

**INFLUENCIA DEL AGUA DE FORMACIÓN EN LA PRECIPITACIÓN DE
PARAFINAS EN EL CRUDO DEL CAMPO ESCUELA COLORADO**

JESSICA MILENA DÍAZ BARRERA

SERGIO EDUARDO CÁRDENAS ROVIRA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA E INGENIERÍA DE PETRÓLEOS

BUCARAMANGA

2014

**INFLUENCIA DEL AGUA DE FORMACIÓN EN LA PRECIPITACIÓN DE
PARAFINAS EN EL CRUDO DEL CAMPO ESCUELA COLORADO**

**JESSICA MILENA DÍAZ BARRERA
SERGIO EDUARDO CÁRDENAS ROVIRA**

**Trabajo de grado como requisito para optar por el título de Ingeniera
Química e Ingeniero de Petróleos respectivamente.**

**Director:
M.Sc. EMILIANO ARIZA LEÓN**

**Co-directores:
Ph.D. DANIEL RICARDO MOLINA VELASCO
Ph.D. GUSTAVO RAMIREZ CABALLERO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA E INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2014

AGRADECIMIENTOS

Los autores queremos expresar nuestros agradecimientos a las siguientes personas:

A **M. Sc. Emiliano Ariza León** nuestro director, por su apoyo y dedicación durante la ejecución de este proyecto.

A **Ph. D. Daniel Ricardo Molina Velasco** co-director del proyecto por todo el apoyo y los conocimientos aportados.

A **Ph. D. Gustavo Emilio Ramírez Caballero** co-director del proyecto por su tiempo y dedicación.

A la ingeniera **Mary Helena** encargada del laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear UIS – Guatiguará, por la amistad y el apoyo durante la etapa experimental del proyecto.

A **Alexander Beltrán** y **Felix Arenas** encargados del laboratorio de Lodos y Cementos de la escuela de Ingeniería de Petróleos – UIS, por la amistad y el apoyo durante la etapa experimental del proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

	Pag.
INTRODUCCIÓN	15
1. GENERALIDADES	16
1.1. El crudo	16
1.2. Características físico-química del crudo	16
1.3. Crudos parafínicos	16
1.4. Aseguramiento de flujo	17
2. PARAFINAS	18
2.1. Factores que influyen en la precipitación de parafinas	18
2.2. Mecanismos de cristalización	18
2.3. Mecanismos de deposición	19
3. AGUA DE FORMACIÓN	20
3.1. Características del agua de formación	20
3.2. Índices de estabilidad	20
4. ASEGURAMIENTO DE FLUJO POR PRESENCIA DE AGUA DE FORMACIÓN	21
4.1. Patrones de flujo en tubería	21
4.2. Efecto del agua en la deposición de parafinas	22
4.3. Precipitación de parafinas en presencia de agua	26
5. GENERALIDADES DEL CAMPO ESCUELA COLORADO	27
6. ESTUDIO DEL EFECTO DEL AGUA DE FORMACIÓN EN LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS DEL CRUDO DEL CAMPO COLORADO	27
6.1, Metodología experimental	27
6.1.1. Determinación y selección de los fluidos base de estudio	28

6.1.2. Diseño experimental y pruebas de laboratorio	30
6.1.2.1. Diseño experimental para punto de fluidez	32
6.1.2.2. Diseño experimental para comportamiento reológico	32
6.1.2.3. Diseño experimental para temperatura de cristalización	33
6.1.3. Preparación de muestras	33
6.2. Análisis de resultados	34
6.2.1. Análisis de resultados de punto de fluidez	35
6.2.2. Análisis de resultados de comportamiento reológico	37
6.2.3. Análisis de resultados de temperatura de cristalización	41
CONCLUSIONES	44
RECOMENDACIONES	46
BIBLIOGRAFÍA	47
ANEXOS	49

LISTA DE TABLAS

	Pag.
Tabla 1. Iones y concentraciones utilizadas en el diseño de experimentos.	32
Tabla 2. Variables independientes utilizadas en el diseño experimental.	33
Tabla 3. Valores de pH.	34
Tabla 4. Análisis de varianza para punto de fluidez.	35
Tabla 5. Análisis de varianza para viscosidad dinámica.	39
Tabla 6. Análisis de varianza para temperatura de cristalización.	42

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1. Mapa de deposición para sistemas crudo – agua.	22
Figura 2. Efecto del agua en emulsión en la deposición de parafinas.	23
Figura 3. Espesor del depósito vs. Tiempo.	24
Figura 4. Peso promedio del material depositado vs. Corte de agua.	24
Figura 5. Cantidad de material depositado vs. Corte de agua (salmuera).	25
Figura 6. Masa depósito vs. HLB.	25
Figura 7. Distribución del contenido de Carbono en los depósitos.	26
Figura 8. Formación de la red de cristales en presencia de agua.	26
Figura 9. Metodología experimental.	28
Figura 10. Composición fisicoquímica del agua de formación del CEC.	30
Figura 11. Concentraciones de Ca^{++} y HCO_3^- .	30
Figura 12. Diagrama de Pareto para Punto de fluidez.	36
Figura 13. Superficie de respuesta Punto de fluidez vs. Calcio-Cloruro.	37
Figura 14. Curvas de comportamiento reológico.	38
Figura 15. Diagrama de Pareto para viscosidad dinámica.	39
Figura 16. Superficie de respuesta Viscosidad dinámica vs. Bicarbonato-Cloruro.	40
Figura 17. Curva de disolución para especies carbonatadas.	41
Figura 18. Diagrama de Pareto para Temperatura de cristalización.	42

LISTA DE ANEXOS

	Pag.
Anexo A. Factores que influyen en la precipitación de parafinas.	50
Anexo B. Características del agua de producción y valores a nivel mundial.	52
Anexo C. Componentes del agua de producción e índices de estabilidad.	54
Anexo D. Generalidades del Campo Colorado.	56
Anexo E. Norma ASTM D 97 para medición de Punto de fluidez.	58
Anexo F. Procedimiento para operar el viscosímetro OFITE 900.	61
Anexo G. Procedimiento para operar el Calorímetro de Barrido Diferencial (DSC Q10).	62
Anexo H. Resultados experimentales de punto de fluidez.	63
Anexo I. Resultados experimentales de comportamiento reológico.	64
Anexo J. Resultados experimentales de punto de cristalización.	68

RESUMEN

TÍTULO: INFLUENCIA DEL AGUA DE FORMACIÓN EN LA PRECIPITACIÓN DE PARAFIANAS EN EL CRUDO DEL CAMPO ESCUELA COLORADO*.

AUTORES: JESSICA MILENA DÍAZ BARRERA** .
SERGIO EDUARDO CÁRDENAS ROVIRA*** .

PALABRAS CLAVE: Parafinas, precipitación, agua de formación, punto de fluidez, viscosidad, aseguramiento de flujo.

CONTENIDO: A nivel mundial, pocos autores han estudiado el efecto del agua y su contenido iónico sobre la precipitación de parafinas y la interacción con el crudo durante su producción desde el yacimiento hasta las líneas de superficie y transporte. Por lo anterior el presente trabajo tiene como objetivo evaluar experimentalmente el efecto sobre la precipitación de parafinas tomando como objeto de estudio el crudo del Campo Colorado.

Para el desarrollo del estudio se seleccionó el crudo proveniente del pozo que presentó mayores problemas asociados a precipitación y deposición de parafinas y se obtuvieron muestras del COL-75. Con base en estudios previos de caracterización del agua de formación del campo, se seleccionaron los iones con mayor concentración en las diferentes muestras obtenidas de pozos con altos cortes de agua, con el fin de trabajar con las variables (iones) que tengan probabilidad de tener alguna influencia.

En laboratorio el crudo fue totalmente deshidratado, y se le agregó un corte de agua representativo del pozo (WC=5%) controlando las concentraciones de las sustancias con mayor presencia: Cl^- , Ca^{+2} y HCO^{3-} . Los resultados fueron analizados estadísticamente, donde las variables de respuesta fueron punto de fluidez, viscosidad y punto de cristalización, como factores independientes se tomaron las concentraciones de iones, corte de agua y composición básica del crudo.

A partir del análisis de sensibilidad aplicado a la matriz de resultados obtenida, se pudo concluir que algunos iones presentan un efecto notable tanto individual, como combinado (en interacción con otros iones) en el punto de fluidez y comportamiento reológico, mas no se pudo obtener información confiable acerca del punto de cristalización.

* Trabajo de Grado. Modalidad investigación.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

*** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos.

Directores: Msc. Emiliano Ariza León, PhD. Daniel Ricardo Molina, PhD. Gustavo Ramírez Caballero.

ABSTRACT

TITLE: FORMATION WATER EFFECT ON THE PARAFFIN PRECIPITATION ON THE COLORADO FIELD CRUDE OIL^{*}.

AUTHORS: JESSICA MILENA DIAZ BARRERA^{**}.
SERGIO EDUARDO CARDENAS ROVIRA^{***}.

KEY WORDS: Paraffin, wax, formation water, pour point, viscosity, flow assurance.

CONTENT: Nowadays a few authors have studied the water and its ionic content effect on the paraffin criticalization and the interaction with the crude oil during the production process among the reservoir and the surface and transport lines. Because of that, the investigation carried out has the purpose of experimentally assess this effect on the paraffin precipitation taking as study sample the Colorado's Field crude oil.

For the development of this investigation was selected the crude coming from the well with the most problems about wax precipitation and deposition, got samples from the COL-75. Supported on previous studies of water characterization from the field, were selected the most concentrated ions in the samples from wells with highly water cuts, with the aim to work with variables (ions) that represent the most probability to have any influence.

At laboratory the crude oil samples were totally dehydrated, and then were added a well representative water cut (WC=5%) controlling the concentration of the substances with more presence: Cl^- , Ca^{+2} y HCO_3^- . The results were registered in a factorial design matrix, where the response variables were pour point, viscosity and cloud point, and the ion concentrations, water cut and crude oil composition as independent factors.

From the sensitivity analysis applied for the results, it was able to conclude that some ions present a notable effect even as individual, as combined (in interaction with another ions) in the pour point and rheological behavior, but there was no possible to get reliable data for the cloud point.

* Thesis Grade. Investigation modality.

** Physicochemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School.

*** Physicochemical Engineering Faculty. Petroleum Engineering School.

Directors: Msc. Emiliano Ariza León, PhD. Daniel Ricardo Molina, PhD. Gustavo Ramírez Caballero.

INTRODUCCIÓN

Campos Colombianos como campo Colorado presentan graves problemas de precipitación y deposición de parafinas, lo que conlleva a inversiones en tratamientos de prevención y remediación. La temperatura es el principal factor de la precipitación de parafinas; sin embargo existen otros como el peso molecular, punto de fusión, relación solvente – soluto, presión y naturaleza de la solución¹. Dentro de esta última, está la presencia del agua de formación, con sus iones, que puede interactuar con las moléculas de parafina y contribuir con este fenómeno.

Debido a que el crudo se encuentra en interacción con el agua, se ha estudiado el efecto del agua en la formación de depósitos. Se consideran factores como el corte de agua y HLB (balance hidrófilo lipófilo) del surfactante empleado en la emulsión; sin embargo, no se ha estudiado la composición fisicoquímica del agua y el efecto que esta tiene sobre la precipitación de los cristales.

El objetivo fue evaluar de manera experimental la influencia de los iones con mayor presencia en el agua de formación del campo Colorado sobre el proceso de precipitación de los cristales de parafina en el crudo del mismo campo. En un estudio previo de caracterización del agua² se identificó que los iones con mayores concentraciones son los carbonatos, calcio, cloruros y bicarbonatos.

Se realizaron dos diseños experimentales tipo factorial $2^3 \times 2$, es decir, dos niveles de experimentación, punto centrado y duplicados, como variable respuesta se tomó el punto de fluidez y temperatura de cristalización para cada uno. Un tercer diseño experimental tipo factorial $2^3 \times 10^1$ para las pruebas de comportamiento reológico tomando como variable de respuesta la viscosidad dinámica. Se realizó un análisis estadístico para identificar si existe alguna influencia.

¹ ARIZA, Emiliano. “Determinación del umbral de cristalización de las parafinas en el crudo del campo Colorado”. Tesis de maestría. UIS, Bucaramanga, 2008.

² SIMANCAS, D., VILLABONA, C. “Diseño y Evaluación de un Fluido para Remoción de Escamas de Carbonato de Calcio a partir de una Solución de EDTA”. Tesis de pregrado. UIS, 2012.

1. GENERALIDADES

1.1. El Crudo.

Se considera al crudo de un mismo pozo como un sistema homogéneo, una sustancia no polar, que no tiene mayor interacción química con otros compuestos que lo rodean durante su formación, migración y finalmente entrapamiento.

Propiedades de los fluidos como punto de fluidez, viscosidad, entre otras, parecen no ser afectadas por la composición fisicoquímica del sistema (roca-crudo-agua), sino por factores como presión y temperatura¹.

1.2. Caracterización fisicoquímica del crudo.

La composición del crudo depende principalmente de factores como su origen geológico, ambiente de depositación, interacción con minerales durante el proceso de migración, lavado por agua de formación y posteriores transformaciones en el yacimiento que afectan el grado de maduración y/o degradación.

1.3. Crudos Parafínicos.

Los crudos parafínicos, presentan características comunes como; colores claros, baja viscosidad, baja densidad, excelente calidad debido a la amplia gama de combustibles y derivados de refinería. Contienen más del 50% componentes saturados, de los cuales alrededor del 40% son de tipo alcanos o parafínicos¹. Tienen un comportamiento Newtoniano cuando se encuentran a temperaturas mayores a las de punto de cristalización, a medida que alcanzan dicha temperatura comienzan a tener un comportamiento pseudoplástico y al

presentar temperaturas menores se comportan como fluidos plásticos de Bingham³

1.4. Aseguramiento de Flujo.

Son las actividades encaminadas a remover, mitigar y/o inhibir problemas de restricción al flujo desde la formación productora hasta líneas de transporte permitiendo el flujo y reduciendo gastos técnicos, y económicos.

El aseguramiento de flujo por precipitación de orgánicos es uno de los problemas más comunes. Actualmente se indaga en la influencia de los factores que integran el sistema roca – crudo – agua con el fin de formular tratamientos más efectivos.

