

Efecto de la adición de coque de petróleo en la estabilidad de cementos para el  
revestimiento de pozos mediante un diseño factorial  $2^3$

José Sebastián Peña Alape

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniero de Petróleos

Director

Adán Yovani León Bermúdez

Ingeniero de Químico – PhD

Codirector

Emiliano Ariza León

Ingeniero de Petróleos – PhD

Universidad Industrial de Santander  
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas  
Escuela de Ingeniería de Petróleos  
Bucaramanga  
2022

### *Dedicatoria*

*Quiero agradecer especialmente a mis padres Alfonso Peña y Olga Lucia por ser el motor para inspirarme en la vida, a compañeros, profesores y equipo de trabajo por el apoyo y el trabajo duro que se forjo durante estos años, ha sido una experiencia increíble este recorrido por la Universidad me siento muy feliz de haber cumplido esta meta y este sueño personal, reconozco la importancia de la educación para la formación de seres integrales y el aprendizaje dinamizado, nuestro paso por la Universidad nos deja muchas enseñanzas no solo en el ámbito profesional y técnico más si no la manera de diversificarse en un mundo de conocimiento de todas las áreas, el entendimiento de las cosas desde diferentes puntos de vista, el análisis racional, la vida, las industrias, la ciencia, la creatividad, y la cultura.*

### ***Agradecimientos***

*Quiero dar crédito a una serie de colaboradores que aportaron sustancialmente a este proyecto y ayudaron a materializar la idea y su puesta en marcha, a mi director de tesis al Ingeniero Adán Yovani León Bermúdez que con su experiencia, habilidades y conocimientos logramos cumplir el objetivo de desarrollar el proyecto con la fe puesta, visión y una motivación por el alcance de los objetivos, a mi codirector de proyecto el Ingeniero Emiliano Ariza León por creer en el proyecto y brindarnos las ayudas necesarias en cuanto a conocimiento búsqueda de soluciones y herramientas necesarias para la ejecución de la investigación, agradezco de una manera directa a mi alma mater la Universidad Industrial de Santander por los espacios de calidad que brinda a los estudiantes para desarrollar sus actividades, por poner como principal objetivo la formación de profesionales de calidad en materia de ética, política, academia y desarrollo, a instituciones como al Parque Tecnológico de Guatiguará por el préstamo de sus instalaciones en conjunto con el Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) por sus aportes sustanciales a la investigación, el laboratorio de Microscopia por su atención, servicio y apoyo en el desarrollo de la investigación.*

<b>Tabla de Contenido</b>	<b>Pág.</b>
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>14</b>
<b>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....</b>	<b>15</b>
<b>JUSTIFICACIÓN .....</b>	<b>16</b>
<b>GLOSARIO.....</b>	<b>18</b>
<b>1 ESTADO DEL ARTE .....</b>	<b>23</b>
1.1 Propiedades del coque de petróleo .....	23
1.2 Espectroscopia infrarroja.....	24
1.3 Reflectancia Total Atenuada (ATR).....	25
1.4 Análisis próximo (en base seca):.....	25
1.5 Espectroscopia de infrarrojo como método para detección de moléculas presentes en materiales.....	26
1.6 Preparación de lodo de cemento, tiempo de curado y medición de la resistencia a la compresión .....	26
1.7 Predicción de la resistencia a la compresión en “slurry” de cemento clase G para yacimientos petrolíferos utilizando diseño factorial .....	28
<b>1.7.1 Diseño Factorial.....</b>	<b>28</b>
<b>1.7.2 Diseño experimental.....</b>	<b>29</b>

<b>1.7.3</b>	<b>Variable de respuesta.....</b>	<b>30</b>
1.8	Caracterización mecánica de morteros de cemento Portland con breas de petróleo y de alquitrán de carbón .....	31
1.9	Investigaciones adicionales (Cuadro resumen) .....	34
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>37</b>
2.1	Objetivo General .....	37
2.2	Objetivos Específicos .....	37
<b>3</b>	<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>38</b>
3.1	Obtención de coque y Caracterización de muestras .....	38
<b>3.1.1</b>	<b>Reactividad: Craqueo térmico .....</b>	<b>38</b>
3.2	Caracterización fisicoquímica de coque.....	39
<b>3.2.1</b>	<b>Espectroscopia de Infrarrojo FTIR-ART .....</b>	<b>40</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Análisis próximo (en base seca).....</b>	<b>41</b>
3.3	Preparación de coque de petróleo como aditivo.....	43
<b>3.3.1</b>	<b>Caracterización de molienda de Coque de petróleo por Tamaño de partícula:</b>	<b>43</b>
3.4	Fase 1 – Diseño experimental .....	46
3.5	Procedimiento experimental para la fabricación de especímenes de laboratorio	48
<b>3.5.1</b>	<b>Preparación de la lechada de cemento con Cemento Clase G para pozos petrolíferos .....</b>	<b>48</b>

