Las parafinas totalmente refinadas son incoloras.

El equilibrio entre las fases solido-liquido de las parafinas es alterado principalmente por los cambios de temperatura y es consecuente con la separación entre fases, siendo uno de los factores más importantes que afectan la solubilidad de las parafinas en el crudo, junto con la presión y la composición del crudo.

Para identificar estas propiedades existen diferentes métodos o técnicas de caracterización que permiten dar una magnitud o clasificación dependiendo del tipo de prueba, entre dichas técnicas están el Punto de Nube (Cloud Point – ASTM D2500-66), Punto de Fusión (Melting Point – ASTM D127), Punto de Fluidez (Pour Point – ASTM D97-66), Contenido de Parafina (Método UOP 46-85), entre otras.

1.3.1. Procedimientos de Caracterización

1.3.1.1. Punto de Nube (Cloud Point)

El Punto de Nube es la temperatura a la cual aparecen los primeros cristales de parafina en forma de nube en el líquido cuando es enfriado bajo presión atmosférica. El punto de nube para cada mezcla de crudo depende de la temperatura de saturación de sus componentes y de la tasa de enfriamiento a la que se someta la mezcla de hidrocarburos. La temperatura del punto de nube se incrementa a medida que aumenta el número de carbonos.

La técnica utilizada para medir el punto de nube es la ASTM D2500-66 ⁷ en donde la muestra es enfriada a una tasa específica y examinada periódicamente. La temperatura a la cual una nube es primero observada en el fondo de la jarra de

⁷ NORMA ASTM D2500-66. Determinación del punto de nube para productos del petróleo.

prueba es reconocida como punto de nube. El método de prueba ASTM-D2500 cubre solo los crudos y derivados con un punto de nube por debajo de 49 °C.

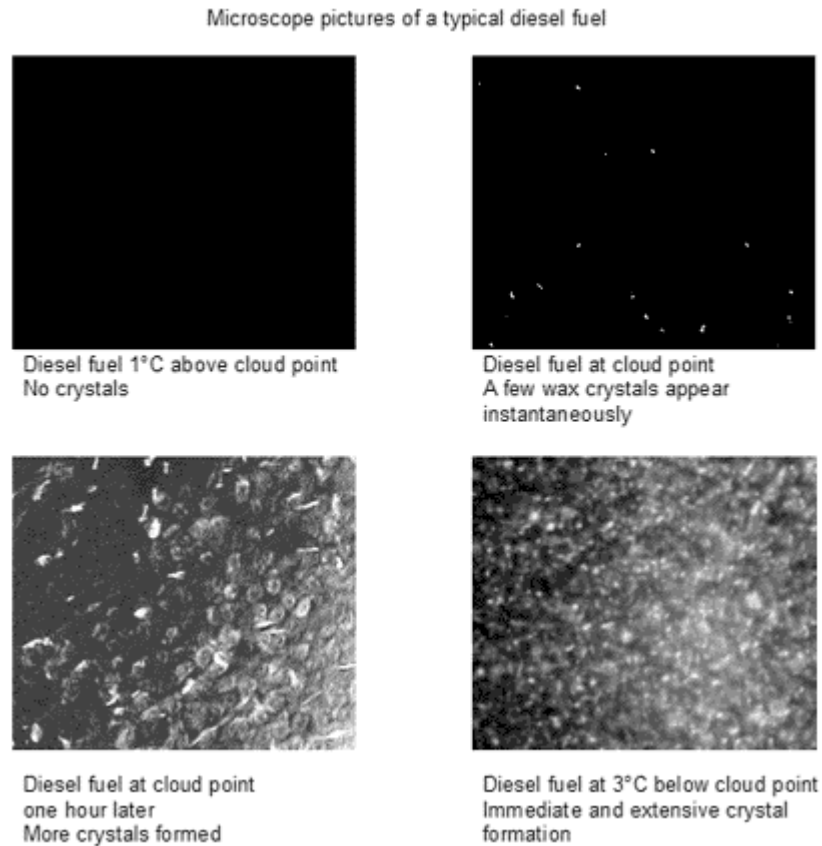


Figura 2. Muestra de combustible Diesel en las etapas de formación de los cristales de parafina.

Fuente: <http://www.promiles.com/PhaseTech/Default.asp>

1.3.1.2. Punto de Fluidez (Pour Point)

La temperatura a la cual el crudo deja de fluir se define como el Punto de Fluidez, debido al aumento de la viscosidad producto de la parafina precipitada a medida que se enfría la muestra. Se determina cuando la muestra de crudo que está

contenida en un tubo de 30 a 30.5 mm de diámetro interno se rota de su posición vertical a la horizontal, dejando de fluir al cabo de 5 segundos. El punto de fluidez de un crudo refleja la capacidad de la parafina dentro del crudo para desarrollar una red cristalina lo suficientemente resistente para retener e inmovilizar la fase aceite. Se puede determinar mediante la prueba ASTM D97-66 ⁸, aunque para su aplicación en campo se debe modificar para proporcionar resultados más representativos.



Figura 3. Prueba del Punto de Fluidez a una muestra de aceite.

Fuente: Measuring the pour point of crude oils. <http://www.oilspillsolutions.org/oil.htm>

1.3.1.3. Punto de Fusión (Melting Point)

Se define como la temperatura a la cual una sustancia pura sólida se funde o se convierte en líquido. Para una sustancia pura, las temperaturas de punto de nube y punto de fusión son iguales y son ligeramente diferentes para una mezcla.

El punto de fusión de la parafina aumenta con el incremento del tamaño molecular y en esta medida, se hace más difícil evitar la formación de depósitos. La

⁸ NORMA ASTM D97 – 96. Determinación del Punto de Fluidez para productos del Petróleo.

temperatura y la disponibilidad de hidrocarburos livianos que actúan como solventes, afecta también la tendencia a formar depósitos.

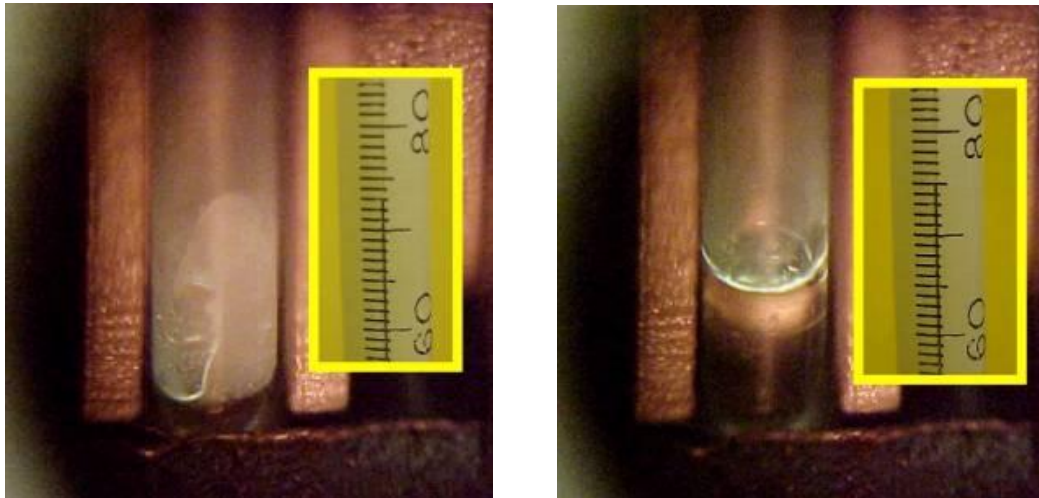


Figura 4. Prueba de Punto de Fusión para una muestra de material parafínico.

Fuente: Melting Point tips and guidelines. <http://www.csi.edu/ip/physci/faculty/rex/mptips.htm>

Los materiales cerosos son complejos que contienen cadenas de alcanos lineales y ramificados, cicloalcanos y pequeñas cantidades de aromáticos. La relación de cadena lineal a ramificada varía con el tipo de cera. Las ceras microcristalinas tienen altas proporciones de cadenas de alcanos ramificados y la distribución del número de carbonos en el material varía de un crudo a otro.

CRUDO CEROSO	HIDROCARBURO	Masa Molecular	PUNTO DE FUSION	
COMPONENTES	Nro. Carbono	Atomos gr/mol	°C	°F
Metano	CH ₄	16,94	-182,2	-296
Etano	C ₂ H ₆	30,07	-182,7	-297
Propano	C ₃ H ₈	44,09	-187,2	-305
Butano	C ₄ H ₁₀	58,12	-138,3	-217
Pentano	C ₅ H ₁₂	72,15	-129,4	-201
Hexano	C ₆ H ₁₄	86,17	-93,9	-137
Heptano	C ₇ H ₁₆	100,2	-90,5	-131
Octano	C ₈ H ₁₈	114,22	-56,7	-70
Decano	C ₁₀ H ₂₂	142,28	-29,7	-21,5
Undecano	C ₁₁ H ₂₄	156,3	-25,6	-14
Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	212,41	10	50
Nonadecano	C ₁₉ H ₄₀	268,51	32	89,6
Eicosano	C ₂₀ H ₄₂	282,54	36,5	97,5
Heneicosano	C ₂₁ H ₄₄	296,56	40,5	104,9
Docosano	C ₂₂ H ₄₆	310,59	44	111,2
Triacosano	C ₂₃ H ₄₈	324,61	47,5	117,5
Tetracosano	C ₂₄ H ₅₀	338,64	51	123,8
	C ₂₅ H ₅₂		54	129,2
Hexacosano	C ₂₆ H ₅₄	366,69	57	134,6
Heptacosano	C ₂₇ H ₅₆	380,72	59,5	139,1
Octacosano	C ₂₈ H ₅₈	394,74	62	143,6
Nonacosano	C ₂₉ H ₆₀	408,77	64	147,2
Triacotano	C ₃₀ H ₆₂	422,8	66	150
	C ₃₁ H ₆₄		68	154
Docontano	C ₃₂ H ₆₆	450,85	70	158
	C ₃₃ H ₆₈		72	162
	C ₃₅ H ₇₂		75	167
Hexacontano	C ₃₆ H ₇₄	506,95	76	169
Tetracontano	C ₄₀ H ₈₂		81	178
Pentacontano	C ₅₀ H ₁₀₂		92	198
Hexacontano	C ₆₀ H ₁₂₂		99	210
Heptacontano	C ₇₀ H ₁₄₂		105	221

Tabla 3. Puntos de Fusión de los Hidrocarburos Parafínicos.

Fuente: The melting points of normal paraffin. J.H. Hildebrand and A. Wachter. Paraffin Problems in gas system. SPE. 2003.

1.3.1.4. Contenido de Parafina

El contenido de parafina está definido como el porcentaje en peso de material precipitado cuando una solución de muestra libre de asfalteno en Metil-Etil-Cetona (MEC) es enfriada a -30°C . El límite más bajo de detección en peso es de 5%. Se determina mediante la técnica UOP 46-85. Este método es útil para estimar el contenido de parafina de aceites y asfaltos.

El contenido de parafina es un valor empírico dependiente de las condiciones bajo las cuales la misma es separada del material original.⁹

1.3.1.5. Perfil de Viscosidad / Temperatura

La viscosidad cinemática se determina midiendo el tiempo necesario para que un volumen de crudo fluya bajo gravedad a través del capilar de vidrio de un viscosímetro calibrado. Se determina la viscosidad del crudo a diferentes temperaturas, se grafica la viscosidad en función de la temperatura y se observa el punto donde ocurre un cambio drástico en la pendiente. Este método utiliza un perfil de viscosidad versus temperatura del crudo para encontrar un punto de inflexión sobre la curva de enfriamiento, el cual será el punto de nube. La norma ASTM D445¹⁰ está basada en este método. Esta norma comprende la determinación de la viscosidad cinemática del crudo, sean éstos transparentes u opacos.

1.3.1.6. Cromatografía de Gases

La cromatografía de gases es usada para caracterizar el aceite y la composición de los depósitos orgánicos, lo que puede ayudar a definir el posible tipo y severidad del problema. El análisis cromatográfico indica la distribución del

⁹ RODRIGUEZ, SANDRA LETICIA. Pautas para una buena práctica del proceso de Inyección de Aceite Caliente. Tesis de grado. Escuela de Ingeniería de Petróleos. 1997.

¹⁰ NORMA ASTM D445. Prueba Patrón para la Viscosidad Cinemática de Líquidos Transparentes y Opacos.

número de carbonos de parafina contenidos en el crudo o en el depósito de parafina, la variación en el tipo de parafina y la relativa cantidad que puede requerir el tratamiento.

1.3.1.7. Análisis S.A.R.A.

El análisis SARA es una prueba composicional, que se desarrolla con base en la polaridad y solubilidad del crudo y normalmente sobre fracciones pesadas, mediante la cual es posible conocer el porcentaje en peso de la cantidad de los compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos presentes en la muestra. Con los resultados obtenidos se puede determinar en cierta forma la naturaleza de la materia orgánica de la roca madre, el grado de madurez del crudo y diferentes procesos posteriores a la expulsión. Otra de las aplicaciones del crudo es poder inferir si el crudo presenta problemas de inestabilidad de asfaltenos mediante el uso de los datos obtenidos, correlaciones y técnicas desarrolladas por diferentes autores.

1.3.1.8. Análisis S.A.R.A. Complementado

Este método es una modificación desarrollada en los laboratorios del INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETROLEO (ICP) a la norma ASTM 4124¹¹.

Dicha prueba consiste en la separación de los asfaltenos, seguida por una cromatografía líquida con el fin de obtener las fracciones de saturados aromáticos y resinas.

Esta prueba se corre en las muestras de aceite estudiado y del aceite calentado. Los resultados de dicha prueba indicarán la cantidad de parafinas presentes en el aceite.

¹¹ NORMA ASTM 4124. Separación de asfaltos en cuatro fracciones.

2. TENDENCIAS DE DEPOSITACION

El proceso de depositación de parafina de los aceites, está caracterizado por un ascenso asintótico de la cera, a un nivel final determinado por las siguientes categorías:

- Perfil de Temperatura
- Velocidad de Flujo
- Pérdidas de fracciones ligeras contenidas en el aceite
- Peso molecular del aceite
- Transferencia de calor desde el aceite a la tubería de producción y a la formación adyacente
- Presión
- Naturaleza de la solución
- Agua de la formación
- Tipo y rugosidad en la tubería de producción

2.1. PERFIL DE TEMPERATURA

La temperatura de la superficie de depositación debe estar por debajo tanto de la temperatura del punto de nube como de la temperatura de la solución de la fase aceitosa.

Se considera como el factor de mayor importancia, ya que la cantidad de parafina que puede permanecer en solución dependerá de la temperatura. Como la temperatura del crudo disminuye a medida que se acerca a la superficie, en cualquier parte del sistema de producción o yacimiento donde exista una disminución de temperatura por debajo del punto de nube, iniciará la precipitación

y posterior depositación. Los cristales de parafina requieren de un agente que los agrupe para formar una película que los separa del crudo. Este agente con frecuencia es el asfalteno y/o finos de la formación.¹²

2.2. VELOCIDAD DE FLUJO

El incremento en la rata de flujo en la zona turbulenta (parte central del flujo en tubería) disminuye con la depositación de parafinas. La depositación en la zona laminar (sección externa del flujo en tubería, adyacente a la superficie metálica) es variable y depende de la concentración de la cera, composición química, perfil de temperatura y propiedades de cohesión de los cristales. Generalmente, la depositación se incrementa en la región de flujo laminar hasta alcanzar una tasa de corte y turbulencia suficiente para empezar a remover los depósitos de cera. La dureza y el porcentaje de contenido de cera de los depósitos de parafina incrementarán con un aumento en el flujo.¹³

2.3. PÉRDIDA DE FRACCIONES LIGERAS CONTENIDAS EN EL ACEITE

La pérdida de los constituyentes más livianos en el crudo, reduce la cantidad de parafina que el petróleo puede mantener en solución a una temperatura específica. Esto se debe al hecho de que la reducción en volumen de estos componentes disminuye la cantidad de solvente. La evaporación de los constituyentes volátiles en el crudo también tiende a disminuir la temperatura del petróleo, a causa de la energía necesaria para la volatilización. Esto ocurre cuando los pozos presentan alto GOR, ya que una producción excesiva de gas

¹² Nenniger, John; Nenniger, Gina. Optimizing hot oiling/watering jobs to minimize formation damage. 1990.

¹³ RODRIGUEZ, SANDRA LETICIA. Pautas para una buena práctica del proceso de Inyección de Aceite Caliente. Tesis de grado. Escuela de Ingeniería de Petróleos. 1997.

ocasiona una gran pérdida de materiales volátiles del crudo, presentando un alto enfriamiento.

2.4. PESO MOLECULAR DEL ACEITE

La estructura de los depósitos de los cristales de cera en un sistema es también una función de su cantidad y rango de peso molecular. Los cristales pueden precipitarse como platos, agujas, espirulitas o varias mezclas.

A temperatura constante, mientras se incrementa el peso molecular de la parafina, el punto de fusión también se incrementa, llevando a una disminución de la solubilidad en los solventes y a que la precipitación sea más fácil. Por ejemplo si se tienen dos muestras con igual cantidad de solvente e igual cantidad de soluto pero uno con peso molecular mayor, precipitará primero la solución de mayor peso molecular.

2.5. TRANSFERENCIA DE CALOR DESDE EL ACEITE A LA TUBERÍA DE PRODUCCIÓN Y A LA FORMACIÓN ADYACENTE

Si el crudo se desplaza lentamente o permanece estático en la tubería, luego de cierto tiempo su temperatura se aproxima a la de la formación adyacente, que a su vez puede ser lo suficientemente baja como para originar la depositación de la parafina cuando se alcanza el punto de nube.¹⁴

2.6. PRESIÓN

La solubilidad de la parafina en la solución (aceite crudo) disminuye mientras aumenta la presión sobre la solución. Esto se debe a que las fuerzas intermoleculares entre moléculas semejantes es más fuerte que entre moléculas

¹⁴ RAMEY, H.J. Jr. Wellbore Heat Transmission. Society of Petroleum Engineers Journal Petroleum Technology (Abril 1962), p. 427 – 435.

diferentes. Las moléculas de parafinas presentan mayor fuerza intermolecular, siendo más difícil la separación de éstas.

2.7. NATURALEZA DE LA SOLUCIÓN

La naturaleza de la solución, hace referencia a la composición física y química de la solución. La composición física indica la cantidad y la presencia de materiales que hacen parte de la solución como agua, gas, parafina, materiales coloidales asfálticos, arenas finas, sales y demás. Existen indicios de que los finos de la formación tales como arena y limo, a menudo aceleran el proceso de precipitación. Estos materiales suspendidos en el crudo actúan como núcleo para la cohesión de los pequeños cristales de parafina suspendidos en el crudo, convirtiéndolas en partículas más grandes que tienden a separarse más fácilmente del crudo.

2.8. AGUA DE LA FORMACIÓN

Por ser inmisible en el crudo, el agua no afecta la solubilidad de la parafina. Sin embargo, se ha comprobado que en casos muy problemáticos con respecto a la depositación de parafina, es bastante común lograr la eliminación del problema, cuando el pozo comienza a producir una cantidad apreciable de agua. Es posible que la razón para ello sea que, por lo general, las superficies de acero tienden a humectarse con agua, reduciendo así la tendencia de depositación de la parafina. Aunque el agua ayuda a prevenir la acumulación de parafina en algunos pozos, otras dificultades presentes en la producción de agua con petróleo, compensan las ventajas que podrían obtenerse al utilizar agua como medida correctiva para prevenir las depositaciones de parafina.

2.9. TIPO Y RUGOSIDAD EN LA TUBERÍA DE PRODUCCIÓN

Las parafinas se adhieren fuertemente por adsorción física prácticamente a cualquier superficie metálica rugosa que esté limpia, siempre y cuando la parafina en estado líquido se haya puesto en contacto con dicha superficie.

3. MÉTODOS DE REMOCIÓN DE PARAFINAS

La estrategia de implementación del método de remoción puede ser diferente para cada campo o incluso para cada pozo en el mismo campo, por lo que es necesario hacer un estudio de factibilidad del método de remoción adecuado a las características del campo y del fluido.

Desde hace 100 años, diferentes métodos han sido propuestos y aplicados para mitigar el problema de la precipitación de parafinas en los pozos de petróleo, la mayoría de estos métodos son remediales y están enfocados principalmente hacia la remoción de depósitos en lugar de la inhibición de los mismos.

Los métodos convencionales y no convencionales para el control de parafinas que son efectivos en un sistema de producción no son siempre aplicables en otro yacimiento o incluso en varios pozos dentro del mismo yacimiento.

Es indispensable para facilitar la selección de algún método de control disponer de los parámetros específicos de reconocimiento de un crudo apto para ser tratado por cualquier método así como la caracterización del crudo para poder inhibir y remover el tipo de parafina que se pueda presentar.¹⁵

3.1. MÉTODOS CONVENCIONALES DE REMOCIÓN

En el curso de la historia los métodos convencionales han tenido un excelente rendimiento aumentando significativamente los caudales de producción, pero también aumentando el costo de producción.¹⁶

¹⁵ Restrepo, Karin Lorena. Daño a la Formación por Precipitación de Parafinas: Estado del Arte. Tesis de grado. Escuela de Ingeniería de Petróleos. 2006

¹⁶ Pinzón, Sergio Andrés. Evaluación de métodos convencionales y no convencionales para la remediación e inhibición de la precipitación de parafinas en pozos de petróleo. Tesis de grado. Escuela de Ingeniería de Petróleos. 2006

Dentro de los métodos convencionales de remoción encontramos:

- Mecánico
- Operacional
- Químico
- Recubrimiento
- Combinado
- Térmico

3.1.1. Método Mecánico

El método mecánico es el más viejo de los métodos de control de parafinas, donde raspadores y cortadores son usados extensivamente para remover la parafina del tubing (tubería de producción).

Estas técnicas son relativamente económicas y usualmente resultan en un daño a la formación mínimo. Sin embargo, la parafina raspada puede causar taponamiento a las perforaciones, cuando se circula la parafina raspada hacia abajo del tubing y fuera del casing. Si la limpieza es requerida frecuentemente, la limpieza mecánica llega a ser más costosa, especialmente cuando el valor de la pérdida de producción es agregado a los costos de limpieza.

3.1.2. Método Operacional

Si la tasa de producción es lo suficientemente alta para mantener la temperatura fluyendo por encima del punto de nube del crudo, la depositación de parafina no ocurrirá. En adición, las tasas de flujo más altas ayudan a prevenir a la parafina precipitada que se adhiera a una superficie metálica por la acción de corte en las partículas de parafina en la superficie de depositación.

Las tasas de flujo altas pueden también selectivamente remover las fracciones de parafinas más blandas de puntos de fusión más bajos del depósito en crecimiento. El flujo turbulento reduce la tasa de depositación en la mayoría de los casos.

3.1.3. Método Químico

El control químico correctivo de los problemas de depositación de parafinas en pozos de petróleo se basa en el uso de cuatro clases de productos químicos:

- Solventes Mutuales
- Dispersantes
- Surfactantes
- Modificadores de cristal

El tratamiento químico usualmente es deseado como una alternativa para el aceite caliente (método termodinámico). Después de tener repetidas reincidencias usando procesos de aceite caliente, es sabio probar un método químico de radicación del problema. De hecho los aditivos alteran las propiedades de flujo del crudo ceroso y por eso la depositación de la parafina a las temperaturas frías.

3.1.4. Método de Recubrimiento

Las tuberías recubiertas de plástico, las tuberías recubiertas con compuestos químicos, las tuberías con fibra de vidrio y las tuberías plásticas lisas, son usadas en algunas áreas para reducir la tasa de depositación de parafina. Sin embargo, Las tuberías plásticas lisas, las tuberías recubiertas de plástico, las tuberías recubiertas con compuestos químicos y las tuberías con fibra de vidrio son usualmente seleccionadas para prevenir la corrosión.

Aunque la depositación de parafina sobre superficies plásticas o de vidrio es mucho más lenta que sobre superficies metálicas, la acumulación continuará a la

misma tasa como sobre la tubería de acero después de que la tubería plástica ha sido cubierta con una capa de parafina. Por el cual la parafina eventualmente debe ser limpiada de la tubería plástica lisa, la tubería recubierta de plástico, la tubería recubierta con compuestos químicos o de la tubería con fibra de vidrio, los problemas de limpieza tienen que ser considerados. Por ejemplo, los solventes o el aceite caliente dañarán la tubería de PVC.

3.1.5. Método Combinado

En muchos casos se utiliza la combinación de dos o más métodos para contrarrestar el problema de la deposición de parafinas. Uno de los métodos combinados más comunes para el tratamiento de los bancos de parafinas es el termoquímico debido a su efectividad, aunque es relativamente costoso. Consiste en tratar térmicamente los cristales de parafinas formados, disolverlos y mediante el agregado químico evitar su regeneración. El problema aquí es mirar la afinidad que tengan los métodos a ser combinados y que el costo-efectividad sea mejor que el método individual.

3.1.6. Método Térmico

La transferencia de calor a los depósitos orgánicos como método de remoción es una técnica muy bien documentada por muchos autores y de la cual se han obtenido muy buenos resultados, sin embargo, la cantidad de calor suministrado por unidad de volumen es también importante aún crucial para la realización de estos efectos. Cuando se vuelven cristales de parafina, la distancia que una molécula de parafina está separada de otra determina la cantidad de calor requerido para fundir una parafina de peso molecular específico.

Existen varias técnicas para remover parafinas térmicamente:

- Inyección de aceite caliente
- Inyección de aceite caliente optimizado
- Inyección de agua caliente
- Calentadores en el fondo del pozo
- Calentadores eléctricos de la tubería

3.1.6.1. Inyección de Aceite Caliente

La inyección de aceite caliente es un proceso que utiliza el calentamiento para fundir los depósitos de parafina y disolverlos en el aceite que entra en contacto con dicha parafina. Este proceso usa un camión equipado con un calentador, usualmente de fuego directo, siendo la fuente de aceite un tanque de la batería más cercana.¹⁷ El aceite se toma del fondo del tanque y se transporta al pozo y si se necesitan grandes cantidades de aceite (70 bbl) se puede utilizar un camión de transporte para llevar el aceite al pozo. Se instala una manguera desde el camión de aceite caliente hasta la línea del revestimiento en la cabeza del pozo (para tratamientos de fondo) y se bombea el aceite a través del anular casing-tubing. La tasa de flujo a través del calentador se ajusta de manera que el aceite que sale tenga la temperatura deseada 65 °C - 149°C (150°F -300°F). Estos camiones permiten realizar un trabajo de 70 bbl en 20-30 minutos.¹⁸

En el capítulo 4 se revisa con profundidad el método térmico de inyección de aceite caliente ya que es la técnica que se evaluará en esta investigación con aceite liviano de ciclo (ALC).

¹⁷ Nenniger, John; Nenniger, Gina. Optimizing hot oiling/watering jobs to minimize formation damage. 1990.

¹⁸ Barker, K.M. Formation damage related to hot oiling. SPE. No. 16230 (Nov 1989)

3.1.6.2. Inyección de Aceite Caliente Optimizado

El aceite caliente bombeado al pozo está precipitando parafinas debido a que durante su recorrido dentro del anular, alcanza la temperatura de nube y estos cristales luego van a la formación y/o a la bomba de subsuelo. Esto se debe a que los livianos se evaporan lo cual aumenta significativamente el punto de nube incrementado de esta manera la posibilidad de que en este aceite se forme una cantidad significativa de parafinas que nunca se disolverán e irán a taponar las perforaciones en la cara del pozo. Este tipo de daño por taponamiento enmascara la declinación normal en la producción del pozo, dado que este fenómeno es lento, y es el que hace que se relacione incorrectamente la caída de la producción del pozo con una caída en la presión del yacimiento.¹⁹

Basados en las pruebas de laboratorio y de campo, el Aceite caliente modificado, puede ser utilizado para remover parafinas en las tuberías de producción e inhibir la formación de estos cristales y mojar la tubería. Sin causar daño al yacimiento.

Las diferentes optimizaciones realizadas al aceite con el fin de diseñar el fluido que más se acomode a las características del yacimiento son comparadas buscando la temperatura de punto de nube menor con lo que se busca disminuir la formación de cristales de parafina en el aceite inyectado y que sean transportados hasta la cara de la formación.

¹⁹ Reyes Serpa, Carlos A. Jaimes, Manuel. Medina, Carlos. Diseño y evaluación en campo de un tratamiento químico para remover adecuadamente material orgánico en la cara de la formación. Gerencia Regional del Magdalena Medio. 2004

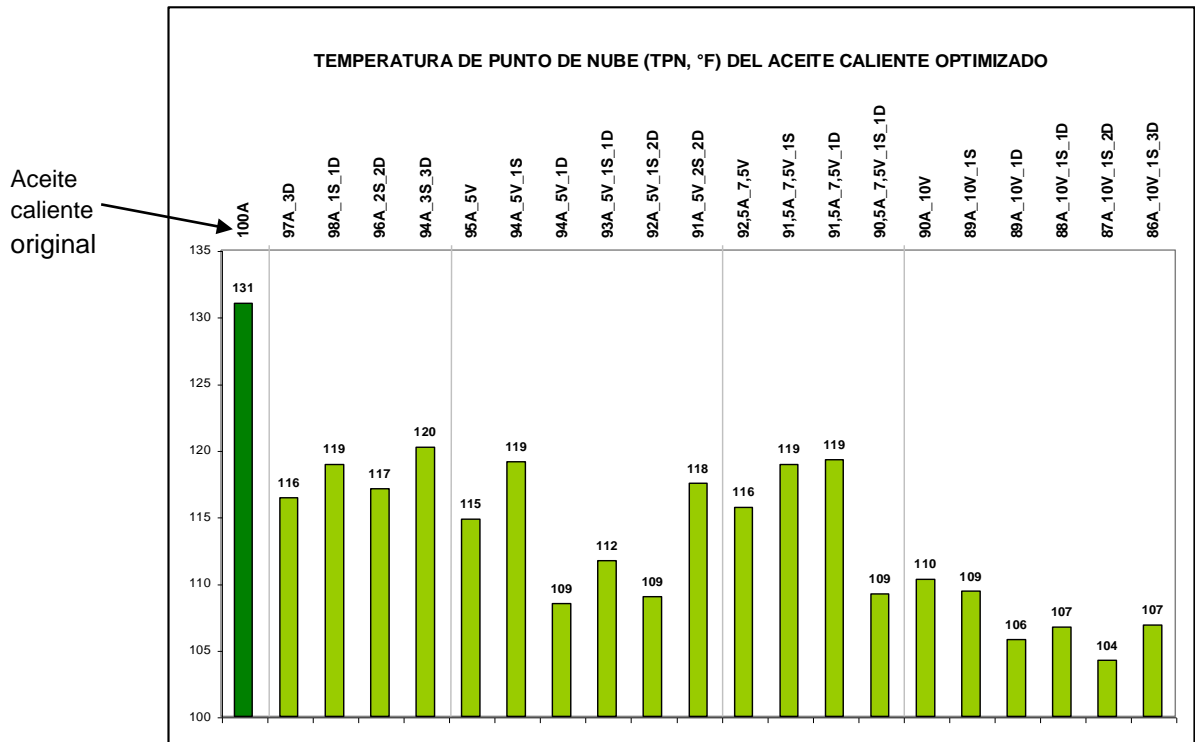


Figura 5. Comportamiento de las mezclas optimizadas

Fuente: Jaimes Manuel y Medina Zarate, Carlos. Metodología practica para la remoción e inhibición de parafinas en el campo Lisama. 2001 p4

El Aceite Caliente Optimizado “ACOP” debe poseer básicamente tres componentes: Un solvente, un surfactante y un removedor de parafinas. Estos productos básicamente deben ser compatibles entre sí con el fluido transportador (aceite + varsol), ser no iónicos, ser solubles en hidrocarburo y mojar por agua.

Uno de los inconvenientes que se presentaron con este aceite modificado al momento de ser implementado, fue que las mezclas propuestas en la inyección poseían un punto de inflamación bajo, por lo que el proceso de calentamiento hasta 220°F generó desconfianza en los operadores.

3.1.6.3. Inyección de Agua Caliente

El agua caliente se introduce para proveer una alternativa a la inyección de aceite caliente. Los tratamientos plenos de agua caliente no pueden proveer la solvencia que el aceite caliente puede; consecuentemente paquetes de surfactantes se adhieren frecuentemente para ayudar en la dispersión de la parafina en la fase agua.

Las combinaciones de surfactante y agua caliente producen partículas de parafina mojadas por agua muy grandes. Estas partículas a menudo causan perturbaciones en las baterías reuniéndose en la interface entre el agua separada y el aceite.

La solución de parafinas mojadas por agua requiere sustancialmente cantidades grandes de desemulsificante, las dos fases aceite y agua normalmente manejadas por los tratadores de calor.

Debido a la capacidad calorífica mayor del agua, la cantidad de calor que alcanza el fondo del pozo puede ser ligeramente mayor que el que se obtiene por la inyección de aceite caliente. Sin embargo, la no existencia de solvencia que posee el agua reduce ampliamente la capacidad de transporte de parafina del agua.²⁰

3.1.6.4. Calentadores de Fondo de Pozo

Los calentadores eléctricos pueden ser empleados para elevar la temperatura del crudo a medida que entra a la boca del pozo.