1.4.1. Áreas de estudio:

Interacciones fluido-roca. Los fluidos de la formación (crudo y agua) pueden presentar interacciones con el medio poroso provocando problemas asociados a migración de finos, hinchamiento de arcillas, taponamiento por sólidos.

Interacciones fluido-fluido. La interacción del crudo, agua y fluidos asociados a la producción puede alterar la composición fisicoquímica y presentar problemas de precipitación de escamas inorgánicas, formación de emulsiones y sludge.

Cambios termodinámicos. Los cambios de presión y temperatura originan problemas de precipitación de escamas inorgánicas, precipitación y deposición de parafinas y asfaltenos.

³ GROSSO, Jorge. “Experiencias en el transporte y majeo de crudos parafínicos a escala de laboratorio, planta piloto y experiencias industriales”. Primer simposio Campo Escuela Colorado. Bucaramanga. 2009.

2. PARAFINAS

Las parafinas son compuestos hidrocarburos saturados de cadena lineal cuya fórmula general es C_nH_{2n+2} , no polares y térmicamente estables con cadenas de carbonos entre C_{16} y C_{60+} y puntos de fusión entre 64 a 211 °F. Estas especies químicas son de naturaleza cristalina y son consideradas como una fracción significativa en crudos ligeros o de gravedad superior a 30°API⁴.

2.1. Factores que influyen en la precipitación de parafinas.

La cristalización de parafinas es un proceso principalmente termodinámico por lo cual los factores con mayor influencia son temperatura, presión y composición del crudo; sin embargo el crudo se encuentra en interacción con otras sustancias por lo que se ha estudiado el efecto de otros aspectos comúnmente agrupados en el término: “Naturaleza de la Solución”¹, en los que se encuentran arena y finos, asfaltenos, escamas inorgánicas, productos de corrosión, componentes no hidrocarburos en solución y el agua de formación. En el Anexo A se presentan los factores que influyen en la precipitación de parafinas.

2.2. Mecanismos de cristalización.

Al exceder el límite de solubilidad las moléculas de parafina precipitan formando dos tipos de ceras: macro-cristalinas, compuesta principalmente por n-alcanos que forman cristales de mayor tamaño, bien formados y frágiles; y las micro-cristalinas, cristales de menores tamaños e irregulares con contenido de iso-parafinas y ciclo-parafinas. El proceso de formación de los cristales consta de tres etapas: nucleación, crecimiento y aglomeración.

Cristalización homogénea: se forman las ceras macro-cristalinas. Las fuerzas de atracción intermolecular son superiores a las fuerzas de interacción solvente-parafina, se inicia la nucleación a partir de la unión de las moléculas de cadena

⁴ MARTINEZ, R., AMAYA, M. “Aplicación de un tratamiento químico para el control de parafina en la tubería de producción en el crudo del Campo Escuela Colorado”. Tesis de pregrado. UIS, 2010.

más larga. Una vez se forman los cristales más pequeños o núcleos estos comienzan el proceso de nucleación con otras moléculas de cadena larga sobre los sitios de mayor energía de cohesión superficial. Finalmente la aglomeración se da por la unión de cristales de mayor tamaño formando redes rígidas o depósitos⁵.

Cristalización heterogénea: se forman ceras micro-cristalinas. Una vez el límite de solubilidad es excedido las moléculas de parafina son más propensas a precipitar y solo basta con la presencia de algún sólido que actúe como centro de nucleación y acelere el proceso, posterior crecimiento y aglomeración.

2.3. Mecanismos de deposición.

El proceso de deposición hace referencia a la adhesión del sólido a alguna superficie de contacto y el posterior crecimiento, los principales mecanismos son:

Dispersión molecular: asumiendo gradientes de temperatura, velocidad y concentración uniformes en cercanías a la tubería, el transporte de las ceras será controlado por dichos gradientes, de manera que si la temperatura de la superficie es menor a la temperatura de cristalización, el fluido circundante transportará cristales que se adhieren comenzando la formación del depósito.

Movimiento Browniano: se presenta cuando los cristales que ya se han separado de la solución y se encuentran en suspensión comienzan a chocar con moléculas aún disueltas provocando la adhesión y el crecimiento del cristal.

Dispersión por corte: al interior del flujo laminar las pequeñas partículas en suspensión tienen un movimiento rotativo el cual hace que las moléculas pesadas en solución se unan fácilmente a ellas.

⁵ BAI, C., ZHANG, J. 'Thermal, Macroscopic, and Microscopic Characteristics of Wax Deposits in Field Pipelines'. Energy & Fuels, 2013.

3. AGUA DE FORMACIÓN

El término agua de formación⁶ hace referencia al agua presente en el yacimiento en el momento en que se perfora la formación geológica de interés. Su composición fisicoquímica varía por diferentes motivos por lo que puede cambiar de un yacimiento a otro, dentro del mismo yacimiento e incluso en un mismo pozo después de determinado tiempo de producción.

3.1 Características del agua de formación.

Debido a su carácter polar tiene la capacidad de disolver la mayoría de minerales y sustancias con las que entra en contacto, lo que hace que su composición dependa de factores como ambiente de depositación, roca madre, minerales encontrados durante la migración y roca almacén. Además de ser sensible a cambios en las condiciones termodinámicas lo cual hace que también cambie con el tiempo⁷. Una vez el agua es producida se habla de *agua de producción*, en el Anexo B son presentadas las principales características y el rango de valores a nivel mundial⁸.

En el Anexo C presenta información acerca de los componentes más comunes disueltos en el agua de producción y los modelos analíticos que permiten predecir la precipitación de escamas inorgánicas.

⁶ De VIANA., J. "Disposición y Tratamiento del Agua Producida". ARPEL. Montevideo Uruguay. 2010.

⁷ ABDOL, M. "Valor del Agua de Formación". Oilfield Review, 2011: 23

⁸ AHMADUN, F., PENDASHTAH, A., CHUAH, L., RADIAH, D., SIAVASH, S., ZAINAL, Z. "Review of technologies for oil and gas produced water treatment". Journal of Hazardous Materials, 530 – 551. 2009.

4. ASEGURAMIENTO DE FLUJO POR LA PRESENCIA DE AGUA DE FORMACIÓN

El agua de formación representa diferentes mecanismos de obstrucción al flujo que van desde la formación productora hasta las líneas de flujo: desestabilización de finos, precipitación de escamas inorgánicas, bloqueo por agua y formación de emulsiones, además de afectar otros procesos como la precipitación y deposición de escamas orgánicas.

4.1. Patrones de flujo en tubería.

Se ha demostrado que tanto la cantidad de material orgánico depositado como la dureza del mismo se ven afectados según el patrón de flujo bajo el cual se encuentra el sistema, de manera que cada patrón cuenta con características de deposición diferentes^{9, 10}. Para patrones de flujo de aceite disperso en agua y de agua dispersa en aceite, la cantidad de material depositado se reduce, mientras que la dureza del depósito es mayor comparado con los obtenidos en flujo monofásico (solo aceite). *Bruno et. al.(2008)*¹¹ explica este fenómeno a partir de observar cantidades de agua atrapada al interior del depósito formado bajo condiciones de flujo bifásico, sostiene que debido a la presencia de gotas de agua dispersas la viscosidad aparente del fluido aumenta evitando la deposición de los componentes más livianos debido a la dificultad para desplazarse a través de la emulsión, haciendo que los depósitos estén compuestos por las moléculas de mayor peso.

La Figura 1 muestra la cantidad y dureza del material depositado para los diferentes patrones de flujo que se pueden presentar en tuberías de producción y superficie. Se puede observar que para todos los patrones de flujo se encontró

⁹ ANOSIKE, C. F. "Effect of flow patterns on oil-water flow paraffin deposition in horizontal pipes". Tulsa University, Tulsa, OK, 2007.

¹⁰ HOFFMANN, R., AMUNDSEN, L., HUANG, Z., ZHENG, S. and FOGLER, H. "Wax Deposition in Stratified Oil/Water Flow". *Energy Fuels* 2012, 26, 3416–3423.

¹¹ BRUNO, A., SARICA, C., CHEN, H. "Paraffin Deposition During the Flow of Water-in-Oil and Oil-in-Water Dispersions in Pipes". *SPE* 114747. 2008.

que el espesor del depósito es menor y su dureza mayor debido al incremento en la velocidad de flujo del agua.

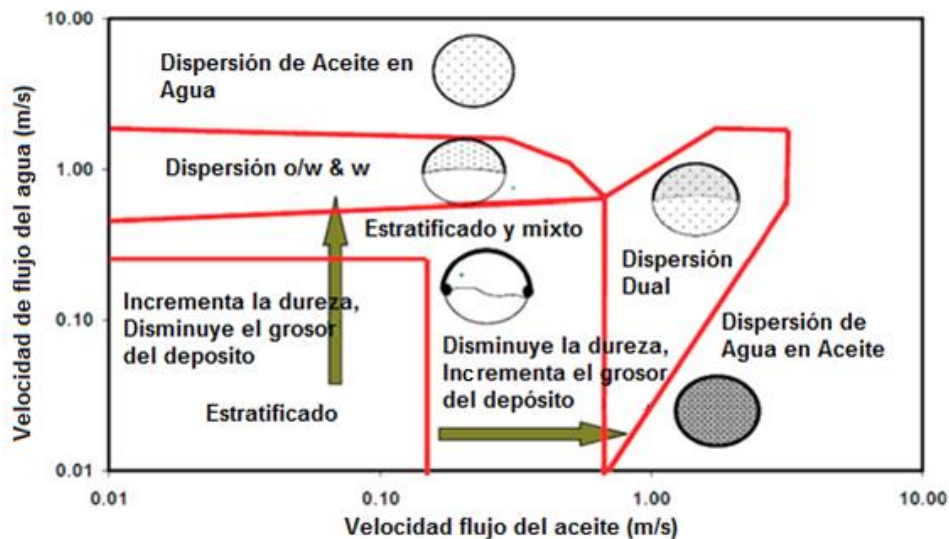


Figura 1. Mapa de deposición para sistemas crudo-agua.
ANOSIKE, C. F. (2007).

4.2. Efecto del agua en la deposición de parafinas.

En la literatura son escasos los estudios específicos del efecto del agua en la precipitación de parafinas, La mayoría han sido enfocados a la deposición de parafinas considerando sistemas monofásicas (solo crudo) y en otros casos sistemas bifásicos gas-aceite, pero aún no ha sido claramente entendido el efecto del agua en este proceso.

Se ha encontrado que el agua en emulsión tiene diferentes maneras de afectar el proceso de deposición, las cuales son:

Dispersión y tamaño de gotas^{21, 12}. Se ha encontrado que una buena dispersión y tamaño de gotas de agua en la emulsión, dificultan el proceso de depositación debido a que incrementan la viscosidad aparente del fluido lo que disminuye el coeficiente de dispersión de las moléculas de parafina, es decir, obstaculizan el

¹² ZHANG, Y., GONG, J., REN, Y., WANG, P. "Effect of Emulsions Characteristics on Wax Deposition from Water-in-Waxy Crude Oil Emulsions Under Static Cooling Conditions". Energy Fuels. 2010, 24, 1146–1155.

paso de los micro-cristales desde el seno del crudo hacia las paredes de la tubería de menor temperatura, reduciendo la cantidad de material depositado.

La Figura 2 representa el corte transversal de una tubería que contiene una emulsión con cuatro cortes de agua (A: 25%, B: 40%, C: 75% y D: 90%), las líneas amarillas señalan el desplazamiento de las partículas de parafina desde el interior del fluido hacia la superficie de la tubería de menor temperatura. Una buena dispersión y selección de las gotas hace tortuoso el desplazamiento.

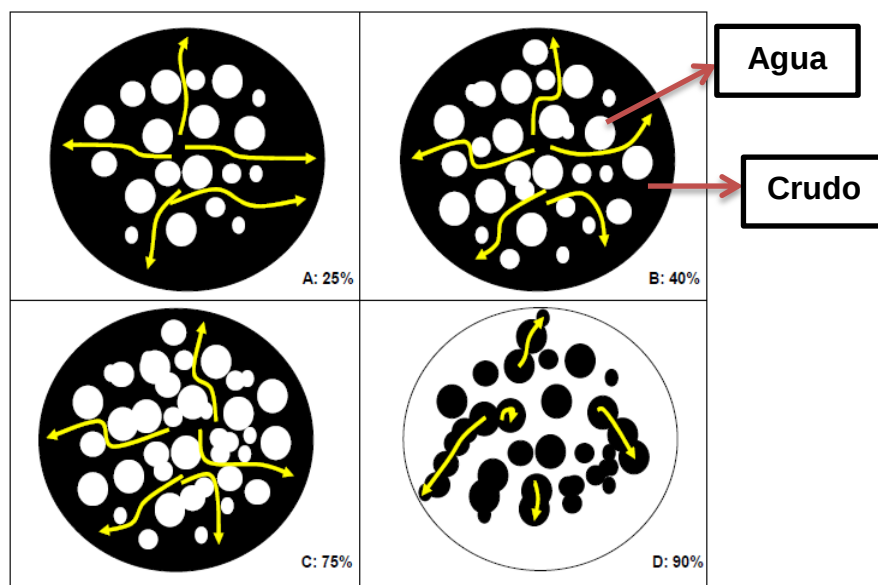


Figura 2. Efecto del agua en emulsión sobre la deposición de parafinas.
BRUNO, A. (2008).

Corte de agua.^{12, 13} Se ha evidenciado una relación entre el corte de agua y la cantidad de material depositado. Según *Bruno et. al. (2008)* la masa de parafinas en el depósito disminuye con el incremento del corte de agua (Figura 3), mientras que para *Couto et. al. (2006)* encontraron una disminución de la masa del material depositado hasta que el corte de agua llega alrededor del 60% y luego se mantiene constante (Figura 4).

¹³ COUTO, G.H., CHEN, H., DELLECASE, E., SARICA, C., VOLK, M. "An Investigation of Two-Phase Oil/Water Paraffin Deposition". Offshore Technology Conference held in Houston, Texas, U.S.A., 2006.