<b>3.5.2</b>	<b>Elaboración de blanco de laboratorio .....</b>	<b>49</b>
<b>3.5.3</b>	<b>Elaboración de especímenes con 5% de adición de coque de petróleo.....</b>	<b>52</b>
<b>3.5.4</b>	<b>Fase 2- Elaboración de especímenes reformulados mediante el diseño de experimentos.....</b>	<b>55</b>
<b>3.5.5</b>	<b>Control de calidad de los especímenes/ Tiempo de curado .....</b>	<b>55</b>
3.6	Análisis de distribución de partículas Microscopia óptica.....	57
3.7	Microscopia electrónica de barrido.....	61
<b>3.7.1</b>	<b>Composición elemental de Coque .....</b>	<b>66</b>
<b>3.7.2</b>	<b>Composición elemental Cemento Clase G .....</b>	<b>67</b>
3.8	Ensayos de resistencia a la compresión iniciales (Hipótesis): .....	68
<b>4</b>	<b>ANÁLISIS DE RESULTADOS.....</b>	<b>72</b>
4.1	Caracterización del coque .....	72
<b>4.1.1</b>	<b>Análisis próximo.....</b>	<b>72</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR .....</b>	<b>73</b>
4.2	Análisis de ensayos de resistencia a la compresión .....	77
4.3	Análisis estadístico del diseño experimental 2 <sup>3</sup> .....	81
<b>4.3.1</b>	<b>Análisis de Varianza (ANOVA) .....</b>	<b>82</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Principio de Pareto.....</b>	<b>85</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Superficie de respuesta .....</b>	<b>86</b>
<b>4.3.4</b>	<b>Optimización de respuesta.....</b>	<b>87</b>

<b>5</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>90</b>
<b>6</b>	<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>92</b>
<b>7</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>93</b>
<b>8</b>	<b>APÉNDICES .....</b>	<b>96</b>

## Lista de Tablas

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Composición del Coque de Petróleo.....	24
Tabla 2 Diseño factorial completo para cuatro variables en dos niveles.....	30
Tabla 3 Ajustes a nivel de factores .....	31
Tabla 4 Diseño factorial completo para tres variables en dos niveles.....	47
Tabla 5 Ajustes a nivel de factores .....	47
Tabla 6 Caracterización de molienda de Coque de Petróleo por Tamaño de partícula ....	45
Tabla 7 Diseño factorial completo para tres variables en dos niveles explicito. ....	48
Tabla 8. Análisis XRF de Cemento Clase G.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla 9 Análisis próximo de las muestras de coque .....	73
Tabla 10. Grupos funcionales y longitudes de onda presentes en coques de fondos de vacío por FTIR-ATR. ....	75
Tabla 11- Resultados de resistencia a la compresión para cada corrida. ....	81

### Lista de Figuras

Fig. 3 Gráfica cruzada experimental contra valores predichos.....	27
Fig. 4 Prueba de repetibilidad del espectrofotómetro FTIR-ATR .....	41
Fig. 5 Coque de petróleo por # de Malla .....	44
Fig. 6 Coque de petróleo por tamaño de partícula (mm) .....	44
Fig. 7 Prueba de Compresión- Blanco A 0% de Coque.....	70
Fig. 8 Prueba de Compresión- Blanco B 0% de Coque.....	70
Fig. 9 Prueba de Compresión- Especimen C 5% de Coque.....	71
Fig. 10 Prueba de Compresión- Especimen D 5% de Coque .....	71
Fig. 11 FTIR – ATR Coques obtenidos.....	74
Fig. 12 Grupos funcionales.....	74
Fig. 13 Gráfico de resistencia a la compresión (Blanco al 2% de Sal, Ø 1).....	77
Fig. 14 Gráfico de resistencia a la compresión (Blanco al 2% de Sal, Ø 2).....	78
Fig. 15 Gráfico de resistencia a la compresión (Blanco al 5% de Sal, Ø 2).....	79
Fig. 16 Gráfico de resistencia a la compresión (Blanco al 5% de Sal, Ø 1).....	80
Fig. 17 Resistencia a la compresión para las pruebas del diseño factorial 2 <sup>3</sup> .....	84
Fig. 18 Diagrama de Pareto estandarizado para la resistencia a la compresión .....	85
Fig. 19 Superficie de respuesta estimada.....	86
Fig. 20 Gráfica de Efectos principales para Compresión .....	88
Fig. 21 Gráfica de residuos para compresión.....	89
Fig. 22 Gráfica de probabilidad normal para compresión .....	89

## Resumen

**Título:** Efecto de la adición de coque de petróleo en la estabilidad de cementos para el revestimiento de pozos mediante un diseño factorial 2<sup>3</sup>

**Autor:** José Sebastián Peña Alape

**Palabras Clave:** Coque de petróleo, cementación, diseño factorial, microscopia electrónica de barrido, FTIR-ATR, resistencia a la compresión.