²⁰ Nenniger, John; Nenniger, Gina. Optimizing hot oiling/watering jobs to minimize formation damage. 1990.

Comúnmente, es un calentador de resistencia eléctrica. La cantidad de energía que es suministrada al resistor puede ser controlada por el operador. Idealmente, la temperatura del aceite deberá ser lo suficientemente alta para que no se enfríe hasta su punto de nube antes de alcanzar la superficie. Esta técnica está limitada por aspectos económicos, costos de mantenimiento del sistema de calentamiento, y disponibilidad de potencia eléctrica. Más allá, si la temperatura del aceite en el calentador es muy alta, el crudo puede coquearse y taponar las perforaciones.

3.1.6.5. Calentadores en la Tubería

El calentamiento eléctrico del tubing para remover y eliminar la deposición de orgánicos no es un tópico común en nuestra industria. Para esta técnica, la energía eléctrica es alimentada hacia el tope del tubing.

Por seguridad, la cabeza de pozo está eléctricamente aislada del tubing. Esta corriente eléctrica fluye hacia abajo por el tubing hasta el fondo de la zona de parafina depositada donde un contacto del casing completa el circuito. El uso de calentamiento eléctrico en líneas de superficie y recipientes tiene alguna popularidad. Sin embargo, el uso de esta tecnología para remover parafina del tubing es aún emergente en nuestra industria. Se debe especificar una tasa de energía.

4. IMPLICACIONES DE LA INYECCIÓN DE ACEITE CALIENTE

La mayoría de los campos productores de petróleo presentan problemas por depositación de parafinas en menor o mayor grado en el sistema de producción.

Como método remedial se ha usado por años la inyección de aceite caliente, como un proceso de remoción y es hoy aun uno de los métodos más comunes intentados para restaurar una baja o pérdida en la producción causada por dicha depositación. Debido a que la inyección de aceite caliente fue rápidamente aceptada no se reconoció que el daño de formación debido a la depositación del material orgánico podía ocurrir. Usualmente se da una mínima importancia a las características físicas y químicas del petróleo que está siendo usado en la inyección y su potencial para remediar más bien que para solucionar problemas. El tema de daño de formación en tratamientos con aceite caliente ha sido discutido en la literatura petrolera, sin embargo, los procesos químicos y físicos que ocurren durante la inyección de aceite caliente no han sido adecuadamente calificados.

La inyección de aceite caliente es un proceso que utiliza calor para la disolución y remoción de los depósitos de parafina. Un camión recoge una carga de aceite, lo calienta de 150°F a 300°F y lo bombea dentro del pozo. La inyección es hecha por el tubing o directamente por el espacio anular. Este método es un proceso de transferencia de calor. Cuando el aceite caliente es bombeado por el anular, este rodea el tubing calentándolo lo suficiente para fundir la parafina depositada en él.



Figura 6. Proceso de Inyección Aceite Caliente – Lisama

Fuente: Jaimes Manuel y Medina Zarate, Carlos. Metodología practica para la remoción e inhibición de parafinas en el campo Lisama. 2001 p4

Cuando se presenta un incremento en la profundidad de depositación de la parafina, la cantidad de aceite inyectado o su temperatura deben incrementarse debido a las pérdidas de calor fuera de las paredes del casing y al aceite que está siendo producido. El aceite caliente nunca contacta a la parafina que está siendo removida del tubing; este continúa su recorrido hasta llegar al fondo del pozo donde es producido en reversa unas horas o días después. Cuando se inyecta aceite caliente en un pozo este se enfría rápidamente, porque generalmente la capacidad calorífica del pozo excede a la capacidad calorífica del fluido inyectado y calor significativo se pierde hacia la formación. La efectividad de la inyección de aceite caliente en la remoción de parafina de un pozo depende de la profundidad a la cual el pozo es calentado por encima del punto de fusión de la cera comparado con la profundidad a la cual ocurre la depositación de parafina. Dicha depositación ocurre cuando la temperatura está por debajo del punto de nube. Para pozos de bajo volumen de producción la temperatura del crudo en el tubing es cercana a la temperatura de la formación adyacente.

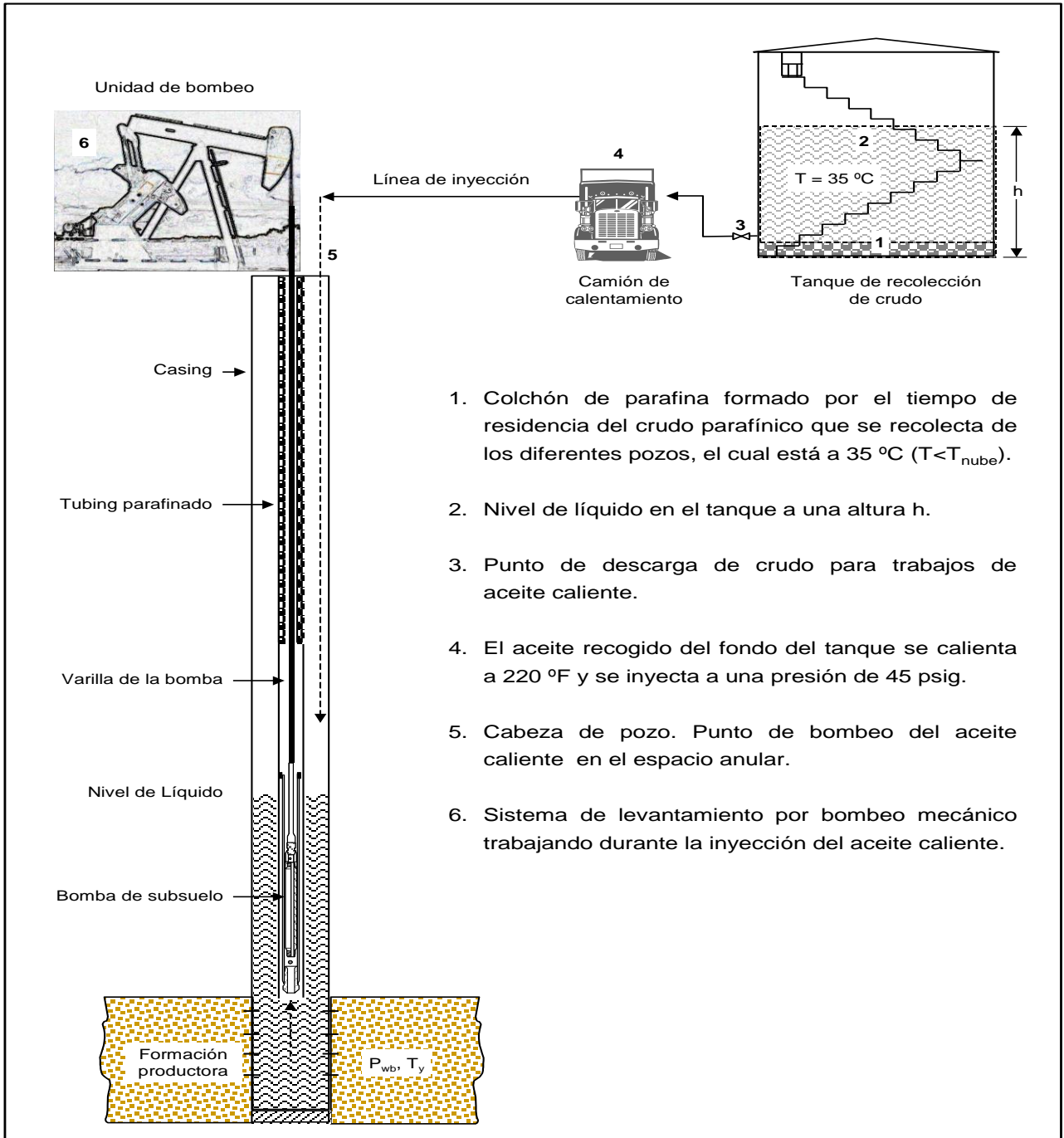


Figura 7. Esquema general proceso Aceite Caliente

Fuente: Jaimes Manuel y Medina Zarate, Carlos. Metodología practica para la remoción e inhibición de parafinas en el campo Lisama. 2001 p8

Así, la depositación de parafina puede ocurrir por debajo de la profundidad donde la temperatura de la formación adyacente llega a ser menor que el punto de nube.

Desafortunadamente la profundidad de calentamiento del aceite en el pozo, por encima del punto de fusión de la cera, raramente alcanza la profundidad a la cual puede ocurrir la depositación de parafinas.²¹

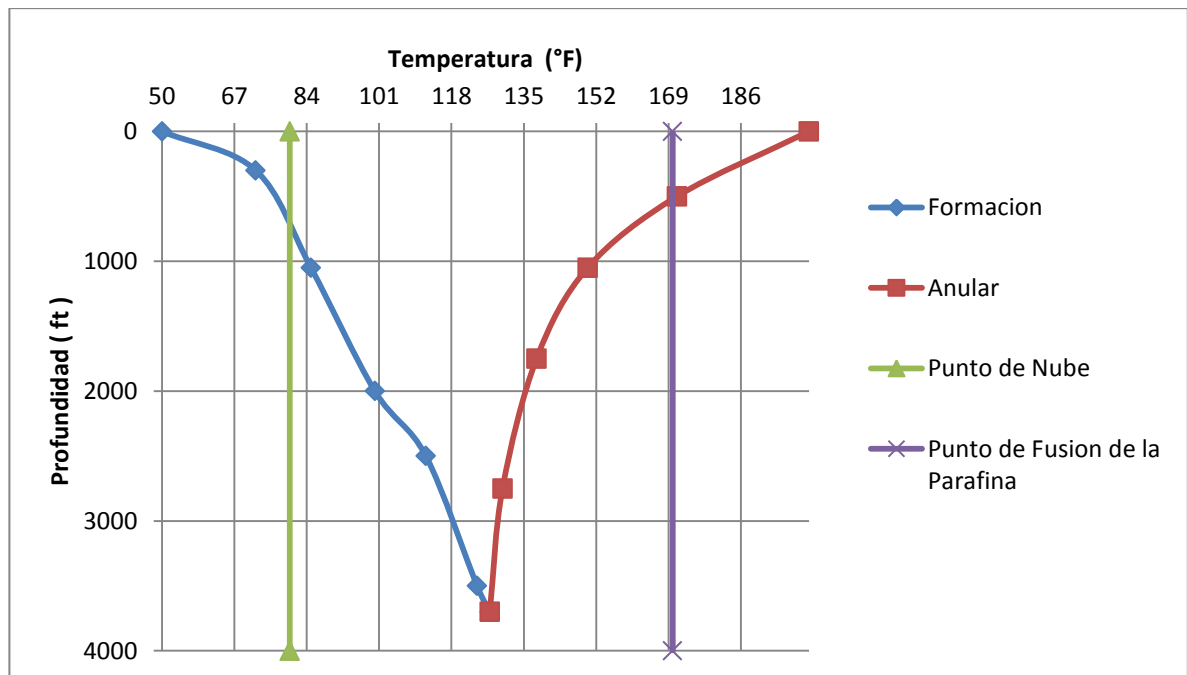


Figura 8. Trabajo de Inyección de Aceite Caliente

Fuente: Los autores.

La figura 8 muestra el perfil de descenso de temperatura del fluido para un tratamiento con aceite caliente en un campo en los Estados Unidos. En el capítulo 8 se muestra con detalle la forma de generar este perfil.

Aquí se muestra que por encima de 3200 pies la temperatura de la formación está por debajo del punto de nube y por consiguiente la cera será depositada dentro de

²¹ Jaimes, Manuel y Medina Zarate, Carlos. Metodología practica para la remoción e inhibición de parafinas en el campo Lisama. 2004

la tubería. La temperatura del aceite inyectado en el anular excede el punto de fusión de la cera sólo hasta una profundidad de 500 pies, es decir, entre los 500 y 3200 pies la temperatura no calienta lo suficiente para fundir la cera.

El aceite inyectado en el anular cae por debajo de su punto de nube a 1400 pies, esto quiere decir que el aceite limpia el pozo si el depósito de parafina esta en el casing. En efecto, este aceite no se calienta por encima del punto de nube antes de alcanzar el fondo del pozo. Esto quiere decir, que cristales de parafina contenidos en el aceite son inyectados en la formación.

Adicionalmente, es factible que el petróleo del tanque de recolección usado para la inyección, tenga un punto de nube significativamente mayor que el del petróleo. Esto se debe a la pérdida de livianos en el sistema de producción y a la acumulación de fondos en el tanque.

Exámenes microscópicos de fondos de tanques cuyo crudo es usado para la inyección de aceite caliente en campos de Estados Unidos, mostraron que una gota típica de crudo ($1/20 \text{ cm}^3$) contiene una centésima de partículas de 130μ , una milésima de partícula de 13μ y una cienmilésima de partículas de 4μ .

No se sabe si en el proceso térmico que sufre el crudo al pasar a través del camión calentador; las partículas grandes y fuertes de parafina sean adecuadamente disueltas y fundidas.

Otros estudios en muestras de crudo utilizados en operaciones de inyección de aceite caliente en Estados Unidos, el cual ingresa al anular después de ser procesado por el camión calentador, mostraron partículas de parafina de 40μ de tamaño, intactas por el calentamiento del crudo.

Excepto para formaciones muy estrechas, la mayoría de fluido inyectado en el anular fluye hacia la formación antes de que sea producido de regreso. El fluido normalmente no permanece en el anular esperando a ser producido. De esta forma es como el fluido usado en la inyección de aceite caliente puede dañar la

formación, y aun más si es saturado con parafina o contiene otros contaminantes adquiridos del tanque surtidor o a lo largo del recorrido.

Otro aspecto por considerar es la vaporización de livianos en el camión calentador de aceite. Este proceso no eleva la concentración de parafinas del crudo que fluye a la formación. Algo de vapor generado en el camión calentador es bombeado al anular con el crudo y regresa disuelto en el petróleo frío.

Es así como el fluido inyectado puede ser una mezcla de dos fases en la cabeza del pozo, y de una sola fase cuando alcanza la formación. Como un resultado del alto peso molecular las parafinas no se concentran más que cuando fueron bombeadas del tanque repartidor. No obstante, el petróleo es precalentado por circulamiento, al regresar al tanque en el interior del camión calentador algunos vapores escapan a la atmósfera y la parafina presenta mayor tendencia a precipitar.

Entender este proceso de vaporización – recondensación de gas durante la inyección de aceite caliente se sigue a partir del factor que el crudo puede ser asumido como una solución ideal. Para una solución ideal, la presión de vapor varía linealmente con la fracción molar del gas.²²

Es así como cualquier gas involucrado en el calentamiento realizado en el camión calentador, se disolverá en la solución tan pronto como la temperatura caiga o la presión se eleve por encima del punto de burbuja. La condensación de gas durante la inyección de aceite caliente ha sido confirmada por medidas de presión durante el proceso.

Está bastante bien reconocer que las unidades de bombeo necesitan estar funcionando durante los trabajos de inyección de aceite caliente. No obstante, aun si bien la parafina es fundida, no es vaciada fuera del pozo. Si la parafina no es

²² RODRIGUEZ, SANDRA LETICIA. Pautas para una buena práctica del proceso de Inyección de Aceite Caliente. Tesis de grado. Escuela de Ingeniería de Petróleos. 1997.

removida del pozo durante la inyección de aceite caliente, esta podrá ser refinada como depósitos duros pudiendo caer al fondo del pozo, y adherirse a la varilla.

La parafina sólo será removida cuando el pozo esté produciendo. Previo a la inyección de aceite caliente, el nivel de fluido del pozo puede estar por debajo del nivel de bomba y el pozo no producirá durante la inyección. Si el pozo esta bombeando será solo gas y por lo tanto la parafina no será removida. El aceite caliente puede calentar el crudo en el tubing lo suficiente para vaporizarlo. Si el petróleo en el tubing se vaporiza más rápido que el crudo levantado por la bomba, el pozo solo produciría gas.

La cantidad de fluido bombeado, rata de bombeo y temperatura varía de un trabajo a otro. La cantidad de fluido a inyectar no debe exceder por ningún motivo, un volumen de tubing, ya que existe mayor probabilidad de daño a la formación.

La mayor eficiencia térmica en un trabajo de inyección de aceite caliente es entregar el máximo BTU en el menor tiempo usando la menor cantidad de fluido. La habilidad del operador del camión calentador afecta los BTU's proporcionados como también lo hacen las condiciones del equipo mecánico del camión. El rendimiento de un camión calentador puede estar limitado tanto por los BTU's como por la rata de flujo, pero usualmente está limitado por los BTU's si el equipo está en buenas condiciones. La cantidad bombeada de fluido sin calentar al comienzo y final del trabajo debe ser minimizada al igual que el volumen de fluido caliente a ser bombeado.

Si el aceite o el agua con la misma capacidad calorífica es inyectado a la misma rata, la temperatura en el fondo del pozo estará dentro del mismo rango. Muchos operadores dicen que la inyección de agua caliente es más efectiva térmicamente que la inyección de aceite caliente por la alta capacidad calorífica del agua. Estos ignoran el factor que el proceso esta usualmente limitado por los BTU's producidos por el camión calentador, pero a causa de las limitaciones de la caldera esto toma más tiempo y entonces el beneficio no es tan grande como se

presume. La figura 5 compara la inyección de agua caliente con la inyección de agua caliente con la inyección de aceite caliente para dos pozos en Estados Unidos. Los pozos tienen el mismo perfil de casing. Se asumió una vaporización del crudo del 8%. Consideraciones químicas o el potencial para daño de formación más no la eficiencia térmica deben ser consideradas en la decisión de la escogencia de inyectar aceite o agua.

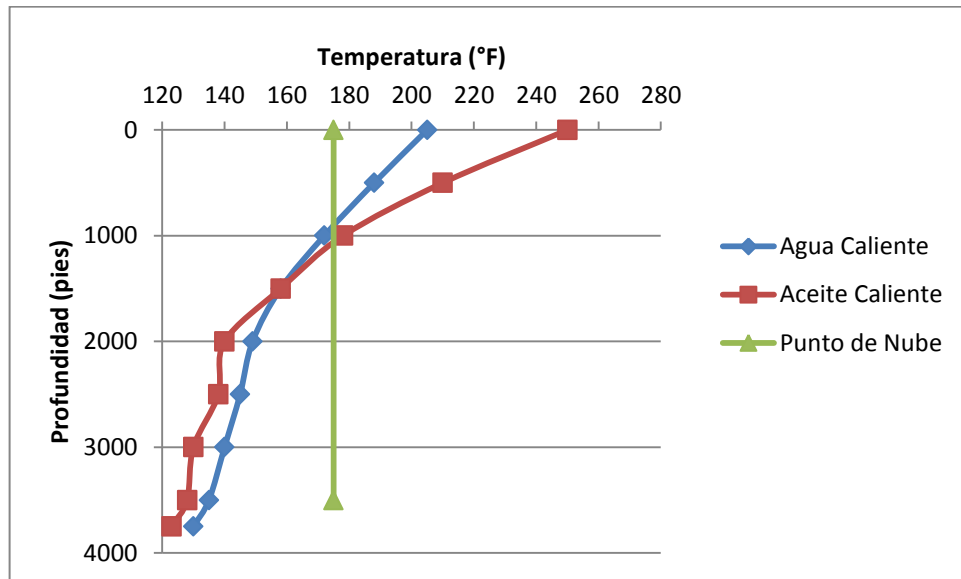


Figura 9. Inyección de Aceite Caliente Vs Agua Caliente

Fuente: Los Autores

4.1. DAÑO A LA FORMACIÓN

Hay muchos tipos diferentes de daño de formación causados por operaciones de campo. El daño de formación resultante de inyección de aceite caliente se debe principalmente a tres agentes potencialmente taponantes llevados por el aceite al pozo.²³

²³ Newberry, M.E. and Barker K.M. Formation Damage Prevention Through the Control of Paraffin and Asphaltene Deposition. SPE. No. 13796 (March 1985)

La parafina, o componentes alcanos del crudo de alto peso molecular, con longitud de cadena mayor a C_{20} , son la causa más común de daño de formación durante la inyección de aceite caliente. Estos componentes del aceite son los de mayor interés en este trabajo; los sólidos inorgánicos tales como el sulfuro de hierro, el óxido de hierro, la arcilla o la arena pueden ser agentes que causan daño cuando adquieren mojabilidad por aceite durante el proceso de calentamiento y de bombeo. Estos problemas se pueden volver especialmente severos cuando estos sólidos se combinan con la parafina. No se va a discutir sobre estos materiales en particular en esta investigación, pero se debería recordar que estos frecuentemente aparecen en combinación con la parafina.

Los asfaltenos son hidrocarburos de base aromática y estructura amorfa. Se presentan en el crudo en forma de partículas coloidalmente dispersas 2,3 y se encuentran en gran cantidad en crudos de baja gravedad API. Los asfaltenos son peptizados o rodeados por resinas de peso molecular más bajo (maltenos) e hidrocarburos aromáticos. Solo un pequeño porcentaje del daño de formación relacionado con la inyección de aceite caliente se debe a los asfaltenos y se presentaría principalmente en formaciones de las que se producen aceites negros $<35^\circ$ API y se calientan inyectando grandes cantidades de ACPM Keroseno, o condensado caliente. Aún tratamientos fríos con este tipo de líquidos pueden causar precipitación de asfaltenos, la cual ocurre debido a que la adición de grandes relaciones de fluidos orgánicos de baja tensión superficial - ej., menor a 24 dinas/cm a 25°C , como los condensados, etc., remueve las capas de los malteno peptizantes. Esto es particularmente problemático debido a que los asfaltenos no pueden ser removidos por el calor. Los disolventes aromáticos y/o químicos especialmente diseñados se pueden usar para solubilizar o peptizar 10 asfaltenos y removerlos de la formación.

El daño por parafinas y asfaltenos que puede aparece durante la inyección de aceite caliente es de particular interés debido a que la influencia de estos

hidrocarburos y sus propiedades físicas son menos entendidas que otras fases de la producción de aceite.

4.1.1. Daño a la Formación por Depositación Orgánica en Trabajos de Inyección de Aceite Caliente

Los tres ciclos en la vida de un pozo donde el daño de formación por depositación orgánica puede ocurrir son los siguientes:

- Factores del Proceso de Inyección de Aceite Caliente
- Fuente del Aceite para Inyección Caliente.
- Proceso de Calentamiento.
- Squeezing de la Formación.

4.1.1.1. Factores del Proceso de Inyección de Aceite Caliente

Durante el proceso de inyección de aceite caliente, el crudo introduce al anular tres agentes potencialmente taponantes que pueden producir el daño a la formación. Estos son:

- Parafinas de alto peso molecular.
- Asfaltenos
- Sólidos Inorgánicos

Dichos agentes son inyectados debido a fallas en el proceso de inyección del aceite caliente.

4.1.1.2. Fuente del Aceite para Inyección Caliente

En cualquier sistema de producción durante cualquier fase el mejor crudo (menor punto de nube, menor punto de fluidez y más alta gravedad API) en un momento dado es el crudo en la formación. Este es el crudo que tiene la más baja temperatura de cristalización de parafinas. Debido a las altas condiciones de presión y temperatura, el crudo en la formación tiene la capacidad de mantener mas parafina en solución. El peor aceite desde este punto de vista es aquel que llega al tanque de almacenamiento. Este crudo debido a la perdida de hidrocarburos de bajo peso molecular y a la baja temperatura del medio, pierde mucha de su capacidad para mantener parafinas en solución.²⁴

La fuente del crudo para la inyección del aceite es el tanque de almacenamiento. Al aumentar los problemas de producción con parafina también aumenta el contenido de parafina en los tanques de almacenamiento, debido a que cualquier parafina removida en el sistema terminará en éstos. Cuando la producción es más baja o el tanque es más grande, una mayor cantidad de cristales de parafina precipitados tienden a ir al fondo del tanque. Debido a que casi todos los tanques tienen las líneas de extracción en el fondo, el crudo recogido por el camión calentador es el peor del sistema.

Todo sistema de crudo varía; aun en el mismo tanque variará considerablemente de un periodo de tiempo a otro. Los fondos de los tanques también pueden contener asfaltenos, agua, sólidos y cualquier químico usado en el sistema. Se ha determinado que el crudo que es calentado en los camiones para inyectar puede llegar a contener hasta diez veces más que la cantidad de parafina del crudo producido en la cabeza de un pozo del mismo sistema. La utilización del crudo del fondo de los tanques es la mayor causa de daño de formación por inyección de aceite caliente.

²⁴ Barker, K.M. Formation damage related to hot oiling. SPE. No. 16230 (Nov 1989)

4.1.1.3. Proceso de Calentamiento

En este punto el próximo paso hacia un daño potencial de formación es dado calentando el crudo del fondo del tanque para elevarle la temperatura. El petróleo crudo es un líquido volátil. Aún el peor aceite contiene grandes cantidades de hidrocarburos volátiles. Entre más alta sea la temperatura con la que el aceite sale del fogón del calentador, es mayor el volumen perdido cuando el aceite entra al casing. La cantidad de volátiles perdidos es determinada por el aceite usado, la temperatura a la cual es calentado, y la presión en el casing. Este volumen perdido tiene efectos perjudiciales. Primero, la pérdida de aceite sumado al costo de un trabajo de aceite caliente. La pérdida de alcanos debido a su más bajo punto de ebullición, los cuales son los mejores solventes en el aceite para las parafinas de alto peso molecular. Segundo, la concentración de las parafinas en el crudo restante aumenta el punto de nube y el punto de fluidez de este en el casing. Los primeros barriles de crudo usado para la inyección tienden a perder la mayoría de los volátiles y sufren un gran incremento en el punto de nube y el punto de fluidez. Tercero, el incremento en presión en el casing causado por la adición del aceite caliente puede comenzar un flujo en reversa de los fluidos del fondo del pozo a la formación. Esto es particularmente cierto en pozos con baja presión y temperatura de formación.

En este punto en el proceso de calentar el aceite el peor crudo en el sistema está cayendo al fondo del pozo. El calor del crudo está siendo irradiado hacia las paredes del casing y hacia el crudo frío. Esta pérdida de calor casi siempre causa que el aceite caliente alcance el fondo del pozo a una temperatura cercana a la de la formación.

Debido a que el crudo usado en la inyección de aceite caliente es el peor del sistema (fondo del tanque), este tiene un punto de nube extremadamente alto comparado con el crudo que está siendo producido a partir del yacimiento. Este resultado está basado en el factor que el porcentaje de parafina fue incrementado

en los tanques de almacenamiento por asentamiento e incrementado en el casing por pérdida de volátiles. El punto de nube de un crudo puede ser incrementado por mucho hasta 45°F (25°C) este incremento en el punto de nube del aceite es la principal causa de daño a la formación. Si el nuevo punto de nube elevado está por encima de la temperatura de formación el daño ocurrirá. Indicaciones que el daño está ocurriendo pueden ser:

- Pérdida de Producción.
- Taponamiento de la bomba después del proceso de Inyección
- Depositación de parafina en el exterior del tubing

La cantidad de crudo a inyectar no debe exceder por ningún motivo, a dos volúmenes de tubing, ya que el potencial de parafinas para taponamiento y daño a la formación es mucho mayor.

4.1.1.4. Squeezing de la Formación

Como el aceite caliente alcanza el fondo del pozo el nivel de fluido comienza a crecer en el casing. Si el punto de nube del crudo está por encima de la temperatura de formación, las parafinas de alto peso molecular del petróleo comenzarán a salir de la solución como cristales sólidos.

Como el nivel de fluido es incrementado aun más con el petróleo que alcanza el fondo; el crudo frío es empujado hacia las perforaciones por las fuerzas hidrostáticas de la columna del aceite caliente la cual excede la presión de formación. En un pozo de 2" (5 cm) de tubing y 7" (17.8 cm) de casing, 70 barriles (11 m³) de aceite caliente producirán aproximadamente 1000 psig (6,9 Mpa) de presión hidrostática en las perforaciones. Esto es más que suficiente en cualquier pozo con bombeo mecánico para colocar el petróleo negro en la formación. Este movimiento del crudo hacia la formación lleva la parafina como un agente

taponante de ésta. Si el yacimiento es estrecho la mayoría de la parafina será filtrada en la superficie de las perforaciones.

Dependiendo de la cantidad de parafina fuera de la solución, la temperatura de la formación, el tipo de completamiento y presión de formación, cada trabajo causara una cantidad variada de daño. Aun años después del trabajo de inyección, pequeñas cantidades de parafina dejadas en el área cercana a la cara de la formación pueden causar daño sustancial. Este taponamiento gradual de la formación puede ser confundido con la depleción natural de la formación. Desafortunadamente poder hacer una limpieza del área cercana a la cara de la formación para determinar el taponamiento es un problema.

El daño a la formación es un efecto secundario de la inyección de aceite caliente. Ocurre después que el aceite caliente ha limpiado el tubing por transferencia de calor y no puede ser fácilmente observado o detectado a menos que se vea una súbita caída en la producción. Es un proceso lento que puede requerir un número de meses o años para ser visto.

5. CRUDOS PARAFÍNICOS EN COLOMBIA

En Colombia, los pozos productores de petróleo con presencia de parafinas están localizados en su mayor parte en la región nororiental, pie de monte llanero y sur occidente del país.



Figura 10. Distribución de Campos con crudos parafínicos en Colombia.

Fuente: CENTENO CARDONA, Edgar. Desarrollo de un modelo para evaluar la aplicabilidad de la herramienta magnética. 2001.

En el mapa de la figura 10, se muestra la distribución de los campos productores de crudos con base parafínica en Colombia. Esta distribución se realizó con base en información recolectada de pruebas de cromatografía, análisis SARA, y factores de caracterización K, obtenidos para diferentes muestras de crudo de los campos de Colombia.²⁵

Esta investigación se basa en los campos del Valle del Magdalena Medio, específicamente en el campo Lisama, cuyo contenido de parafinas genera problemas de depositación a lo largo de todos sus sistemas de producción.

5.1. GENERALIDADES DEL CAMPO LISAMA

5.1.1. Localización del Área Lisama

El Área Lisama está localizada en el Valle Medio del Río Magdalena. La constituyen cuatro áreas operativas: Campo Lisama, Campo Tesoro, Campo Nutria y Campo Peroles.

El Área Lisama limita al Norte con los campos Aguas Claras y Salina, hacia el este con la falla de La Salina, hacia el Oeste con la falla de Peña de Oro y al Suroeste limita con los campos La Cira e Infantas de ECOPETROL S.A.

²⁵ CENTENO CARDONA, Edgar. Desarrollo de un modelo para evaluar la aplicabilidad de la herramienta magnética. Tesis de Postgrado UIS. Ingeniería de Petróleos. 2001.

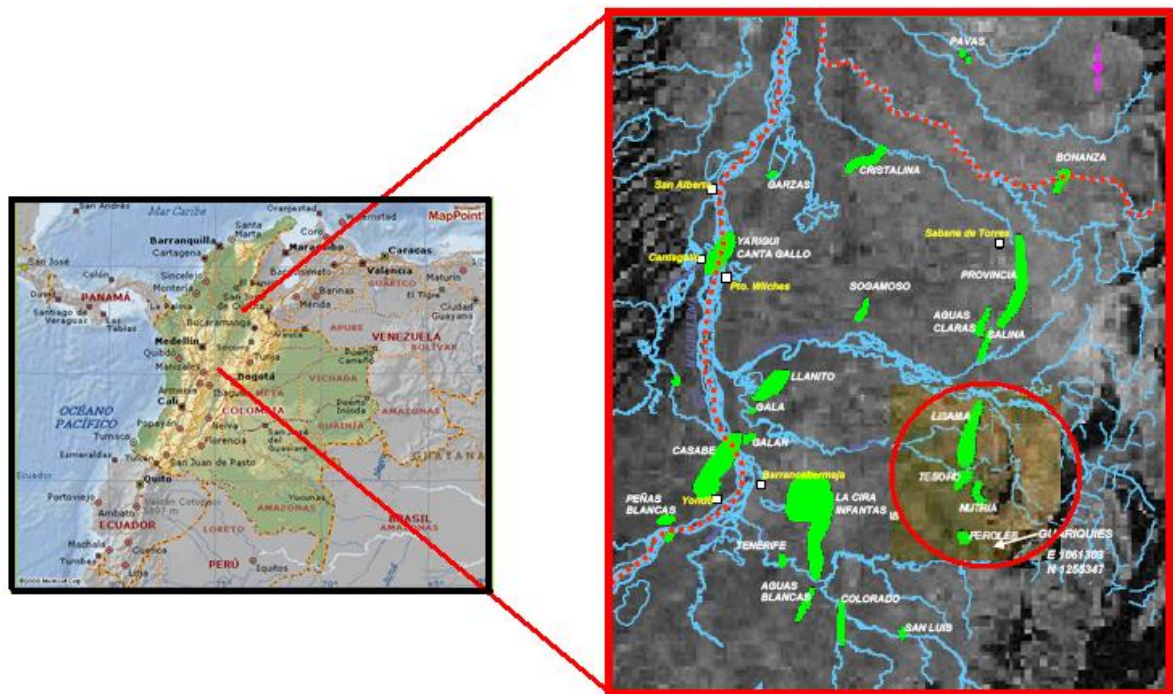


Figura 11. Localización Geográfica Área Lisama

Fuente: SOTO, Claudia, *et al.* Modelamiento para optimizar el factor de recobro en campos de petróleo maduros de las cuencas del Valle medio del Magdalena.