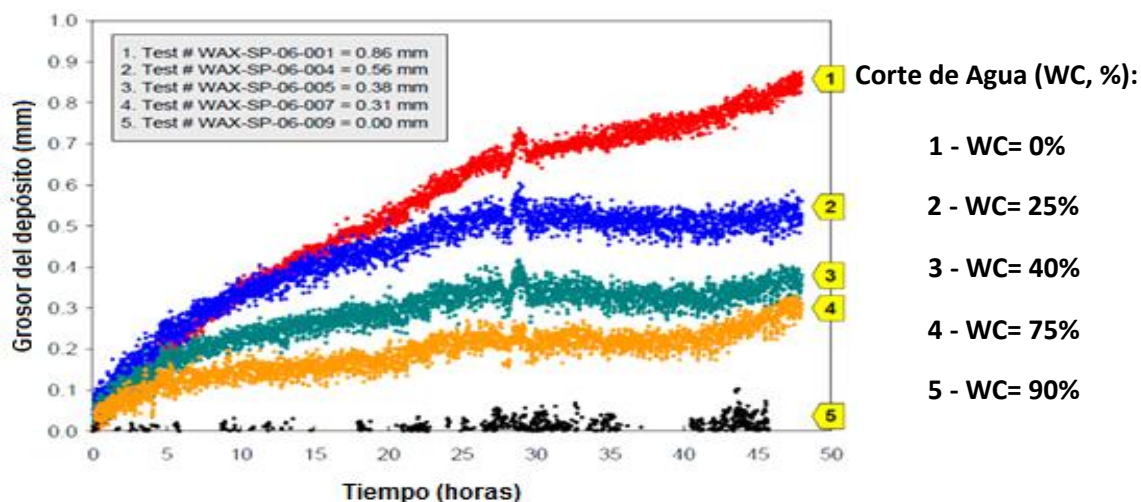


Figura 3. Espesor del depósito como función del tiempo, para cinco cortes de agua diferentes. BRUNO, A. (2008).

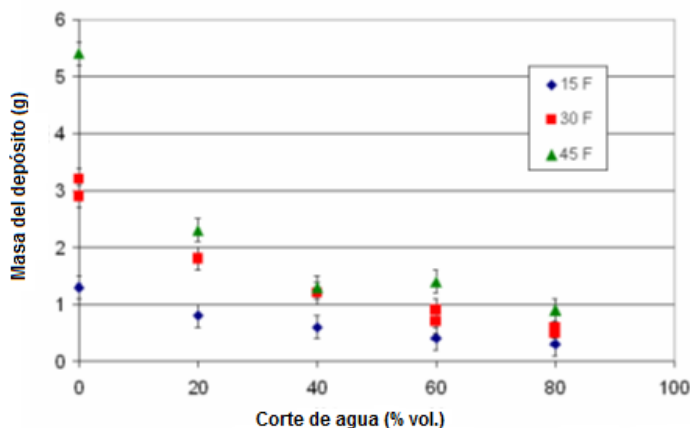


Figura 4. Peso promedio del material depositado vs. Corte de agua. COUTO, G.H. (2006).

Salinidad¹⁴. La salinidad puede afectar ciertas características físicas del agua. El calor específico y la conductividad térmica decrecen con el aumento en salinidad. Con el fin de evaluar el efecto de la salinidad *Couto et. al. (2006)* condujeron una serie de pruebas a emulsiones con salmuera, los resultados obtenidos (Figura 5) indican que la salinidad no tiene un efecto relevante en la precipitación de parafinas, además las diferencias entre los valores de calor específico y conductividad térmica para el agua fresca y la salmuera preparada fueron muy pequeñas: 10% de incremento para el calor específico y 1% de incremento para la conductividad térmica con respecto al agua fresca.

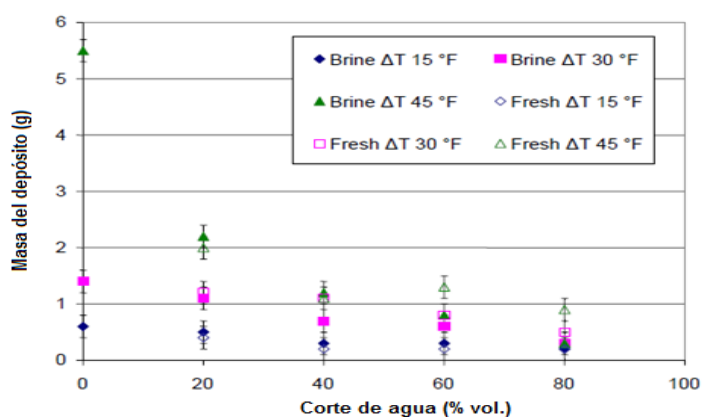


Figura 5. Cantidad de material depositado (parafina) como función del Corte de agua (salmuera).
COUTO, G.H. (2006).

HLB y concentración del surfactante¹⁴. Ahn *et. al.* (2005) encontraron que para emulsiones en las que se emplearon surfactantes comerciales existe una concentración y HLB (Figura 6) adecuados que permiten inhibir la precipitación durante un determinado periodo de tiempo. La Figura 7 muestra la dureza de los depósitos formados en presencia de surfactantes es menor en comparación con los depósitos formados en presencia de inhibidores, lo cual representa un beneficio a la hora de diseñar tratamientos de remoción y/o inhibición.

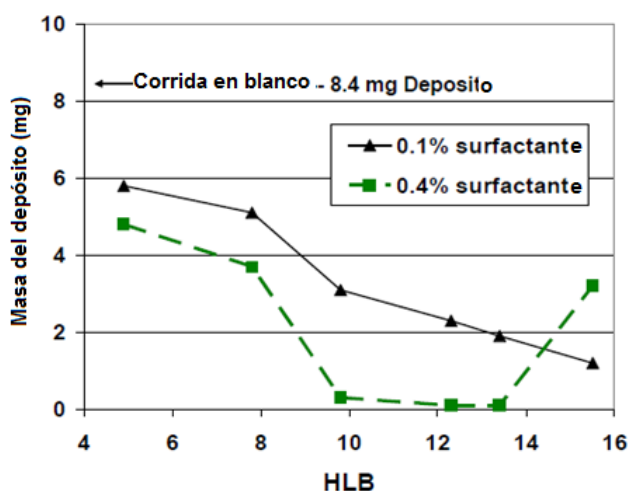
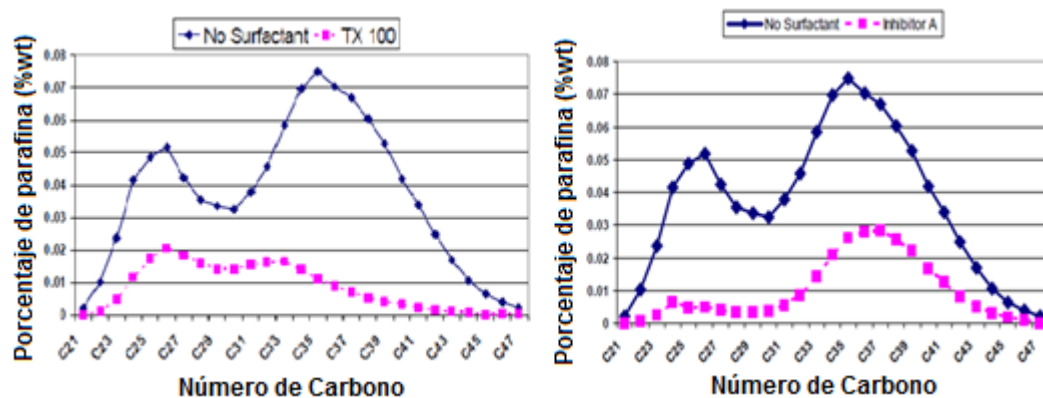


Figura 6. Masa del depósito como función del HLB del surfactante. Se observa una concentración (aprox. 0.4%) y un HLB (aprox. de 13) los cuales, bajo el mismo tratamiento termodinámico aplicado a las otras muestras, se comportan como inhibidores.

AHN, S. (2005).

¹⁴ AHN, S., WANG, K.S., SHULER, P.J. "Paraffin Crystal and Deposition Control by Emulsification". SPE 93357. Houston, Texas, U.S.A. 2005.



A) Depósito en presencia de surfactante TX-100. B) Depósito en presencia de Inhibidor.

Figura 7. Distribución del contenido de Carbono en los depósitos. Los depósitos con mayor porcentaje de moléculas pesadas (alto número de carbono) presentan la mayor dureza.

AHN, S. (2005).

4.3 Precipitación de parafinas en presencia de agua.

Visintin et al (2008).¹⁵, sugieren que al iniciar la formación de la red de cristales debido a la interacción entre los cristales de cera y la superficie de las gotas de agua, el agua se queda atrapada expandiendo el volumen de la red como se muestra en la Figura 8. Observaron un incremento en el comportamiento reológico y el punto de fluidez para emulsiones con cortes de agua del 25 – 30%.

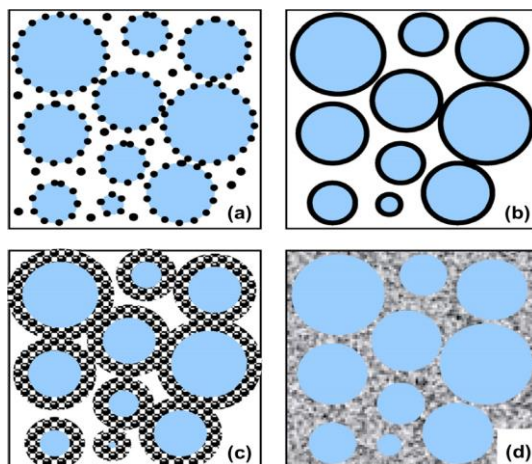


Figura 8. Formación de la red de cristales en presencia de agua emulsionada. A) los cristales de menor tamaño se adsorben a las gotas de agua. B) los cristales cubren las gotas y estabilizan la emulsión. C) los cristales de parafina continúan creciendo alrededor de las gotas. D) la red se forma atrapando al agua. VISINTIN, R.F.G. (2008).

¹⁵ VISINTIN, R.F.G., LOCKHART, T.P., LAPASIN, R., D'ANTONA, P. "Structure of Waxy Crude Oil Emulsion Gels". J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2008, 149, 34–39.

5. GENERALIDADES DEL CAMPO ESCUELA COLORADO.

En el Anexo D se presentan generalidades y propiedades del yacimiento del Campo Escuela Colorado.

6. ESTUDIO DEL EFECTO DEL AGUA DE FORMACIÓN EN LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS DEL CAMPO COLORADO.

Una vez realizada una revisión bibliográfica relacionada con la precipitación de parafinas en presencia del agua de formación e identificados los resultados obtenidos por los diferentes autores, procederá a la desarrollar la metodología experimental para determinar el efecto de la composición fisicoquímica del agua sobre el fenómeno de cristalización de parafinas.

6.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

Para el desarrollo del presente estudio se definió una metodología que permite observar directamente el efecto de la concentración de iones (variable independiente) sobre la cristalización de parafinas, dicha metodología consta de tres etapas:

- Etapa 1. Determinación y selección de los fluidos base de estudio.
- Etapa 2. Diseño experimental y pruebas de laboratorio.
- Etapa 3. Análisis estadístico de resultados.

La metodología de trabajo se presenta resumida en la Figura 9.

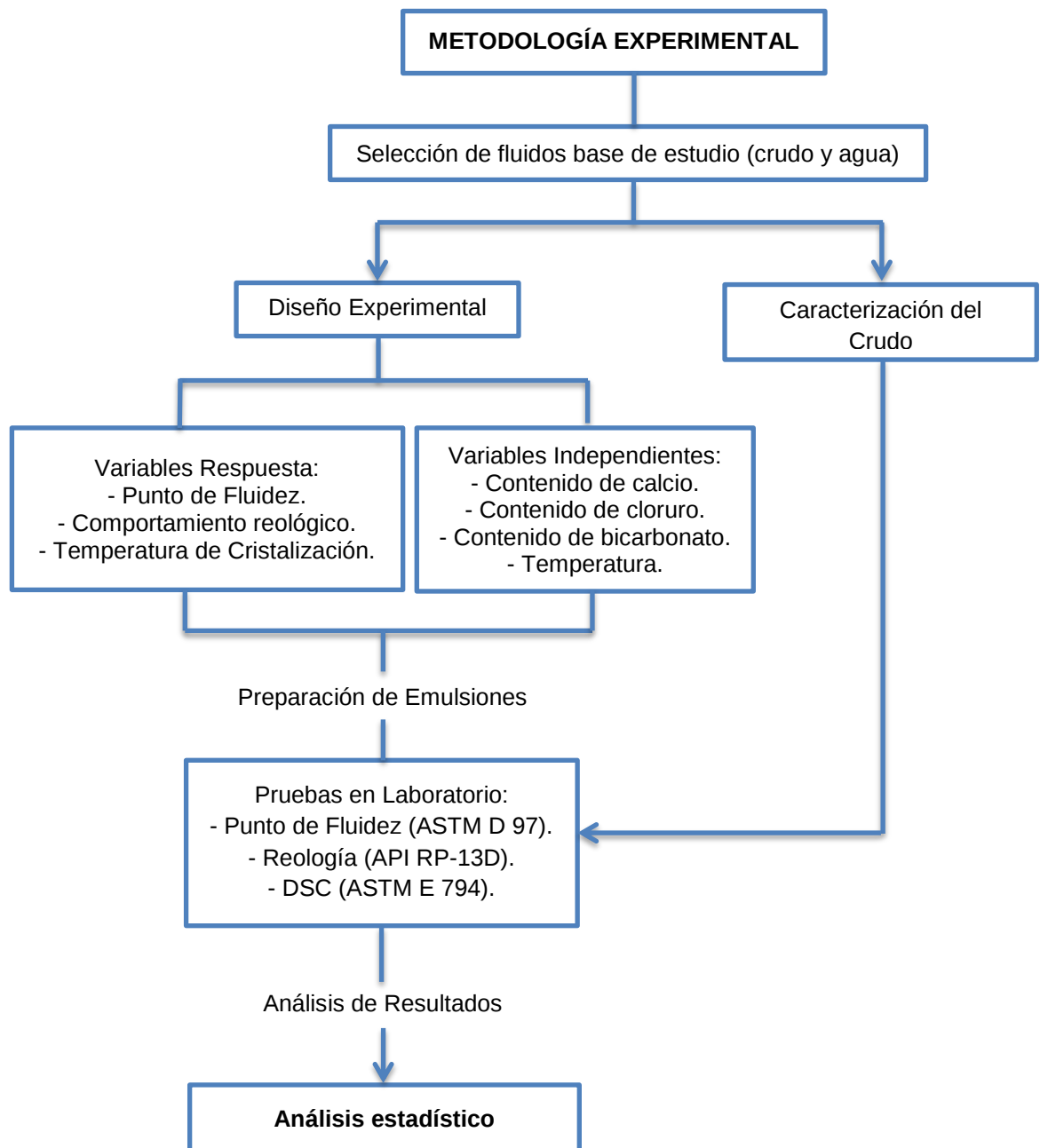


Figura 9. Metodología experimental para determinar el efecto del agua de formación en la precipitación de parafinas.