El Área abarca una extensión de 6 Km de este a oeste, y 26 Km de norte a sur, en la cual se encuentran 199 pozos productores de crudo de mediano grado API y gas.

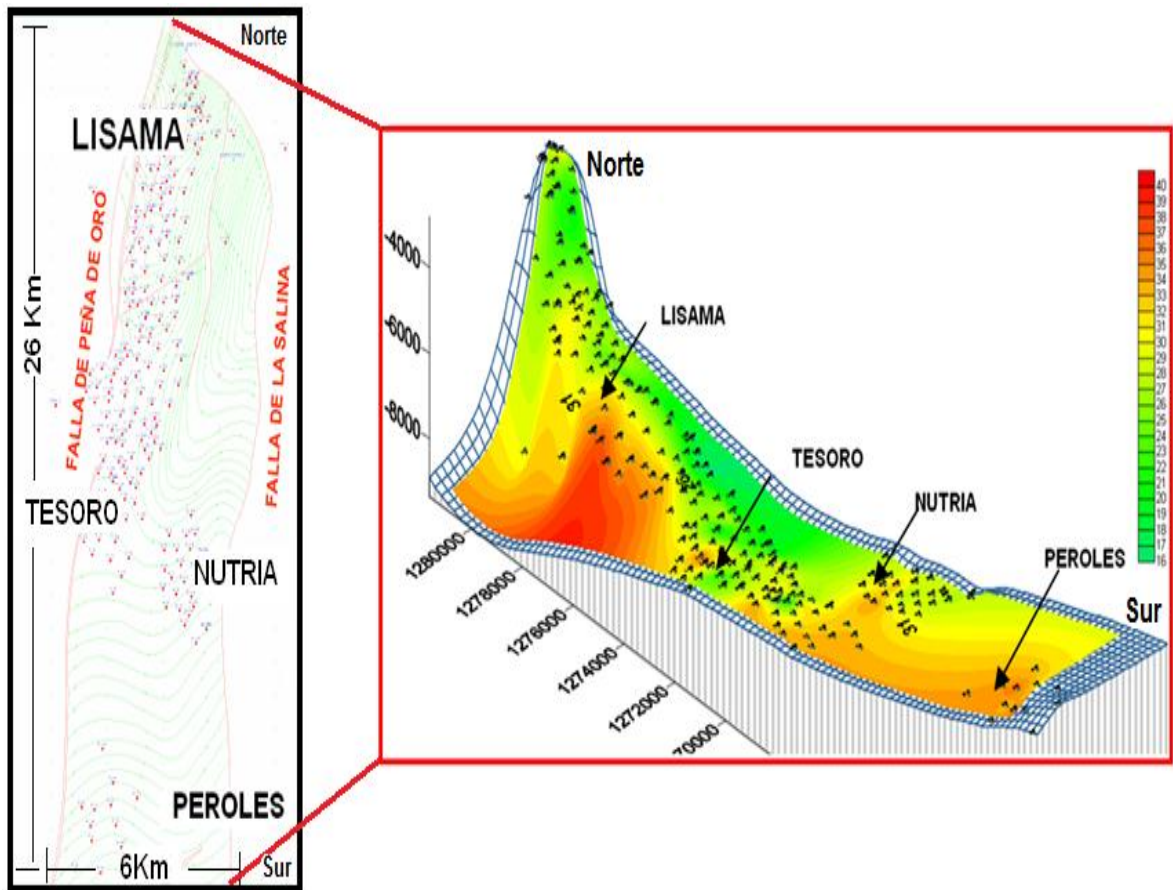


Figura 12. Curvas de Nivel del Área Lisama.

Fuente: SOTO, Claudia, *et al.* Modelamiento para optimizar el factor de recobro en campos de petróleo maduros de las cuencas del Valle medio del Magdalena.

5.1.2. Modelo Estático del Área Lisama

El modelo estático de un área, permite caracterizar los recursos hidrocarburos y las formaciones en las que estos se encuentran almacenados, determinándose características, entre otras, como saturación de fluidos, OOIP, ubicación de

contactos de agua, las cuales son importantes en la selección de pozos a fracturar.²⁶

Hacen parte del modelo estático, el modelo geológico y petrofísico. El primero se encarga del estudio de características estructurales y estratigráficas de un área en particular; del segundo se obtienen las propiedades del yacimiento y los fluidos que se encuentran en él. Dentro de la conformación geológica de la zona del Valle del Magdalena a la cual hace parte el Área Lisama, cabe resaltar las siguientes características del modelo geológico estructural:

FALLAS ESTRUCTURALES	PLACAS TECTÓNICAS
Peña de Oro	Cuenca extensional de retroarco (Triásico-Jurásico).
	Cuenca Pericratónica (Cretáceo–Paleoceno).
Satélite o de Santa Helena	Cuenca Antepaís (Eoceno–Miceno temprano).
La Salina	Cuenca Intramontana (Mioceno).

Tabla 4. Modelo Estático del Área Lisama

Fuente: OLMOS GARZON, Martha Patricia. Informe del Modelo Geomecánico y diseño de fracturamiento hidráulico del campo Lisama.

Las Fallas Estructurales dan origen a la estructura anticlinal estrecha característica de esta área. La falla de la Salina es la más antigua y las demás son imbricaciones de esta falla que confluyen hacia el Oeste del campo.

²⁶ NIÑO PEÑALOZA, ANDREA. Determinación Y Análisis De Fluidos De Fractura Base Agua Y Base Aceite Óptimos Para Los Trabajos De Fracturamiento Hidráulico En El Área Lisama. Tesis de grado. Escuela de Ingeniería de Petróleos. 2009.

El proceso evolutivo de conformación de las cuencas, permitieron constituir las formaciones Colorado (Zona A), Mugrosa (Zona B y C) de las cuales proviene la producción de hidrocarburos del Área Lisama.

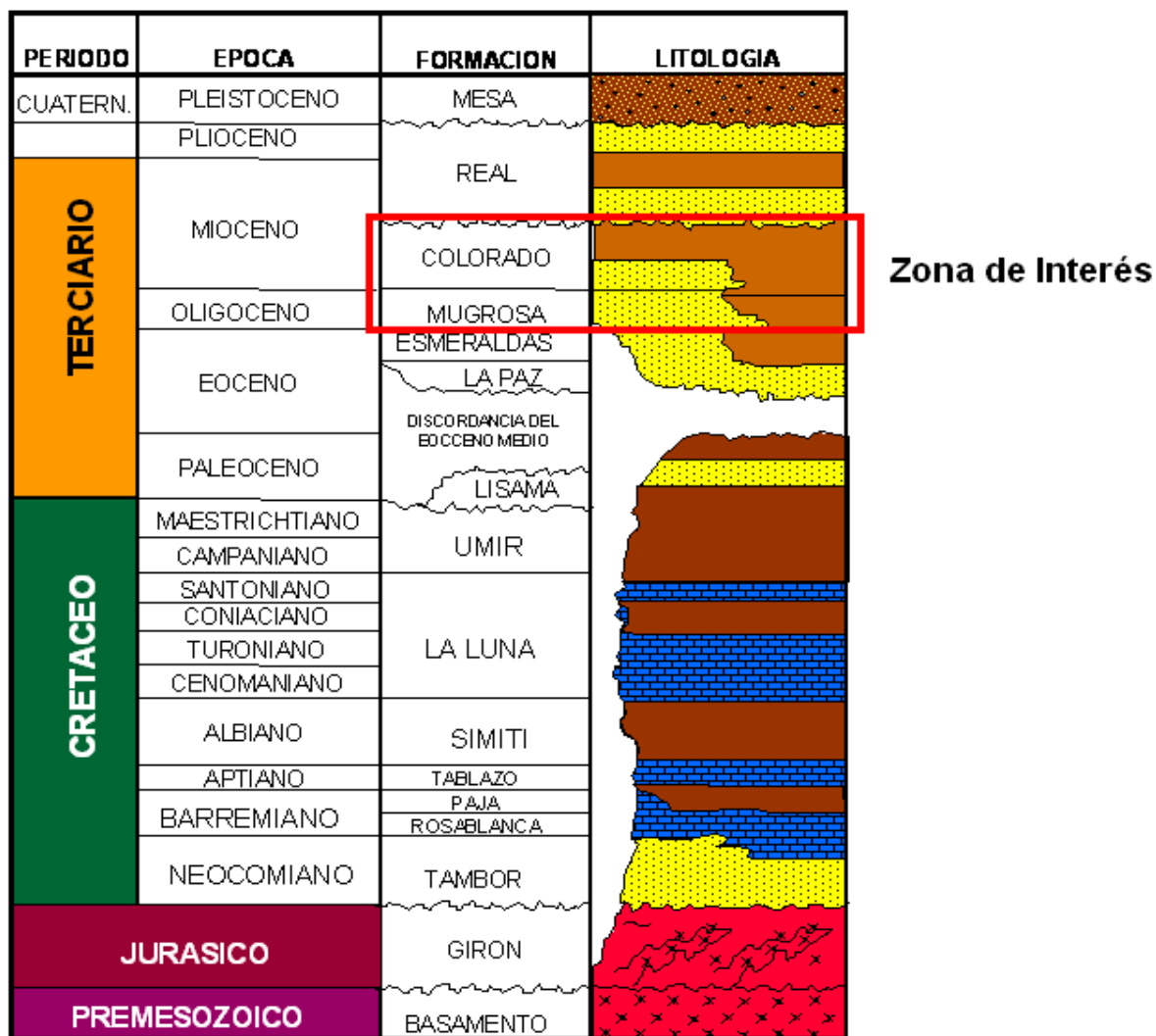


Figura 13. Columna Estratigráfica general del Valle Medio del Río Magdalena

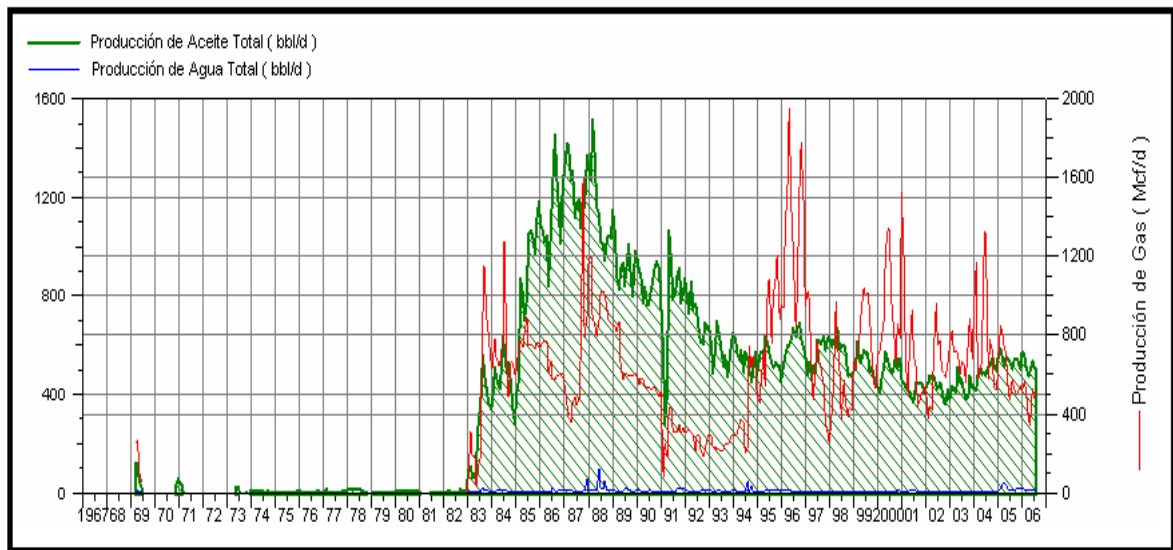
Fuente: OLMOS GARZON, Martha Patricia. Informe del Modelo Geomecánico y diseño de fracturamiento hidráulico del campo Lisama

El Modelo Estratigráfico permite localizar las zonas de interés como son la formación Mugrosa y Colorado, las cuales se encuentran dentro de los catalogados horizontes fósiles del Valle Medio del Río Magdalena.

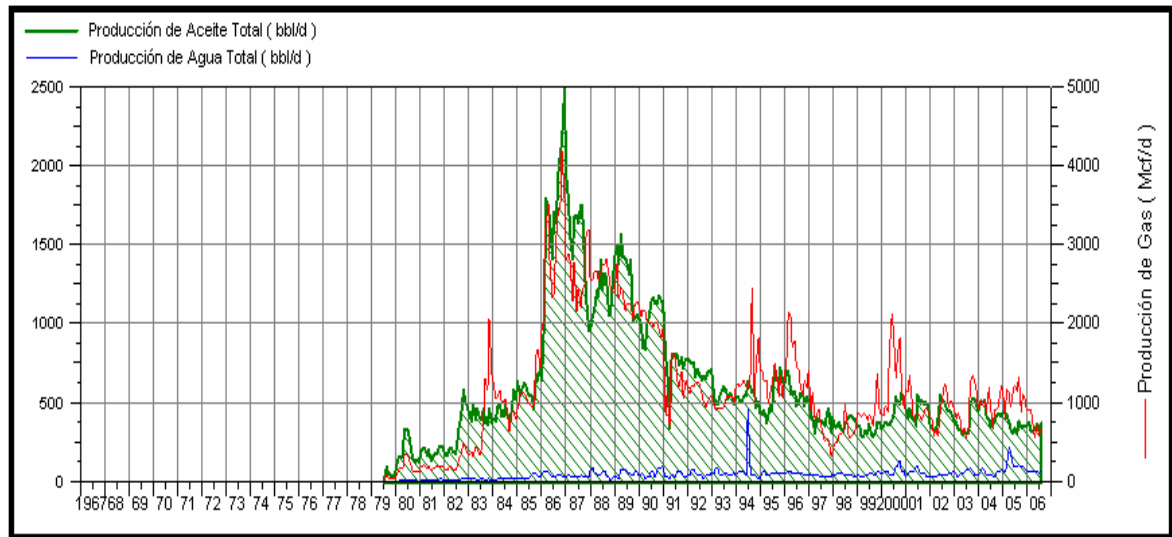
5.1.3. Historial de producción Área Lisama

La disminución en la producción de hidrocarburos debida, entre otros factores, a bajas presiones y permeabilidades de yacimiento en los campos maduros del Área Lisama, hace necesaria la implementación de técnicas de estimulación, como el fracturamiento hidráulico, que garanticen el máximo aprovechamiento de los recursos que se encuentran en el área.

El área Lisama registró las máximas tasas de producción entre 1982 y 1989, extrayéndose del Área 8000 bbl/d de crudo y en promedio de 18000 Mcf/d de gas con 87 pozos productivos. Los datos de producción hasta el 2006 muestran una clara tendencia en la caída de la producción con 199 pozos productores.



a. Historial de Producción Nutria



b. Historial de Producción Tesoro

Figura 14. Historial de Producción Campos Nutria y Tesoro.

Fuente: SAAVEDRA, Néstor Fernando, *et al.* Modelamiento para optimizar el factor de recobro en campos de petróleo maduros de las cuencas del valle medio del Magdalena y Catatumbo.

En la actualidad el 77.8 % de las reservas de crudo en Área Lisama provienen de la formación Mugrosa Zona B.

A su vez los campos Nutria y Tesoro aportan un significativo porcentaje estas reservas; sin embargo es generalizado para el Área los bajos valores de producción acumulada (N_p) y factor de recobro, que impiden el aprovechamiento de los recursos hidrocarburos.

El historial de producción junto con el modelo estático, aportaron los criterios con los que se definieron los campos y pozos del Área Lisama, en los cuales se planea realizar trabajos de fracturamiento hidráulico. En primer lugar se definió la formación Mugrosa Zona B (MZB), de la que se extraen en la actualidad la mayor parte de los recursos hidrocarburos y 77.8 % del Petróleo Original en Sitio (OOIP) se encuentra en ella.

CAMPO	OOIP Zona A (MMBO)	OOIP MZB (MMBO)	OOIP MZC (MMBO)	OOIP CAMPO (MMBO)	Np CAMPO (MMBO)*	% Factor de Recobro
LISAMA	17.9	197	27.5	242.3	48.99	20.22
TESORO	4.8	34.2	3.4	42.4	5.99	14.33
NUTRIA	15.6	17.9	0.1	33.6	5.72	17.02
PEROLES	1.1	3.2	1.6	5.9	1.09	18.47
TOTAL	39.4	252.3	32.6	324.2	61.79	19.06
Porcentaje %	12.15	77.8	10.05	100		

* Np hasta Agosto de 2006 (OFM)

Tabla 5. Petróleo Original en el Sitio OOIP, Producción Acumulada Np y Factor de Recobro del Área Lisama.
Fuente: SAAVEDRA, Néstor Fernando, *et al.* Modelamiento para optimizar el factor de recobro en campos de petróleo maduros de las cuencas del valle medio del Magdalena y Catatumbo.

En segundo lugar, debido a las altas presiones de yacimiento de sus pozos, se delimitó el alcance de este Proyecto a los campos Nutria (N) y Tesoro (Tes). Por último, con el fin de trabajar sobre información representativa durante la evaluación y optimización de los fluidos de fractura, se estableció que los pozos seleccionados de estos campos fueran productores, no presentaran colapsos en la tubería y ni cierres prolongados.

6. CARACTERÍSTICAS ÓPTIMAS DEL FLUIDO PARA UN TRATAMIENTO TÉRMICO

La finalidad de este estudio es evaluar la viabilidad de un proceso de inyección de aceite caliente, reemplazando los actuales aceites de inyección por un fluido que presente características específicas que garanticen una adecuada remoción de depósitos y minimicen los daños a la formación asociados a la inyección del aceite.

Dentro de las características que se buscan en el fluido, se encuentran:

- Bajo Punto de Nube
- Bajo Punto de Fluidez
- Punto de Inflamación mayor que la temperatura de inyección
- Bajo Índice Corrosivo
- Compatibilidad con la formación
- Bajo contenido de Olefinas
- Disponibilidad suficiente para cubrir los volúmenes de inyección.

La inyección de aceite caliente es un proceso que debe ser muy bien planificado antes de su ejecución, ya que en algunos pozos podría ser más negativo que positivo por todas las características que varían de pozo a pozo incluso en el mismo campo. En especial la inyección de aceite del mismo pozo prevé un transporte de cristales parafínicos y gran porcentaje olefinas a la cara de la formación incurriendo en un posterior daño a la formación que puede ser evidenciado en historiales de producción bajos.

Es por esto que ya desde hace tiempo se viene incursionando en el tema, estudiando todas las etapas del proceso de inyección; y es aquí donde se han

hecho importantes aportes. K.M. Baker en 1978 propone tener especialmente en cuenta la procedencia del aceite a inyectar, en donde se demostró la gran diferencia que hay en usar el mejor aceite disponible a usar el aceite del fondo del tanque.

En 2004 Ecopetrol y un equipo de investigadores (Jaimes y Zarate, 2004) proponen una metodología práctica para la remoción e inhibición de parafinas en el campo de Lisama²⁷. Aquí se analiza un cambio al aceite de inyección, pasando de un aceite original del pozo a un aceite caliente optimizado “ACOP” que debería poseer básicamente tres componentes: Un solvente, un surfactante y un removedor de parafinas.

El perfil de temperaturas del aceite es determinado por una serie de formulas expuestas en el siguiente capítulo.

Siguiendo en la búsqueda de un fluido óptimo para el tratamiento térmico, surge el Aceite Liviano de Ciclo (ALC) como un potencial candidato por su utilización en la planta de parafinas de la Refinería de Barrancabermeja para la remoción de depósitos en sus líneas de producción. Basados en las características del aceite que ya habían sido tomadas como su punto de nube y punto de fluidez, en este trabajo se hace un completo análisis de todas las demás características que se deben cumplir para ser un fluido óptimo en la aplicación del método térmico.

²⁷ Jaimes, Manuel Guillermo. Medina Zarate, Carlos. Metodología Práctica para la remoción e inhibición de parafinas en el campo Lisama. Artículo Técnico IX Congreso Colombiano del Petróleo. ACIPET, 2004. p.1-10

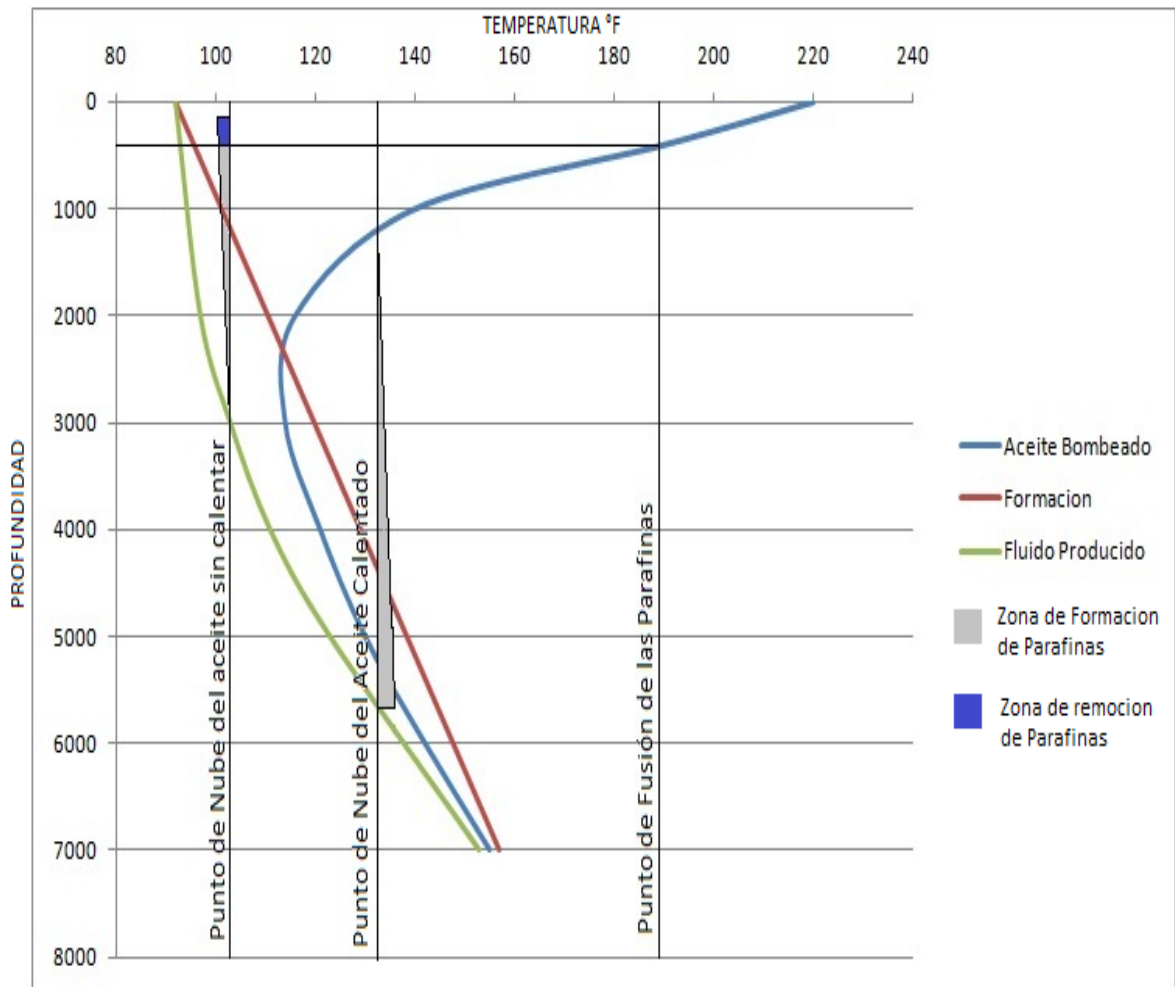


Figura 15. Perfil de temperatura del aceite caliente original de pozo, bombeado en Tesoro 37.

Fuente: Jaimes, Manuel. Metodología Práctica para la Remoción e Inhibición de Parafinas en el Campo de Lisama.

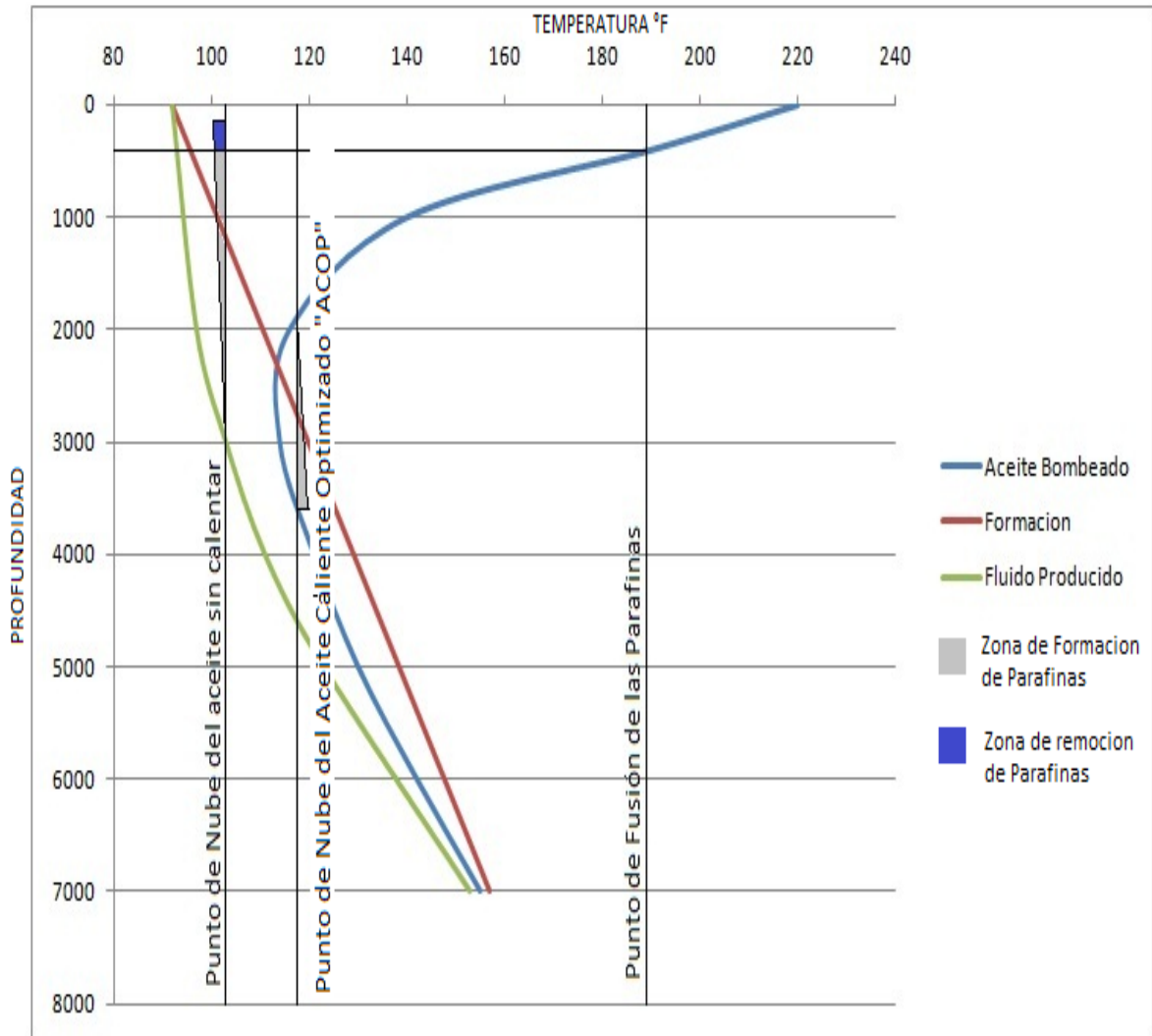


Figura 16. Perfil de temperatura del aceite caliente optimizado "ACOP", bombeado en Tesoro 37.

Fuente: Jaimes, Manuel. Metodología Práctica para la Remoción e Inhibición de Parafinas en el Campo de Lisama.

Suponiendo entonces, con un bajo contenido de parafinas, el daño a la formación debe minimizarse ya que no se están llevando más cristales de parafina a la cara de la formación y contenido de olefinas bajo para que no se formen gomas y taponen los poros de la formación, si no que los únicos depósitos parafínicos presentes son el producto del crudo de la formación.

7. DETERMINACIÓN DEL PERFIL DE TEMPERATURAS DE LOS FLUIDOS EN EL POZO.

Para la determinación de las pérdidas de calor en la inyección de aceite caliente en pozo se tomaron en cuenta varios estudios, en especial el trabajo presentado por Ramey en el Journal Petroleum Technology (Abril de 1962) y teniendo en cuenta que en el desarrollo matemático se pueden manipular las variables, aquí se presenta un ejemplo para el pozo del área Lisama.²⁸

7.1. CONDICIONES DEL POZO XY

- **Sarta de Producción**

Bomba de subsuelo	RWTC
Tamaño y número	2" * 1-1/6 * 10´
Barra Lisa	1-1/4" * 16´
Varilla de 1-1/8	
Varilla de 7/8"	
Varilla de 3/4"	
Varilla de 5/8"	97

²⁸ RAMEY, H.J. Jr. Wellbore Heat Transmission. Society of Petroleum Engineers Journal Petroleum Technology (Abril 1962), p.427–435

- **Tubería de Producción**

Profundidad de la tubería	4000´
Zapato Tipo	2" * 8"

- **Unidad de Bombeo**

Tipo	LK – TC – 322 C
Recorrido	28" (1/3)
Motor	ECO – II – T2
Torque del motor	Medio
Polea del Motor	5" C
RPM	1200
Velocidad de Bombeo (RPM)	6

- **Datos del Pozo**

Revestimiento	6 – 5/8" a 6064´
Liner	5" N80 18# 3987´ - 6064´
Fondo Real	5940´
Intervalos	5254´ - 5933´
Producción Neta Esperada	20 BOPD
Temperatura de Fondo	142°F
Nivel de Parafinas	2300´
Intervalos Cañoneados	5998´ - 5828´ 5776´ - 5254´
Presión de tubería	40 psi
Presión de Casing	40 psi

7.2. CÁLCULO DE LAS PÉRDIDAS DE CALOR EN LA INYECCIÓN DE ACEITE LIVIANO DE CICLO CALIENTE EN EL POZO XY

Las pérdidas de calor se calcularán tanto para la inyección de ALC caliente por el tubing, que es el caso que presentan varios pozos colombianos y para la inyección por el anular, basado en el trabajo presentado por Ramey.

7.2.1. Pérdidas de Calor por el Tubing

Para los cálculos se necesitan los siguientes datos de campo:

Tasa de inyección del ALC Caliente:	0,5 Bb/min
Temperatura de inyección en superficie:	200°F
Temperatura de fondo:	142°F
Tubería estándar con:	OD de 2 7/8" y ID de 2.469"
Diámetro del Casing:	OD de 6 5/8" y ID de 6.065"
°API:	18°
Gradiente geotérmico:	0,0093 z + 86°F
Tiempo de inyección:	1 hora
Profundidad del pozo:	2300´
Densidad del ALC (59°F):	59,09 lb/ft ³
Densidad del ALC (200°F):	42,03 lb/ft ³

Los pasos a seguir para el cálculo de pérdidas es el siguiente:

1. Calcular el número de Reynolds, ya que los coeficientes de transferencia de calor para el ALC Caliente fluyendo vertical u horizontal en tubos están correlacionados como una función del número de Reynolds por Donald Q. Kern. El número de Reynolds para flujo es:

$$N_{Re} = \frac{D\rho Q}{\mu A}$$

$$N_{Re} = \left[\frac{(2,469 \text{ in}) * \left(30 \frac{\text{bbl}}{\text{h}}\right)}{\pi * (2,469 \text{ in})^2 * (2,12 \text{ cp})} \right] * \left[\frac{235,79 \frac{\text{lb}}{\text{bbl}} * 12 \frac{\text{in}}{\text{ft}} * 4}{2,42 \frac{\text{lb}}{\text{h} * \text{cp} * \text{ft}}} \right]$$

$$N_{Re} = 8532,29$$

Donde:

D = Diámetro interno de la tubería, ft

Q = Caudal inyectado, bbl/h

μ = Viscosidad a condiciones de flujo, $5,13 \frac{\text{lb}}{\text{hr} * \text{ft}}$ ó (2,12 cp)

ρ = Densidad a condiciones de flujo, $\frac{\text{lb}}{\text{bbl}}$

N_{Re} = Número de Reynolds, Adimensional

- Luego calcular el factor adimensional de transferencia de calor J_H : para un número de Reynolds de 8532,29 el valor calculado a partir de la figura de Donald Kern²⁹ es $J_H = 34$, de donde:

$$J_H = \frac{h * D}{k} * \left(\frac{C * \mu}{k}\right)^{-1/3}$$

$$h = J_H * \frac{k}{D} * \left(\frac{C * \mu}{k}\right)^{1/3}$$

$$h = 34 * \frac{0,068 \text{ Btu}/\text{h} * \text{ft} * ^\circ\text{F}}{2,469 \text{ in} * \frac{1 \text{ ft}}{12 \text{ in}}} * \left(\frac{0,49 \text{ Btu}/\text{lb} * ^\circ\text{F} * 5,13 \frac{\text{lb}}{\text{h} * \text{ft}}}{0,068 \text{ Btu}/\text{h} * \text{ft} * ^\circ\text{F}}\right)^{1/3}$$

²⁹ KERN, D.Q. Procesos de Transferencia de Calor. Decimosegunda Edición, Compañía Editorial Continental, S.A. México, D.F. 1978. p.939

$$h = 37,4325 \text{ Btu}/\text{h} * \text{ft}^2 * ^\circ\text{F}$$

Donde:

h = Coeficiente de transferencia de calor para el líquido dentro del tubing, $\text{Btu}/\text{h} * \text{ft}^2 * ^\circ\text{F}$

D = Diámetro interno del tubing, in

c = Calor específico del fluido a una presión constante, $0,49 \text{ Btu}/\text{lb} * ^\circ\text{F}$ (Donald Kern; página 911)

μ = Viscosidad del fluido, $5,13 \frac{\text{lb}}{\text{hr} * \text{ft}}$

k = Conductividad térmica del fluido a 200°F , $0.068 \text{ Btu}/\text{h} * \text{ft} * ^\circ\text{F}$ (Donald Kern;) ³⁰

3. Calcular el coeficiente total U , el cual considera la resistencia neta ofrecida al flujo de calor por los fluidos dentro del tubing, la pared del tubing, fluidos y sólidos por el anular y la pared del casing. Los efectos de la transferencia radial del calor desde el tubing hacia el casing y la resistencia al flujo de calor causada por escamas o cera en el tubing o casing deben ser incluidas también en este coeficiente total.

El espesor de parafina se supone. Para este caso se supuso un espesor de 2.4 in.

³⁰ KERN, D.Q. Procesos de Transferencia de Calor. Decimosegunda Edición, Compañía Editorial Continental, S.A. México, D.F. 1978. p.908

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_f} + \frac{x_t}{k_t} + \frac{x_c}{k_c} + \frac{x_p}{k_p} + \frac{1}{h_a}$$

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{37,43256} + \frac{0,406}{26 * 2 * 12} + \frac{0,56}{26 * 2 * 12} + \frac{2,4}{0,14 * 12} + \frac{1}{5}$$

$$\frac{1}{U} = 1,781497$$

$$U = 0,561324 \text{ Btu/h} - \text{sq} * \text{ft}^2 * \text{°F}$$

$$U = 14,485 \text{ Btu/d} - \text{sq} * \text{ft}^2 * \text{°F}$$

Donde:

U = Coeficiente total de transferencia de calor, $\text{Btu/d} * \text{ft}^2 * \text{°F}$

h_f = Coeficiente de transferencia de calor para el líquido

dentro del tubing, $\text{Btu/d} * \text{ft}^2 * \text{°F}$

x_t = Espesor de la pared del tubing, ft

x_c = Espesor del casing, ft

x_p = Espesor de parafina, ft

k_t = Conductividad térmica del tubing,

$$26 \text{ Btu/h} * \text{ft} * \text{°F} \text{ (Donald Kern; página 905)}$$

k_c = Conductividad térmica del casing,

$$26 \text{ Btu/h} * \text{ft} * \text{°F} \text{ (Donald Kern; página 905)}$$

k_t = Conductividad térmica de la parafina,

$$0.14 \text{ Btu/h} * \text{ft} * \text{°F} \text{ (Donald Kern; página 904)}$$

h_a = Coeficiente de transferencia de calor para el aire en el anular,

$$5 \text{ Btu/d} * \text{ft}^2 * \text{°F} \text{ (Donald Kern)}$$

4. Cálculo de la función de tiempo transiente para la tierra $f(t)$, la cual puede ser estimada a partir de la figura 1 del trabajo realizado por Ramey. El periodo de inyección es de 1 hora.

$$\frac{\alpha t}{r^2} = \frac{\left(0,04 \text{ ft}^2/\text{h}\right)(1)}{\left(1,4375/12\right)^2}$$

$$\frac{\alpha t}{r^2} = 2,78745$$

$$\log_{10}(2,78745) = 0,445207$$

De donde:

$$\frac{rU}{k} = \frac{[(1,4375/12) * 14,485]}{1,4 * 24} = 0,15 \cong 0,2$$

Donde:

$$\alpha = \text{Difusividad térmica de la tierra, } 0,04 \text{ ft}^2/\text{h} \text{ (Ramey)}$$

r = Radio exterior del tubing, ft

t = Tiempo de inyección, h

Con los dos valores obtenidos se va a la gráfica No. 1 del trabajo presentado por Ramey, se obtiene:

$$\log_{10} f(t) = 0,2$$

Por propiedades de logaritmos:

$$f(t) = 1,5849$$

5. Se procede a calcular el factor de tiempo, A el cual es definido por la ecuación del trabajo de Ramey:

$$A = \frac{Wc[k + r_1 Uf(t)]}{2\pi r_1 U k}$$

Reemplazando valores se tiene:

$$A = \left[\frac{\left(30 \frac{\text{bbl}}{\text{h}} * 276 \frac{\text{lb}}{\text{bbl}} * 24 \frac{\text{h}}{\text{d}}\right) (0.49 \text{ Btu}/\text{lb} \cdot ^\circ\text{F})}{2 * \pi * \left(1234,5 \text{ in} * \frac{1\text{ft}}{12\text{in}}\right) * 42,755929 \text{ Btu}/\text{d} \cdot \text{ft}^2 \cdot ^\circ\text{F} * 1,4 \text{ Btu}/\text{h} \cdot \text{ft} \cdot ^\circ\text{F} * 24 \frac{\text{h}}{\text{d}}} \right] * \left[\left(1,4 \text{ Btu}/\text{h} \cdot \text{ft} \cdot ^\circ\text{F} * 24 \frac{\text{h}}{\text{d}}\right) + \left(1,2345 \text{ in} * \frac{1\text{ft}}{12\text{in}}\right) * 42,755929 \text{ Btu}/\text{d} \cdot \text{ft}^2 \cdot ^\circ\text{F} * 1,5849 \right]$$

$$A = 10552,162 \text{ ft}$$

Donde:

A = Función de tiempo, ft

W = Tasa de inyección del fluido, lb/h

c = Calor específico de fluido a presión constante, Btu/lb * °F

k = Conductividad térmica de la tierra, 1,4 Btu/d * ft * °F

r₁ = Radio interno del tubing, ft

$U =$ Coeficiente total de transferencia de calor, $\text{Btu}/\text{d} * \text{ft}^2 * ^\circ\text{F}$
 $f(t) =$ Función de tiempo transiente para la tierra, adimensional

6. La temperatura del fluido inyectado, para cualquier profundidad y tiempo se calcula de la siguiente forma;

$$T = aZ + b - aA + (T_0 + aA - b)e^{-\frac{z}{A}}$$

En este caso la profundidad a evaluar es de 2300 ft, profundidad en la cual comienza a precipitarse las parafinas en el pozo, según datos suministrados en el campo.

Reemplazando se obtiene:

$$\begin{aligned}
 T = & \left(0,0093 \frac{^\circ\text{F}}{\text{ft}} * 2300 \text{ ft} \right) + 86^\circ\text{F} - \left(0,0093 \frac{^\circ\text{F}}{\text{ft}} * 21067,362 \text{ ft} \right) + \\
 & \left(220^\circ\text{F} + \left(0,0093 \frac{^\circ\text{F}}{\text{ft}} * 21067,362 \text{ ft} \right) - 86^\circ\text{F} \right) * e^{-\frac{2300}{21067,362}}
 \end{aligned}$$

$$T = 196,356^\circ\text{F}$$

Donde:

$T =$ Temperatura de fluido en el tubing, $^\circ\text{F}$

$a =$ Gradiente geotérmico, $^\circ\text{F}/\text{ft}$

$z =$ Profundidad, ft

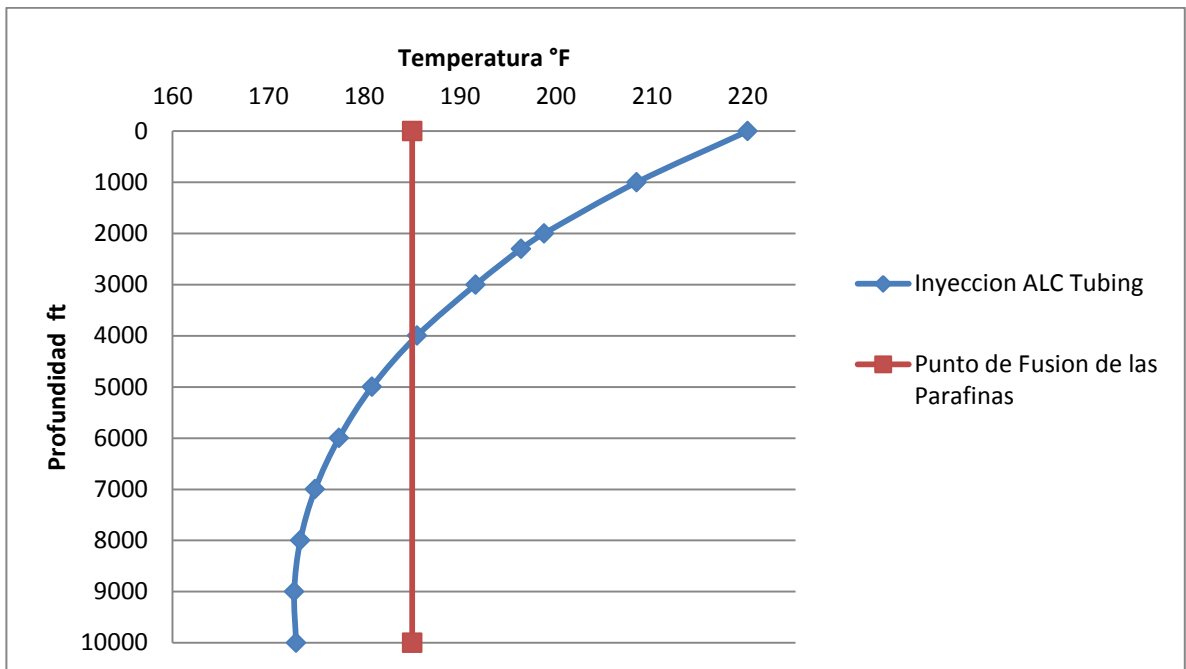


Figura 17. Perfil de pérdidas de calor a través del tubing en una inyección de ALC.

Fuente: Los Autores.

En la sección de anexos se encuentra detallada la hoja de Excel que se generó para determinar las pérdidas de calor en el tubing.

7.2.2. Pérdidas de Calor por el Anular

Para el caso de las pérdidas de calor por el anular se asumió que la cera presente en el tubing se comporta como un aislante evitando que haya una transferencia de calor entre el fluido inyectado y el fluido que está siendo producido por el tubing. Se sigue el mismo procedimiento utilizado para el cálculo de la temperatura en el caso del tubing.

1. Cálculo del número de Reynolds

$$N_{Re} = \frac{D\rho Q}{\mu A}$$

$$N_{Re} = \left[\frac{(3,19 \text{ in}) * \left(30 \frac{\text{bbl}}{\text{h}}\right)}{\pi * (3,19)^2 * (2,12 \text{ cp})} \right] * \left[\frac{235,79 \frac{\text{lb}}{\text{bbl}} * 12 \frac{\text{in}}{\text{ft}} * 4}{2,42 \frac{\text{lb}}{\text{h} * \text{cp} * \text{ft}}} \right]$$

$$N_{Re} = 6603,833$$

Donde:

D = Diámetro del anular (diámetro interno del casing – diámetro exterior del tubing)

2. Cálculo del factor adimensional de transferencia de calor J_H : para un número de Reynolds de 6603,833 el valor calculado a partir de la figura 24, página 939, de Kern es $J_H = 5,6$ de donde:

$$J_H = \frac{hD}{k} \left(\frac{C\mu}{k} \right)^{-1/3}$$

$$h = J_H * \frac{k}{D} * \left(\frac{C\mu}{k} \right)^{1/3}$$

$$h = 5,6 * \frac{0,068 \text{ Btu}/\text{h} * \text{ft} * ^\circ\text{F}}{3,19 \text{ in} * \frac{1 \text{ ft}}{12 \text{ in}}} * \left(\frac{0,49 \text{ Btu}/\text{lb} * ^\circ\text{F} * 5,13 \frac{\text{lb}}{\text{h} * \text{ft}}}{0,068 \text{ Btu}/\text{h} * \text{ft} * ^\circ\text{F}} \right)^{1/3}$$

$$h = 4,7719 \text{ Btu}/\text{h} * \text{ft}^2 * ^\circ\text{F}$$

3. Cálculo del coeficiente total U, el cual considera la resistencia neta ofrecida al flujo de calor por los fluidos dentro del anular, la pared del tubing, fluidos y sólidos en el anular y la pared del casing. Los efectos de la transferencia radial del calor desde el casing hacia el tubing y la resistencia al flujo de calor causada por escamas o cera en el tubing o casing. No se considera transferencia de calor entre el fluido inyectado por el anular y el fluido que está siendo producido por el tubing debido a que la cera se comporta como un aislante.

El espesor de parafina se supone. Para este caso se supuso un espesor de 2.4 in.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_f} + \frac{x_t}{k_t} + \frac{x_c}{k_c} + \frac{x_p}{k_p}$$

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{4,7719} + \frac{0,406}{26 * 2 * 12} + \frac{0,56}{26 * 2 * 12} + \frac{2,4}{0,14 * 12}$$

$$\frac{1}{U} = 1,6397$$

$$U = 0,6099 \text{ Btu}/\text{h} * \text{ft}^2 * ^\circ\text{F}$$

$$U = 13,3904 \text{ Btu}/\text{d} * \text{ft}^2 * ^\circ\text{F}$$

4. Cálculo de la función de tiempo transiente para la tierra f (t), la cual puede ser estimada a partir de la figura 1 del trabajo realizado por Ramey. El periodo de inyección es de 1 hora.

$$\frac{\alpha t}{r^2} = \frac{\left(0,04 \text{ ft}^2/\text{h}\right) (1)}{\left(2,0125/12\right)^2}$$

$$\frac{\alpha t}{r^2} = 1,4222$$

$$\log_{10}(1,4222) = 0,153$$

De donde:

$$\frac{rU}{k} = \frac{(2,0125 \text{ in} * \frac{1 \text{ ft}}{12 \text{ in}} * 14,637 \text{ Btu/d} * \text{ft}^2 * \text{°F})}{1,4 \text{ Btu/h. ft. °F} * \frac{24 \text{ h}}{1 \text{ d}}} = 0.052$$

Con los dos valores obtenidos se va a la gráfica No. 1 del trabajo presentado por Ramey, se obtiene:

$$\log_{10} f(t) = 0,052$$

Entonces:

$$ft = 0,70795$$

5. Se procede a calcular el factor de tiempo, A el cual es definido por la ecuación:

$$A = \frac{Wc[k + r_1 U f(t)]}{2\pi r_1 U k}$$

Reemplazando valores se tiene:

$$A = \left[\frac{\left(30 \frac{\text{bbl}}{\text{h}} * 276 \frac{\text{lb}}{\text{bbl}} * \frac{24 \text{ h}}{1 \text{ d}} \right) (0.49 \text{ Btu/lb. °F})}{2 * \pi * \left(2,0125 \text{ in} * \frac{1 \text{ ft}}{12 \text{ in}} \right) * 14,637 \text{ Btu/d} * \text{ft}^2 * \text{°F} * 1,4 \text{ Btu/h. ft. °F} * \frac{24 \text{ h}}{1 \text{ d}}} \right] *$$

$$\left[\left(1,4 \text{ Btu/h. ft. }^{\circ}\text{F} * \frac{24\text{h}}{1\text{d}} \right) + \left(2,0125\text{in} * \frac{1\text{ft}}{12\text{in}} \right) * 14,637 \text{ Btu/d. ft}^2. ^{\circ}\text{F} * 100 \right]$$

$$A = 9118,34 \text{ ft}$$

6. La temperatura del fluido inyectado, para cualquier profundidad y tiempo se calcula de la siguiente forma;

$$T = aZ + b - aA + (T_0 + aA - b) * e^{-\frac{Z}{A}}$$

En este caso la profundidad a evaluar es de 2300 ft, profundidad en la cual comienza a precipitarse las parafinas en el pozo, según datos suministrados en el campo.

$$T = \left(0,0093 \frac{^{\circ}\text{F}}{\text{ft}} * 2300 \text{ ft} \right) + 86^{\circ}\text{F} - \left(0,0093 \frac{^{\circ}\text{F}}{\text{ft}} * 1113267,7 \text{ ft} \right) +$$

$$\left(220^{\circ}\text{F} + \left(0,0093 \frac{^{\circ}\text{F}}{\text{ft}} * 1113267,7 \text{ ft} \right) - 86^{\circ}\text{F} \right) * e^{-\frac{2300}{1113267,7}}$$

$$T = 192,61^{\circ}\text{F}$$

Donde:

T = Temperatura de fluido en el tubing, $^{\circ}\text{F}$

a = Gradiente geotérmico, $^{\circ}\text{F}/\text{ft}$

z = Profundidad, ft

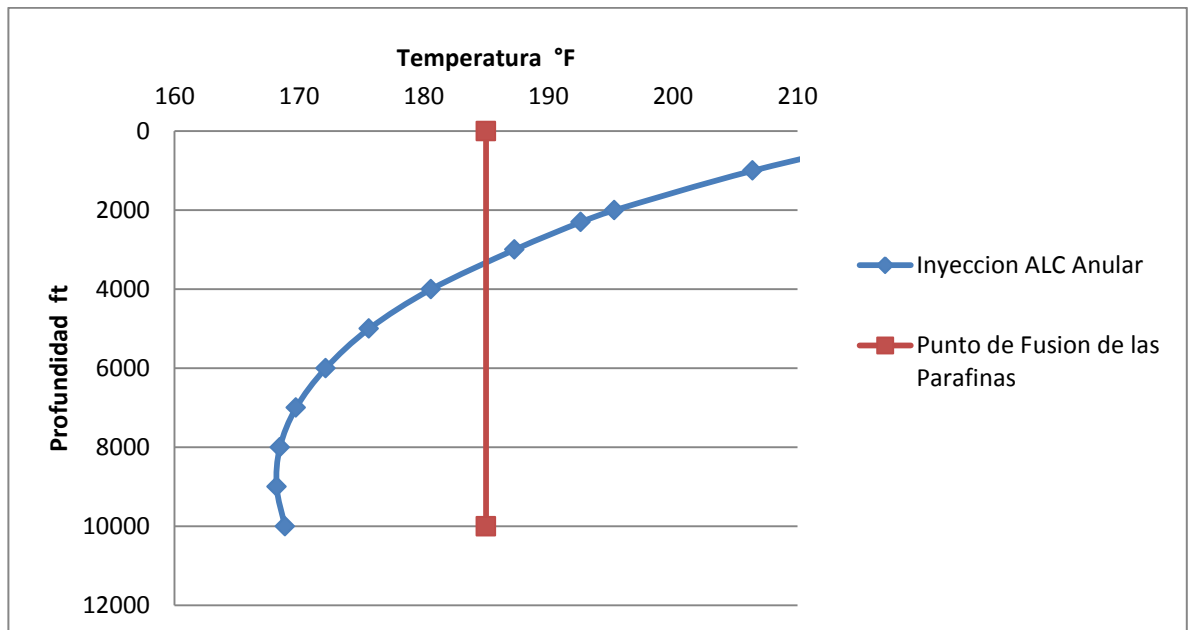


Figura 18. Perfil de pérdidas de calor a través del tubing en una inyección de ALC.

Fuente: Los Autores.

Diríjase a la sección del anexo C al igual que el anterior cálculo, para ver la hoja de Excel completa.

7.3. DETERMINACIÓN DEL PERFIL DE TEMPERATURAS POR SOFTWARE

En el desarrollo de esta investigación surgió la necesidad de diseñar una herramienta multimedia que simulara una inyección de aceite caliente en donde se evaluaran variables como la temperatura de inyección, los coeficientes de transferencia de calor y las características del fluido inyectado basándose en las pruebas de laboratorio realizadas.

En un principio la herramienta fue ideada con el fin de simular una inyección de aceite caliente para calcular la pérdida de calor en el fluido a cualquier profundidad requerida por el usuario.

Posteriormente y luego de analizar los cálculos, surgieron nuevas ideas, como la de simular la inyección de “Aceite Liviano de Ciclo” caliente junto con la inyección de aceite caliente optimizado “ACOP” y aceite caliente original del pozo, con el fin de obtener un gráfico comparativo de los tres tratamientos.

También fue necesario que el programa comparara los distintos tratamientos mediante una gráfica con el fin de saber cuál es el más efectivo.

Finalmente el programa terminado fue llamado ALC INJECTION 1.0 y consta de 3 partes principales:

- Datos de Entrada por el Usuario.
- Cálculo de coeficientes necesarios para determinar el perfil de pérdidas.
- Gráfica comparativa de los tratamientos térmicos.

7.3.1. Lenguaje de Programación

ALC INJECTION 1.0 fue programado en lenguaje Visual Basic basado en la programación orientada a objetos y compilado en la suite “Microsoft Visual Studio Profesional 2010”.

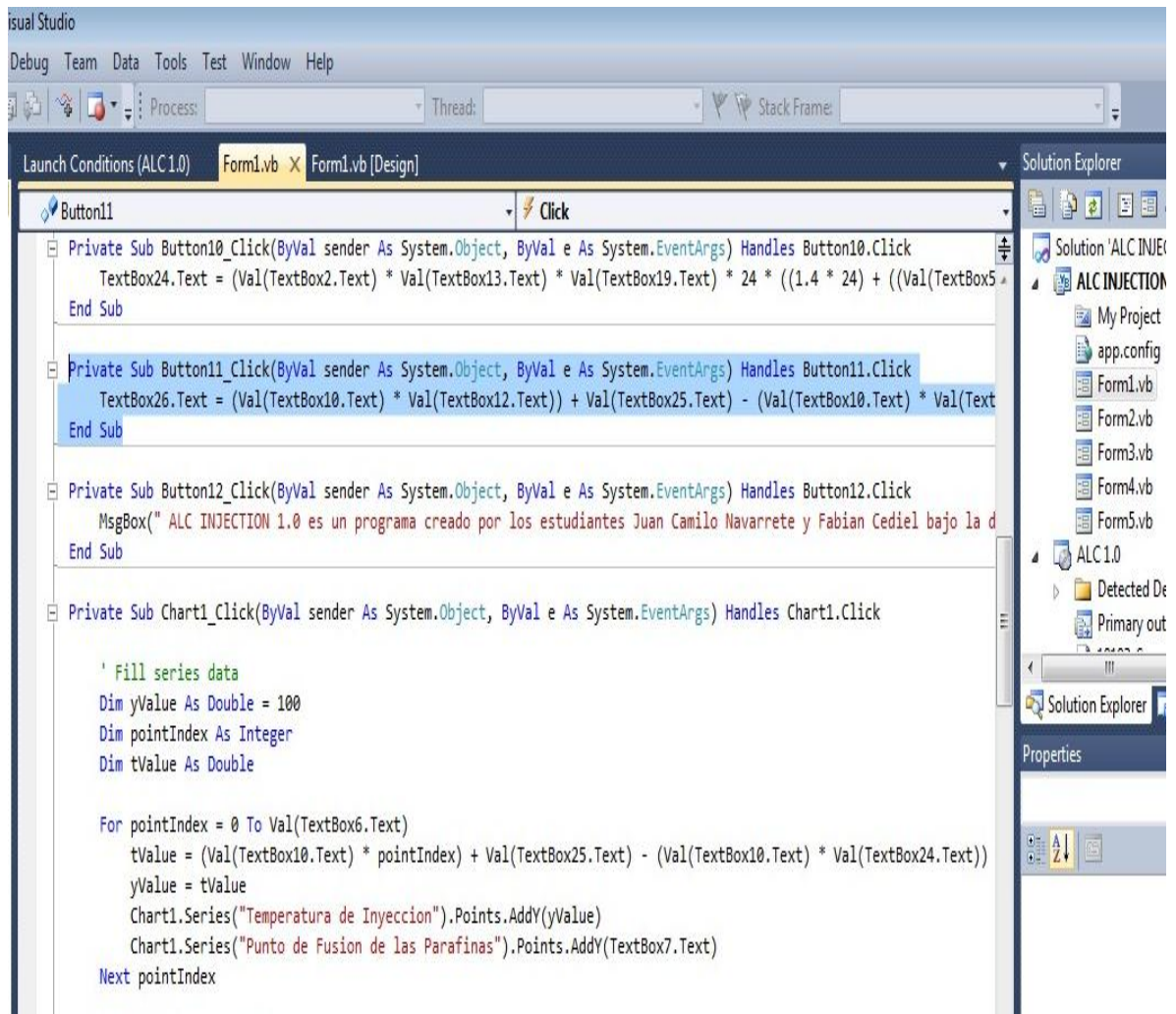


Figura 19. Árbol de lenguaje de Programación

Fuente: Los Autores

Dentro del código fuente están todas las ecuaciones necesarias para determinar el perfil de pérdidas en el fluido de inyección expuestas en el capítulo 8. Los datos necesarios como la temperatura de inyección, gradiente geotérmico, caudal de inyección, viscosidad a condiciones de flujo, etc, son introducidas al programa por el usuario en los textbox de la izquierda en la pantalla principal.

DATOS DE ENTRADA POR EL USUARIO

<input type="text" value="220"/>	Temperatura de Inyección °F	<input type="text" value="10000"/>	Profundidad Cara de Pozo									
<input type="text" value="142"/>	Temperatura de Fondo °F											
<input type="text" value="30"/>	Caudal de Inyección bbl/h											
<input type="text" value="0.0093"/>	Gradiente Geotermico °F/ft	<table border="1"> <tr><th>Tubing</th><th>Casing</th></tr> <tr><td><input type="text" value="2.875"/></td><td><input type="text" value="6.625"/></td></tr> <tr><td>" OD</td><td>" OD</td></tr> <tr><td><input type="text" value="2.469"/></td><td><input type="text" value="6.065"/></td></tr> <tr><td>" ID</td><td>" ID</td></tr> </table>	Tubing	Casing	<input type="text" value="2.875"/>	<input type="text" value="6.625"/>	" OD	" OD	<input type="text" value="2.469"/>	<input type="text" value="6.065"/>	" ID	" ID
Tubing	Casing											
<input type="text" value="2.875"/>	<input type="text" value="6.625"/>											
" OD	" OD											
<input type="text" value="2.469"/>	<input type="text" value="6.065"/>											
" ID	" ID											
<input type="text" value="1"/>	Tiempo de Inyección hr											
<input type="text" value="2300"/>	Profundidad Evaluada ft											
<input type="text" value="331.67"/>	Densidad del Aceite Inyectado a Temperatura de Inyección lb/bbl											
<input type="text" value="1.1"/>	Viscosidad a Condiciones de Flujo cp	<input type="text" value="185"/>	Punto de Fusión de las parafinas									
<input type="text" value="86"/>	Temperatura de Superficie °F											

Figura 20. Esquema de toma de datos del Software

Fuente: Los Autores

7.3.2. Cálculo de Coeficientes

El software ALC INJECTION 1.0 le permite al usuario acceder a las gráficas necesarias para determinar el factor de transferencia de calor adimensional, la conductividad térmica y el calor específico del fluido inyectado.

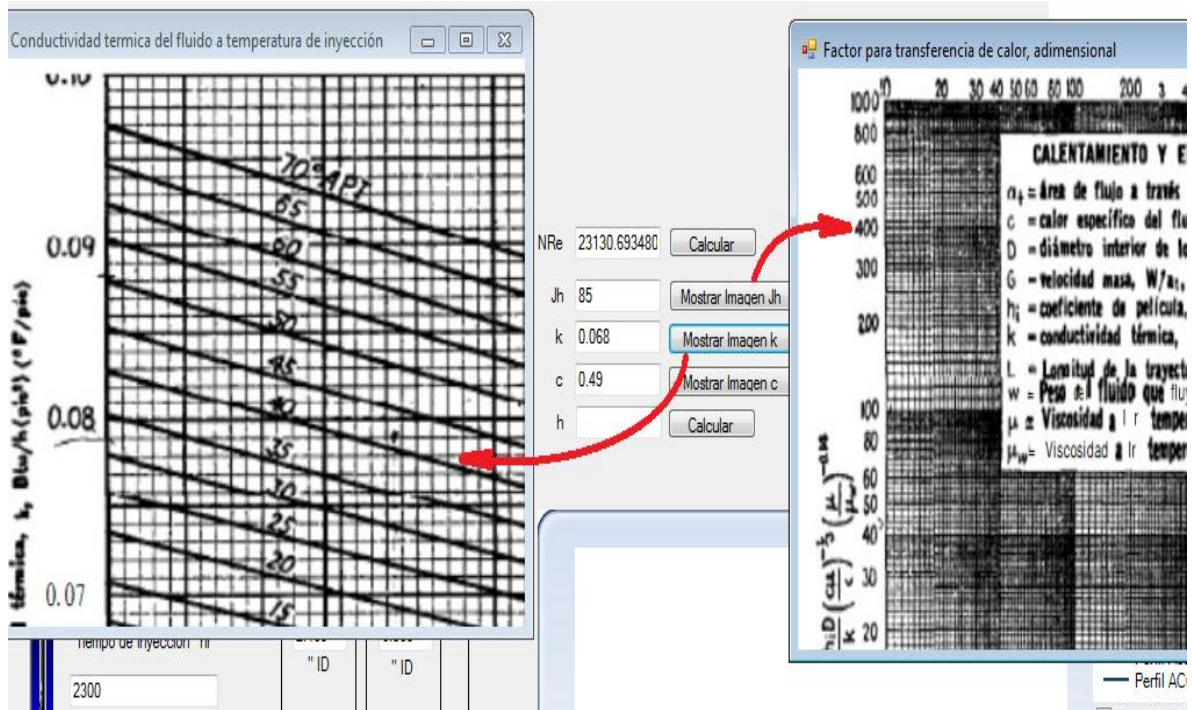


Figura 21. Gráficas de los factores para la transferencia del calor y las conductividades térmicas de los fluidos.

Fuentes: Los Autores

Una vez que el usuario determine estos valores, debe escribirlos en los textbox correspondientes para determinar el perfil de pérdida de calor en el fluido inyectado.

7.3.3. Gráfica Comparativa

ALC INJECTION 1.0 cuenta con una opción para graficar el perfil de pérdidas de calor en el fluido inyectado, permitiendo comparar todos los tratamientos para determinar el más efectivo, además, gráfica los puntos de fusión de las parafinas permitiendo al usuario saber hasta qué punto el fluido esta fundiendo depósitos en la tubería.

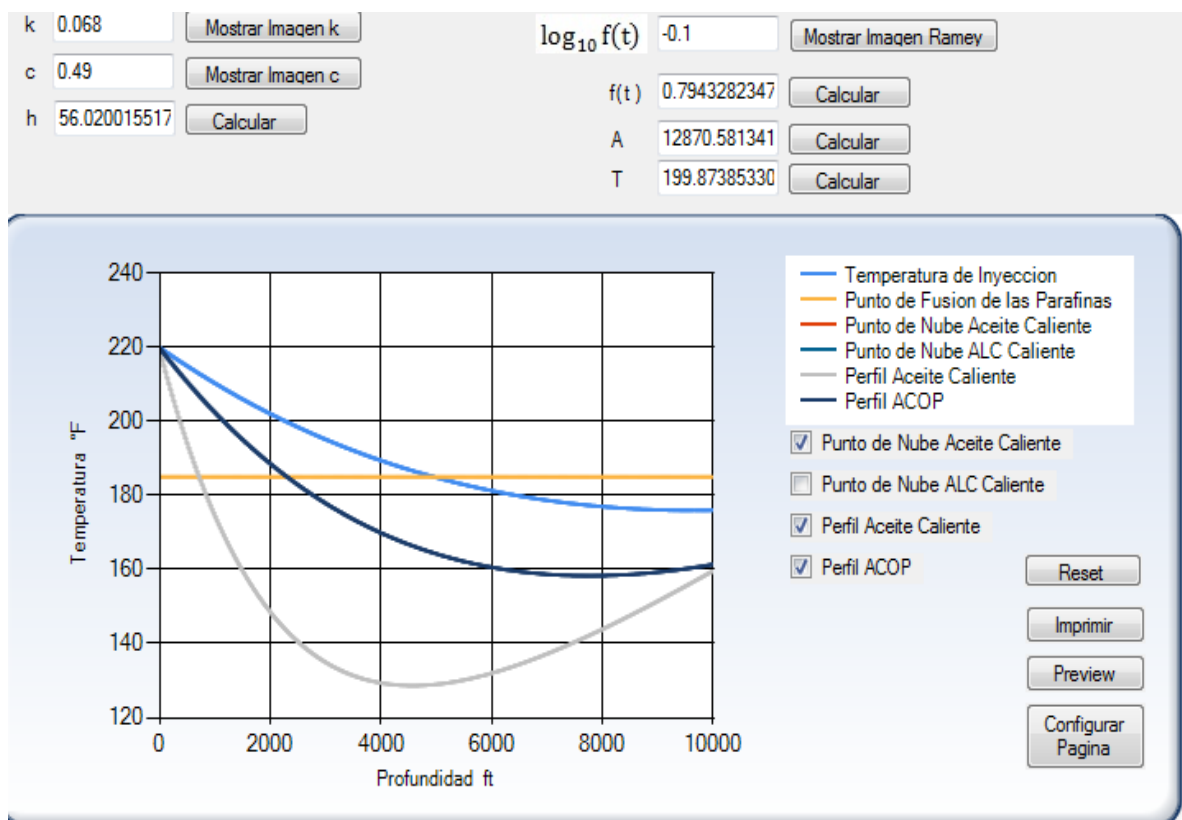


Figura 22. Resultados de Temperatura vs Profundidad del ALC comparado con los aceites convencionales dentro del Software.