6.1.1. Determinación y Selección de los Fluidos Base de Estudio.

Para la selección del crudo y agua a emplear en la etapa experimental se tuvieron en cuenta características como contenido de parafinas, SARA, gravedad API y

composición fisicoquímica del agua, con el fin de identificar claramente el efecto del agua de formación y su contenido iónico en la precipitación de cristales. La información de estas características para el agua y crudo se obtuvo de investigaciones previas.

Selección del crudo.

El crudo del pozo Col-75 fue seleccionado debido a que históricamente este pozo ha presentado problemas de precipitación de parafinas, evidenciado en los periódicos trabajos de remoción de parafina. El crudo tiene gravedad API de 39.7°, punto de fluidez de 0°C (32 °F), punto de cristalización de 25,4°C (77,72 °F), viscosidad de 4 cp. a 30 °C (86 °F), contenido de ceras en el crudo del 19% w/w; el análisis SARA muestra un contenido de saturados del 61,27%, aromático del 26,12%, resinas de 12,32% y asfáltenos de 0,29%, el tipo de cera es microcristalina¹⁶, Bs&W de 0,5% y salinidad de 17500 ppm en promedio.

Selección del agua.

En un trabajo previo² se determinó la composición de muestras de agua de la formación de diferentes pozos del campo Colorado obteniendo la composición fisicoquímica para un total de seis pozos muestreados (Figura 10). La composición fisicoquímica del agua varía drásticamente entre los seis pozos muestreados, teniendo concentraciones cercanas a 0 ppm para iones como Ba^{+2} , Fe^{+2} y SO^{4-} ; el K^{+} y Mg^{+2} presentan valores poco uniformes por lo que no se tomaron en cuenta para preparar el agua a utilizar. Finalmente fueron seleccionados los iones con la menor variabilidad entre pozos muestreados, en la Figura 11 se presenta la variación de la concentración máxima y mínima de los iones Ca^{+2} y HCO^{-3} la cual fue entre 200 y 600 ppm. Para el caso del Cl^{-} fue entre 9000 y 26000 ppm, la mayor fuente del ion cloruro es el NaCl, el ion Na^{+} presenta una alta variación en su concentración por lo cual no fue reportado por las autoras (Simancas, D. y

¹⁶ POVEDA, D. "Diseño de un Tratamiento Químico para Remover Depósitos Orgánicos a Nivel de la Cara de la Formación. Aplicación Campo Colorado". Tesis de pregrado. UIS, 2009.

Villabona, C. 2012). Por lo anterior, los iones seleccionados fueron Ca^{+2} , HCO_3^{-} y Cl^- .

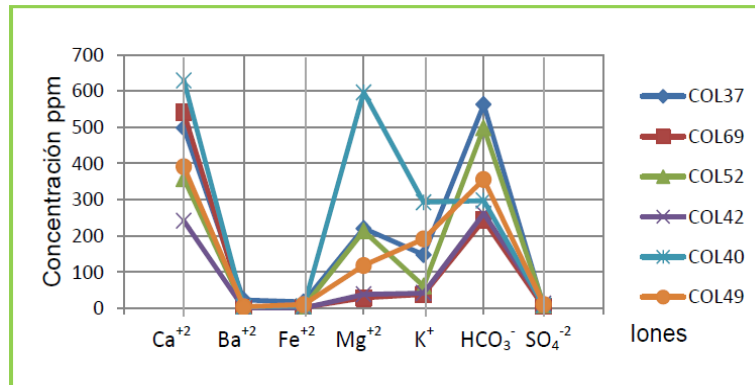


Figura 10. Composición fisicoquímica del agua de formación del Campo Colorado. SIMANCAS, D., VILLABONA, C. (2012).

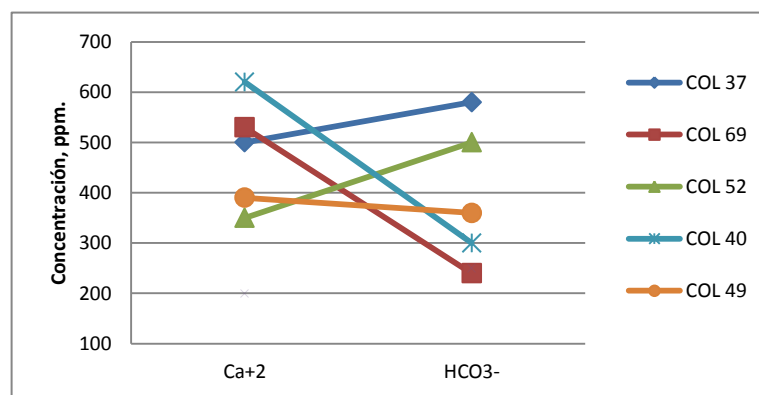


Figura 11. Concentraciones de Ca^{+2} y HCO_3^{-} en el agua de formación del Campo Colorado. SIMANCAS, D., VILLABONA, C. (2012).

6.1.2. Diseño Experimental y Pruebas de Laboratorio.

Un diseño experimental consiste en la planeación y metodología a seguir en un experimento; variables de respuesta y de entrada, número de experimentos y de qué manera se van a realizar.

En este estudio se busca observar el efecto o impacto que tienen la composición fisicoquímica del agua y la temperatura sobre las variables respuesta (punto de fluidez, comportamiento reológico y temperatura de cristalización). Por lo que el diseño experimental clasifica como cuasiexperimental el cual se caracteriza por dos

condiciones: MANIPULACIÓN, los investigadores provoca cambios intencionalmente en las variables independientes; NO ALEATORIO, debido a que la selección de sujetos de investigación se hace bajo un criterio de selección establecido.

En función de las variables independientes se obtuvo un diseño cuasiexperimental de tipo factorial 2^K cuyas características son:

- ✓ Manipulación de dos o más variables independientes e incluye dos o más niveles de experimentación con cada una de dichas variables.
- ✓ Es posible evaluar los efectos de cada variable independiente sobre la variable de respuesta o dependiente por individualmente y los efectos de las variables independientes conjuntamente, permitiendo observar efectos de interacción entre ellas.

Con el propósito de observar cómo se ve afectada la precipitación de parafinas en función de la composición fisicoquímica del agua emulsionada se seleccionaron las siguientes variables de respuesta:

Punto de Fluidez: (ASTM D97-93, Anexo E) es la temperatura más baja a la cual el crudo deja de fluir debido a la formación de una red de cristales de parafina al interior del mismo. Esta propiedad fue seleccionada ya que es de utilidad para el diseño de líneas de producción y transporte, además conocer la diferencia entre la temperatura de cristalización y el punto de fluidez permite tener un indicio de la estabilidad de las parafinas en solución.

Comportamiento Reológico: esta metodología permite determinar de manera visual el punto de cristalización del crudo. Fue seleccionada ya que cambios en la viscosidad de la emulsión crudo – agua, que se puede presentar desde el interior de la formación hasta las líneas de transporte, representan disminución de la producción e incremento en costos por tratamiento. En el Anexo F se presenta el procedimiento seguido y las características del equipo.

Temperatura de Cristalización: es la temperatura a la cual aparece el primer cristal de parafina. Esta propiedad fue seleccionada por su importancia durante el proceso de producción ya que permite identificar y predecir en qué momento se producen problemas de precipitación y deposición. Calorimetría de barrido diferencial (DSC) es la metodología empleada. En el Anexo G se presenta la descripción del proceso.

Para cada variable de respuesta se realizó un diseño experimental. Con el fin de aislar el efecto de la composición del agua en la precipitación de cristales, se mantuvieron constantes otros factores como corte de agua, velocidad de agitación (durante el proceso de emulsificación), ΔT entre la muestra y la mezcla refrigerante (para punto de fluidez) y velocidad de corte (para reología).

6.1.2.1. Diseño experimental pruebas de Punto de Fluidez.

Para observar el efecto individual y combinado de los iones mediante pruebas de punto de fluidez, se realizó un diseño experimental tipo factorial $2^3 \times 2$ con punto centrado, es decir tres variables independientes con dos niveles de experimentación (alto y bajo) y por duplicado, para un total de 18 experimentos. La Tabla 1 reporta los iones (variables independientes) con sus respectivas concentraciones a trabajar (niveles de experimentación). Adicionalmente fueron realizados cinco experimentos con concentraciones de iones al azar con el fin de validar la estadística obtenida, para un total de 23 experimentos contando los 18 bajo los niveles establecidos.

Tabla 1. Iones y su concentración utilizados en el Diseño de Experimentos.

Concentración (ppm)	Niveles (min. y max.)	
	-1	1
Ca^{++}	200	600
HCO_3^-	200	600
Cl^-	9000	26000

6.1.2.2. Diseño experimental pruebas de Comportamiento Reológico.

Experimentos de comportamiento reológico fueron realizados para observar si hay efecto sobre la viscosidad de las muestras, lo cual permite inferir algún efecto en la tendencia a formar redes cristalinas.

Se realizó un diseño experimental de tipo factorial $2^3 \times 10^1$ es decir, se trabajaron cuatro variables independientes (tres concentraciones iónicas y la temperatura), dos niveles de experimentación para las variables de concentración de iones y diez para la variable temperatura (ver Tabla 2), no se realizaron duplicados debido a la complejidad del tratamiento de las muestras durante la medición. De esta manera se obtuvo un total de 80 experimentos y uno adicional para medir el comportamiento reológico a una muestra de crudo deshidratado como línea base. Las mediciones fueron hechas a velocidad de corte constante de 60 RPM.

Tabla 2. Variables independientes (concentraciones y temperatura) utilizadas en el Diseño Experimental.

Variables Independientes	Niveles (min. y max.)	
	-1	1
Ca ⁺⁺ (ppm)	200	600
HCO ₃ ⁻ (ppm)	200	600
Cl ⁻ (ppm)	9000	26000
Temperatura (°C)	10	55

6.1.2.3. Diseño experimental pruebas de Temperatura de Cristalización.

El calorímetro de barrido diferencial fue empleado para la medición del punto de cristalización, el cual permite obtener información de manera más precisa.

Para este diseño experimental factorial $2^3 \times 2$ con punto centrado, se trabajaron tres variables independientes, dos niveles de experimentación (ver Tabla 1), y por duplicado, para un total de 18 experimentos.

6.1.3. Preparación de muestras.

Para llevar a cabo las mediciones en laboratorio fue necesario preparar las muestras de manera que asegure la estabilidad de la emulsión por un tiempo

mayor a la duración de cada prueba, punto de gran importancia debido a que solo se podían contar con “surfactantes naturales” (partículas de asfaltenos, arena y finos en suspensión) ya que la adición de surfactantes cambiaría la composición del agua y no sería posible ver el efecto de los iones de interés.

El crudo tomado en cabeza de pozo fue deshidratado por centrifugación cuyo Bs&W fue de 0,5% v/v. Para preparar el agua con los diferentes iones (Tabla 1), se utilizó agua desionizada. Cada muestra utilizada en el diseño experimental fue preparada agregando el agua con iones al crudo deshidratado (manteniendo el BSW original), calentada a 80°C para asegurar la completa disolución de posibles cristales y agitada con un Ultra-turrax a 9500 rpm.

El pH del agua empleado en las muestras no presentó mayor variación, en promedio se encontró dentro del rango de 8,1 – 8,5 de manera que el agua es de carácter básico. La Tabla 3 presenta los valores para diferentes mediciones.

Tabla 3. Valores de pH de muestras de agua con diferentes concentraciones de los iones calcio, carbonatos y cloruros.

PRODUCTO	pH			
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Promedio
Muestra 1	8,3	8,3	8,3	8,3
Muestra 2	8,2	8,2	8,2	8,2
Muestra 3	8,5	8,5	8,5	8,5
Muestra 4	8,1	8,1	8,2	8,2
Muestra 5	8,1	8,1	8,1	8,1
Muestra 6	8,2	8,2	8,2	8,2
Muestra 7	8,1	8,1	8,1	8,1
Muestra 8	8,5	8,5	8,5	8,5
Muestra 9	8,4	8,4	8,4	8,4

6.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Una vez terminada la etapa experimental, los resultados obtenidos fueron sometidos a un análisis de sensibilidad mediante el software de estadística STATGRAPHICS, se observaron tendencias y cambios en las variables respuesta según se modificaban las variables independientes, lo cual evidencia el efecto de la composición fisicoquímica del agua en la precipitación de parafinas.

6.2.1. Análisis de resultados para Punto de Fluidez.

Como línea de referencia fue tomado el punto de fluidez del crudo Col-75 con agua de formación obteniendo un valor de 3°C (37,4°F) y el crudo deshidratado con un valor de 0°C (32°F). En el Anexo H se presentan los valores obtenidos.

La Tabla 4 presenta el análisis de varianza (ANOVA) para el punto de fluidez, donde el *P-Value* para el calcio, el cloruro y la interacción calcio-cloruro son menores que 0,05 (nivel de significación científicamente aceptado) lo que indica que estas variables tienen un nivel de confianza superior al 95% y el diagrama de Pareto (Figura 12) muestra que la variación en sus concentraciones afectan el punto de fluidez significativamente. Se puede afirmar que el efecto del ion bicarbonato es nulo o despreciable.

Tabla 4. Análisis de varianza del punto de fluidez.