Fuente: Los Autores

La herramienta permite al usuario obtener una impresión de la gráfica determinada pudiendo también hacer un preview de la impresión y configurar la página de impresión.

8. USO DEL ALC COMO REMOVEDOR DE DEPÓSITOS ORGÁNICOS

8.1. ACEITE LIVIANO DE CICLO

El diesel es obtenido en las refinerías por destilación atmosférica y de vacío; entre los procesos secundarios utilizados con este fin, están el *hydrocracking*, el cual es un proceso que aún no ha sido implementado en ninguna refinería colombiana y el craqueo catalítico fluidizado (FCC); en éste último, el producto de interés es el aceite liviano de ciclo (ALC); sin embargo, esta fracción de ALC tiene altos contenidos de aromáticos, compuestos azufrados, bajo índice de cetano.³¹

Parte del Aceite Liviano de Ciclo puede considerarse como una sustancia desintegrada que se produce a temperaturas intermedias entre el punto final de la gasolina y el punto de ebullición inicial de la materia prima. La porción más pesada del aceite de ciclo que cae dentro del intervalo de ebullición de la materia prima está formado por los componentes no desintegrados más refractarios de dicha materia, los cuales son de naturaleza predominantemente aromática. Los aceites livianos de ciclo que se extraen de las operaciones de craqueo catalítico como productos netos son útiles como componentes de aceites para calentamiento, materia prima en unidades de hidrólisis y mezclados con residuos pesados para reducir su viscosidad.

El ALC en la GCB – Gerencia Complejo Barrancabermeja, se mezcla con el diesel en proporciones que alcanzan hasta un 5% en peso, esta adición está limitada por la calidad del corte de ALC y la estabilidad final de la mezcla combustible. Actualmente se busca alcanzar una adición de 15% en peso de ALC al corte de diesel, mediante el hidrotratamiento del ALC, razón por la cual se justifica y hace

³¹ Chanagá Quiroz, Tania Mireya. Efecto de las propiedades del catalizador de FCC y la carga sobre el rendimiento y la calidad del aceite liviano de ciclo (ALC). Tesis de Maestría de la Escuela de Ingeniería Química. 2008. p.13

necesario aumentar la producción de ALC, preferiblemente acompañada de mejoramiento en su calidad. Al utilizar las unidades de FCC con el objeto de mejorar los rendimientos a ALC, se debe tener en cuenta las características del catalizador y el tipo de carga que son las variables más importantes y de mayor impacto en la calidad y rendimientos a productos.

8.1.1. Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado

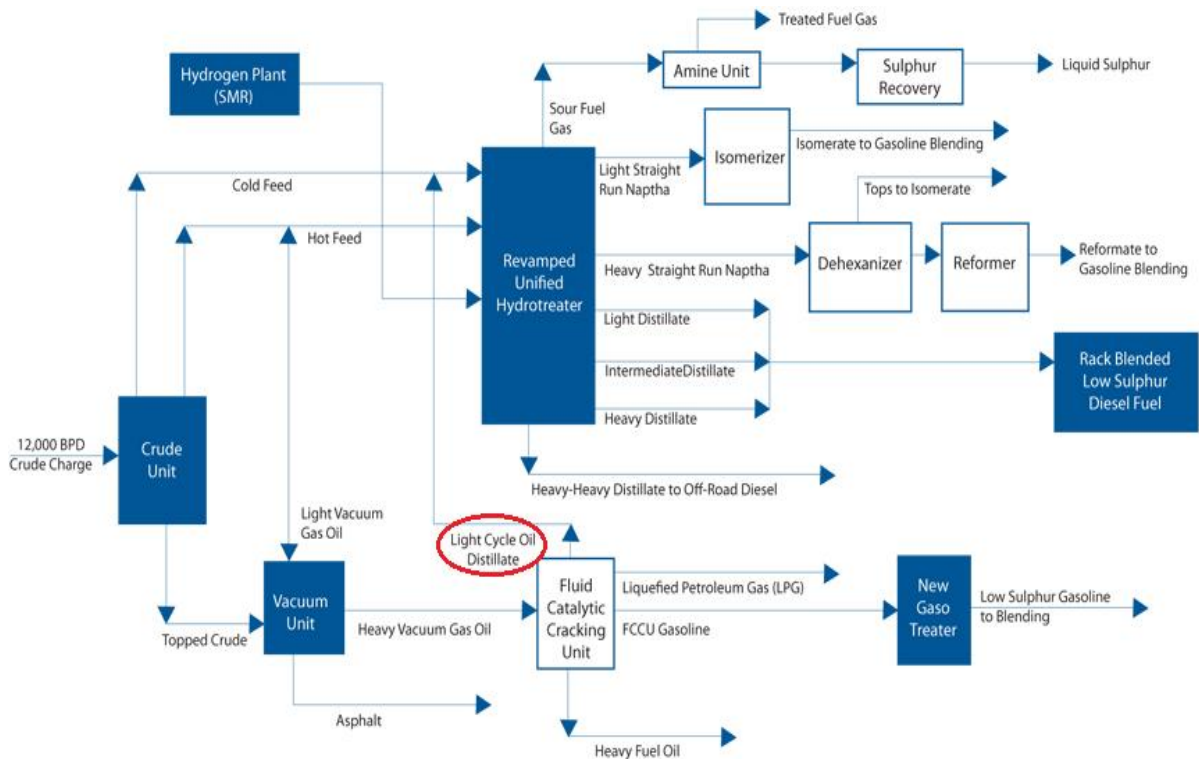


Figura 23. Esquema General de una Refinería

Fuente: Operations Facilities – Husky Energy

Hay un gran número de arreglos de procesos en una refinería y este es uno de ellos. Aquí, la carga a la unidad de FCC (Fluid Catalytic Cracking) consiste de un

gasóleo de vacío (GOV) de la unidad de vacío y de un gasóleo pesado atmosférico de la unidad de destilación atmosférica. El gasóleo atmosférico puede ser dirigido al hidrocraqueador. El gasóleo “coquer” (GOC) puede cargarse directamente a la unidad de FCC, cuando el hidrocraqueador esté aguas abajo.

La carga es convertida en el reactor de la unidad de FCC a varios productos. Estos productos se dirigen a un procesamiento adicional y separación en el fraccionador principal y otros equipos aguas abajo del reactor de FCC. Por ejemplo: la gasolina craqueada y los productos livianos.

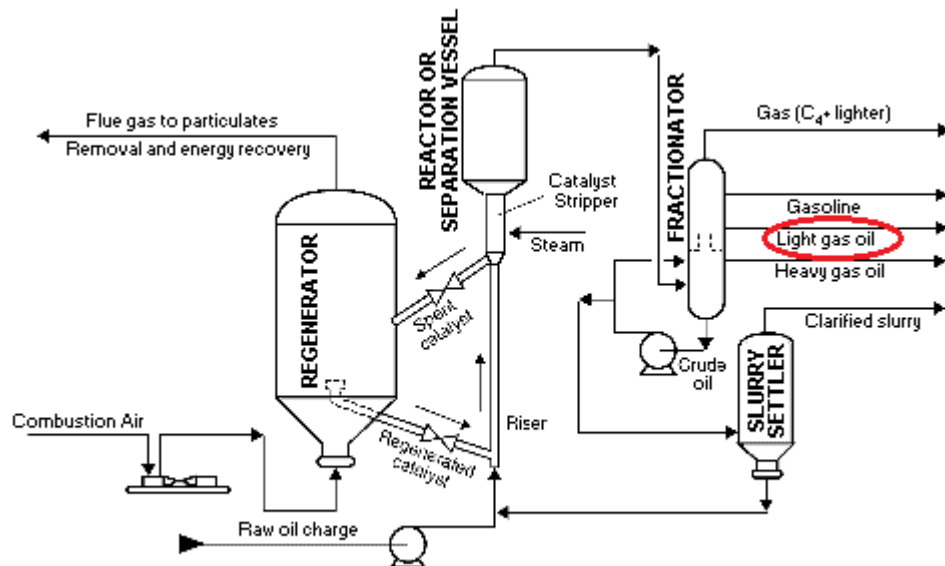


Figura 24. Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)

Fuente: Davison, Grace. Guía de Craqueo Catalítico Fluidizado, Tomo 1. Suministrado por el ICP. 2005

Los productos más pesados que la gasolina, los productos no convertidos, son productos como el LCO (Light Cycle Oil – Aceite Liviano de Ciclo) y fondos del fraccionador. Aunque no se muestran en la figura 24, algunos refinadores retiran los productos como la nafta pesada o el aceite de reciclo pesado HCO del fraccionador principal. No se muestran también el HCO o “slurry” que se devuelve al “riser”. Sin embargo, algunos refinadores reciclan estas corrientes. Los fondos

del fraccionador entran al separador del “slurry” para producir un aceite clarificado y un aceite “slurry”. El aceite “slurry” es de alta gravedad y puede contener finos de catalizador, partículas o coque y refractarios, de allí su nombre.

Esta separación inicial se hace por la condensación y destilación de los productos no convertidos, usando reflujo en los niveles tope e intermedio del fraccionador principal, por remoción del calor y fraccionamiento. El ALC va después a un despojamiento con vapor, para remover los componentes livianos, tal como se muestra en la figura 24.

8.1.2. Unidad de FCC Orthoflow

La URC Orthoflow cuenta con dos intercambiadores de calor que generan vapor de 400 psi; las corrientes con las que intercambia calor son el slurry que sale como producto de la planta y los gases resultantes de la combustión del coque en el proceso de ruptura catalítica.³²



Foto 1. Interior de la Unidad Cracking Orthoflow Ecopetrol.

Fuente: Los Autores.

³² BROCHERO, NEYLA. Análisis y Formulación de Recomendaciones Técnicas de los Servicios Industriales (Vapor y Agua de Enfriamiento) En la Planta Cracking Orthoflow. Tesis de grado. Escuela de Ingeniería de Petróleos. 2005. p.17

Con el vapor de 400 psi que se genera en la planta se alcanza a cubrir alrededor del 60% del consumo total, el 40% faltante es suministrado por las plantas de generación de vapor de la refinería.

El intercambiador que tiene como corriente de proceso el slurry producto, está diseñado para generar 47000 LBH de vapor saturado de 400 psi si se le suministra un flujo de condensado de 121 gpm. Para estas condiciones de diseño se necesita un flujo de slurry de 1234 BPH a una temperatura de 670°F.³³ En la actualidad los datos promedios de estos flujos son: Generación de vapor 22000 LBH y flujo de slurry 490 BPH a una temperatura de 670°F.

La unidad de la Cracking Catalítica Orthoflow de la Gerencia Complejo Barrancabermeja, ECOPETROL S.A. fue modernizada y rediseñada para procesar 26.000 BPSD de carga mezclada, compuesta por 63 % de gasóleo virgen y 37 % de aceite demetalizado (DMO) con el fin de generar los siguientes productos:

- Gasolina no estabilizada
- Aceite liviano de Ciclo.
- Slurry.
- Vapor de 400 psi mediante el aprovechamiento del calor de los gases de combustión en un intercambiador de calor residual.

³³ Davison, Grace. Guía de Craqueo Catalítico Fluidizado, Tomo 1. Suministrado por el ICP. 2005



Foto 2. Unidad FCC Orthoflow – Gerencia Refinería Barrancabermeja.

Fuente: Los Autores.



Foto 3. Válvula de salida de Aceite Liviano de Ciclo U-Cracking Orthoflow GRB.

Fuente: Los Autores.



Foto 4. Muestra de Aceite Liviano de Ciclo U-cracking Orthoflow 14 de Julio de 2010.

Fuente: Los Autores.

8.2. PLANTA DE PARAFINAS GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA

En parafinas se producen tres tipos de ceras, además de bases lubricantes y nafténicos. Con las primeras se hacen lubricantes para automotores y las segundas sirven para producir los lubricantes que se utilizan en los procesos de refrigeración.



Foto 5. Planta de Parafinas – GRB

Fuente: Los Autores.

Con la implementación de la zona de filtros, se elevará la producción de la planta. Solo en parafinas para velas y veladoras, se pasará de producir 2.300 toneladas por mes a 4.800 toneladas por mes y sin contar con la ampliación de bases lubricantes.

Las parafinas blandas son utilizadas en la fabricación de plastilinas, crayolas, cosméticos (labiales, sombras, ceras de depilación, mascarillas, rubores, entre otros), vaselinas, material litográfico y para recubrir alimentos.

Las parafinas duras son utilizadas para la fabricación de velas principalmente. En materia comercial, el impacto es igualmente positivo. Según Felipe Trujillo, gerente de Comercialización Nacional de Ecopetrol, las acciones están encaminadas a alcanzar estándares de calidad internacional. Con la actualización de la planta de parafinas se tendrá una participación más fuerte en el mercado nacional, que actualmente es abastecido en un 65% con producto de Ecopetrol.

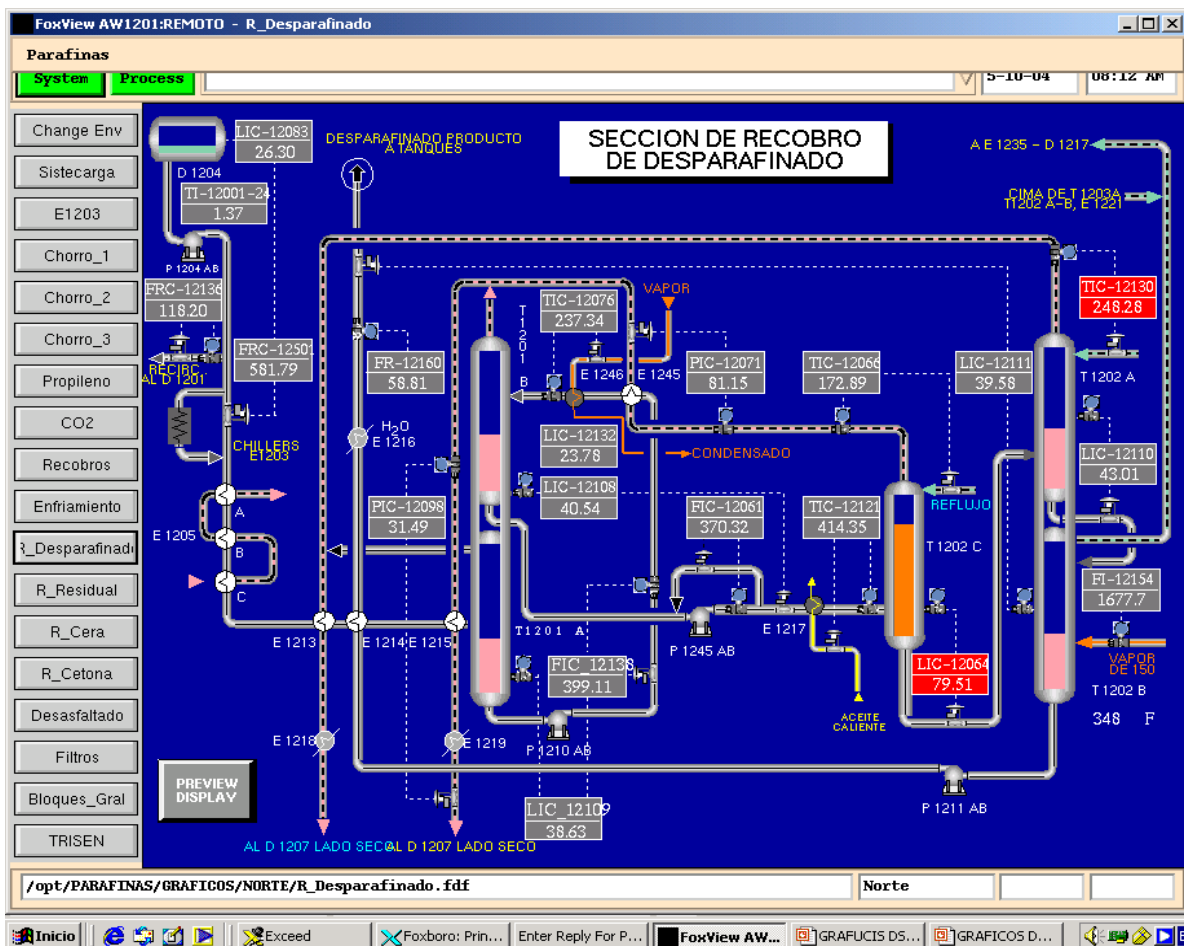


Figura 25. Proceso de obtención de la Parafina – GRB

Fuente: Planta de parafinas- Atención Técnica a Producción, ATP – Ecopetrol.

El panorama comercial que se vislumbra es interesante. La refinería de Barrancabermeja empezará a producir 1.500 toneladas de parafinas blandas al

mes y aumentará en 109% la producción de parafina media y en 61% la de parafina liviana; y con ello no solo se consolidará como un fuerte competidor de parafinas duras en el mercado nacional y andino, sino que comenzará a conquistar un mercado hasta ahora inexistente para Ecopetrol (parafinas blandas), puesto que este producto todavía no se fabrica en Colombia.

8.2.1. Taponamiento en Tuberías de la Planta de Parafinas

En la planta de parafinas de la refinería de Barrancabermeja al igual que en algunos campos de Colombia también se presenta una problemática por la cristalización de depósitos parafínicos en las tuberías de producción.

Precisamente fue aquí en la refinería de Barrancabermeja y su planta de parafinas, donde nace la idea de implementar el uso del Aceite Liviano de Ciclo en sus intercambiadores de calor, por donde se conduce ALC caliente por los anulares de la tubería y posteriormente por el interior de la tubería de producción de parafinas, con el fin de disolver los tapones parafínicos.

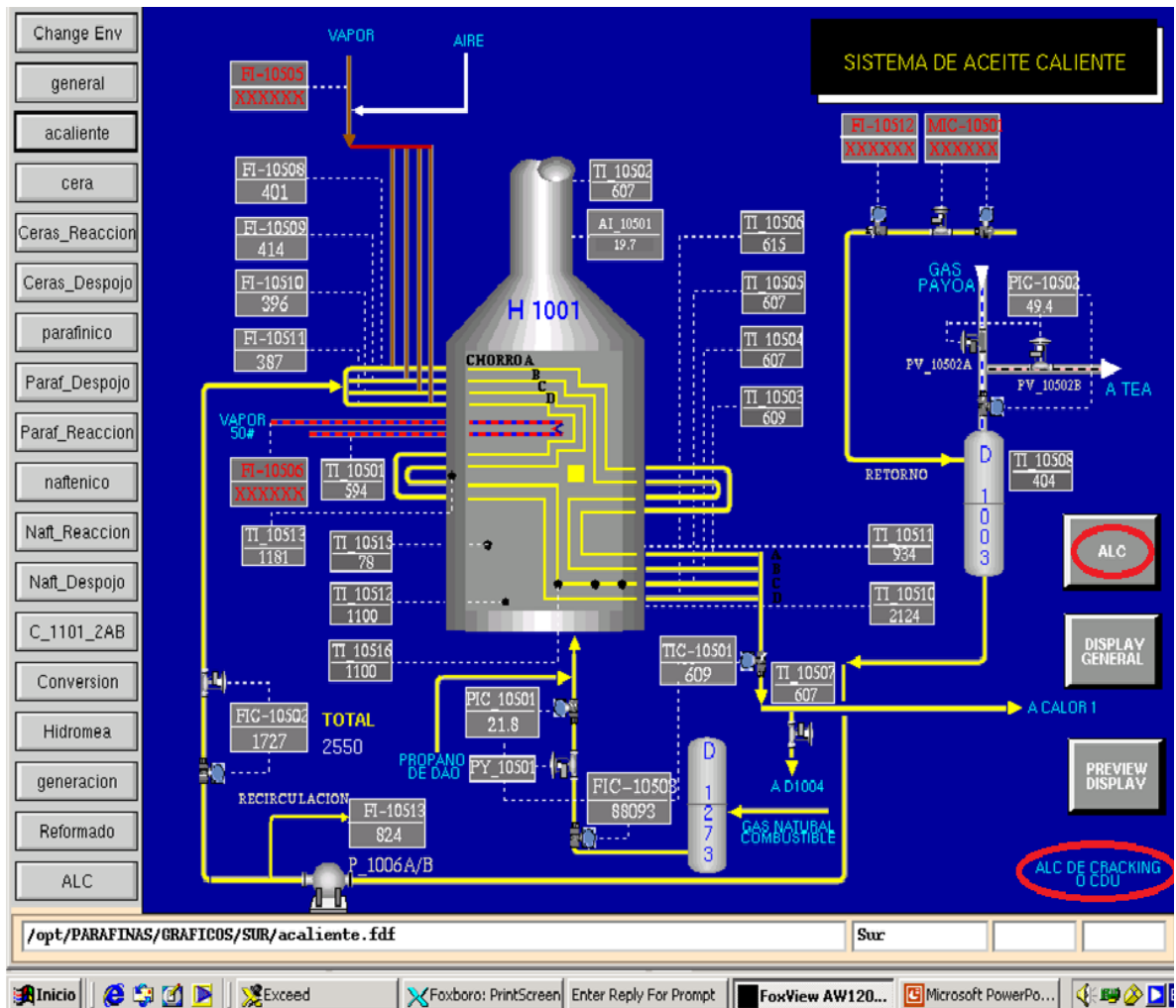


Figura 26. Esquema de circulación de ALC en la planta de parafinas para remoción de depósitos parafínicos.
Fuente: Planta de parafinas- Atención Técnica a Producción, ATP – Ecopetrol.

El uso del ALC se implementa al tener la facilidad de que es un aceite producido ahí mismo en la refinería, y que posee cualidades apropiadas para este proceso, como su bajísimo contenido de parafinas lo que no permitirá precipitar mas parafinas al anular, su punto de nube muy bajo que permite que la cristalización al interior de la tubería no sea por parte del ALC.

9. EVALUACIÓN A NIVEL DE LABORATORIO AL ALC

Dentro del estudio de la factibilidad para usar Aceite Liviano de Ciclo para remover depósitos orgánicos se organizó una estrategia en donde principalmente se debió hacer una serie de pruebas, para determinar su punto de nube, contenido de parafinas, saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.

9.1. MÉTODO S.A.R.A COMPLEMENTADO

Como se explicó anteriormente este método es una modificación desarrollada en el Instituto Colombiano del Petróleo a la norma ASTM 4124.

Esta fue una prueba que se realizó al Aceite Liviano de Ciclo U-Cracking Orthoflow y consistió en una separación de asfaltenos, seguida por una cromatografía líquida con el fin de obtener las fracciones de saturados aromáticos y resinas.

9.1.1. Procedimiento S.A.R.A Complementado

- Separación de Asfaltenos:
 - La primera modificación consiste en emplear hexano en la disolución de la muestra, debido a la insalubridad de los vapores de n-heptano.
 - Se hace pasar la mezcla (n-hexano – aceite) a través de un filtro (Whatman 42, que retiene las partículas mayores a dos micras de tamaño) para que retenga los asfaltenos. Existe la posibilidad que en el filtro queden componentes co-precipitados, por esta razón el filtro se lleva a una limpieza Soxhlet. Este procedimiento de limpieza es otra modificación a la norma ASTM, y se hace con el fin de obtener

un mejor grado de pureza de los asfaltenos. El filtro con asfaltenos se lava con cloroformo (CHCl_3) para diluirlos. La mezcla cloroformo – asfaltenos se recoge en un balón previamente pesado y se somete a calentamiento con el fin de evaporar el cloroformo, el peso de los asfaltenos es determinado por la diferencia de pesos.



Foto 6. Extractor Soxhlet

Fuente: Los Autores

- Separación de Maltenos
 - Los residuos del filtrado de la solución n-hexano-muestra y de la extracción Soxhlet son sometidos a evaporación para obtener una solución concentrada de maltenos en n-hexano.
 - La muestra de maltenos obtenida de la separación de asfaltenos se coloca en una columna cromatográfica empacada con Silica Gel y Alúmina en iguales proporciones. Ubicada la muestra en la columna se le desplazan solventes para separar cada familia de compuestos según su solubilidad en el hexano, tolueno y metanol.
 - La primera fracción a separar es la de saturados, se desplaza hexano para que los solubilice, se recoge el efluente de la columna y por destilación se obtiene la cantidad de saturados.
 - La segunda fracción se obtiene desplazando una solución de hexano y tolueno, destilando el efluente de la columna para obtener la cantidad de aromáticos.
 - Por último se desplaza una solución de tolueno y metanol para obtener de esta manera el contenido de resinas.



Foto 7. Columna Cromatográfica para la Separación de Maltenos.

Fuente: Caracterización Estructural de distintas fracciones Aisladas del crudo extra-pesado Carabobo.

Los resultados obtenidos del análisis S.A.R.A a la muestra ALC U-Cracking Orthoflow son presentados en la tabla:

SARA Analysis, %wt	
SATURADOS	10.31
AROMATICOS	73.69
RESINAS	15.97
ASFALTENOS	0.03
Recovered, %	100

Tabla 6. Resultados del Análisis S.A.R.A.

Fuente: Los Autores.

Se obtuvieron los resultados esperados en donde el porcentaje en peso de saturados (Parafinas, Iso-parafinas) es muy bajo comparado con análisis S.A.R.A hechos a los aceites del mismo tanque en donde el contenido de parafinas es mucho más alto.

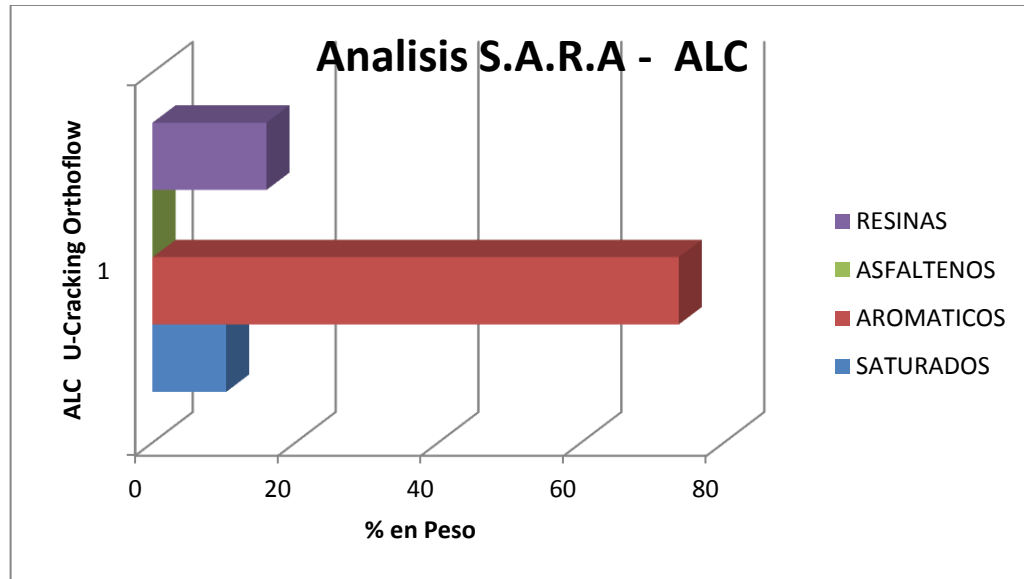


Figura 27. Fracciones S.A.R.A Aceite Liviano de Ciclo

Fuente: Los Autores.

9.2. DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE FLUIDEZ

La prueba de punto de fluidez se corrió según la norma ASTM D-97 con el fin de determinar la cantidad de parafinas que pueden causar problemas en el pozo y hacer una comparación para corroborar el posible incremento en el contenido de estas en la muestra del tanque con respecto a la de Aceite Liviano de Ciclo. Las muestras usadas para la prueba son de la unidad de cracking Orthoflow de la refinería de Barrancabermeja.

- Procedimiento
 - Se colocan 40 ml de muestra en un recipiente cilíndrico de vidrio. Cuando la muestra no fluye a temperatura ambiente, se hace un calentamiento previo en un baño de agua hasta que alcance una fluidez suficiente para empezar a hacer la prueba.
 - Se introduce un termómetro de 2.5 a 3 cm (más o menos a la mitad de la muestra) y se centra para poder tomar una lectura representativa, ya que la muestra cercana a la pared del recipiente se enfría más rápidamente y deja de fluir primero.
 - El cilindro con la muestra y el termómetro se introducen dentro de un baño frío, cuyo líquido refrigerante está en continuo movimiento con el fin de enfriar la muestra en forma homogénea.
 - Se realiza un control sobre la temperatura de la muestra cada 3°C, observando si la parte central de la muestra aun fluye. De esta forma en el momento en que el crudo deje de fluir, la temperatura leída es el punto de fluidez.

FCCU	Orthoflow	Orthoflow
Test run date	19-jul-10	21-jul-10
Product	LCO	LCO
Sample ID	200471837	200473408
Pour Point, °c	-51	-54
Pour Point, °F	-59.8	-65.2

Tabla 7. Resultados del Punto de Fluidez

Fuente: Los Autores.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la tabla 7,

- El punto de fluidez del ALC comparado con otros tratamientos de aceite caliente es muy bajo lo que hace que el umbral de cristalización y formación de viscosidades sea muy amplio.
- El punto de fluidez del aceite liviano de ciclo refleja que la capacidad de la parafina dentro del aceite para desarrollar una red cristalina lo suficientemente resistente para retener e inmovilizar la fase aceite no es muy fuerte.

9.3. DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE NUBE

La técnica utilizada para medir el punto de nube es la ASTM D2500-66³⁴ en donde la muestra es enfriada a una tasa específica y examinada periódicamente. La temperatura a la cual una nube es primero observada en el fondo de la jarra de prueba es reconocida como punto de nube.

La tabla 8 muestra el punto de nube medido a la muestra de Aceite Liviano de Ciclo.

Muestra ALC	°C	°F
Punto de Nube ASTM D-2500	4	39.2

Tabla 8. Resultados de Punto de Nube ASTM D-2500

Fuente: Los Autores

De acuerdo con los resultados obtenidos de la tabla 8 se observó:

³⁴ NORMA ASTM D2500-66. Determinación del punto de nube para productos del petróleo.

- Con un punto de nube tan bajo comparado con el punto de nube de otros aceites utilizados en el tratamiento de inyección de aceite caliente, se puede suponer que la precipitación de orgánicos causados por formación de cristales en el momento que el aceite se enfría será mínima.
- La cristalización de parafinas en el aceite de inyección ya no será un factor principal en el daño a la formación.
- Después de ser calentado el ALC para ser inyectado, el punto de nube sufrirá un incremento por cuenta de la pérdida de volátiles, pero este incremento no será tan alto comparado con los aceites originales del pozo.

9.4. DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE INESTABILIDAD COLOIDAL IEC

Con el fin de determinar la tendencia a flocular (formar precipitados) del crudo se procedió a realizarles el análisis SARA. Posteriormente se calculó el índice de estabilidad coloidal (IEC). Las fracciones SARA de los aceites se correlacionaron con el índice de inestabilidad coloidal IEC, con el fin de determinar si los asfaltenos presentes en la muestra se encuentran en una dispersión coloidal estable o si por el contrario presentan tendencia a precipitar como material orgánico.

Para una concentración dada de asfaltenos en un sistema, el IEC, está dado por la siguiente relación:

Índice de Inestabilidad Coloidal

$$IEC = \frac{\% Saturados + \%Asfaltenos}{\% Resinas + Aromaticos}$$

Cuando el crudo es considerado estable, los asfaltenos en solución no precipitan; cuando es moderadamente estable, se considera la posibilidad de que cambios fuertes de temperatura y presión precipiten asfaltenos, y cuando es inestable, con un pequeño cambio de temperatura y presión los asfaltenos en solución se precipitan. Con el índice de inestabilidad Coloidal se puede establecer una aproximación de la estabilidad de un sistema mediante la siguiente clasificación:

TIPO DE CRUDO	IEC
Estable	< 0,7
Moderadamente Estable	0,7 - 0,9
Inestable	>0,9

Tabla 9. Rangos del Índice de Inestabilidad Coloidal

Fuente: Hoyos, Cristancho. Procedimientos metodológicos, Caracterización de Fluidos. 2008.

$$IEC = \frac{13.6 + 0}{5.3 + 49.1}$$

$$IEC = 0,25$$

Entonces este índice de inestabilidad coloidal menor que 0,7 demuestra que el ALC es un aceite altamente estable y que no hay tendencia a que se precipiten asfaltenos como material orgánico, incluso si hay cambios de presión o temperatura.

9.5. CONTENIDO DE OLEFINAS

Para determinar el contenido de olefinas del ALC fue necesario en el ICP buscar un método alternativo, ya que el método P.I.A.N.O (Parafinas – Isoparafinas – Aromáticos – Naftenos – Olefinas) utilizado normalmente para hallar la cantidad de olefinas en destilados no aplica para Aceite Liviano de Ciclo.