<i>Variable de entrada</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grado libertad</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
A:Calcio	81	1	81	32,4	0,0002
B:Bicarbonato	9	1	9	3,6	0,087
C:Cloruro	36	1	36	14,4	0,0035
AB	9	1	9	3,6	0,087
AC	36	1	36	14,4	0,0035
BC	0	1	0	0	1
Blocks	0	1	0	0	1
Total error	25	10	2,5		
Total (corr.)	196	17			

El diagrama de Pareto presentado en la Figura 12 muestra los iones con efecto significativo y la magnitud del mismo.

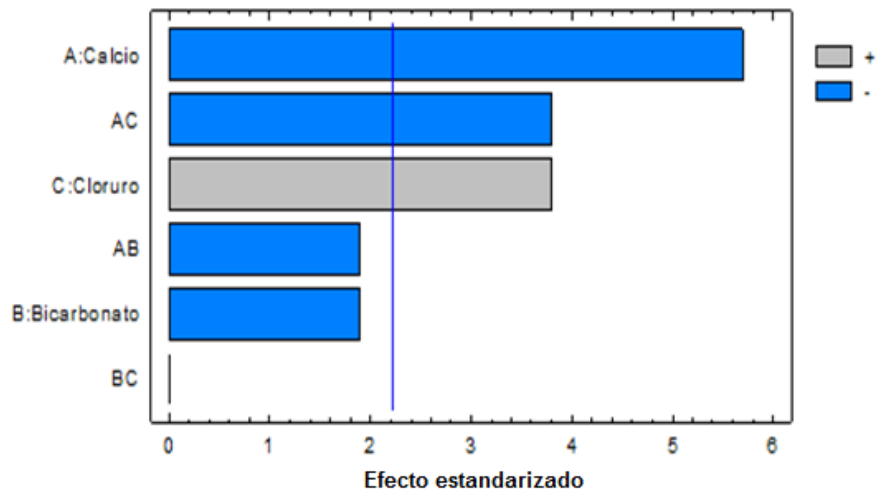


Figura 12. Diagrama de Pareto para Punto de Fluidez.

A continuación se presenta el modelo ajustado de punto de fluidez en función de los iones significativos para el crudo Col-75, las unidades de las variables están normalizadas entre -1 y 1 (ver Tabla 1):

$$Pto\ Fluidez(^{\circ}C) = -2,67 - 2,25(Ca^{++}) + 1,5(Cl^{-}) - 1,5(Ca^{++})(Cl^{-}) \quad [Ec.1]$$

Con R^2 de 87,3% y un R^2 ajustado de 80,3%. Lo que indica que el modelo se ajusta a los datos experimentales.

El diagrama de Pareto y la Figura 13 (superficie de respuesta) muestran el efecto de los iones Ca^{++} y Cl^{-} sobre el punto de fluidez, de manera que el principal efecto es el del ion Ca^{++} que actúa como depresor llevándolo hasta 6,0°C por debajo del punto de fluidez del crudo deshidratado (0,0°C) mientras que el ion Cl^{-} lo incrementa hasta 3,0°C por encima del punto de fluidez del crudo deshidratado; también se presenta un efecto combinado entre dichos iones, los cuales tienden a disminuirlo. El ion con más influencia es el calcio, incluso cuando el cloruro se encuentra en su nivel máximo. El HCO_3^{-} no tiene efecto significativo sobre el punto de fluidez.

Se concuerda con estudios previos (*Visitin et. al. 2008*) que el agua en emulsión dificulta la formación de la red cristalina al interior de la muestra, por lo que el

punto de fluidez disminuye. Sin embargo la información proporcionada por el punto de fluidez no permite identificar si el contenido iónico está ejerciendo influencia en la formación de la red cristalina de parafina o sobre la viscosidad de la emulsión lo cual también puede afectar la medición del punto de fluidez.

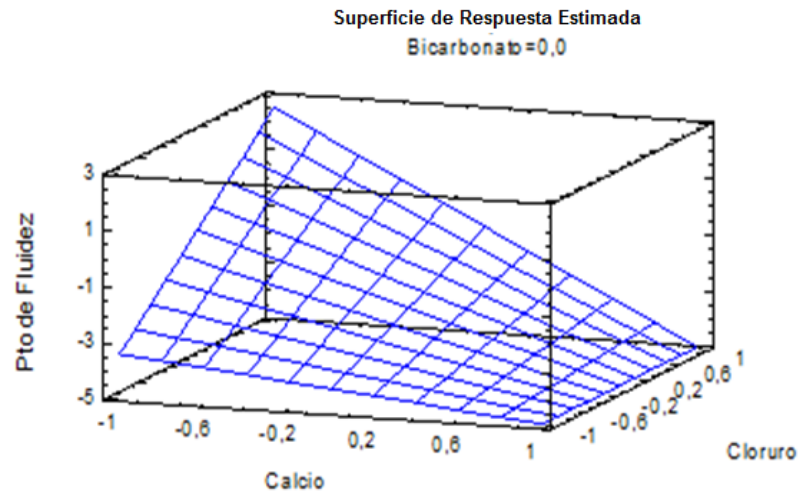


Figura 13. Superficie de respuesta, Punto Fluidez vs. Calcio – Cloruro. Efecto del Bicarbonato despreciable.

6.2.2. Análisis de resultados para Comportamiento Reológico.

La Figura 14 presenta los resultados obtenidos para el comportamiento reológico del crudo del pozo Col-75. Con fines comparativos e identificar fácilmente los efectos que tienen los diferentes componentes en solución se realizaron pruebas sobre una muestra de crudo deshidratado (muestra 0). Todas las pruebas fueron realizadas a condiciones de presión atmosférica (14,7 psi aprox.).

En el Anexo I se reportan las composiciones del agua utilizada en cada muestra y los resultados de viscosidad dinámica obtenidos.

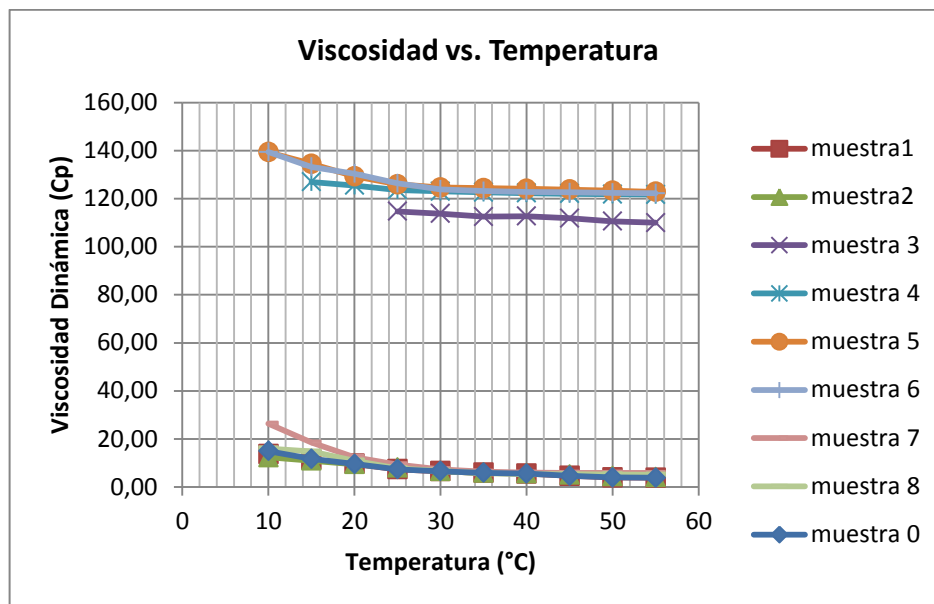


Figura 14. Curvas de comportamiento reológico para crudo deshidratado (muestra 0) y emulsiones con diferentes concentraciones de Ca^{++} , HCO_3^- y Cl^- .

La composición fisicoquímica del agua emulsionada mostró no tener efecto significativo sobre la temperatura de cristalización, la cual según las curvas de viscosidad dinámica está alrededor de los 30°C.

La información de la prueba de viscosidad evidencia el efecto del ion HCO_3^- sobre la viscosidad de las muestras 4, 5 y 6 las cuales tienen altas concentraciones de bicarbonato (ver Anexo I); ya que la curva de viscosidad del crudo deshidratado (muestra 0) oscila entre 4 y 16 Cp. La curva de viscosidad para las muestras con altas concentraciones de HCO_3^- oscilan en un rango entre 120 y 140 Cp lo que representa un incremento de la viscosidad de hasta seis (6) veces con respecto a la viscosidad del crudo deshidratado.

Por otra parte las muestras 1, 2, 7 y 8 con bajas concentraciones de HCO_3^- tienen un buen ajuste a la línea base (muestra 0 – crudo deshidratado).

En la Tabla 5 se presenta en análisis de varianza para la viscosidad en función de la composición del agua emulsificada, donde el *P-Value* para el bicarbonato y la interacción bicarbonato-cloruro es menor a 0,05 lo que indica que los resultados tienen un nivel de confianza superior al 95%.

Tabla 5. Análisis de varianza para Viscosidad Dinámica.

Variable de entrada	Suma de cuadrados	Grado libertad	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Value
A: Calcio	53,66	1	53,66	0,28	0,5993
B: Bicarbonato	134029,0	1	134029,0	697,15	0,0000
C: Cloruro	16,60	1	16,60	0,09	0,7699
D: Temperatura	1835,7	1	1835,7	9,55	0,0031
AB	36426,7	1	36426,7	189,47	0,0000
AC	38001,1	1	38001,1	197,66	0,0000
AD	2336,95	1	2336,95	12,16	0,0009
BC	40300,3	1	40300,3	209,62	0,0000
BD	2161,41	1	2161,41	11,24	0,0014
CD	2029,74	1	2029,74	10,56	0,0019
DD	1955,49	1	1955,49	10,17	0,0023
Total error	11150,6	58	192,25		
Total (corr.)	266618,0	69			

El diagrama de Pareto obtenido para este experimento (Figura 15) muestra la magnitud del efecto del ion Bicarbonato en la viscosidad del crudo y los efectos de los iones cloruro y calcio.

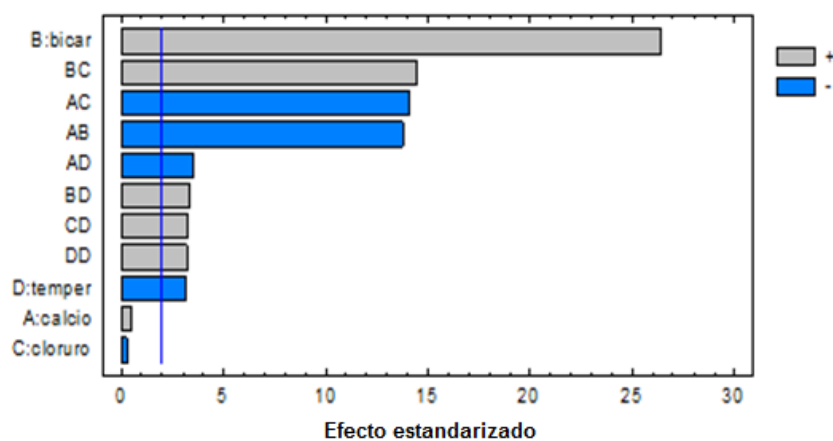


Figura 15. Diagrama de Pareto para Viscosidad Dinámica.

El modelo ajustado de viscosidad dinámica en función de los iones significativos para el crudo Col-75 es el siguiente:

$$\begin{aligned} \mu(Cp) = & 92,07 + 57,89(HCO_3^-) - 8,4(T) - 30,18(Ca^{++})(HCO_3^-) - \\ & 30,82(Ca^{++})(Cl^-) - 9,47(Ca^{++})(T) + 31,74(HCO_3^-)(Cl^-) + 9,10(HCO_3^-)(T) + \\ & 8,82(Cl^-)(T) + 14,73(T^2) \end{aligned} \quad [Ec. 2]$$

Las unidades de las variables de entrada están normalizadas entre -1 y 1 (ver Tabla 2). Del modelo se han retirado las variables de entrada Calcio (A: Calcio) y cloruro (C: cloruro) debido a que tienen un *P-value* mayor a 0,05 por lo que de manera individual no tienen efecto significativo. Para este modelo (Ec. 2) se obtuvo un R^2 de 95,81% y un R^2 ajustado de 95,02% lo que indica que el modelo se ajusta a los datos experimentales.

La superficie de respuesta (Figura 16) muestra cómo las altas concentraciones del ion bicarbonato y cloruro tienden a incrementar el valor de la viscosidad.

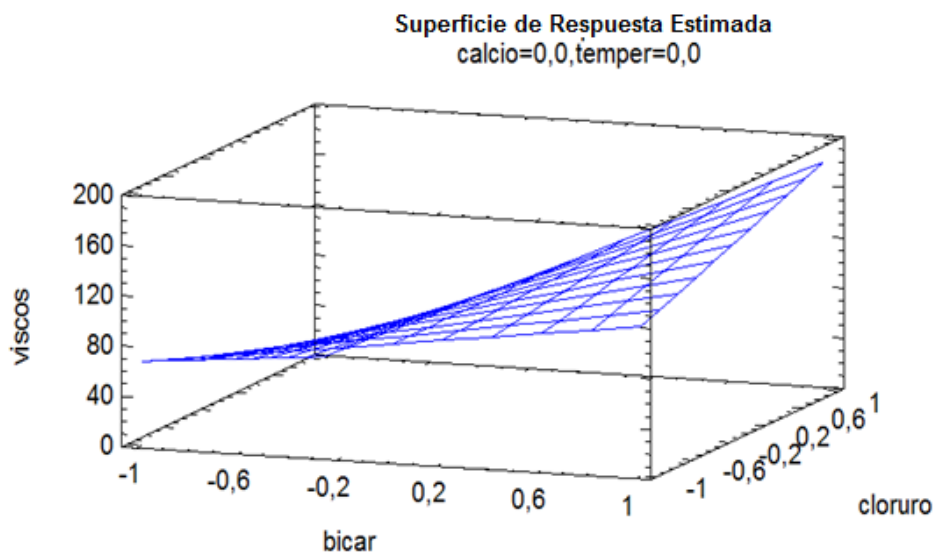


Figura 16. Superficie de respuesta Viscosidad dinámica vs. Bicarbonato – Cloruro.

Según la información estadística (Figura 15, diagrama de Pareto) el ion HCO_3^- es la sustancia con mayor efecto, seguido por la interacción entre el HCO_3^- y el Cl^- las cuales incrementan la viscosidad de las muestras.

La fuente para el bicarbonato fue el $NaHCO_3$ y para los iones cloruro fue el $NaCl$. Estas dos sustancias son solubles en agua y para valores de pH entre 8,1 y 8,5 (valores en los que oscilan las muestras empleadas) los iones HCO_3^- , Cl^- y Na^+ se

encuentran totalmente disociados¹⁷. La Figura 17 muestra la curva de disolución para las especies carbonatadas, el pH de las muestras oscila entre 8,1 y 8,5 por lo cual se confirma que la especie carbonatada de mayor presencia es el HCO_3^- con un 97%.

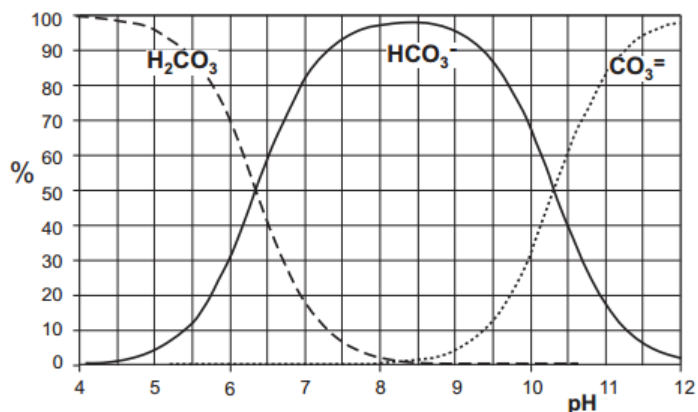


Figura 17. Curva de disolución para especies carbonatadas.
SANCHEZ, J. "Especies Carbonatadas".

Según González *et. al.* (2003)¹⁸ existen asfaltenos y resinas con carga polar positiva en su superficie. De manera que en la interface crudo – agua el ion HCO_3^- disuelto en agua actúe como cabeza hidrofílica (con carga negativa) y el asfalteno o resina como cola lipofílica (con carga positiva) formando una especie de molécula de surfactante aniónico la cual ayuda a estabilizar la emulsión. Por lo tanto se propone que el hecho de que altas concentraciones de bicarbonato incrementen la viscosidad se debe más a la interacción con asfaltenos y/o resinas y no con moléculas de parafina.

En los resultados la estadística muestra que de manera individual el Cl^- no ejerce ningún efecto en la viscosidad de la emulsión. Sin embargo se aprecia un efecto combinado entre el HCO_3^- y el Cl^- que tiende a incrementar la viscosidad, aunque no con la misma magnitud que lo hace el bicarbonato. Esto probablemente no se deba a la presencia del Cl^- sino del Na^+ ya que al aumentar la concentración de

¹⁷ RAMETTE, R. "Equilibrio y Análisis Químico". Fondo Educativo Interamericano. 1983.

¹⁸ GONZÁLEZ, G., NEVES, G., SARAIVA, S., LUCAS, E., dos ANJOS, M. "Electrokinetic Characterization of Asphaltenes and the Asphaltenes – Resins Interaction". Energy & Fuels, 2003, 17, 879 – 886.

cloruro lo hace la concentración del ion sodio haciendo más propensa la reacción con el bicarbonato disminuyendo la cantidad de iones HCO_3^- que interactúe con los grupos polares positivos presentes en la superficie de los asfaltenos y/o resinas.

Las interacciones de los iones cloruro, calcio y temperatura mostradas por la estadística son despreciables debido a que no muestran efecto sobre las curvas de viscosidad obtenidas experimentalmente (muestras 1, 2, 7 y 8).

6.2.3. Análisis de resultados para Temperatura de Cristalización.

De acuerdo al diseño experimental previamente definido fueron llevadas a cabo mediciones de temperatura de cristalización por duplicado a las nueve muestras de crudo y agua con las concentraciones mostradas en la Tabla 1. En el Anexo J se muestran las composiciones de las muestras y resultados obtenidos.

Como aparato de medición fue utilizado el CALORIMETRO DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC Q10) del laboratorio de la escuela de Ingeniería Química.

La Tabla 6 presenta el análisis de varianza (ANOVA) para el punto de cristalización, donde el P-value para el cloruro es el único valor menor que 0,05 lo que indica que las variables restantes no tienen un nivel de confianza significativo para afirmar si existe efecto del agua y su composición sobre la temperatura de cristalización.

Esto se debe a que la información medida con el calorímetro (DSC Q10) no es confiable ya que la presión del vapor de agua liberado al poner en marcha el equipo rompía las cápsulas porta-muestra lo cual dificultó llevar a cabo las pruebas.

Tabla 6. Análisis de varianza para la Temperatura de cristalización.

<i>Variable de entrada</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grado libertad</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
A:Calcio	0,887778	1	0,887778	0,18	0,6874
B:Bicarbonato	2,78677	1	2,78677	0,55	0,4815
C:Cloruro	34,2861	1	34,2861	6,80	0,0351
AB	7,79138	1	7,79138	1,54	0,2539
AC	11,0098	1	11,0098	2,18	0,1831
BC	11,8463	1	11,8463	2,35	0,1693
Blocks	26,7485	1	26,7485	5,30	0,0548
Total error	35,3098	7	5,04425		
Total (corr.)	126,446	14			

En el diagrama de Pareto presentado en la Figura 18 se muestran los iones con efecto significativo y la magnitud del mismo.

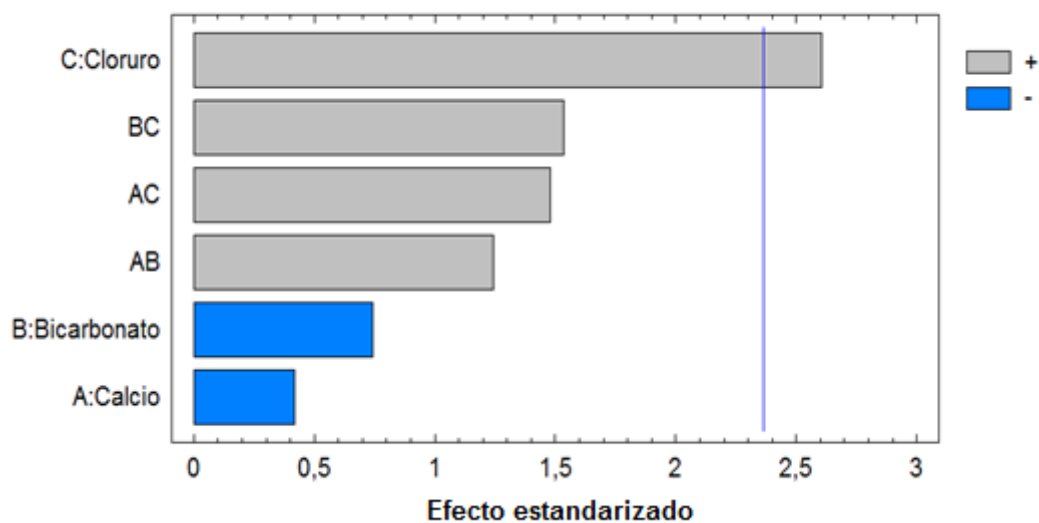


Figura 18. Diagrama de Pareto para Temperatura de cristalización.

Para este modelo se obtuvo un R^2 de 72,07% y un R^2 ajustado de 51,13%. Por lo tanto se puede decir que el ajuste del modelo no es aceptable y los resultados obtenidos no son confiables.

Podemos inferir que la metodología de calorimetría de barrido diferencial para medir el punto de cristalización en este tipo de muestras (emulsiones crudo – agua) no es el adecuado porque la presencia de agua afecta la estabilidad de las mismas por los cambios extremos de temperatura desde de 120 a - 40 °C.

CONCLUSIONES

Se observó un efecto de la composición del agua en el punto de fluidez, donde el Ca^{++} actúa como depresor llevándolo hasta $6,0^{\circ}\text{C}$ por debajo del punto de fluidez del crudo deshidratado ($0,0^{\circ}\text{C}$), mientras que el ion Cl^{-} lo incrementa $3,0^{\circ}\text{C}$ por encima del punto de fluidez de crudo deshidratado. Sin embargo a partir de esta información no es posible afirmar que el efecto se da directamente sobre la precipitación de cristales.

El ion HCO_3^{-} mostro tener efecto sobre la viscosidad de las muestras ya que la curva de viscosidad del crudo deshidratado (muestra 0) oscila entre 4 y 16 Cp mientras que la curva de viscosidad para las muestras con alta concentración de HCO_3^{-} (muestras 4, 5 y 6) oscilan en un rango entre 120 y 140 Cp lo cual representa un incremento de la curva de viscosidad hasta seis (6) veces con respecto a la curva de viscosidad para el crudo deshidratado (muestra 0). Se plantea que el incremento de viscosidad se debe a la interacción entre los aniones bicarbonato y asfaltenos o resinas con grupos polares positivos en su superficie.

A partir de la información aportada por las pruebas de viscosidad dinámica, la composición del agua en emulsión mostró no tener efecto significativo sobre la temperatura de cristalización de parafinas (alrededor de 30°C). Sin embargo esta medición es visual e imprecisa.

En todo campo de petróleo, la producción de agua tiende a incrementar a lo largo de su vida productiva, por lo tanto un conocimiento de las características del agua y su influencia en la precipitación de escamas orgánicas es fundamental para tomar medidas preventivas. Este estudio presenta una primera aproximación que demuestra que la composición del agua emulsionada tiene efecto en ciertas propiedades del crudo.

RECOMENDACIONES

A partir de los efectos observados sobre el punto de fluidez y viscosidad de la emulsión se recomienda continuar investigando este tema trabajando con muestras de crudo y agua de otros campos, con el fin de obtener un rango de concentraciones más amplio para los iones estudiados e incluir nuevos componentes que no estaban presentes en el agua de formación del Campo Colorado, además trabajar con crudos de composición y características diferentes para validar o confirmar el efecto de la composición del agua en la precipitación de parafinas y la viscosidad de las emulsiones.

Se recomienda realizar pruebas para evaluar el efecto de la composición fisicoquímica del agua emulsionada directamente sobre el punto de cristalización utilizando metodologías más precisas y que no presenten problemas por la presencia de agua en emulsión, se propone utilizar dispersión de haz de luz o dispersión de haz cercano al infrarrojo (NIR).

A partir de la observación del efecto del HCO_3^- en el incremento de la viscosidad se recomienda llevar a cabo el estudio de la interacción entre aniones, asfaltenos y resinas los cuales demostraron afectar la estabilidad de la emulsión crudo - agua. Llevar a cabo estudios de precipitación de asfaltenos y resinas mediante electroforesis en el crudo del Campo Colorado con el fin de determinar la carga superficial de estas moléculas y conducir experimentos de interacción con los iones disueltos en el agua para confirmar la hipótesis planteada en este estudio.

BIBLIOGRAFÍA

- ABDOU, M. "Valor del Agua de Formación". Oilfield Review, 2011: 23.
- AHMADUN, F., PENDASHTEH, A., CHUAH, L., RADIAH, D., SIAVASH, S., ZAINAL, Z. "Review of technologies for oil and gas produced water treatment". Journal of Hazardous Materials, 170, 530 – 551. 2009.
- AHN, S., WANG, K.S., SHULER, P.J. "Paraffin Crystal and Deposition Control by Emulsification". SPE 93357. Houston, Texas, U.S.A. 2005.
- ANOSIKE, C. F. "Effect of flow patterns on oil–water flow paraffin deposition in horizontal pipes". Tulsa University, Tulsa, OK, 2007.
- ARIZA, Emiliano. "Determinación del umbral de cristalización de las parafinas en el crudo del campo Colorado". Tesis de maestría. UIS, Bucaramanga, 2008.
- BRUNO, A., SARICA, C., CHEN, H. "Paraffin Deposition During the Flow of Water-in-Oil and Oil-in-Water Dispersions in Pipes". SPE 114747, 2008.
- COUTO, G.H., CHEN, H., DELLECASE, E., SARICA, C., VOLK, M. "An Investigation of Two-Phase Oil/Water Paraffin Deposition". Paper OTC 17963, Houston, Texas, U.S.A., 2006.
- De VIANA, J. "Disposición y Tratamiento del Agua Producida". ARPEL. Montevideo Uruguay. 2010.
- GONZÁLEZ, G., NEVES, G., SARAIVA, S., LUCAS, E., dos ANJOS, M. "Electrokinetic Characterization of Asphaltenes and the Asphaltenes – Resins Interaction". Energy & Fuels, 2003, 17, 879 – 886.
- GROSSO, Jorge. "Experiencias en el transporte y majeo de crudos parafínicos a escala de laboratorio, planta piloto y experiencias industriales". Primer simposio Campo Escuela Colorado. Bucaramanga. 2009.
- HOFFMANN, R., AMUNDSEN, L., HUANG, Z., ZHENG, S. and FOGLER, H. "Wax Deposition in Stratified Oil/Water Flow". Energy & Fuels, 2012, 26, 3416–3423.
- KELLAND, M. "Production Chemicals for the Oil & Gas Industry". CRC Press. 2009.
- MARTINEZ, R., AMAYA, M. "Aplicación de un tratamiento químico para el control de parafina en la tubería de producción en el crudo del Campo Escuela Colorado". Tesis de pregrado. UIS, 2010.

MERINO, D., MARGARONE, M., CORRERA, S. "Kinetics of waxy gel formation from batch experiments". Energy Fuels. 2007.

PAN, H. FIROOZABADI, A. FOTLAND, P. "Pressure and Composition Effect on Wax Precipitation: Experimental Data and Model Results". SPE 36740. 1998.

POVEDA, D. "Diseño de un Tratamiento Químico para Remover Depósitos Orgánicos a Nivel de la Cara de la Formación. Aplicación Campo Colorado". Tesis de pregrado. UIS, 2009.

RAMETTE, R. "Equilibrio y Análisis Químico". Fondo Educativo Interamericano. 1983.

RESTREPO, Alejandro. "Teoría de daño de formación y aplicaciones en campos del Piedemonte". Equión Energía Limited, 2013.