Infiriendo el Número de Bromos es posible determinar el contenido de parafinas empleando las tablas presentadas en la norma ASTM D1159.

9.5.1. Número de Bromos

El Índice de Bromo y el Número de Bromo son parámetros importantes para monitorizar la pureza de los destilados de petróleo. Este método es utilizado prioritariamente para medir el nivel de instauraciones en hidrocarburos, grasas, aceites y derivados del petróleo.

FCCU	Ortoflow
Test run date	21-jul-09
Product	LCO
Sample ID	200438643
Density 15 C, g/ml	0.9466
°API	17.9
CCR, %w	
Color, Astm	3.3
Sulphur, ppm	11350
Viscosity at 40 C, cSt	2.75
Viscosity at 50 C, cSt	2.24
Indice de Refracción	1.5469

Nitrógeno Total, ppm	754
Nitrogeno Básico, ppm	164
Número de Bromo	7.59
Acid Number, mg KOH/g	<0.100
Punto de Anilina, °C	0.4
Pour Point, °c	-33
Flammable point, °C	104
Cetane index (calc.)	
D4737	21.5

Tabla 10. Número de Bromo - Pruebas de Laboratorio ALC U-Cracking Orthoflow

Fuente: Refinería de Barrancabermeja

Distillation, %vol, D86,	
°F	D-86
IBP	426
5%	458
10%	469
20%	480
30%	490
40%	500
50%	513
60%	527
70%	545
80%	565
90%	592
95%	613
PFE	627

Tabla 11. Intervalos de Destilación de ALC U-Cracking Orthoflow según ASTM D-86

Fuente: Refinería de Barrancabermeja

9.5.2. Norma ASTM D-1159

Este procedimiento cubre el cálculo del porcentaje en volumen de olefinas partiendo del número de bromo de la muestra de ALC que tienen intervalos de destilación entre 320°F y 700°F y que tienen número de bromo menor que 20.

- Procedimiento
 - Determinar el número de bromo de acuerdo con el método.
 - Determinar el porcentaje másico de olefinas de la ecuación:

$$\text{olefins, mass \%} = \frac{\iota BM}{160}$$

Donde:

ι = *Corrección del intervalo de destilación*

B = *Numero de Bromo*

M = *Peso Molecular de las Olefinas*

- Determinar la corrección del intervalo de destilación en la tabla 11.
- Determinar el peso molecular promedio de olefinas al 50% de destilación en la tabla 12.

Corrección del Intervalo de Destilación	Intervalo de Destilación de Inicio a Fin
1	0
0,975	13
0,950	25
0,925	38
0,9	50
0,875	68
0,850	78
0,8	95
0,775	112
0.75	130
.	.
.	.
.	.
0.7	201
0.7	225
0.7	250
0.7	300

Tabla 12. Corrección de Intervalos de Destilación para olefinas según ASTM D-1159

Fuente: Refinería de Barrancabermeja

Intervalo de Destilación de inicio a fin - ASTM D86: 201°F

Corrección del Intervalo de Destilación: 0,7

50% Punto de Ebullición (°F)	Peso Molecular Promedio de Olefinas
100	72
150	83
200	96
250	110
300	127
350	145
400	164
450	186
500	196
550	212
600	229

Tabla 13. Relación del Peso Molecular Promedio de Olefinas a 50% de destilación. ASTM D-1159

Fuente: Refinería de Barrancabermeja

El punto de ebullición para el 50% de ALC U-cracking Orthoflow es 513°F, Interpolando los datos a 500°F y 550°F:

Peso Molecular Promedio de Olefinas = 200,33

Entonces reemplazando en la ecuación anterior,

$$olefins, mass \% = \frac{(0,7)(7,59)(200,33)}{160}$$

$$olefins, mass \% = 6,65$$

9.6. INTERACCIÓN FLUIDO-FLUIDO (COMPATIBILIDAD)

Las pruebas de interacción fluido-fluido se solicitaron con la composición del agua de formación del pozo Lisama 49, sin embargo los resultados del AFQ de este pozo no se encuentran disponibles en la base de datos del laboratorio. Por lo tanto utilizó salmuera sintética del pozo Lisama 52, tomándola como representativa del campo.

Las pruebas de compatibilidad se realizaron según procedimiento interno del laboratorio de Química de Producción, entre la muestra del Aceite Liviano de Ciclo y el crudo Lisama 44 (BS&W <1%), precalentados en un horno marca Binder programable, a la temperatura de prueba ($\approx 60-65^{\circ}\text{C}$). De igual forma se realizó entre el Aceite Liviano de Ciclo precalentado y la salmuera sintética equivalente de Lisama 52 cuya composición se detalla en la tabla 13.

	Composición (g/l)
NaCl	8.226
KCl	0.03
MgCl ₂ *6H ₂ O	0.106
CaCl ₂ *2H ₂ O	1.385

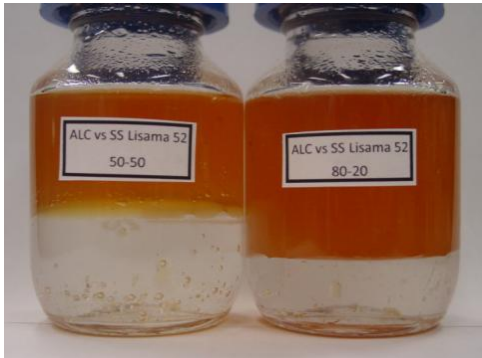
Tabla 14. Composición de la salmuera sintética equivalente al agua de formación de Lisama-52.

Fuente: Laboratorio de Química de Producción. ICP – Ecopetrol.

Con el crudo se realizó una mezcla en relación 50-50 y con la salmuera se realizaron dos mezclas en proporciones 50-50 y 80-20, (aceite-salmuera sintética). Se esperó separación de fases superior al 80%, para las fases que son inmiscibles y solubilidad del 100% sin presencia de precipitados para las fases miscibles.

Todas las mezclas se emulsificaron manualmente por 60 segundos y se llevaron al horno la temperatura de prueba ($\approx 60-65^{\circ}\text{C}$) durante 2 horas. Transcurrido este

tiempo se realizaron observaciones y se tomó registro fotográfico del resultado obtenido.



Compatibilidad con salmuera sintética equivalente:

100% de separación de fases. Se observan algunas gotas del aceite en la fase acuosa. Fases acuosas transparentes. Interfaces definidas

Foto 8. Registro fotográfico de las pruebas de compatibilidad del ALC y el agua de formación.

Fuente: Laboratorio de Química de Producción. ICP – Ecopetrol.



Compatibilidad con crudo:

100% solubles sin formación de precipitados

Foto 9. Registro fotográfico de las pruebas de compatibilidad del ALC y Crudo Lisama 44.

Fuente: Laboratorio de Química de Producción. ICP – Ecopetrol.

9.7. MOJABILIDAD VISUAL

La prueba de mojabilidad se realiza para determinar la tendencia que tiene un tratamiento o muestra a mojar la roca del yacimiento por agua o por aceite. Lo ideal es que la formación productora presente mojabilidad por agua.

Se toman 100 mL del tratamiento o muestra a evaluar. Se agregan 10 mL de arena de formación limpia, previamente triturada y tamizada por mallas 20-40 ó 20-60 y se agita vigorosamente. Se deja en remojo la arena durante una hora y se decanta la solución, conservando la arena impregnada con la muestra a evaluar. Se toman tres probetas de 250 mL, en una se adiciona varsol, en otra agua y en la tercera una mezcla agua-varsol en proporciones iguales. Se vierten muestras de la arena tratada en cada una de las probetas y se observa su comportamiento.

La dispersión de la arena en una determinada fase indica que la arena está mojada preferencialmente por esa fase, si por el contrario se aglomera al contacto con la fase, se dice que la arena no muestra mojabilidad en este medio. Si se observa dispersión en ambas fases, se dice que la mojabilidad es mixta y se recomienda la determinación de ángulo de contacto para mayor detalle del comportamiento de mojabilidad.

Esta prueba se realizó a la muestra del aceite Liviano de Ciclo para lo que se utilizó arena del pozo Nutria-13 (pf: 7269.67'), formación Mugrosa y el resultado de la prueba de mojabilidad visual fue "mojada por aceite".

Dentro de los criterios para una estimulación del pozo, es recomendable que la roca siempre sea mojada por agua o inclusive es aceptable una mojabilidad mixta, por lo que la mojabilidad por aceite de la roca supone que el tratamiento debe ser por el anular para así no tener contacto con la formación.

9.8. TENSIÓN INTERFACIAL

Esta prueba es realizada en el laboratorio de Fenómenos Interfaciales y Reología FIR del ICP, según el procedimiento PTE-119.001, por el método del anillo de DuNouy en un tensiómetro Kruss K12.

En esta prueba fue evaluado el Aceite Liviano de Ciclo contra la salmuera sintética de Lisama 52 (ver tabla 13). Para hacer más representativa la medición, ésta se realizó a 40°C, precalentando los fluidos en un baño María a la misma temperatura. El resultado de esta prueba fue una tensión Interfacial de 26.32 dinas/cm.

Al igual que en la prueba de mojabilidad visual, esta tensión Interfacial se sale de los rangos recomendables para un tratamiento de estimulación, ya que se recomienda que la tensión Interfacial sea menor que 6 dinas/cm.

9.9. CAPACIDAD DE DISOLUCIÓN

La prueba de capacidad de disolución del depósito orgánico en el ALC, fueron realizadas con una muestra del depósito orgánico obtenido del pozo Lisama 176.

Las condiciones de la prueba fueron:

1. Relación depósito / Aceite Liviano de Ciclo = 5 g / 50 ml.
2. Temperatura del aceite = 220°F (125°C)
3. Temperatura de la prueba = 220°F (125°C)
4. Tiempo de prueba = 4 horas a condiciones estáticas.

Al final de las cuatro horas de contacto, se filtró por malla 170 y se determinó la disolución del depósito orgánico por pérdida de peso.

El resultado de la prueba de solubilidad fue completa sin presencia de turbidez-nubosidad o precipitados.

Esto indica que el ALC tiene la capacidad de disolver completamente el depósito orgánico a la temperatura de inyección, incluso a temperaturas menores, el ALC

tiene la capacidad de disolver un porcentaje del depósito orgánico, lo que provocaría el desprendimiento de este, y su posterior remoción.

9.10. PUNTO DE INFLAMACIÓN

Esta prueba se realizó en el laboratorio de crudos del ICP a la muestra de ALC mediante el método ASTM D93. El método utiliza el probador de copa cerrada Pensky-Martens para determinar el punto de inflamación.

Laboratorio	Método	°C	°F	Submission
CRU/LPE	Pto. De Inflamación D93	111	231.8	100097495

Tabla 15. Punto de Inflamación. Muestra de ALC

La muestra se calentó a una velocidad constante y lentamente, con agitación continua. Una llama pequeña se debe aplicar a la copa a intervalos regulares, interrumpiendo simultáneamente la agitación. El punto de inflamación corresponderá a la temperatura más baja a la que, la aplicación de la llama, inflama el vapor sobre la muestra.

Es importante tener en cuenta que se pueden obtener puntos de inflamación erróneamente altos si no se toman precauciones para evitar la pérdida de material volátil. No se deben abrir los recipientes en forma innecesaria, ni hacer transferencias a menos que la temperatura de la muestra este por lo menos 8°C por debajo del punto de inflamación esperado.

Un punto de inflamación en la muestra de ALC por encima de 220°F satisface la necesidad de inyectar a esta temperatura sin el riesgo de acumulación de vapores explosivos. No obstante, es importante que se haga un seguimiento de este valor antes de cada calentamiento para tener la certeza de calentar por debajo del punto de inflamación.

9.11. VISCOSIDAD

El análisis de viscosidad se realizó en el laboratorio de Reología del ICP mediante la norma ASTM D445. Este método tiene por objeto la determinación de la viscosidad cinemática de los aceites u otros líquidos transparentes.

Laboratorio	Método	mm ² /s	cP	Submission
FIR	Viscosidad ASTM D445	5.091	1	100097495

Tabla 16. Viscosidad Cinemática y Dinámica. Muestra de ALC.

La viscosidad cinemática se determina en líquidos newtonianos, entre los que se encuentran los aceites, en los que la velocidad de deslizamiento es proporcional a la fuerza que se produce. La constante de proporcionalidad es el coeficiente de viscosidad.

La lectura de viscosidad dinámica muestra la similitud del ALC con la viscosidad del agua (1.002 cP). Este valor de viscosidad es necesario para determinar el tipo de flujo y la forma como éste pierde temperatura en el proceso de inyección.

9.12. GRAVEDAD API

La prueba de gravedad API que se le realizó a la muestra de ALC fue basada en la norma ASTM D4052 – Método de prueba estándar para determinar la densidad, densidad relativa y gravedad API.

Laboratorio	Metodo	° API	Densidad 15°C	Submission
FIR	GRAVEDAD API ASTM D4052	17.8	948 kg/m ³	100097495

Tabla 17. Gravedad API y Densidad a 15°C. Muestra de ALC.

Este método de prueba cubre la determinación de la densidad, densidad relativa y gravedad API de destilados de petróleo y aceites viscosos que pueden ser manejados de una manera normal como líquidos a la temperatura de prueba, y puede ser manual o utilizando un equipo de inyección automática de muestra.

9.13. CONTENIDO DE AZUFRE

El contenido de Azufre en la muestra se determinó mediante la norma ASTM D4294 – Método de prueba estándar para determinar el contenido de azufre en petróleo y sus derivados por espectrometría de energía dispersiva de rayos X y su fluorescencia.

Laboratorio	Metodo	ppm	% w/w	Submission
Espectroscopia	ASTM D 4294 AZUFRE POR RAYOS X	11838	1.18	100097495

Tabla 18. Contenido de Azufre. Muestra de ALC.

Este método de prueba cubre la determinación de azufre total del petróleo y productos derivados del petróleo que son de una sola fase, ya sea líquido en condiciones ambientales, licuables con calor moderado, o solubles en disolventes de hidrocarburos. Estos materiales pueden incluir el combustible diesel, combustible de aviación, queroseno, aceite destilado y otros.

El contenido de azufre en la muestra de ALC es un factor importante a tener en cuenta debido a que este componente en presencia de otros, se puede volver un agente potencialmente corrosivo de la tubería del pozo.

Es recomendable hacer un estudio de velocidad de corrosión para cada pozo ya que el tipo de acero de la tubería difiere de uno a otro. El método utilizado

tradicionalmente y que se viene creando hasta la fecha, es el de medida de la pérdida de peso.

Como su nombre lo indica, este método consiste en determinar la pérdida de peso que ha experimentado un determinado metal o aleación en contacto con un medio corrosivo.

Las unidades más frecuentemente utilizadas para expresar esa pérdida de peso son: miligramos decímetro cuadrado día (mdd), milímetros por año (mm/año), pulgadas por año o milipulgadas por año (mpy, abreviatura en inglés). Así por ejemplo, si para una determinada aplicación podemos evaluar, mediante una serie de ensayos previos, la pérdida de peso de dos aceros en el mismo medio agresivo, podemos tener una idea de qué material se podrá emplear con mayores garantías, desde un punto de vista de resistencia a la corrosión.

10. ANALISIS DE COSTOS

Un factor importante para tener en cuenta son los costos asociados a la investigación. Siempre que se trabaja un proyecto de investigación se debe esbozar un plan de proyecto en donde se muestran los gastos asociados que en este caso en su mayoría fueron de pruebas de laboratorio.

Por otra parte, también es necesario analizar los costos de implementación, para tener una base de comparación entre el tratamiento que acá se propone y los tratamientos que actualmente están siendo utilizados.

10.1. COSTOS DE INVESTIGACION

Las pruebas de laboratorio tienen un valor que varía de acuerdo a su tipo o al equipo necesario para realizarlas. Inicialmente se planearon para este estudio algunas pruebas que a nivel de laboratorio no aplicaban para el ALC, por lo que se solicitaron otras pruebas que complementaban las previstas al comienzo.

Gracias a que se trabajó de forma conjunta con Ecopetrol, todas las pruebas y el costo de las muestras fueron parte del presupuesto para investigaciones de estimulación de la producción. A continuación está detallada cada prueba junto con su valor:

PRUEBAS	CANT.	VALOR UNIT.	VALOR TOTAL
CAPACIDAD DISOLUCION	1	\$571,800.00	\$571,800.00
GRAVEDAD API-HIDROMETRO D 287-FIR	1	\$35,200.00	\$35,200.00
COMPORTAMIENTO REOLOGICO	1	\$516,500.00	\$516,500.00

BAJA VISCOSIDAD			
INTERACCIONES FLUIDO-FLUIDO	4	\$210,900.00	\$843,600.00
MOJABILIDAD VISUAL	1	\$441,300.00	\$441,300.00
PUNTO INFLAMACION PENSKY MARTENS D 93	1	\$44,600.00	\$44,600.00
PUNTO DE FUSION DE CERAS D 87	1	\$177,600.00	\$177,600.00
PUNTO DE NUBE	1	\$87,515.00	\$87,515.00
ANALISIS S.A.R.A	1	\$478,745.00	\$478,745.00
SUELDO TESISTAS	2	\$3,090,000.00	\$6,180,000.00
TOTAL	14	\$5,654,160.00	\$9,376,860.00

Tabla 19. Costos asociados a la investigación.

10.2. COSTOS DE IMPLEMENTACION

Para analizar los costos de investigación es necesario, primero, definir el valor del tratamiento propuesto, y segundo, comparar con el valor del tratamiento usado en la actualidad.

El valor que influye en el cambio de un tratamiento a otro, sería el costo de un barril de ALC comparado con un barril de crudo del propio campo.

En la siguiente tabla se muestra el valor reportado por las refinerías de Ecopetrol para el periodo del 8 al 14 de diciembre de 2009.

Los precios de facturación son los vigentes en la fecha de despacho del producto y pueden variar sin previo aviso

PRECIO ACEITE LIVIANO DE CICLO

ACEITE LIVIANO DE CICLO	INGRESO AL PRODUCTOR USD/BL	IVA (16%) USD/BL	PRECIO VENTA USD/BL
PRECIO DE CONTADO - CARTAGENA	82.2079	13.15	95.36
PRECIO DE CONTADO - BARRANCABERMEJA	82.01	13.12	95.14

Tabla 20. Reporte de precios del barril de ALC - Ecopetrol

La tabla anterior expone entonces, que para un caudal de inyección tal y como se propone en esta investigación (30 bbl/h), el costo de inyección sería:

$$Ci = \text{Caudal de Inyección} * \$ \text{ bbl}$$

Dónde:

Ci : Costo de Inyección [USD]

$\$ \text{ bbl}$: Valor de un barril de inyección [USD]

Entonces:

$$Ci = 30 \left[\frac{\text{bbl}}{\text{h}} \right] * 82.01 [\text{USD}]$$

$$Ci = 2460,3 \text{ USD}$$

Es decir que cada hora el ALC inyectado cuesta 2460,3 dólares, y a esto se le suman los costos del servicio, el cual no es diferente entre un tratamiento y otro.

Ahora para el tratamiento de aceite caliente propio del campo, se hizo una comparación del valor del crudo del campo de estudio (Lisama) con el valor del crudo WTI de referencia.

El petróleo WTI (West Texas Intermediate – 39.6°API y 0,24% de contenido de Azufre) es un crudo de referencia con características similares al crudo Lisama.

MUESTRA	°API @ 60°F
Lis 54	31.9
Lis 13	29.7

Tabla 21. Gravedades API de los crudos Lisama 13 y 54.

WTI 10 de Noviembre de 2010 = 87.06 [USD]

Entonces:

$$C_i = 30 \left[\frac{bbl}{h} \right] * 87.06 [USD]$$

$$C_i = 2611,8 USD$$

Como podemos observar, la diferencia del valor de inyección por hora de uno y otro tratamiento es mínima, pero es considerable cuando son necesarios tratamientos que duran días enteros.

11. CONCLUSIONES

- Desde las investigaciones de K.M. Barker hasta los estudios realizados en Colombia, se logró evaluar las prácticas de inyección de aceite caliente. A partir de estas pautas fue factible la remoción de depósitos orgánicos y la disminución el daño a la formación. Esta investigación busco dar otra alternativa para la remoción de depósitos orgánicos, utilizando un aceite de características distintas a las que ya se han probado, logrando disminuir el daño generado en la cara de la formación.
- Uno de los factores que más influye en el daño a la formación en una operación de inyección de aceite caliente es la precipitaciones de parafinas o componentes alcanos de alto peso molecular mayor a C_{20} por parte del mismo aceite inyectado, por eso se buscó otro aceite con características de bajo contenido de parafina, alto contenido de aromáticos y con un punto de nube bajo. Estas características fueron comprobadas en laboratorio para el Aceite Liviano de Ciclo.
- Otro de los factores de daño a la formación en el campo Lisama es el tiempo de remojo que tiene el aceite inyectado antes de ser producido nuevamente, ya que este se enfría, precipitando más parafina, la cual se acumula junto con la que está siendo removida, aumentando el taponamiento.
- El Aceite Liviano de Ciclo permite una inyección limpia gracias a su bajísimo contenido de parafinas y su bajo punto de nube; esto supone menos daño a la formación por parte de la inyección de ALC caliente pero

se recomienda hacer un seguimiento al cambio de mojabilidad de la roca y si es posible realizar el tratamiento sin llegar hasta la cara de la formación.

- El perfil de pérdidas de calor en la inyección de ALC con respecto al de los aceites del pozo tiene una tasa de decrecimiento de temperatura mucho menor, lo que permite que la sección de parafinas disueltas sea mayor que en el tratamiento de inyección de aceite caliente y de inyección de aceite caliente optimizado "ACOP", incluso inyectando a la misma temperatura de 220°F.
- Las pérdidas de calor en el aceite de inyección son mayores en el anular que en el tubing, lo que supondría una menor caída en el perfil de temperatura para la inyección por el tubing, pero la realización de este proceso por el anular trae consigo la ventaja de estar evacuando la parafina removida inmediatamente junto con el crudo de producción.

RECOMENDACIONES

- Hacer un estudio comparativo de las propiedades del Aceite Liviano de Ciclo dependiendo de la unidad cracking de procedencia ya que la cantidad de parafinas puede variar de una planta a otra.
- Hacer pruebas de compatibilidad del aceite liviano de ciclo dependiendo el campo al cual se vaya a realizar el proceso de inyección.
- Se debe minimizar la frecuencia del tratamiento en los pozos inyectados con ALC caliente. Para poder cumplir con este objetivo se debe inspeccionar periódicamente las cabezas de los pozos para poder determinar cuándo se necesita realmente la inyección. Una alta frecuencia en la inyección incrementaría los costos de operación.
- Para tener mayor certeza del éxito del proceso de inyección de Aceite Liviano de Ciclo caliente, se deben corroborar los datos de pérdidas de calor en el anular con la ayuda de registros que generen un perfil de temperatura en el recorrido de la inyección, y también verificar si el volumen y la tasa de inyección son las adecuadas.
- Hacer seguimiento del ALC utilizado en remociones previas con el fin de que no se vuelva a inyectar porque ya fueron disueltos contenidos parafínicos en él, y se puede incurrir en un daño a la formación.
- En investigaciones posteriores se podría estudiar una optimización del Aceite Liviano de Ciclo con el fin de aumentar características como la capacidad de disolución, eficiencia térmica, inhibición en la formación de gomas, etc.

- Se recomienda hacer un seguimiento a la posible formación de gomas en la inyección para pensar en la posibilidad de utilizar algún aditivo. El Instituto Colombiano del Petróleo ICP, en el año de 2007 patentó un aditivo de inhibición de gomas en el aceite liviano de ciclo (número de publicación WO/2008/068624), con el fin de disminuir la posibilidad de reacciones de polimerización debido al contenido de olefinas.
- Se deben correr pruebas de presión para verificar si la caída de presión es debida a una depleción natural del pozo, o por el contrario está siendo causada por acumulación de parafinas en la formación.
- También se recomendaría un sistema para inyectar ALC por el anular pero sin que este llegara a la formación, evitando así, problemas de daño y de pérdida de calor. En Canadá se han implementado sistemas similares para la remoción de hidratos de gas, por lo que sería factible investigar a fondo esta posibilidad.

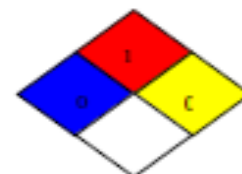
BIBLIOGRAFÍA

- Jaimes, Manuel Guillermo. Medina Zarate, Carlos. Metodología Práctica para la remoción e inhibición de parafinas en el campo Lisama. Artículo Técnico IX Congreso Colombiano del Petróleo. ACIPET, 2004
- Barker, K.M. Formation damage related to hot oiling. SPE. No. 16230 (Nov 1989)
- Pinzón, Sergio Andrés. Evaluación de métodos convencionales y no convencionales para la remediación e inhibición de la precipitación de parafinas en pozos de petróleo. Tesis de grado. Escuela de Ingeniería de Petróleos. 2006
- Restrepo, Karin Lorena. Daño a la Formación por Precipitación de Parafinas: Estado del Arte. Tesis de grado. Escuela de Ingeniería de Petróleos. 2006
- Catalogo de productos petroquímicos e industriales de Ecopetrol, <http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=222&conID=37384>
- Norma ASTM D2500-66. Determinación del punto de nube para productos del petróleo.
- Norma ASTM D97 – 96. Determinación del Punto de Fluidez para productos del Petróleo.
- Rodriguez, Sandra Leticia. Pautas para una buena práctica del proceso de Inyección de Aceite Caliente. Tesis de grado. Escuela de Ingeniería de Petróleos. 1997. p.22

- Norma ASTM D445. Prueba Patrón para la Viscosidad Cinemática de Líquidos Transparentes y Opacos.
- Norma ASTM 4124. Separación de asfaltos en cuatro fracciones.
- Nenniger, John; Nenniger, Gina. Optimizing hot oiling/watering jobs to minimize formation damage. 1990. p.34
- Ramey, H.J. Jr. Wellbore Heat Transmission. Society of Petroleum Engineers Journal Petroleum Technology (Abril 1962), p.427–435
- Allen, T.O. and Roberts, A.P. Production Operation: Well Completions, Workover, and stimulation. Fourth edition. p.1-10
- Newberry, M.E. and Barker, K.M.: “Formation Damage Prevention Through the Control of Paraffin and Asphaltene Deposition,” paper SPE 13796 presented at the SPE Production Operations Symposium, Oklahoma City, March 1985. p.2
- Reyes, Carlos A. y Jaimes, Manuel. Diseño y evaluación en campo de un tratamiento químico para remover adecuadamente material orgánico en la cara de la formación. Gerencia Regional del Magdalena Medio. 2004
- Centeno Cardona, Edgar. Desarrollo de un modelo para evaluar la aplicabilidad de la herramienta magnética. Tesis de Postgrado UIS. 2001.
- Niño Peñaloza, Andrea. Determinación Y Análisis De Fluidos De Fractura Base Agua Y Base Aceite Óptimos Para Los Trabajos De Fracturamiento Hidráulico En El Área Lisama. Tesis de grado. Escuela de Ingeniería de Petróleos. 2009.

- Kern, Donald Q. Procesos de Transferencia de Calor. Decimosegunda Edición, Compañía Editorial Continental, S.A. México, D.F. 1978. p.939 ibid., p.908
- Chanagá Quiroz, Tania Mireya. Efecto de las propiedades del catalizador de FCC y la carga sobre el rendimiento y la calidad del aceite liviano de ciclo (ALC). Tesis de Maestría de la Escuela de Ingeniería Química. 2008
- Brochero, Neyla. Análisis y Formulación de Recomendaciones Técnicas de los Servicios Industriales (Vapor y Agua de Enfriamiento) En la Planta Cracking Orthoflow. Tesis de grado. Escuela de Ingeniería de Petróleos. 2005.
- Davison, Grace. Guía de Craqueo Catalítico Fluidizado, Tomo 1. Suministrado por el ICP. 2005
- Norma ASTM D2500-66. Determinación del punto de nube para productos del petróleo.

ANEXO A



TARJETA DE EMERGENCIA

INFORMACIÓN DE SEGURIDAD DEL MATERIAL	PARAFINA LIVIANA
PRODUCTO	
SECCIÓN 1 – IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO	
<p>Nombre: PARAFINA LIVIANA Número de Naciones Unidas: Número CAS: 8002-74-2 Identificación de la empresa: ECOPEPETROL S.A., Gerencia del Complejo de Barrancabermeja G.C.B. Para preguntas y emergencias (24Hrs) llamar a los teléfonos 6208961 / 6209000 / 6208912 y solicitar comunicación con la Unidad 343 o 601. Centro de información técnica (Oficina de Ventas) 6209900 Fax 6209701</p>	
SECCIÓN 2. IDENTIFICACIÓN DE PELIGROS	
<p>2.1 Visión general sobre las emergencias</p> <p>Masa incolora o blanca, más o menos traslúcida, con estructura cristalina. Es inolora e insípida y ligeramente grasosa al tacto.</p> <p>2.2 Potenciales efectos adversos para la salud</p> <p>INHALACIÓN: La permanencia prolongada irrita las membranas mucosas. Sin embargo, cantidades minúsculas que se aspiren y subsecuentemente produzcan vómito pueden causar daños severos a los pulmones.</p> <p>INGESTIÓN: Tiene bajo orden de toxicidad por ingestión oral.</p> <p>PIEL: El contacto prolongado y repetido puede causar irritación en la piel, La exposición crónica puede producir dermatitis.</p> <p>OJOS: El contacto prolongado y repetido puede causar irritación, forúnculos cerosos, pápulas.</p> <p>EFECTOS CRONICOS: Se ha reportado carcinoma de escroto en prensadores expuestos a la cera de petróleo cruda. También se han registrado parafinomas debido al uso de la parafina con fines cosméticos, pero paradójicamente no se hace mención de su carcinogenicidad en la lista del RTECS de la NIOSH.</p>	
SECCIÓN 3. EQUIPO DE PROTECCIÓN PERSONAL/ CONTROL EXPOSICIÓN	
<p>3.1 Controles de ingeniería Utilice extractores generales o locales para mantener los requerimientos del TLV.</p>	

3.2 Equipo de protección personal.

PROTECCION RESPIRATORIA: No se requieren donde existan condiciones de ventilación adecuadas. Si la concentración en el aire excede el TLV se recomienda utilizar aparatos de respiración autocontenidos.

GUANTES PROTECTORES: Que sean protectores (Cuero, vaqueta o carnaza).

PROTECCION OCULAR: Gafas de seguridad con escudos laterales.

OTRO: Los bomberos deben utilizar equipo de protección apropiado y aparatos de respiración autocontenidos con máscara facial operados en modo de presión positiva.

3.3 Parámetros de exposición

LIMITES DE EXPOSICION OCUPACIONAL

TWA: 5 mg/m³ STEL: TECHO (C): **No reportado**. IPVS: .

SECCIÓN 4. ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Estabilidad: Es estable bajo condiciones de almacenamiento y manejo normal.

Incompatibilidades: (Materiales a evitar). Agentes oxidantes fuertes.

Agua: (NO) **Aire:** (NO)

Otros: Soluble en cloroformo, éter, benceno y disulfuro de carbono. Despreciable. (Menos del 0.1 %). Se debe evitar Calor, chispas, llamas, otras fuentes de ignición.

SECCIÓN 5. MEDIDAS DE PRIMEROS AUXILIOS

5.1 Procedimientos de primeros auxilios

INGESTION: No induzca al vómito. Si está consciente, suministre grandes cantidades de agua.

INHALACION: Traslade a un sitio fresco. Suministre respiración artificial si es necesario.

PIEL: Lave el área afectada con agua y jabón durante unos quince minutos.

OJOS: Lávelos con abundante agua durante unos quince minutos.

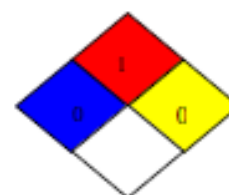
SECCIÓN 6. MEDIDAS PARA EXTINCIÓN DE INCENDIOS	
PELIGROS: Es un producto moderadamente inflamable.	PRODUCTOS DE LA COMBUSTIÓN: Por oxidación produce óxidos de carbono..
PRECAUCIONES	
AREAS: Frescas, secas, bien ventiladas, alejadas del calor y posibles fuentes de combustión	RECIPIENTES: Cajas de cartón bien cerradas.
CODIGO DE COLORES PARA ALMACENAMIENTO: ANARANJADO (Almacenamiento general).	OTROS: Almacene bajo 40 °C. Para prevenir descargas en la transferencia se deben emplear recipientes conectados a tierra.
PROCEDIMIENTOS EN CASO DE INCENDIO: Evacue o aisle el área de peligro. Restrinja el acceso a personas innecesarias y sin la debida protección. Ubíquese a favor del viento. Use equipo de protección personal. No introduzca agua en los contenedores. Si no puede alejarlos del área de incendio, enfíelos aplicando agua a sus paredes. El personal debe emplear respiradores cuando combate el fuego. Si es posible se debe cerrar el flujo de combustible en su origen.	PROCEDIMIENTO EN CASO DE DERRAMES Y FUGAS: Se debe evacuar el área. Remover todas las fuentes de ignición, proporcionar máxima ventilación. Asegurarse que el personal de limpieza use aparatos de respiración apropiados y el equipo de protección personal completo. Se pueden emplear absorbentes inertes como Vermiculita, tierra o arena seca. El líquido restante se puede colocar en un recipiente de metal para eliminar usando instrumentos que no produzcan chispas.
MEDIO EXTINGUIDOR: Utilice el medio extintor apropiado al tipo de fuego en que se encuentre involucrado	PROCEDIMIENTO ESPECIAL PARA COMBATE DE INCENDIOS: Elimine el combustible que alimenta el fuego. Utilice agua en spray para dispersar vapores no incendiados o para enfriar superficies expuestas al fuego y proteger al personal. No utilice chorro sólido porque esparcirá el fuego.
RIESGOS ESPECIALES POR FUEGO Y EXPLOSION: El material se vuelve altamente inflamable cuando se calienta. Produce gases tóxicos de óxidos de carbono.	
SECCIÓN 7. MEDIDAS EN CASO DE VERTIDO ACCIDENTAL	

Utilice ropa protectora adecuada. Retire toda fuente de ignición. Proporcione adecuada ventilación. El material derramado puede canalizarse y ser bombeado hacia un tanque, también puede utilizar algún absorbente.