SANCHEZ, J. "Especies Carbonatadas" [en línea]. Universidad de Salamanca, Departamento de Geología [citado el 29 de Enero de 2014]. http://hidrologia.usal.es/temas/Especies_carbonatadas.pdf.

SIMANCAS, D., VILLABONA, C. "Diseño y Evaluación de un Fluido para Remoción de Escamas de Carbonato de Calcio a partir de una Solución de EDTA". Tesis de pregrado. UIS, 2012.

TOLOZA, S. "Identificación de los factores geológicos que afectan las características geoquímicas de los crudos del Campo Escuela Colorado". Tesis de pregrado, UIS. 2009.

VENKATESAN, R., ÖSTLUND, J., CHAWLA, H., WATTANA, P. "The Effect of Asphaltenes on the Gelation of Waxy Oils". Energy & Fuels, 17. 2003.

VISINTIN, R.F.G., LOCKHART, T.P., LAPASIN, R., D'ANTONA, P. "Structure of Waxy Crude Oil Emulsion Gels". J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2008, 149, 34–39.

YANG, X., KILPATRICK, P. "Asphaltenes and Waxes Do Not Interact Synergistically and Coprecipitate in Solid Organic Deposits". Energy & Fuels. 2005.

ZHANG, Y., GONG, J., REN, Y., WANG, P. "Effect of Emulsions Characteristics on Wax Deposition from Water-in-Waxy Crude Oil Emulsions Under Static Cooling Conditions". Energy & Fuels, 2010, 24, 1146–1155.

ANEXOS

ANEXO A. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS.

Temperatura: es el factor predominante en el fenómeno de cristalización, el más estudiado y entendido. Un descenso en la temperatura del sistema provoca la desestabilización de las moléculas de parafina con mayor peso molecular siendo las primeras en precipitar y actúan como centro de nucleación para la formación del cristal. La precipitación y deposición de parafinas está caracterizada por cuatro temperaturas: Punto de cristalización, punto de gel, punto de fluidez y temperatura de fusión (congelamiento).

Presión: experimentalmente se ha encontrado que para crudos por encima del punto de burbuja la reducción de la presión representa mayor solubilidad (menor temperatura de cristalización) debido a que los componentes livianos evitan la formación de cristales, mientras que para crudos por debajo del punto de burbuja la reducción de presión provoca la volatilización de los componentes más livianos lo que disminuye la solubilidad de la parafina en el crudo¹⁹.

Composición del crudo: la presencia tanto de componentes saturados de cadena corta como de componentes aromáticos mejora la solubilidad de las moléculas pesadas en el crudo.

Naturaleza de la Solución: se está investigando el efecto de diferentes factores que se encuentran en contacto con el crudo dentro de los cuales están material sólido: arena, finos, asfaltenos, productos de corrosión y escamas inorgánicas; componentes no hidrocarburos en solución (CO₂ y azufre); agua de formación y su contenido iónico.

¹⁹ PAN, H. FIROOZABADI, A. FOTLAND, P. "Pressure and Composition Effecto on Wax Precipitation: Experimental Data and Model Results". SPE 36740. Julio 1998.

Material sólido – Asfaltenos: Venkatesan et al. (2003)²⁰ encontraron que la adición de asfaltenos causa una disminución en la temperatura de gel para muestras de crudo parafínico previamente preparadas. Kriz & Andersen encontraron que dicho efecto estaba fuertemente ligado al nivel de dispersión o floculación de los asfaltenos y no a su composición fisicoquímica, concluyendo que los asfaltenos, cuando se encuentran a bajas concentraciones y bien dispersos, son propensos a interactuar con las moléculas de parafina y pueden ser incorporados dentro de la estructura del cristal.

Agua en emulsión: Se ha demostrado que el agua de formación en emulsión con el crudo tiene efecto tanto en la precipitación como en la deposición.¹⁰⁻¹⁵

La totalidad de resultados concluyen que el agua dificulta el proceso de formación de la red de cristales (gelificación del crudo) debido a que reduce el coeficiente de dispersión de las moléculas al interior del fluido y moja las superficies donde se depositarán, actuando como barrera protectora.

²⁰ VENKATESAN, R., ÖSTLUND, J., CHAWLA, H., WATTANA, P., NYDÉN, M., FOGLER, H.S. "The Effect of Asphaltenes on the Gelation of Waxy Oils". Energy & Fuels 17, 2003.

ANEXO B. PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DEL AGUA DE PRODUCCIÓN RANGO DE VALORES A NIVEL MUNDIAL.

Algunas propiedades del agua de formación y/o producción son de vital importancia para la explotación de un campo y el desarrollo de programas de aseguramiento de flujo. A continuación se presentan rangos estadísticos de valores tomados de diferentes campos a nivel mundial:

Tabla 7. Resumen de los parámetros del agua de producción en el mundo.

Parámetro	Valor	Metales pesados	Valor (mg/L)
Densidad, Kg/m ³	1014 – 1040	Calcio	13 – 25800
Tensión superficial (dinas/cm)	43 – 78	Sodio	132 – 97000
Carbono orgánico total (TOC), mg/L.	0 – 1500	Potasio	24 – 4300
Demanda química de oxígeno (COD), mg/L	1220	Magnesio	8 – 6000
Solidos totales en suspensión (TSS), mg/L	1,2 – 1000	Aluminio	310 – 410
pH	4,3 – 10	Boro	5 – 95
Total Oil, mg/L	2 – 565	Bario	1,3 – 650

Parámetro	Valor	Metales pesados	Valor (mg/L)
Contenido de volátiles, mg/L	0,39 – 35	Cadmio	<0,005 – 0,2
Bases/neutrales, mg/L	<140	Cromo	0,02 – 1,1
Cloruro, mg/L	80 – 200000	Cobre	<0,002 – 1,5
Bicarbonato, mg/L	77 – 3990	Litio	3 – 50
Sulfato, mg/L	<2 – 1650	Manganesio	<0,004 – 175
Amoniaco, mg/L	10 – 300	Estroncio	0,02 – 1000
Sulfito, mg/L	10	Titanio	<0,01 – 0,7
Ácidos orgánicos pesados, mg/L	<1 - 63	Zinc	0,01 – 35
Fenoles, mg/L	0,009 – 23	Arsénico	<0,005 – 0,3
Ácidos grasos volátiles, mg/L	2 – 4900	Mercurio	<0,001 – 0,002
		Berilio	<0,001 – 0,004

Fuente: AHMADUN, F. et. al. 2009.

ANEXO C. COMPONENTES DISUELTOS EN EL AGUA DE PRODUCCIÓN E ÍNDICES DE ESTABILIDAD.

Los componentes comúnmente encontrados en solución en el agua de formación son:

Compuestos hidrocarburos: Existen ciertos tipos de hidrocarburos que son solubles o pueden encontrarse en suspensión; como ácidos orgánicos (ácido fórmico, carboxílico y propinóico), benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos, fenoles e hidrocarburos alifáticos y aromáticos de bajo peso molecular son comúnmente encontrados disueltos en el agua de producción. La cantidad de compuestos hidrocarburos solubles en agua depende del tipo de crudo, los volúmenes y tiempo de producción. La cantidad de hidrocarburos en suspensión depende de la densidad del crudo, velocidad de agitación de la mezcla crudo – agua y la tensión interfacial entre ambos fluidos.

Minerales de formación: el agua contiene cationes, aniones, metales pesados y material radioactivo disueltos provenientes de la formación. Cationes como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} y aniones como Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- que afectan las características del agua como capacidad de almacenamiento (*buffering capacity*), salinidad y carácter incrustante. Metales pesados como cadmio, cromo, cobre, mercurio, níquel y zinc son solubles en el agua y su presencia depende de la geología y del tiempo de producción del pozo.

Sólidos: materiales como arena, finos, productos de corrosión, cristales de parafinas, asfaltenos y escamas inorgánicas se mantienen en suspensión en el agua alterando propiedades relacionadas con el carácter incrustante y tendencia a formar emulsiones.

Gases disueltos: comúnmente es posible encontrar CO_2 , O_2 y H_2S en solución.

Índices de estabilidad²¹.

Según la composición fisicoquímica el agua de formación puede ser de carácter incrustante, agresivo, corrosivo o inerte, dicho carácter depende del equilibrio carbónico, es decir de la disolución de CO_2 y del comportamiento que las especies carbonatadas.

Existen modelos analíticos que permiten predecir la precipitación de escamas inorgánicas u obtener un estimado del carácter incrustante del agua:

- **Índice de saturación de Langelier (LSI):** Indica el grado de saturación de carbonato de calcio en el agua, utiliza el pH como variable principal (alcalinidad y dureza), corresponde a la diferencia entre el pH medido y el pH de equilibrio o saturación. Puede ser interpretado como el cambio necesario de pH requerido para llevar el agua al equilibrio.
- **Índice de Ryznar (RSI):** Ryanar observó que aguas de alta y baja dureza pueden llegar a tener valores de LSI iguales, por lo que propuso una modificación al índice de Langelier (LSI) para proporcionar una mejor predicción de la tendencia a precipitar el carbonato de calcio.
- **Índice de Puckorius:** También conocido como índice práctico de incrustación. Similar al de Ryznar (RSI), utiliza un valor calculado del pH (pH_{EQ}) en lugar del pH medido directamente.
- **Índice de Larson – Skold:** Se considera los cloruros, sulfatos y alcalinidad total. No funciona bien para aguas con alcalinidad muy baja o muy alta.
- **Índice de Stiff & Davis:** Es una forma extendida del LSI para predecir incrustaciones de carbonato de calcio en aguas de alta salinidad, por lo que lo hace útil en el análisis del agua de formación y producción. Supera las limitaciones del LSI en aguas con alto contenido de sólidos disueltos. El diagrama de Stiff permite identificar de manera fácil y rápida la tendencia incrustante de diferentes muestras de agua.

²¹ PATTON, C. "Oilfield Water Systems". Campbell Petroleum Series. Capítulos 2 y 3. 1977.

ANEXO D. GENERALIDADES DEL CAMPO COLORADO.

Localización.

El Campo Colorado está localizado en la Cuenca del Valle Medio del Magdalena, en la Provincia Estructural del Piedemonte Occidental de la Cordillera Oriental, en la vereda de Chucurí, departamento de Santander.

Formaciones productoras.

En el perfil estratigráfico del Campo Colorado se encuentran las formaciones Colorado, Esmeralda, Mugrosa y La Paz de tope a base respectivamente, estas se dividen en zonas A, B, C, D y E, depositadas en un sistema fluvial meándrico, con intercalaciones de areniscas y lodolitas continentales.

Las principales zonas productoras son B y C pertenecientes a la formación Mugrosa, dichas zonas se dividen en cuatro unidades operacionales con porosidades promedio de 12,9% para la zona B1, 13,5% zona B2, 15,7% para la zona C1 y 19,6% para la zona C2 y con espesores promedio de arena neta productora de 21,8; 23,2; 24,9; y 42,3 pies respectivamente.

Caracterización del crudo del Campo Colorado.

Toloza, S., 2009²⁷ realizó un estudio detallado del crudo del Campo Colorado basado en la geoquímica del yacimiento, concluyendo que se trata de un crudo relativamente homogéneo y de origen común, es decir, proveniente de la misma roca madre. Debido a su gravedad API (mayores a 33°API) y análisis SARA se determina que son crudos livianos altamente parafínicos, con porcentajes de fracción Saturada mayores a 60% (para el Col-75 de 75%) y bajas fracciones de Resinas y Asfaltenos lo que indica un alto grado de madurez y baja biodegradación.

Problemas por precipitación de parafinas.

Debido a la naturaleza parafínica del crudo el principal problema de producción asociado es de precipitación y depositación de parafinas, en menor medida se presentan depositación de asfaltenos y escamas inorgánicas, bloqueos por agua, emulsiones e hinchamiento de arcillas debido a la poca producción de agua producto de la ausencia de un acuífero activo.

Según estudios²² determinó que el problema de precipitación de parafinas se agudizó debido a la inyección de aceite caliente para remover depósitos de parafina en la tubería de producción, lo cual trasladó el problema de la tubería hacia la formación debido a la alteración de la composición del crudo lo que provocó la re-precipitación al interior de la roca.

Estas características permiten que el Campo Colorado funcione como un laboratorio para la investigación de aseguramiento de flujo por precipitación de parafinas.

²² ECOPETROL S.A. "Diagnóstico y Estrategias de Recobro en el Campo Colorado". Gerencia Magdalena Medio. Instituto Colombiano del Petróleo (ICP). Diciembre, 2003.

ANEXO E. NORMA ASTM D 97 PARA MEDICIÓN DE PUNTO DE FLUIDEZ.

1. **Alcance.** La norma ASTM D 97 presenta el protocolo dispuesto para medir el punto de fluidez a muestras de crudos tanto ligeros como pesados.
2. **Resumen del método.** Consiste de un calentamiento preliminar seguido de un enfriamiento paulatino mientras se examinan las características de flujo a intervalos. La temperatura más baja a la cual se observa movimiento es reportada como punto de fluidez.
3. **Consideraciones.** Este método es apropiado para aceites negros y ligeros. La muestra debe estar libre de agua y si es el caso debe deshidratarse previamente.

Para la presente investigación se trabajaron emulsiones crudo-agua debido a los objetivos planteados.

4. Equipos, elementos y accesorios.

- Recipiente de prueba: Tubo de vidrio claro, fondo plano. OD de 33,2 a 34,8 mm y altura de 115 a 125 mm.
- Termómetros según indica la tabla:

Termómetro	Rango	ASTM	IP
Alto cloud y pour point	-38 a 50 °C	5C	1C
Bajo cloud y pour point	-80 a 20 °C	6C	2C
Punto medio	32 a 127 °C	61C	63C

- Tapón y disco de cubierta de corcho.
- Baño de temperatura, se debe implementar con mezclas refrigerantes apropiadas de manera que puedan alcanzarse las temperaturas requeridas.
- Recipiente refrigerante para contener el baño de temperatura.

- Tubos de cobre para aislar el recipiente de vidrio de la prueba y evitar que este entre en contacto directo con el refrigerante.

5. Preparación.

- Identifique la muestra.
- El recipiente de prueba es un cilindro de fondo plano, cuya marquilla de llenado debe estar a $5,4 \pm 0,3$ cm del fondo.
- Seleccione el termómetro ASTM apropiado de acuerdo al rango de temperatura.

6. Procedimiento.

- Vierta el aceite en un recipiente de prueba limpio hasta el nivel indicado. Cuando sea necesario realice un precalentamiento de la muestra por lo menos 20°C por encima del punto de fluidez esperado pero no mayor a 60°C .
- Inmediatamente cierre el recipiente con un tapón de corcho y el termómetro seleccionado. Ajuste la posición del termómetro y del corcho para obtener un sellado hermético.
- Revisar el correcto montaje del equipo. Asegúrese que el tubo de cobre, tapón y disco de corcho estén limpios y secos.
- Una vez el aceite se haya enfriado y se forme la red de cristales, evite agitar mecánicamente la muestra, no permita que el termómetro se mueva al interior de la muestra. Cualquier disturbio provocará la ruptura de la delicada red inicialmente formada lo que conducirá a resultados erróneos.
- El punto de fluidez se expresa como enteros positivos o negativos múltiplos de 3°C . Empiece a examinar la apariencia del crudo cuando la temperatura este 9°C por encima del punto de fluidez esperado. Cada 3°C por debajo de la temperatura de inicio retire la mezcla condensada alrededor del tubo de vidrio para permitir la visibilidad, se recomienda utilizar un trapo limpio mojado en alcohol (etanol o metanol). Incline el recipiente lo suficiente (aproximada mente 45°) para determinar si hay movimiento del crudo, esta

operación no debe tardar más de 3 segundos y el recipiente debe ser devuelto al interior del revestimiento.

- Tan pronto como el crudo no presente movimiento al ser inclinado, colóquelo en posición horizontal por 5 segundos y observe. Si se presenta movimiento regrese el recipiente al revestimiento y continúe la prueba.
 - Al colocar el recipiente en posición horizontal y no observar movimiento durante 5 segundos. Reporte el punto de fluidez.
 - Si la muestra ha alcanzado -36°C y aún presenta movimiento, suspenda la prueba.
- 7. Cálculo.** Adicione 3°C al punto de fluidez registrado para el punto de fluidez ASTM D 97. Si la prueba ha sido suspendida, reporte el punto de fluidez como $< -36^{\circ}\text{C}$.



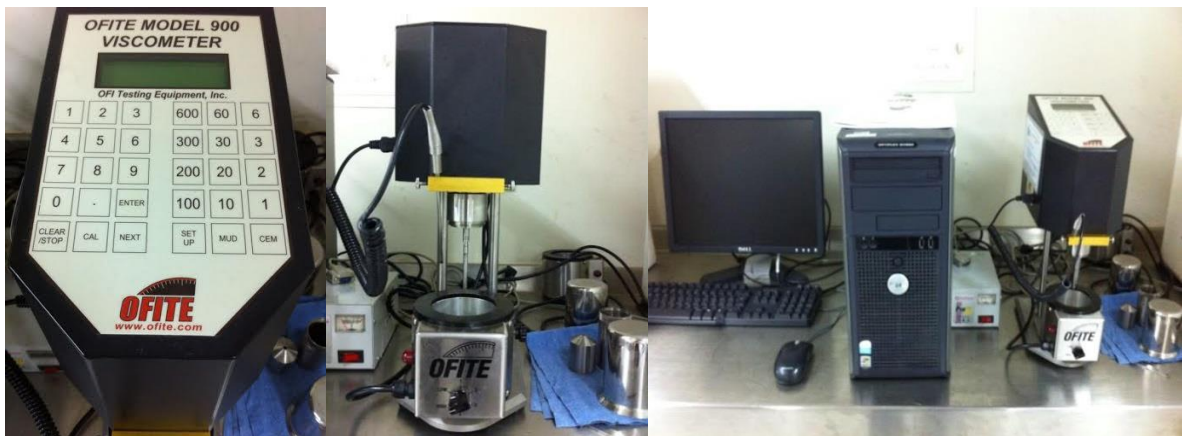
Equipo para medición de punto de fluidez. Laboratorio de fluidos, Escuela Ingeniería de Petróleos – UIS.

ANEXO F. PROCEDIMIENTO UTILIZADO PARA OPERAR EL VISCOSIMETRO OFITE 900.

El viscosímetro OFITE 900 es un equipo de ensayo automatizado de campo de fácil manejo. Realiza mediciones de reología estándar API y cuenta con el software ORCADA para captación de datos.

Procedimiento:

- Encender el viscosímetro y calibrarlo.
- Iniciar el software ORCADA.
- Conectar el viscosímetro con el PC y asegurarse que el programa ORCADA esté conectado.
- Escoger las velocidades de agitación y las temperaturas a las que se desea trabajar en el software. Las velocidades de agitación disponibles son: 600, 300, 200, 100, 60, 30, 10, 6, 3, 1 RPM.
- Colocar la muestra y ajustarla.
- Poner en marcha, esperar a que termine la prueba y almacenar los datos registrados automáticamente por el software.



Viscosímetro OFITE 900. Laboratorio de fluidos, Escuela de Ingeniería de Petróleos – UIS.

ANEXO G. PROCEDIMIENTO PARA OPERAR EL CALORÍMETRO DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC Q10)

El procedimiento de calibración, operación e interpretación de resultados, así como conceptos teóricos y aplicaciones se encuentran de manera detallada en el trabajo de grado: *GUÍA METODOLÓGICA PARA REALIZAR ANÁLISIS MEDIANTE EL CALORÍMETRO DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC Q10), COMO SERVICIO DE EXTENSIÓN A LA INDUSTRIA NACIONAL POR PARTE DE LA ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA UIS*, de los ingenieros Javier Ospina Jiménez y Andrea Rondón Arciniegas.

Calorimetría de barrido diferencial (DSC):

Mide el flujo de calor diferencial requerido para mantener a la misma temperatura una muestra del material de referencia inerte. La prueba se realiza en un intervalo de temperatura a una velocidad determinada de calentamiento. A diferencia del análisis térmico diferencial, en el método calorimétrico se miden las diferencias de energía, en lugar de registrar diferencias de temperatura.

Procedimiento:

1. Se pesa la muestra (entre 6.0 y 10.0 mg).
2. Se prensa la capsula y se monta en el porta-muestras, al igual que la capsula de referencia.
3. Se cubre la celda y se fija el flujo de gas inerte a 50.0 ml/mm.
4. Se establece un procedimiento de calentamiento:
 - Equilibrio a 30.0 °C.
 - Se establece una rampa de calentamiento de 10.0 °C/min hasta una temperatura por encima del punto de cristalización de la muestra.
5. Se da inicio al experimento.
6. Se escogen los límites de temperatura adecuados para calcular los parámetros de la transición de cristalización.

ANEXO H. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE PUNTO DE FLUIDEZ.

Se emplearon un total de 9 muestras a las cuales se les midió punto de fluidez por duplicado, es decir, se obtuvieron un total de 18 mediciones. Adicionalmente se midió el punto de fluidez a una muestra de crudo deshidratado como línea base o referencia. Las nueve muestras tuvieron el mismo corte de agua (cantidad de agua emulsificada) y diferentes concentraciones de los iones objeto de estudio que van desde 200, 400 y 600 ppm para los iones HCO_3^- y Ca^{++} , y desde 9000, 17500 y 26000 ppm para el Cl^- .

A continuación se presentan la composición del agua y los resultados de punto de fluidez para cada muestra.

	Calcio (ppm)	Bicarbonato (ppm)	Cloruro (ppm)	Punto Fluidez (°C)	
				Medida 1	Medida 2
Crudo deshidratado	0	0	0	0	0
Muestra 1	600	200	26000	-3	-3
Muestra 2	600	600	9000	-6	-6
Muestra 3	200	200	9000	-3	-3
Muestra 4	200	200	26000	3	3
Muestra 5	600	200	9000	-3	-3
Muestra 6	200	600	26000	3	3
Muestra 7	200	600	9000	-3	-3
Muestra 8	600	600	26000	-6	-6
Muestra 9	400	400	17500	-6	-6

ANEXO I. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE COMPORTAMIENTO REOLÓGICO.

Se emplearon un total de 10 muestras para realizar pruebas de comportamiento reológico en el viscosímetro OFITE 900. Las muestras van desde crudo deshidratado (muestra 0) y nueve muestras con el mismo corte de agua (cantidad de agua emulsificada) y diferentes concentraciones de los iones objeto de estudio que van desde 200, 400 y 600 ppm para los iones HCO_3^- y Ca^{++} , y desde 9000, 17500 y 26000 ppm para el Cl^- . El rango de temperaturas trabajado fue de 10 a 55°C.

A continuación se presentan la composición del agua y los resultados de viscosidad dinámica para cada muestra.

Muestra 0:

Temperatura, °C	Viscosidad, Cp	Calcio ppm	Bicarbonato ppm	Cloruro ppm
10	14,98	0	0	0
15	11,72	0	0	0
20	9,61	0	0	0
25	7,35	0	0	0
30	6,62	0	0	0
35	5,95	0	0	0
40	5,56	0	0	0
45	4,67	0	0	0
50	4,01	0	0	0
55	3,86	0	0	0

Muestra 1:

Temperatura, °C	Viscosidad, Cp	Calcio ppm	Bicarbonato ppm	Cloruro ppm
10	13,69	200	200	26000
15	11,43	200	200	26000
20	9,67	200	200	26000
25	7,36	200	200	26000
30	6,62	200	200	26000
35	5,95	200	200	26000
40	5,56	200	200	26000
45	4,67	200	200	26000
50	4,01	200	200	26000
55	3,86	200	200	26000

Muestra 2:

Temperatura, °C	Viscosidad, Cp	Calcio ppm	Bicarbonato ppm	Cloruro ppm
10	12,36	400	400	17500
15	10,95	400	400	17500
20	9,51	400	400	17500
25	8,08	400	400	17500
30	6,55	400	400	17500
35	5,91	400	400	17500
40	5,73	400	400	17500
45	5,16	400	400	17500
50	4,54	400	400	17500
55	4,09	400	400	17500

Muestra 3:

Temperatura, °C	Viscosidad, Cp	Calcio ppm	Bicarbonato ppm	Cloruro ppm
10	260,55	600	200	9000
15	171,89	600	200	9000
20	128,70	600	200	9000
25	114,74	600	200	9000
30	113,76	600	200	9000
35	112,53	600	200	9000
40	112,69	600	200	9000
45	111,81	600	200	9000
50	110,60	600	200	9000
55	109,97	600	200	9000

Muestra 4:

Temperatura, °C	Viscosidad, Cp	Calcio ppm	Bicarbonato ppm	Cloruro ppm
10	120,92	200	600	9000
15	126,95	200	600	9000
20	125,50	200	600	9000
25	123,66	200	600	9000
30	123,01	200	600	9000
35	122,62	200	600	9000
40	122,32	200	600	9000
45	122,05	200	600	9000
50	121,82	200	600	9000
55	121,66	200	600	9000

Muestra 5:

Temperatura, °C	Viscosidad, Cp	Calcio ppm	Bicarbonato ppm	Cloruro ppm
10	139,31	600	600	26000
15	134,49	600	600	26000
20	129,32	600	600	26000
25	125,97	600	600	26000
30	124,61	600	600	26000
35	124,36	600	600	26000
40	124,09	600	600	26000
45	123,75	600	600	26000
50	123,31	600	600	26000
55	122,86	600	600	26000

Muestra 6:

Temperatura, °C	Viscosidad, Cp	Calcio ppm	Bicarbonato ppm	Cloruro ppm
10	139,44	600	600	9000
15	133,23	600	600	9000
20	130,45	600	600	9000
25	126,38	600	600	9000
30	123,85	600	600	9000
35	123,14	600	600	9000
40	122,83	600	600	9000
45	122,61	600	600	9000
50	122,43	600	600	9000
55	122,22	600	600	9000

Muestra 7:

Temperatura, °C	Viscosidad Cp	Calcio ppm	Bicarbonato ppm	Cloruro ppm
10	26,36	200	200	9000
15	18,52	200	200	9000
20	12,41	200	200	9000
25	9,38	200	200	9000
30	7,37	200	200	9000
35	6,40	200	200	9000
40	5,98	200	200	9000
45	5,89	200	200	9000
50	5,91	200	200	9000
55	5,86	200	200	9000

Muestra 8:

Temperatura, °C	Viscosidad Cp	Calcio ppm	Bicarbonato ppm	Cloruro ppm
10	16,03	600	200	26000
15	14,80	600	200	26000
20	10,99	600	200	26000
25	7,80	600	200	26000
30	6,71	600	200	26000
35	5,74	600	200	26000
40	5,34	600	200	26000
45	5,30	600	200	26000
50	5,27	600	200	26000
55	5,10	600	200	26000

ANEXO J. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE PUNTO DE CRISTALIZACIÓN

Se emplearon un total de 9 muestras a las cuales se les midió la temperatura de cristalización por duplicado, es decir, se obtuvieron un total de 18 mediciones. Adicionalmente se midió la temperatura de cristalización a una muestra de crudo deshidratado como línea base o referencia. Las nueve muestras tuvieron el mismo corte de agua (cantidad de agua emulsificada) y diferentes concentraciones de los iones objeto de estudio que van desde 200, 400 y 600 ppm para los iones HCO_3^- y Ca^{++} , y desde 9000, 17500 y 26000 ppm para el Cl^- .

A continuación se presentan la composición del agua y los resultados de punto de cristalización para cada muestra.

Muestra agua 0	Crudo deshidratado	25,4
-----------------------	--------------------	------

	Calcio (ppm)	Bicarbonato (ppm)	Cloruro (ppm)	T cristalización (°C)	
				Medida 1	Medida 2
Muestra agua 1	200	200	26000	26,4	25
Muestra agua 2	400	400	17500	25,4	20,5
Muestra gua 3	600	200	9000	24,43	20,45
Muestra agua 4	200	600	9000	22,5	x
Muestra agua 5	600	600	26000	28,4	27,4
Muestra agua 6	600	600	9000	26,42	19,44
Muestra agua 7	200	600	26000	29,36	24,4
Muestra agua 8	200	200	9000	27,4	28,4
Muestra agua 9	600	200	26000	29	25,4