PROCEDIMIENTO PARA DISPOSICION DE RESIDUOS: Se recomienda incinerar de no ser posible la recuperación.



TARJETA DE EMERGENCIA



INFORMACIÓN DE SEGURIDAD DEL MATERIAL	PARAFINA MICROCRISTALINA
PRODUCTO	
SECCION 1 – IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO	
<p>Nombre: PARAFINA MICROCRISTALINA Número de Naciones Unidas: Número CAS: Identificación de la empresa: ECOPETROL S.A., Gerencia del Complejo de Barrancabermeja G.C.B. Para preguntas y emergencias (24Hrs) llamar a los teléfonos 6208961 / 6209000 / 6208912 y solicitar comunicación con la Unidad 343 o 601. Centro de información técnica (Oficina de Ventas) 6209900 Fax 6209701</p>	
SECCIÓN 2. IDENTIFICACIÓN DE PELIGROS	
<p>2.1 Visión general sobre las emergencias</p>	
<p>Masa incolora o blanca, más o menos traslúcida, con estructura cristalina. Es inolora e insípida y ligeramente grasosa al tacto.</p>	
<p>2.2 Potenciales efectos adversos para la salud</p>	
<p>INHALACIÓN: La permanencia prolongada irrita las membranas mucosas. Sin embargo, cantidades minúsculas que se aspiren y subsecuentemente produzcan vómito pueden causar daños severos a los pulmones.</p>	
<p>INGESTIÓN: Tiene bajo orden de toxicidad por ingestión oral.</p>	
<p>PIEL: El contacto prolongado y repetido puede causar irritación en la piel, La exposición crónica puede producir dermatitis.</p>	
<p>OJOS: El contacto prolongado y repetido puede causar irritación, forúnculos cerosos, pápulas.</p>	
<p>EFFECTOS CRONICOS: Se ha reportado carcinoma de escroto en prensadores expuestos a la cera de petróleo cruda. También se han registrado parafinomas debido al uso de la parafina con fines cosméticos, pero paradójicamente no se hace mención de su carcinogenicidad en la lista del RTECS de la NIOSH.</p>	
SECCIÓN 3. EQUIPO DE PROTECCIÓN PERSONAL/CONTROL EXPOSICIÓN	
<p>3.1 Controles de ingeniería</p>	
<p>Utilice extractores generales o locales para mantener los requerimientos del TLV.</p>	

<p>Sin embargo, cantidades minúsculas que se aspiren y subsecuentemente produzcan vómito pueden causar daños severos a los pulmones.</p> <p>3.2 Equipo de protección personal.</p> <p>PROTECCION RESPIRATORIA: No se requieren donde existan condiciones de ventilación adecuadas. Si la concentración en el aire excede el TLV se recomienda utilizar aparatos de respiración autocontenidos.</p> <p>GUANTES PROTECTORES: Que sean protectores.</p> <p>PROTECCION OCULAR: Gafas de seguridad con escudos laterales.</p> <p>Los bomberos deben utilizar equipo de protección apropiado y aparatos de respiración autocontenidos con máscara facial operados en modo de presión positiva.</p>	
<p>3.3 Parámetros de exposición LIMITES DE EXPOSICION OCUPACIONAL</p> <p>TWA: 5 mg/m³ STEL: TECHO (C): No reportado. IPVS:</p>	
<p align="center">SECCIÓN 4. ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD</p>	
<p>Estabilidad: Es estable bajo condiciones de almacenamiento y manejo normal.</p> <p>Incompatibilidades: (Materiales a evitar). Agentes oxidantes fuertes. Agua: (NO) Aire: (NO)</p> <p>Otros: Soluble en cloroformo, éter, benceno y disulfuro de carbono. Despreciable. (Menos del 0.1 %). Se debe evitar Calor, chispas, llamas, otras fuentes de ignición.</p>	
<p align="center">SECCIÓN 5. MEDIDAS DE PRIMEROS AUXILIOS</p>	
<p>5.1 Procedimientos de primeros auxilios</p> <p>INGESTION: No induzca al vómito. Si está consciente, suministre grandes cantidades de agua.</p> <p>INHALACION: Traslade a un sitio fresco. Suministre respiración artificial si es necesario.</p> <p>PIEL: Lave el área afectada con agua y jabón durante unos quince minutos.</p> <p>OJOS: Lávelos con abundante agua durante unos quince minutos. "EN TODOS LOS CASOS LLAMAR AL MEDICO"</p>	
<p align="center">SECCIÓN 6. MEDIDAS PARA EXTINCIÓN DE INCENDIOS</p>	
<p>PELIGROS: Es un producto moderadamente inflamable.</p>	<p>PRODUCTOS DE LA COMBUSTIÓN: Por oxidación produce óxidos de carbono.</p>

<p align="center">PRECAUCIONES</p> <p>AREAS: Frescas, secas, bien ventiladas, alejadas del calor y posibles fuentes de combustión.</p>	<p>RECIPIENTES: Cajas de cartón bien cerradas.</p>
<p>CODIGO DE COLORES PARA ALMACENAMIENTO: ANARANJADO (Almacenamiento general).</p>	<p>OTROS: Almacene bajo 40 °C. Para prevenir descargas en la transferencia se deben emplear recipientes conectados a tierra.</p>
<p>PROCEDIMIENTOS EN CASO DE INCENDIO: Evacue o aisle el área de peligro. Restrinja el acceso a personas innecesarias y sin la debida protección. Ubíquese a favor del viento. Use equipo de protección personal. No introduzca agua en los contenedores. Si no puede alejarlos del área de incendio, enfrielos aplicando agua a sus paredes. El personal debe emplear respiradores cuando combate el fuego. Si es posible se debe cerrar el flujo de combustible en su origen.</p>	<p>PROCEDIMIENTO EN CASO DE DERRAMES Y FUGAS: Se debe evacuar el área. Remover todas las fuentes de ignición, proporcionar máxima ventilación. Asegurarse que el personal de limpieza use aparatos de respiración apropiados y el equipo de protección personal completo. Se pueden emplear absorbentes inertes como Vermiculita, tierra o arena seca. El líquido restante se puede colocar en un recipiente de metal para eliminar usando instrumentos que no produzcan chispas.</p>
<p>MEDIO EXTINGUIDOR: Utilice el medio extintor apropiado al tipo de fuego en que se encuentre involucrado (Polvo Químico seco o espuma, refrigere con cortinas de agua).</p>	<p>PROCEDIMIENTO ESPECIAL PARA COMBATE DE INCENDIOS: Elimine el combustible que alimenta el fuego. Utilice agua en spray para dispersar vapores no incendiados o para enfriar superficies expuestas al fuego y proteger al personal. No utilice chorro sólido porque esparcirá el fuego.</p>
<p>RIESGOS ESPECIALES POR FUEGO Y EXPLOSION: El material se vuelve altamente inflamable cuando se calienta. Produce gases tóxicos de óxidos de carbono.</p>	
<p align="center">SECCIÓN 7. MEDIDAS EN CASO DE VERTIDO ACCIDENTAL</p>	
<p>Utilice ropa protectora adecuada. Retire toda fuente de ignición. Proporcione adecuada ventilación. El material derramado puede canalizarse y ser bombeado hacia un tanque, también puede utilizar algún absorbente.</p>	
<p>PROCEDIMIENTO PARA DISPOSICION DE RESIDUOS: Se recomienda incinerar de no ser posible la recuperación.</p>	

ANEXO B

El siguiente es el catálogo de precios por barril de aceite liviano de ciclo en la refinería de Barrancabermeja y en Cartagena.



08.12.2009

14.12.2009

Los precios de facturación son los vigentes en la fecha de despacho del producto y pueden variar sin previo aviso

PRECIO ACEITE LIVIANO DE CICLO

ACEITE LIVIANO DE CICLO	INGRESO AL PRODUCTOR USD/BL	IVA (16%) USD/BL	PRECIO VENTA USD/BL
PRECIO DE CONTADO - CARTAGENA	82.2079	13.15	95.36
PRECIO DE CONTADO - BARRANCABERMEJA	82.0132	13.12	95.14

* ESTE PRODUCTO SE VENDE COMO DILUYENTE PARA LA PREPARACIÓN DE IFO. LAS ENTREGAS ESTAN SUJETAS A

PRECIO DIESEL MARINO NAVES EN VIAJES INTERNACIONALES CARTAGENA - BUENAVENTURA

DIESEL MARINO PARA NAVES EN VIAJES INTERNACIONALES (*)	INGRESO AL PRODUCTOR (US cents/Galón)	IVA (16%) (US cents/Galón)	PRECIO VENTA (US cents/Galón)
PRECIO (US cents/galón)	201.41	32.23	233.63

TARIFAS DE TRANSPORTE APLICABLES A LAS ENTREGAS DE DIESEL MARINO

	TARIFA DE TRANSPORTE (\$/Galón)	MANEJO Y OPERACIÓN (\$/Galón)	TOTAL (\$/Galón)
Cartagena - Buenaventura (Cabotaje)	-	458.98	458.98
Yumbo-Buenaventura (Poliducto)	339.60	54.23	393.83
Entregas en Cartagena (Poliducto)	61.92	-	61.92

ANEXO C

Hoja de Excel para el cálculo del perfil de temperaturas en el tubing.

Q, del ALC Caliente, bbl/h	Número de reynolds	Jh	hl, Btu(d*ft ² *°F)	Xt, in	Xc, in	Xp, ft	U, Btu(h*ft ² *°F)	t, h	Log10(αt/r ²)	rU/k	f(t)	A	Profundidad, ft	T, °F
30	8532.291512	34	37.43255718	0.40 6	0.56	2.4	14.48545651	0.1	-0.554793223	0.05164396	0.3311311	10552.30 7	0	220
30	8532.291512	34	37.43255718	0.40 6	0.56	2.4	14.48545651	0.4	0.047266768	0.05164396	0.5623413	10658.94 8	1000	208.4230304
30	8532.291512	34	37.43255718	0.40 6	0.56	2.4	14.48545651	0.7	0.290304817	0.05164396	0.6309573	10690.59 6	2000	198.7727753
30	8532.291512	34	37.43255718	0.40 6	0.56	2.4	14.48545651	1	0.445206777	0.05164396	0.7943282	10765.94 8	2300	196.3544758
30	8532.291512	34	37.43255718	0.40 6	0.56	2.4	14.48545651	2	0.746236772	0.05164396	1.4125375	11051.08 5	3000	191.6092737
30	8532.291512	34	37.43255718	0.40 6	0.56	2.4	14.48545651	3	0.922328031	0.05164396	1.5848932	11130.58 1	4000	185.4981554
30	8532.291512	34	37.43255718	0.40 6	0.56	2.4	14.48545651	4	1.047266768	0.05164396	1.7782794	11219.77 7	5000	180.7946737
30	8532.291512	34	37.43255718	0.40 6	0.56	2.4	14.48545651	5	1.144176781	0.05164396	1.9952623	11319.85 6	6000	177.357667
30	8532.291512	34	37.43255718	0.40 6	0.56	2.4	14.48545651	6	1.223358027	0.05164396	2.0892961	11363.22 7	7000	174.8693361
30	8532.291512	34	37.43255718	0.40 6	0.56	2.4	14.48545651	7	1.290304817	0.05164396	2.1379621	11385.67 3	8000	173.3237134
30	8532.291512	34	37.43255718	0.40 6	0.56	2.4	14.48545651	8	1.348296764	0.05164396	2.1877616	11408.64 2	9000	172.6905203
30	8532.291512	34	37.43255718	0.40 6	0.56	2.4	14.48545651	9	1.399449286	0.05164396	2.2387211	11432.14 7	10000	172.8883018

Hoja de Excel para el cálculo del perfil de temperaturas en el anular.

Q, del ALC Caliente, bbl/h	Número de reynolds	Jh	hl, Btu/(h*ft ² *°F)	Xt, in	Xc, in	Xp, ft	U, Btu/(h*ft ² *°F)	t, h	Log10(at/r ²)	rU/k	f(t)	A	Profundidad, ft	T, °F
30	6603.833148	5.6	4.771874503	0.406	0.56	2.4	13.04574171	0.02	-1.332944474	0.05160704	0.1584893	9010.4668	0	220
30	6603.833148	5.6	6.165362359	0.406	0.56	2.4	13.39049607	0.4	0.047266768	0.05297084	0.6309573	8998.2805	1000	206.4040651
30	6603.833148	5.6	6.165362359	0.406	0.56	2.4	13.39049607	0.7	0.290304817	0.05297084	0.7079458	9033.79	2000	195.3030796
30	6603.833148	5.6	6.165362359	0.406	0.56	2.4	13.39049607	1	0.445206777	0.05297084	0.8912509	9118.336	2300	192.610391
30	6603.833148	5.6	6.165362359	0.406	0.56	2.4	13.39049607	2	0.746236772	0.05297084	1.4125375	9358.7695	3000	187.2798766
30	6603.833148	5.6	6.165362359	0.406	0.56	2.4	13.39049607	3	0.922328031	0.05297084	1.5848932	9438.2653	4000	180.5876152
30	6603.833148	5.6	6.165362359	0.406	0.56	2.4	13.39049607	4	1.047266768	0.05297084	1.7782794	9527.461	5000	175.6045226
30	6603.833148	5.6	6.165362359	0.406	0.56	2.4	13.39049607	5	1.144176781	0.05297084	1.9952623	9627.5403	6000	172.1282498
30	6603.833148	5.6	6.165362359	0.406	0.56	2.4	13.39049607	6	1.223358027	0.05297084	2.0892961	9670.9116	7000	169.7479622
30	6603.833148	5.6	6.165362359	0.406	0.56	2.4	13.39049607	7	1.290304817	0.05297084	2.1379621	9693.3578	8000	168.4511775
30	6603.833148	5.6	6.165362359	0.406	0.56	2.4	13.39049607	8	1.348296764	0.05297084	2.1877616	9716.3269	9000	168.1912337
30	6603.833148	5.6	6.165362359	0.406	0.56	2.4	13.39049607	9	1.399449286	0.05297084	2.2387211	9739.831	10000	168.8604143

ANEXO D

Material Safety Data Sheet – Hoja de Seguridad del Aceite Liviano de Ciclo
proporcionada por la refinería de Houston-USA.



Light Cycle Oil (LCO) Material Safety Data Sheet

Lyondell-CITGO Refining LP
12000 Lawndale Avenue
P.O. Box 2451
Houston, TX 77252-2451

MSDS No. AP2050
Revision Date 03/22/2001

IMPORTANT: Read this MSDS before handling or disposing of this product and pass this information on to employees, customers and users of this product.

Emergency Overview	
Physical State	Liquid
Color	Transparent, slightly yellow to amber.
Odor	Characteristic, kerosene-like
<p>WARNING! Combustible liquid; vapor may cause flash fire! Mist or vapor may irritate the eyes, mucous membranes, and respiratory tract! Liquid contact may cause minimal to mild eye and/or moderate to severe skin irritation and inflammation! Contains 4- to 6-membered condensed-ring (polynuclear) aromatic hydrocarbons (PNAs)! Based upon laboratory animal studies, may cause skin cancer following extended contact! May be harmful if inhaled or absorbed through the skin! Overexposures may cause central nervous system (CNS) depression and/or other target organ effects! May be harmful or fatal if ingested! Aspiration into the lungs can cause pulmonary edema and lipid or chemical pneumonia! Based upon animal testing, may adversely affect reproduction! Spills may create a slipping hazard! If used as fuel, its engine exhaust may cause upper respiratory tract irritation and reversible pulmonary effects! Long-term exposure to fuel exhaust particulates may cause cancer!</p>	

Hazard Rankings		
	HMIS	NFPA
Health Hazard	* 2	2
Fire Hazard	2	2
Reactivity	0	0
* = Chronic Health Hazard		

Protective Equipment	
Minimum Requirements See Section 8 for Details	

SECTION 1: IDENTIFICATION

Trade Name	Light Cycle Oil (LCO)	Technical Contact	(800) 525-4692 or (713) 321-4269 (M-F)
Product Number	1031610316	Medical Emergency	(918) 495-4700
CAS Number	64741-59-9	CHEMTREC Emergency (United States Only)	(800) 424-9300
Product Family	Petroleum Hydrocarbon Middle Distillate		
Synonyms	LCO, FCCU LCO, FCCU Light Cycle Oil, Fluid Catalytic Cracker Unit Light Cycle Oil, Catalytic-cracked Light Gas Oil, Middle Distillate Cutter Oil, Untreated Diesel Fuel Blending Component, Light Catalytic Cracked Distillate (Petroleum), C9-C25 Petroleum Hydrocarbons.		

Light Cycle Oil (LCO)

SECTION 2: COMPOSITION

Component Name(s)	CAS Registry No.	Concentration (%)
1) Light Catalytic Cracked Distillate (Petroleum)	64741-59-9	100
2) Nonanes	Mixture	1-10
3) Trimethylbenzene (mixed isomers)	25551-13-7	0.5-1.5
4) Ethylmethylbenzenes (Ethyltoluenes)	25550-14-5	1-3
5) C10-C12 Alkanes, Isoparaffins, Cycloalkanes, and Naphthenes	Mixture	25-35
6) Naphthalene	91-20-3	1-3
7) C10-C11 Alkylbenzenes	70693-06-0	5-15
8) C10-C16 Alkene Hydrocarbons	68876-80-2	5-10
9) Biphenyl (Diphenyl)	92-52-4	1-5
10) C12-C23 Aromatic Hydrocarbons	Mixture	5-15
11) Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (4- to 6-member condensed-ring type)	68487-58-6	0.1-1
12) C13-C25 Alkanes, Isoparaffins, Cycloalkanes, and Naphthenes	Mixture	15-35
13) C17-C24 Alkene Hydrocarbons	68459-78-9	1-10

SECTION 3: HAZARDS IDENTIFICATION

Also see Emergency Overview and Hazard Ratings on the top of Page 1 of this MSDS.

Major Route(s) of Entry Skin Contact. Eye Contact. Absorption. Inhalation.

Signs and Symptoms of Acute Exposure

Inhalation Breathing high concentrations of vapor may cause respiratory irritation, euphoria, excitation or giddiness, headache, nausea, vomiting, abdominal pain, loss of appetite, fatigue, muscular weakness, staggering gait, and central nervous system (CNS) depression. CNS effects include dizziness, drowsiness, disorientation, vertigo, memory loss, visual disturbances, difficulty with breathing, convulsions, unconsciousness, paralysis, coma, and even death, depending upon level of exposure concentration and/or duration. Vapors can reduce the oxygen content in air. Approximately 20,000 ppm (or 2 vol %) in air is fatal to humans in 5 to 10 minutes. Sudden death from cardiac arrest (heart attack) may result from exposure to 5,000 ppm for only 5 minutes. Oxygen deprivation is possible if working in confined spaces.

Eye Contact Animal test results on similar materials suggest that this product can cause minimal to mild eye irritation upon short-term exposure. Symptoms include stinging, watering, redness, and swelling.

Skin Contact Animal test results on similar materials suggest that this product can cause moderate to severe skin irritation. Short-term contact symptoms include redness, itching, and burning of the skin. This material may also be absorbed through the skin and produce CNS depression effects (see "Inhalation" above). If the skin is damaged, absorption increases. Prolonged and/or repeated contact may cause severe dermatitis and/or more serious skin disorders. Chronic symptoms may include drying, swelling, scaling, blistering, cracking, and/or severe tissue damage.

Ingestion If swallowed, this material may irritate the mucous membranes of the mouth, throat, esophagus, and stomach. It can be readily absorbed by the stomach and intestinal tract. Ingestion can produce a burning sensation of the mouth and esophagus and central nervous system depression. Symptoms of CNS depression may include nausea, vomiting, dizziness, staggering gait, drowsiness, shallow rapid pulse, diarrhea, restlessness, sedation, inadequate respiratory function, and heart irregularities. Higher doses may cause loss of consciousness and delirium prior to the onset of convulsions, coma, and death (see "Inhalation" above). A lethal dose may be as low as one-half ounce for a child and one ounce for an adult human.

Due to its light viscosity, there is a danger of aspiration into the lungs during vomiting. Aspiration of a small amount of liquid can result in severe lung damage or death. Progressive CNS depression, respiratory insufficiency, and ventricular fibrillation may also result in death.

Chronic Health Effects Summary Chronic effects of ingestion and subsequent aspiration into the lungs may cause pneumatocele (lung cavity) formation and chronic lung dysfunction.

Light cycle oil (petroleum) has been shown to produce skin tumors on laboratory animals following repeated applications. All tumors appeared at the site of application on the test animals. Toxic effects are unlikely to occur if good personal hygiene is practiced.

Based upon animal testing, the **C9 aromatic hydrocarbon components (trimethylbenzenes and ethylmethylbenzenes)** are presumed to cause fetal toxicity and/or decreased fetal and newborn weights if overexposure occurs during a woman's early gestation period.

Light Cycle Oil (LCO)

Naphthalene is considered to be a toxic substance as defined by both human exposure and laboratory testing results. And, based upon animal testing, it might be considered carcinogenic.

Biphenyl (Diphenyl) may cause liver and/or nerve damage. (See Section 11.)

- Conditions Aggravated by Exposure:** Personnel with pre-existing central nervous system (CNS) disease, neurological conditions, impaired liver or kidney function, skin disorders, or chronic respiratory diseases, and women attempting to conceive should avoid exposure.
- Target Organs:** This substance is toxic to lungs, nervous systems, brain, mucous membranes, skin, eyes, and possibly, the blood, liver, kidneys, and reproductive system.
- Carcinogenic Potential:** Because this material is a **high-boiling fraction of catalytically cracked oils** and contains **polynuclear aromatic hydrocarbon (PNA) compounds** at above 0.1%, it is considered carcinogenic by IARC and OSHA (See Section 11.)

OSHA Hazard Classification is indicated by an "X" in the box adjacent to the hazard title. If no "X" is present, the product does not exhibit the hazard as defined in the OSHA Hazard Communication Standard (29 CFR 1910.1200).

OSHA Health Hazard Classification				OSHA Physical Hazard Classification					
Irritant	<input checked="" type="checkbox"/>	Toxic	<input checked="" type="checkbox"/>	Combustible	<input checked="" type="checkbox"/>	Explosive	<input type="checkbox"/>	Pyrophoric	<input type="checkbox"/>
Sensitizer	<input type="checkbox"/>	Highly Toxic	<input type="checkbox"/>	Flammable	<input type="checkbox"/>	Oxidizer	<input type="checkbox"/>	Water-reactive	<input type="checkbox"/>
Corrosive	<input type="checkbox"/>	Carcinogenic	<input checked="" type="checkbox"/>	Compressed Gas	<input type="checkbox"/>	Organic Peroxide	<input type="checkbox"/>	Unstable	<input type="checkbox"/>

SECTION 4: FIRST AID MEASURES

Take proper precautions to ensure your own health and safety before attempting rescue or providing first aid. For more specific information, refer to Exposure Controls and Personal Protection in Section 8 of this MSDS.

- Inhalation:** Immediately move victim to fresh air. If victim is not breathing, immediately begin rescue breathing. If heart has stopped, immediately begin cardiopulmonary resuscitation (CPR). If breathing is difficult, 100 percent humidified oxygen should be administered by a qualified individual. Seek medical attention immediately.
- Eye Contact:** Check for and remove contact lenses. If irritation or redness develops, flush eyes with cool, clean, low-pressure water for at least 15 minutes. Hold eyelids apart to ensure complete irrigation of the eye and eyelid tissue. Do not use eye ointment. Seek medical attention immediately.
- Skin Contact:** Remove contaminated shoes and clothing. Flush affected area with large amounts of water. If skin surface is damaged, apply a clean dressing and seek medical attention. Do not use ointments. If skin surface is not damaged, clean affected area thoroughly with mild soap and water. Seek medical attention if tissue appears damaged or if pain or irritation persists.
- Ingestion:** Do not induce vomiting or give anything by mouth. If spontaneous vomiting is about to occur, place victim's head below knees. If victim is drowsy or unconscious, place on the left side with head down. Never give anything by mouth to a person who is not fully conscious. Do not leave victim unattended. Seek medical attention immediately.
- Notes to Physician:** Inhalation overexposure can produce toxic effects. Monitor for respiratory distress. If cough or difficulty in breathing develops, evaluate for upper respiratory tract inflammation, bronchitis, and pneumonitis. Vigorous anti-inflammatory/steroid treatment may be required at first evidence of upper airway or pulmonary edema. Administer 100 percent humidified supplemental oxygen with assisted ventilation, as required.

If ingested, this material presents a significant aspiration/lipoid or chemical pneumonitis hazard. As a result, induction of emesis is not recommended. Administer an aqueous slurry of activated charcoal followed by a cathartic such as magnesium citrate or sorbitol. Also, treatment may involve careful gastric lavage if performed soon after ingestion or in patients who are comatose or at risk of convulsing. Protect the airway by cuffed endotracheal intubation or by placement of the body in a Trendelenburg and left lateral decubitus position. Obtain chest X-ray and liver function tests. Monitor for cardiac function, respiratory distress and arterial blood gases in severe exposure cases.

Light Cycle Oil (LCO)

SECTION 5: FIRE FIGHTING MEASURES

NFPA Flammability Classification	OSHA/NFPA Class-IIIa Combustible Liquid Moderately combustible ¹
Flash Point Method	CLOSED CUP 65° to 93°C (150° to 200°F) (Setaflash [ASTM D-92])
Lower Flammable Limit	AP 0.7 % Upper Flammable Limit AP 5.0 %
Autoignition Temperature	232° to 257°C (450° to 495°F)
Hazardous Combustion Products	Burning or excessive heating may produce smoke, carbon monoxide, carbon dioxide, and possibly other harmful gases/vapors
Special Properties	<p>Combustible Liquid¹ This material releases vapors at or approaching the flash point temperature. When mixed with air in certain proportions and exposed to an ignition source, its vapor can cause a flash fire. Mists or sprays may be flammable at temperatures below the flash point. Use only with adequate ventilation. Vapors are heavier than air and may travel long distances along the ground to an ignition source and flash back. May create vapor/air explosion hazard in confined spaces such as sewers. If container is not properly cooled, it can rupture in the heat of a fire.</p> <p>A static electrical charge can accumulate as a result of transfer flow or agitation. Discharge (static spark) can ignite vapors, especially in cold, dry weather conditions. Special slow load and monitoring procedures for "switch loading" must be followed to avoid the static ignition hazard that can exist when this material is loaded into tanks previously containing gasoline or other low flash point products. To reduce this hazard, receiving containers should always be grounded and the loading nozzle must be kept in contact with the container during the entire filling process. Do not fill any portable container in or on a vehicle without proper bonding.</p>
Extinguishing Media	SMALL FIRE: Use dry chemicals, carbon dioxide (CO ₂), foam, water fog, or inert gas (nitrogen). LARGE FIRE: Use foam, water fog, or waterspray. Water fog and spray are effective in cooling containers and adjacent structures but might cause frothing and/or may not achieve extinguishment. A water jet may be used to cool the vessel's external walls to prevent pressure build-up, autoignition, or explosion. NEVER use a water jet directly on the fire because it may spread the fire to a larger area.
Fire Fighting Protective Clothing	Firefighters must use full bunker gear including NIOSH-approved positive pressure self-contained breathing apparatus to protect against potential hazardous combustion or decomposition products and oxygen deficiencies. Evacuate area and fight the fire from a maximum distance or use unmanned hose holders or monitor nozzles. Cover pooling liquid with foam. Containers can build pressure if exposed to radiant heat, cool adjacent containers with flooding quantities of water until well after the fire is out. Withdraw immediately from the area if there is a rising sound from venting safety devices or discoloration of vessels, tanks, or pipelines. Be aware that burning liquid will float on water. Notify appropriate authorities if liquid(s) enter sewers/waterways.

SECTION 6: ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Take proper precautions to ensure your own health and safety before attempting spill control or clean-up. For more specific information, refer to the Emergency Overview on Page 1, Exposure Controls and Personal Protection in Section 8 and Disposal Considerations in Section 13 of this MSDS.

Combustible Liquid¹ Release causes an immediate fire or explosion hazard. Evacuate all non-essential personnel from immediate area and establish a "regulated zone" with site control and security. A vapor-suppressing foam may be used to reduce vapors. Eliminate all ignition sources. All equipment used when handling this material must be grounded. Stop the leak if it can be done without risk. Do not touch or walk through spilled material. Remove spillage immediately from hard, smooth walking areas. Prevent its entry into waterways, sewers, basements, or confined areas. Absorb or cover with dry earth, sand, or other non-combustible material and transfer to appropriate waste containers. Use clean, non-sparking tools to collect absorbed material.

For large spills, secure the area and control access. Dike far ahead of a liquid spill to ensure complete collection. Water mist or spray may be used to reduce or disperse vapors, but, it may not prevent ignition in closed spaces. This material will float on water and its run-off may create an explosion or fire hazard. Verify that responders are properly HAZWOPER-trained and wearing appropriate respiratory equipment and fire-resistant protective clothing during cleanup operations. In an urban area, cleanup spill as soon as possible, in natural environments, cleanup on advice from specialists. Pick up free liquid for recycle and/or disposal if it can be accomplished safely with explosion-proof equipment. Collect any excess material with absorbent pads, sand, or other inert non-combustible absorbent materials. Place into appropriate waste containers for later disposal. Comply with all laws and regulations.

Light Cycle Oil (LCO)

SECTION 7: HANDLING AND STORAGE

Handling

A spill or leak can cause an immediate fire/explosion hazard. Keep containers closed and do not handle or store near heat, sparks, or any other potential ignition sources. Bond and ground all equipment before transferring this material from one container to another. Do not contact with oxidizable materials. Do not breathe vapor. Use only with adequate ventilation/personal protection. Never siphon by mouth. Avoid contact with eyes, skin, and clothing. Prevent contact with food, chewing, or smoking materials. Do not take internally.

When performing repairs and maintenance on contaminated equipment, keep unnecessary persons away from the area. Eliminate all potential ignition sources. Drain and purge equipment, as necessary, to remove material residues. Use gloves constructed of impervious materials and protective clothing if direct contact is anticipated. Provide ventilation to maintain exposure potential below applicable exposure limits. Promptly remove contaminated clothing. Wash exposed skin thoroughly with soap and water after handling.

Empty containers may contain material residues which can ignite with explosive force. Misuse of empty containers can be dangerous if used to store toxic, flammable, or reactive materials. Cutting or welding of empty containers can cause fire, explosion, or release of toxic fumes from residues. Do not pressurize or expose empty containers to open flame, sparks, or heat. Keep container closed and drum bungs in place. All label warnings and precautions must be observed. Return empty drums to a qualified reconditioner. Consult appropriate federal, state and local authorities before reusing, reconditioning, reclaiming, recycling, or disposing of empty containers and/or waste residues of this material.

Storage

Store and transport in accordance with all applicable laws. Keep containers tightly closed and store in a cool, dry, well-ventilated place, plainly labeled, and out of closed vehicles. Keep away from all ignition sources! Ground all equipment containing this material. Containers should be able to withstand pressures expected from warming and cooling in storage. This combustible liquid should be stored in a separate safety cabinet or room. All electrical equipment in areas where this material is stored or handled should be installed in accordance with applicable requirements of the N F P A.'s National Electrical Code (NEC).

SECTION 8: EXPOSURE CONTROLS AND PERSONAL PROTECTION

Engineering Controls

Provide exhaust ventilation or other engineering controls to keep the airborne concentrations of vapor and/or mists below the pertinent exposure limits (see below). All electrical equipment should comply with the NFPA NEC Standards. Ensure that an emergency eye wash station and safety shower are near the work-station location.

Personal Protective Equipment

Personal protective equipment should be selected based upon the conditions under which this material is used. A hazard assessment of the work area for PPE requirements should be conducted by a qualified professional pursuant to OSHA regulations. The following pictograms represent the minimum requirements for personal protective equipment. For certain operations, additional PPE may be required.



Eye Protection

Safety glasses with side shields are recommended as a minimum protection. During transfer operations or when there is a likelihood of misting, splashing, or spraying, chemical goggles and face shield should be worn. Suitable eye wash water should be readily available.

Hand Protection

Avoid skin contact and use gloves (disposable PVC, neoprene, nitrile, vinyl, or PVC/NBR). Before eating, drinking, smoking, use of toilet facilities, or leaving work, wash hands with plenty of mild soap and water. DO NOT use gasoline, kerosene, other solvents, or harsh abrasive skin cleaners.

Body Protection

Avoid skin contact. It is recommended that fire-retardant garments (e.g. Nomex™) be worn while working with flammable and combustible liquids. If splashing or spraying is expected, chemical-resistant protective clothing (Tyvek®, nitrile, or neoprene) should be worn. This might include long-sleeves, apron, slicker suit, boots, and additional facial protection. If general contact occurs, IMMEDIATELY remove soaked clothing and take a shower. Contaminated leather goods should be removed promptly and discarded.

Respiratory Protection

For unknown vapor concentrations use a positive-pressure, pressure-demand, self-contained breathing apparatus (SCBA). For known vapor concentrations above the occupational exposure guidelines (see below), use a NIOSH-approved organic vapor respirator if adequate protection is provided. Protection factors vary depending upon the type of respirator used. Respirator use should follow OSHA requirements (29 CFR 1910.134) or equivalent standard (e.g. ANSI Z88.2).

Light Cycle Oil (LCO)

General Comments Warning! Use of this hydrocarbon fuel in spaces without adequate ventilation may result in generation of hazardous levels of combustion products and inadequate oxygen levels for breathing. Odor is an inadequate warning for hazardous conditions

Occupational Exposure Guidelines

Substance	Applicable Workplace Exposure Levels
1) Diesel fuel/Kerosene ("A3" Animal Carcinogen)	TWA 100 (mg/m ³) from ACGIH (TLV) [Proposed for 2001] - SKIN
2) Nonane, all isomers	TWA: 200 (ppm) from ACGIH (TLV) [2000]
	TWA 200 (ppm) from OSHA (PEL) [1989]
3) Trimethylbenzene (mixed isomers)	TWA 25 (ppm) from ACGIH (TLV) [2000]
	TWA 25 (ppm) from OSHA (PEL) [1989]
4) Naphthalene ("A4" = Not Classifiable)	TWA: 10 STEL: 15 (ppm) from ACGIH (TLV) [2000] - SKIN
	TWA 10 STEL: 15 (ppm) from OSHA (PEL) [1989]
	TWA 10 (ppm) from OSHA (PEL) [1976]
5) Biphenyl (Diphenyl)	TWA 0.2 (ppm) from ACGIH (TLV) [2000]
	TWA 0.2 (ppm) from OSHA (PEL) [1989]
6) Coal tar pitch volatiles, as benzene solubles ("A1" Confirmed Human Carcinogen)	TWA 0.2 (mg/m ³) from ACGIH (TLV) [2000]
	TWA 0.2 (mg/m ³) from OSHA (PEL) [1989]
7) Diesel exhaust, particulate aerodynamic diameter < 1 um ("A2" Suspected Human Carcinogen)	TWA 0.05 (mg/m ³) from ACGIH (TLV) [Proposed for 2001]

SECTION 9: PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Physical State	Liquid	Color	Transparent, slightly yellow to amber	Odor	Characteristic, kerosene-like
Specific Gravity	0.94 to 0.95 at 60°F (Water = 1)	pH	Not applicable	Vapor Density	AP 5.0 (Air = 1 at 70°F)
Boiling Point/Range	150° to 415°C (302° to 780°F) (ASTM D-2887)			Melting/Freezing Point	LT -12°C (10° F) (ASTM D-97)
Vapor Pressure	0.8 to 1.8 mm Hg at 20°C (68°F) or LT 0.1 Reid-psi at 38°C (100°F).			Viscosity (cSt @ 40°C)	3 to 7.5 (ASTM D-445)
Solubility in Water	Negligible to slightly soluble in cold water (LT 0.005 to 0.04%)			Volatile Characteristics	Volatile Organic Compounds (VOCs) Content = 30% below 400°F, 825 to 925 gm/L
Additional Properties	Alkane, Isoparaffin, and Cycloalkane Hydrocarbons Content = 40 to 80 Wt % (ASTM D-1319), C8-C23 Aromatic Hydrocarbon Content = 14 to 40 Wt % (ASTM D-1319), C9-C24 Olefinic Hydrocarbon Content = 8 to 20 Wt % (ASTM D-1319), Average Density at 60°F = 7.898 lbs./gal (ASTM D-2161), Cetane Number = 40 to 45 (ASTM D-613 or D-976); Saybolt Viscosity = 38 to 50 SUS at 100°F (ASTM D-2161); Sulfur Content = 0.5 to 1.0 Wt % (ASTM D-2622), Ash Content = 0.01 to 0.1 Wt.% (ASTM D-482), 90% Boiling Point Temperature = LT 700°F (371°C) (ASTM D-86), Dry Point Temperature = 752°F (400°C) (ASTM D-86), Evaporation Rate = LT 0.04 when n-Butyl acetate = 1.0				

SECTION 10: STABILITY AND REACTIVITY

Chemical Stability	Stable.	Hazardous Polymerization	Not expected to occur.
Conditions to Avoid	Keep away from extreme heat, strong acids, and strong oxidizing conditions		
Materials Incompatibility	Strong acids, alkalis, and oxidizers such as liquid chlorine, hydrogen peroxide, and oxygen		
Hazardous Decomposition Products	No substances are readily identified from composition, and, no degradation data is available		

Light Cycle Oil (LCO)

SECTION 11: TOXICOLOGICAL INFORMATION

For other health-related information, refer to the Emergency Overview on Page 1 and the Hazards Identification in Section 3 of this MSDS.

Toxicity Data

Light Catalytic Cracked Distillate (Petroleum):

GAS (LC50): Acute: 4.65 to 5.4 mg/L for 4 hours [Rat].
 GAS (LC50): Acute: 3.35 mg/L for 4 hours [Rat males only]
 ORAL (LD50) Acute: 4,660 to 7,180 mg/kg [Rat males only]
 ORAL (LD50) Acute: 3,200 to 6,790 mg/kg [Rat females only] - Somnolence
 DERMAL (LD50) Acute: GT 2,000 mg/kg [Rabbit screen].
 BUEHLER DERMAL Acute: Non-sensitizing [Guinea Pig]
 I/P DERMAL: Acute: Promotion activity and possibly a tumor initiator [Mouse]
 28-Day DERMAL: Subchronic: No mortality at 200, 250, 500, and 1,000 mg/kg/day and 10% mortality at 2,000 mg/kg/day. Moderate irritation at 200 to 1,000 mg/kg/day and severe irritation at 2,000 mg/kg/day with decreased body weights and increased heart weights observed at 1,000 and 2,000 mg/kg/day

n-Nonane:

GAS (LC50) Acute: 3,200 ppm for 4 hours [Rat]
 INTRAVENOUS (LD50) Acute: 218 mg/kg [Mouse]

Trimethylbenzenes:

ORAL (LD50): Acute: 8,970 mg/kg [Rat]

Ethylmethylbenzenes (Ethyltoluenes):

GAS (LC50) Acute: 50,000 mg/m³ for 2 hours [Cat]
 GAS (LC50): Acute: 54,000 mg/m³ for 4 hours [Mouse]

Naphthalene:

ORAL (LD50) Acute: 490 mg/kg [Rat].
 ORAL (LD50) Acute: 533 mg/kg [Mouse]
 ORAL (LD50) Acute: 1,200 mg/kg [Guinea Pig]
 SUBCUTANEOUS (LD50) Acute: 969 mg/kg [Mouse].
 INTRAVENOUS (LD50): Acute: 100 mg/kg [Mouse]
 INTRAPERITONEAL (LD50) Acute: 150 mg/kg [Mouse]

Biphenyl (Diphenyl or 1,1'-Biphenyl):

GAS (TCLo) Acute: 4,400 ug/m³ for 4 hours [Human] - Flaccid paralysis of peripheral nerves without anesthesia and nausea or vomiting
 ORAL (LD50): Acute: GT 2,600 mg/kg [Cat screen]
 ORAL (LD50): Acute: 2,400 mg/kg [Rat and Rabbit]
 ORAL (LD50): Acute: 1,900 mg/kg [Mouse] - Somnolence, hypermotility, and diarrhea.
 DERMAL (LD50) Acute: GT 5,010 mg/kg [Rabbit screen]
 INTRAVENOUS (LD50) Acute: 56 mg/kg [Mouse]

Long-term skin-painting studies on mice using **light catalytic cracked distillate (petroleum)** were sponsored by the American Petroleum Institute (API). With 20 mg/kg applied 3 times per week for 52 weeks, there was a significant increase in contact-point skin tumors (on 26% of the animals) with a 40-week mean latency period, prominent increases in liver weights and liver-to-body weight ratio, and decreased female survivability. With 50 uL/kg applied 2 times per week for 104 weeks, there was a significant increase in contact-point skin tumors (on 65% of the animals) with a 79-week mean latency period, increased liver weights and liver-to-body weight ratio, and decreased survivability. **High-boiling fractions of catalytically cracked oils** have been specifically identified as carcinogens by IARC. Also, the NTP, ACGIH, and EPA have independently classified various **polynuclear aromatic hydrocarbon (PNA) compounds** present in the material as "confirmed human, suspected human, or animal carcinogens"

Light catalytic cracked distillate (petroleum) produced negative or equivocal mutagenic responses in the in-vitro rat bone marrow cell chromosome aberrations assay and the in-vitro Chinese hamster ovary (CHO) sister chromatid exchange (SCE) assay, however, the Salmonella/microsome (Ames) assay, the in-vivo mouse SCE assay, and the in-vitro mouse lymphoma assay with and without S9-activation produced positive responses. The significance of these animal study results to human health is unclear.

Laboratory data associated some **mixtures of petroleum hydrocarbons with boiling ranges between 300° and 650°F.**, commonly referred to as "**middle distillates, including the lighter portion of light cycle oil**" have caused increased incidence of skin tumors at the site of contact when applied repeatedly (twice per week) over the lifetime of the test animals (12 to 24 months). A few studies have shown that washing the animal's skin with soap and water between applications greatly reduces the carcinogenic effect of these **middle distillates**. These similar materials have also been associated with liver and kidney damage in subchronic (90-day) inhalation studies with male rats.

Light Cycle Oil (LCO)

Rats inhaling **n-nonane** at an airborne concentration of 1,500 ppm for 7 days displayed mild tremors and loss of coordination. Inhalation of 1,600 ppm for 6 hours per day for 90 days showed animal weight loss or decreased weight gain and changes in the structure of their salivary glands. And, liver damage and an altered response to drugs were seen in rats given n-nonane for 2 to 7 days.

Trimethylbenzenes are primary skin irritants and may cause asthmatic bronchitis and/or anemia. Based upon animal reproductive/developmental studies, trimethylbenzenes may also cause fetal toxicity.

Ethylmethylbenzenes are primary skin irritants and overexposures might cause liver and/or kidney damage or increase blood cholinesterase levels. Inhalation of these and other **C9 aromatic hydrocarbons** by pregnant mice and rats during gestational days 6 through 15 resulted in decreased fetal and newborn weights.

Naphthalene is a potential irritant to eyes, skin, and lungs. Following prolonged and/or repeated exposures, naphthalene has been shown to cause eye damage (cataracts and/or optical neuritis), premature destruction or red blood cells (hemolytic and aplastic anemia), and kidney damage (jaundice), and possibly neurotoxicity. Naphthalene-induced blood disorders in humans are characterized by variability in size, shape, and number of red blood cells, anemia, and decreased hemoglobin. Also, there have been reported anemia deaths amongst children exposed to moth ball (naphthalene) saturated blankets. Peripheral lens opacities occurred in 8 of 21 workers exposed to elevated levels of naphthalene vapors for 5 years. Repeated ingestion of a naphthalene-isopropanol mixture caused tremors, restlessness, hallucinations, and extreme apprehension. Based upon animal studies, naphthalene may cause fetal toxicity or damage and decreased spleen weights in pregnant female mice.

The National Toxicology Program (NTP) recently completed a 2-year inhalation bioassay of **naphthalene**. The study was conducted in male and female F344/N rats at exposure concentrations of 0, 10, 30, and 60 ppm. No significant effects were observed at the 10 ppm levels. However, compared to chamber controls, there was a dose-related increase in tumors generated at the 30 and 60 ppm levels in both males and females. Higher incidences of respiratory epithelial adenomas, olfactory epithelial neuroblastomas, and non-neoplastic lesions of the nose were observed when compared to chamber controls. Additionally, in cytogenic tests with Chinese hamster ovary cells, naphthalene induced significant increases in sister chromatid exchanges with and without metabolic activation (S9) and chromosomal aberrations with S9. The relevance of these findings to human health is unclear.

Biphenyl (Diphenyl) inhalation overexposures have caused poisoning characterized by liver atrophy and central and/or peripheral nerve damage. Biphenyl vapors have also caused transient nausea, vomiting, flaccid paralysis, and/or bronchitis.

SECTION 12: ECOLOGICAL INFORMATION

Ecotoxicity

Ecological effects testing has not been conducted on this material. If spilled, this material, its storage tank water bottoms and sludge, and any contaminated soil or water may be hazardous to human, animal, and aquatic life. Volatile **aromatic hydrocarbon components (trimethylbenzenes, ethylmethylbenzenes, and naphthalene)** may be released and possibly contribute to the creation of atmospheric smog.

Using Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*), Dungeness Crab (*Cancer magister*), and juvenile American Shad (*Squalius cephalus*), similar middle distillates and some of this material's components showed a 96-hour TLms (Median Toxic Limit) of from 5 ppm to 20 ppm in ambient saltwater. Also, 24-hour and 96-hour TLms produced results from 20 ppm to 320 ppm when using Bluegill Sunfish (*Lepomis macrochirus*), Goldfish (*Carassius auratus*), and Guppy (*Lebistes reticulatus*) in fresh water. Based upon actual spill incident investigations, similar materials have been shown to bioaccumulate in tissues of various fish from a 1 ppm to 10 ppm levels.

Environmental Fate

This material is potentially toxic to freshwater and saltwater ecosystems. It will normally float on water with its lighter components evaporating rapidly. In stagnant or slow-flowing waterways, this hydrocarbon oil layer can cover a large surface area. As a result, this covering layer might limit or eliminate natural atmospheric oxygen transport into the water. With time, if not removed, oxygen depletion in the waterway might be enough to cause a fish kill or create an anaerobic environment. This coating action can also be harmful or fatal to plankton, algae, aquatic life, and water birds. Additionally, potable water and boiler feed water systems should NEVER be allowed more than 5 ppm contamination from this material.

For additional ecological information concerning components of this product, users should refer to the Hazardous Substances Data Bank® and the Oil and Hazardous Materials/Technical Assistance Data System (OHM/TADS) maintained by the U.S. National Library of Medicine. (See Section 2 for components.)

Light Cycle Oil (LCO)

SECTION 13: DISPOSAL CONSIDERATIONS

Hazard characteristic and regulatory waste stream classification can change with product use. Accordingly, it is the responsibility of the user to determine the proper storage, transportation, treatment and/or disposal methodologies for spent materials and residues at the time of disposition.

Maximize material recovery for reuse or recycling. If spilled material is introduced into a wastewater treatment system, chemical and biological oxygen demand (COD and BOD) will likely increase. This material is biodegradable if gradually exposed to microorganisms, preferably in an aerobic environment. In sewage-seeded wastewater, at or below concentrations of 0.2 vol % of this material, there is little or no effect on bio-oxidation and/or digestion. However, at 1 vol %, it doubles the required digestion period. Higher concentrations interfere with floc formation and sludge settling and also plug filters or exchange beds. Vapor emissions from a bio-oxidation process contaminated by this material might prove to be a health hazard.

Conditions of use may cause this material to become a hazardous waste, as defined by Federal or State regulations. It is the responsibility of the user to determine if the material is a RCRA "hazardous waste" at the time of disposal. Transportation, treatment, storage, and disposal of waste material must be conducted in accordance with RCRA regulations (see 40 CFR Parts 260 through 271). State and/or local regulations might be even more restrictive. Contact the RCRA/Superfund Hotline at (800) 424-9346 or your regional US EPA office for guidance concerning case specific disposal issues.

SECTION 14: TRANSPORT INFORMATION

DOT Status	This material is regulated by the U.S. Department of Transportation (DOT) only when transported in bulk containers, via vessel, or via aircraft.		
Proper Shipping Name	Combustible liquid, n.o.s. (Petroleum Distillates) or (Nonanes, Ethylmethylbenzenes or Naphthalene) in bulk containers; it may or may not be regulated in non-bulk container shipments.		
	This product has a flash point temperature of between 141° and 200°F (60.5° to 93°C). For bulk shipments, it is classified as a DOT "Combustible liquid". However, according to 49 CFR 173.150(f)(2), certain transportation-related requirements, such as labeling, may not apply to this product when shipped in non-bulk packaging of less than 119 gallons capacity. However, pursuant to 49 CFR 173.150(b) and 173.150(f)(3), "limited-quantities" offered for or transported via aircraft or products which are defined as DOT "Marine Pollutants" may be subject to DOT regulation.		
Hazard Class	Not applicable or "Combustible liquid"	Packing Group(s) UN/NA ID	Not applicable or PG III Not applicable or NA1993
Reportable Quantity	The Reportable Quantity (RQ) substance components in this material which require DOT HAZMAT bill-of-lading display are Naphthalene and Xylenes .		
Placards	A Combustible placard may not be required for this material when transported in a non-bulk container with a maximum capacity LT 450 L (LT 119 Gal.)		Emergency Response Guide No. Not applicable or 128 HAZMAT STCC No. 49 141 12 MARPOL III Status Component analysis might define this product as a DOT "Marine Pollutant" per 49 CFR 171.8 (Trimethylbenzenes, Ethylmethylbenzenes, Naphthalene, and Diphenyl)

Light Cycle Oil (LCO)

SECTION 15: REGULATORY INFORMATION

TSCA Inventory	This material and/or its components are listed on the Toxic Substance Control Act (TSCA) inventory
SARA 302/304	The Superfund Amendments and Reauthorization Act of 1986 (SARA) Title III requires facilities subject to Subparts 302 and 304 to submit emergency planning and notification information based on Threshold Planning Quantities (TPQs) and Reportable Quantities (RQs) for "Extremely Hazardous Substances" listed in 40 CFR 302.4 and 40 CFR 355. No component substances were identified.
SARA 311/312	The Superfund Amendments and Reauthorization Act of 1986 (SARA) Title III requires facilities subject to this subpart to submit aggregate information on chemicals by "Hazard Category" as defined in 40 CFR 370.2. This material would be classified under the following hazard categories: Fire Hazard, Acute (Immediate) Health Hazard, and Chronic (Delayed) Health Hazard.
SARA 313	This material contains the following components in concentrations which are at or above de minimis levels and they are listed as a toxic chemicals in 40 CFR Part 372 pursuant to the requirements of Section 313: Naphthalene [CAS No. 91-20-3] concentration: 1 to 3% Biphenyl (Diphenyl) [CAS No. 92-52-4] concentration: 1 to 5%.
CERCLA	The Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act of 1980 (CERCLA) requires notification of the National Response Center concerning release of quantities of "hazardous substances" equal to or greater than the reportable quantities (RQ's) listed in 40 CFR 302.4. As defined by CERCLA, the term "hazardous substance" does not include petroleum, including crude oil or any fraction thereof which is not otherwise specifically designated in 40 CFR 302.4. Chemical substances present in this material subject to this statute are: Xylenes [CAS No. 1330-20-7] (RQ = 100 lbs. [45.36 kg]) concentration: 0.01 to 0.3% Ethylbenzene [CAS No. 100-41-4] (RQ = 1000 lbs. [453.6 kg]) concentration: 0 to 0.06% Cumene [CAS No. 98-82-8] (RQ = 5000 lbs. [2270 kg]) concentration: 0 to 0.5% Naphthalene [CAS No. 91-20-3] (RQ = 100 lbs. [45.36 kg]) concentration: 1 to 3% Chrysene (Benzo[a]phenanthrene) [CAS No. 218-01-9] (RQ = 100 lbs. [45.36 kg]) conc.: 0.003 to 0.015%.
CWA	This material is classified as an oil under Section 311 of the Clean Water Act (CWA) and the Oil Pollution Act of 1990 (OPA). Discharges or spills which produce a visible sheen on waters of the United States, their adjoining shorelines, or into conduits leading to surface waters must be reported to the EPA's National Response Center at (800) 424-8802.
California Proposition 65	This material, especially if used as a fuel, might contain the following chemical substances which are known to the State of California to cause cancer, birth defects, or other reproductive harm, and therefore, it might be considered subject to requirements of California Health & Safety Code Section 25249.5: Diesel Engine Exhaust (following combustion) Benzo[a]anthracene [CAS No. 56-55-3] Benzo[a]phenanthrene (Chrysene) [CAS No. 218-01-9] 5-Methylchrysene [CAS No. 3697-24-3].
New Jersey Right-to-Know Label	For New Jersey labeling refer to components listed in Section 2.
Additional Regulatory Remarks	Under the Federal Hazardous Substances Act, related statutes, and Consumer Product Safety Commission regulations, as defined by 16 CFR 1500.14(b)(3) and 1500.83(a)(13). This product contains "Petroleum Distillates" which may require special labeling if distributed in a manner intended or packaged in a form suitable for use in the household or by children. Precautionary label dialogue should display the following: Contains Petroleum Distillates! May be harmful or fatal if swallowed! Keep Out of Reach of Children! Under Section 12(b) of TSCA. Because it may contain a detectable amount of 1,3,5-Trimethylbenzene (Mesitylene) [CAS No. 108-67-8] , this material might be subject to US EPA's one-time only per country export notification requirements. In regulations promulgated pursuant to the Clean Air Act - Section 111 "Standards of Performance for New Stationary Sources" (40 CFR 60.489), the EPA classifies the following components of this material as "Volatile Organic Compounds (VOCs)" which contribute significantly to air pollution which endangers public health and welfare": Xylenes (mixed) [CAS No. 1330-20-7], Ethylbenzene [CAS No. 100-41-4], Cumene [CAS No. 98-82-8], and Biphenyl (Diphenyl) [CAS No. 92-52-4].

Light Cycle Oil (LCO)

SECTION 16: OTHER INFORMATION

Refer to the top of Page 1 for the HMIS and NFPA Hazard Ratings for this product.

REVISION INFORMATION

Version Number 3 0
Revision Date 03/22/2001
Print Date Printed on 03/27/2001

ABBREVIATIONS

AP = Approximately EQ = Equal > = Greater Than < = Less Than NA = Not Applicable ND = No Data NE = Not
ACGIH = American Conference of Governmental Industrial Hygienists AIHA = American Industrial Hygiene Association
IARC = International Agency for Research on Cancer NTP = National Toxicology Program
NIOSH = National Institute of Occupational Safety and Health OSHA = Occupational Safety and Health Administration
NPCA = National Paint and Coating Manufacturers Association HMIS = Hazardous Materials Information System
NFPA = National Fire Protection Association EPA = Environmental Protection Agency

DISCLAIMER OF LIABILITY

THE INFORMATION IN THIS MSDS WAS OBTAINED FROM SOURCES WHICH WE BELIEVE ARE RELIABLE. HOWEVER, THE INFORMATION IS PROVIDED WITHOUT ANY WARRANTY, EXPRESSED OR IMPLIED REGARDING ITS CORRECTNESS. SOME INFORMATION PRESENTED AND CONCLUSIONS DRAWN HEREIN ARE FROM SOURCES OTHER THAN DIRECT TEST DATA ON THE SUBSTANCE ITSELF. THIS MSDS WAS PREPARED AND IS TO BE USED ONLY FOR THIS PRODUCT. IF THE PRODUCT IS USED AS A COMPONENT IN ANOTHER PRODUCT, THIS MSDS INFORMATION MAY NOT BE APPLICABLE. USERS SHOULD MAKE THEIR OWN INVESTIGATIONS TO DETERMINE THE SUITABILITY OF THE INFORMATION OR PRODUCTS FOR THEIR PARTICULAR PURPOSE.

THE CONDITIONS OR METHODS OF HANDLING, STORAGE, USE, AND DISPOSAL OF THE PRODUCT ARE BEYOND OUR CONTROL AND MAY BE BEYOND OUR KNOWLEDGE. FOR THIS AND OTHER REASONS, WE DO NOT ASSUME RESPONSIBILITY AND EXPRESSLY DISCLAIM LIABILITY FOR LOSS, DAMAGE OR EXPENSE ARISING OUT OF OR IN ANY WAY CONNECTED WITH HANDLING, STORAGE, USE OR DISPOSAL OF THE PRODUCT.

***** END OF MSDS *****

ANEXO E

A continuación se indexa el “source code” de la herramienta software “ALC INJECTION 1.0”

```
Imports System.Math
Imports System.Windows.Forms.DataVisualization.Charting
Public Class Form1
    Private Sub Form1_Load(ByVal sender As System.Object, ByVal e As
System.EventArgs) Handles MyBase.Load

        End Sub

    Private Sub Button1_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As
System.EventArgs) Handles Button1.Click
        TextBox14.Text = (Val(TextBox5.Text) * Val(TextBox13.Text) *
Val(TextBox2.Text) * 48) / ((Val(TextBox5.Text)) ^ 2 * 3.1416 * Val(TextBox15.Text)
* 2.42)

        End Sub

    Private Sub PictureBox1_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As
System.EventArgs) Handles PictureBox1.Click

        End Sub

    Private Sub Button2_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As
System.EventArgs) Handles Button2.Click
        Form2.Show()
        End Sub

    Private Sub Button4_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As
System.EventArgs) Handles Button4.Click
        Form3.Show()
        End Sub

    Private Sub Button5_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As
System.EventArgs) Handles Button5.Click
        Form4.Show()
        End Sub

    Private Sub Button3_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As
System.EventArgs) Handles Button3.Click
        TextBox17.Text = (Val(TextBox16.Text) * (Val(TextBox18.Text) /
(Val(TextBox5.Text) / 12)) * (Val(TextBox19.Text) * (Val(TextBox15.Text) * 0.4134) *
2.42 / Val(TextBox18.Text)) ^ (1 / 3))
        End Sub

    Private Sub Button6_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As
System.EventArgs) Handles Button6.Click
        TextBox20.Text = 24 / ((1 / Val(TextBox17.Text)) + ((Val(TextBox4.Text) -
Val(TextBox5.Text)) / 624) + ((Val(TextBox9.Text) - Val(TextBox8.Text)) / 624) +
(2.4 / (0.14 * 12)) + (1 / 5))
        End Sub
End Class
```

```

Private Sub Button8_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As
System.EventArgs) Handles Button8.Click
    Form5.Show()
End Sub

Private Sub Button7_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As
System.EventArgs) Handles Button7.Click
    TextBox21.Text = Log10((0.04 * Val(TextBox11.Text)) / ((0.5 *
Val(TextBox4.Text) / 12) ^ 2))
End Sub

Private Sub Button9_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As
System.EventArgs) Handles Button9.Click
    TextBox23.Text = 10 ^ (Val(TextBox22.Text))
End Sub

Private Sub Button10_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As
System.EventArgs) Handles Button10.Click
    TextBox24.Text = (Val(TextBox2.Text) * Val(TextBox13.Text) *
Val(TextBox19.Text) * 24 * ((1.4 * 24) + ((Val(TextBox5.Text) / 24) *
Val(TextBox20.Text) * Val(TextBox23.Text)))) / (2 * 3.1416 * (Val(TextBox5.Text) /
24) * Val(TextBox20.Text) * 1.4 * 24)
End Sub

Private Sub Button11_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As
System.EventArgs) Handles Button11.Click
    TextBox26.Text = (Val(TextBox10.Text) * Val(TextBox12.Text)) +
Val(TextBox25.Text) - (Val(TextBox10.Text) * Val(TextBox24.Text)) +
(Val(TextBox1.Text) + (Val(TextBox10.Text) * Val(TextBox24.Text)) -
Val(TextBox25.Text)) * Exp(-1 * (Val(TextBox12.Text) / Val(TextBox24.Text)))
End Sub

Private Sub Button12_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As
System.EventArgs) Handles Button12.Click
    MsgBox(" ALC INJECTION 1.0 es un programa creado por los estudiantes Juan
Camilo Navarrete y Fabian Cediel bajo la dirección del ingeniero Manuel Guillermo
Jaimes, para determinar el perfil de inyección de Aceite Liviano de Ciclo. Para
información sobre su funcionamiento remitase al tutorial en la carpeta de
instalación ")
End Sub

Private Sub Chart1_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As
System.EventArgs) Handles Chart1.Click

    ' Fill series data
    Dim yValue As Double = 100
    Dim pointIndex As Integer
    Dim tValue As Double

    For pointIndex = 0 To Val(TextBox6.Text)
        tValue = (Val(TextBox10.Text) * pointIndex) + Val(TextBox25.Text) -
(Val(TextBox10.Text) * Val(TextBox24.Text)) + (Val(TextBox1.Text) +
(Val(TextBox10.Text) * Val(TextBox24.Text)) - Val(TextBox25.Text)) * Exp(-1 *
(pointIndex / Val(TextBox24.Text)))
    
```

```

        yValue = tValue
        Chart1.Series("Temperatura de Inyeccion").Points.AddY(yValue)
        Chart1.Series("Punto de Fusion de las
Parafinas").Points.AddY(TextBox7.Text)
        Next pointIndex

    ' Set fast line chart type
    Chart1.Series("Temperatura de Inyeccion").ChartType =
SeriesChartType.FastLine

End Sub

Private Sub Button13_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As
System.EventArgs) Handles Button13.Click

    ' Print chart (without Printer dialog)
    Chart1.Printing.Print(False)
End Sub

Private Sub Button14_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As
System.EventArgs) Handles Button14.Click

    ' Print preview chart
    Chart1.Printing.PrintPreview()

    ' Set Portrait page orientation
    Chart1.Printing.PrintDocument.DefaultPageSettings.Landscape = True

    ' Set 1 inch page margins (in hundredths of an inch)
    Chart1.Printing.PrintDocument.DefaultPageSettings.Margins =
New System.Drawing.Printing.Margins(50, 50, 50, 50)

End Sub

Private Sub Button15_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As
System.EventArgs) Handles Button15.Click

    ' Show Page Setup dialog
    Chart1.Printing.PageSetup()
End Sub

Private Sub Button16_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As
System.EventArgs) Handles Button16.Click

    Chart1.Series("Temperatura de Inyeccion").Points.Clear()
    Chart1.Series("Punto de Fusion de las Parafinas").Points.Clear()
    Chart1.Series("Punto de Nube Aceite Caliente").Points.Clear()
    Chart1.Series("Punto de Nube ALC Caliente").Points.Clear()
    Chart1.Series("Perfil Aceite Caliente").Points.Clear()
    Chart1.Series("Perfil ACOP").Points.Clear()
End Sub

```

```

Private Sub CheckBox1_CheckedChanged(ByVal sender As System.Object, ByVal e As
System.EventArgs) Handles CheckBox1.CheckedChanged
    Dim pointIndex1 As Integer
    For pointIndex1 = 0 To Val(TextBox6.Text)
        Chart1.Series("Punto de Nube Aceite Caliente").Points.AddY(134)
    Next pointIndex1
End Sub

Private Sub CheckBox2_CheckedChanged(ByVal sender As System.Object, ByVal e As
System.EventArgs) Handles CheckBox2.CheckedChanged
    Dim pointIndex2 As Integer
    For pointIndex2 = 0 To Val(TextBox6.Text)
        Chart1.Series("Punto de Nube ALC Caliente").Points.AddY(39.2)
    Next pointIndex2
End Sub

Private Sub CheckBox3_CheckedChanged(ByVal sender As System.Object, ByVal e As
System.EventArgs) Handles CheckBox3.CheckedChanged
    Dim yValue1 As Double = 100
    Dim pointIndex3 As Integer
    Dim tValue1 As Double

    For pointIndex3 = 0 To Val(TextBox6.Text)
        tValue1 = (Val(TextBox10.Text) * pointIndex3) + Val(TextBox25.Text) -
(Val(TextBox10.Text) * 2320.48) + (Val(TextBox1.Text) + (Val(TextBox10.Text) *
2320.48) - Val(TextBox25.Text)) * Exp(-1 * (pointIndex3 / 2320.48))
        yValue1 = tValue1
        Chart1.Series("Perfil Aceite Caliente").Points.AddY(yValue1)
    Next pointIndex3
End Sub

Private Sub CheckBox4_CheckedChanged(ByVal sender As System.Object, ByVal e As
System.EventArgs) Handles CheckBox4.CheckedChanged
    Dim yValue2 As Double = 100
    Dim pointIndex4 As Integer
    Dim tValue2 As Double

    For pointIndex4 = 0 To Val(TextBox6.Text)
        tValue2 = (Val(TextBox10.Text) * pointIndex4) + Val(TextBox25.Text) -
(Val(TextBox10.Text) * 6881.87) + (Val(TextBox1.Text) + (Val(TextBox10.Text) *
6881.87) - Val(TextBox25.Text)) * Exp(-1 * (pointIndex4 / 6881.87))
        yValue2 = tValue2
        Chart1.Series("Perfil ACOP").Points.AddY(yValue2)
    Next pointIndex4
End Sub
End Class

```