**Resumen:** El presente trabajo estudió el efecto de la adición de coque de petróleo como materia prima para reformular nuevas mezclas de concreto para la cementación de pozos y aislamiento zonal, es el resultado del análisis y evaluación de un proceso experimental, el cual se llevó a cabo con el fin de obtener mejoras significativas en el desarrollo de nuevos materiales empleados para la industria de los hidrocarburos. El trabajo consistió en ejecutar procedimientos y técnicas para encontrar las mejores variables como concentración de coque, diámetro de partícula y contenido de sal, siendo estas variables de gran interés para la reformulación de concretos. Inicialmente se hallaron las propiedades de los coques más incidentes para la reformulación de concretos. Los coques de petróleo fueron obtenidos a partir de fondos de vacío de un crudo típico de Colombia en condiciones de craqueo térmico a escala laboratorio y fue caracterizado a partir de pruebas de análisis próximo, espectroscopia de infrarrojo FTIR y Microscopia electrónica de barrido (SEM), lo cual permitió evidenciar que su estructura presenta un alto contenido de carbón en estructuras poli aromáticas y grupos funcionales -COOH y -OH, entre otros. Las propiedades de resistencia

mecánica de las reformulaciones coque y cemento fueron evaluadas mediante el planteamiento de pruebas relacionadas con un diseño de experimentos factorial 2<sup>3</sup>, teniendo en cuenta tres variables fundamentales como, diámetro de partícula (20 a 40 mesh, 60 a 120 mesh) y concentración de coque (4 y 8 % en peso), más un aditivo como acelerante CaCl<sub>2</sub> ( 2500 a 5000 ppm) que es comúnmente usado en la industria. Posteriormente, se fabricaron especímenes para cada mezcla y se llevaron al laboratorio de pruebas mecánicas para evaluar de qué manera estas mezclas afectaban la resistencia del material. Finalmente, los resultados permitieron establecer que las reformulaciones mejoraron las propiedades mecánicas de resistencia a la compresión en el intervalo de 30.5 a 54.1 . Los resultados de resistencia mecánica se pueden atribuir a la naturaleza del coque y su interacción con los minerales del cemento, como lo muestra la dispersión homogénea reportada por Microscopia de electrónica de barrido SEM.

### **Abstract**

**Title:** Effect of the addition of petroleum coke on cement stability for well completion using a  $2^3$  factorial design.

**Author:** José Sebastián Peña Alape

**Key Words:** Petroleum coke, well completion, cementing, factorial design

**Description:** The present work studied the effect of the addition of petroleum coke as a raw material to reformulate new concrete mixtures for well cementation and zonal insulation, is the result of the analysis and evaluation of an experimental process, which was carried out in order to obtain significant improvements in the development of new materials used for the hydrocarbon industry. , the work consisted of executing a series of procedures and techniques to find the best results for the reformulation of concrete, first the properties of the most incident cokes for the reformulation of concretes were found, adequate procedures were also executed as physicochemical characterization to have a broader management of qualitative data, for the manufacture of samples of petroleum coke in the laboratory from funds of vacuum were made by the technique of thermal cracking with which it was possible to obtain cokes of very good quality, from this a rigid methodology was proposed to develop the project, the additive "Petroleum coke" was characterized by the technique of infrared spectroscopy FTIR- ATR Scanning electron microscopy (SEM), thus obtaining a detailed analysis in its composition and functional groups,

after this a factorial design 2<sup>3</sup> of mixtures was proposed for the cement reformulation taking into account two fundamental variables, particle diameter, coke concentration and an additive such as CaCl<sub>2</sub> accelerant that is commonly used in industry, followed by this specimens were manufactured for each mixture and taken to a mechanical testing laboratory to study how these mixtures affected the material resistance, finally it is obtained that the reformulation promises optimistic results in the mechanical tests of the specimens thus improving by 54.1% the resistance to compression for the most representative case.

## **Introducción**

Las reservas de crudo en Colombia para finales del año 2019 estuvieron cerca de una cantidad de 2.0 MMSTB, y debido a la disminución de crudos livianos se proyecta un incremento en la producción de crudos pesados. De acuerdo con la naturaleza de los crudos pesados la industria del petróleo ha venido preparando nuevas dietas para mantener estable los procesos de refinación mediante el blending de crudos. Sin embargo, en la refinación de crudos pesados se obtienen altos rendimientos de fondos de vacío y posterior a su proceso en las etapas de craqueo térmico se generan altos contenidos de coque de petróleo.

Uno de los principales retos en la industria petrolera colombiana es el aprovechamiento de las materias primas residuales del proceso de refinación del petróleo, dándole un uso sustentable, rentable y comprometido con el medio ambiente, para la creación de nuevos materiales disruptivos

y funcionales dentro de la industria. Para cumplir el propósito anterior, es necesario desarrollar nuevos estudios y herramientas que permitan superar los principales retos asociados a su tratamiento.

El cemento y sus componentes han demostrado ser una materia prima clave en los diferentes sectores industriales para el desarrollo de infraestructuras, carreteras, túneles y puentes más seguros. Adicionalmente, las propiedades mecánicas de la reformulación del cemento juegan un papel importante para el revestimiento de pozos de la industria del petróleo. En esta investigación se evaluará el aprovechamiento del coque de petróleo para generar cementos reformulados, y de esta manera prever su impacto como material resistente dentro de las normas establecidas.

### **Planteamiento del problema**

En la actualidad, a causa de las grandes reservas de crudo extrapesado, su dificultad para ser procesado en plantas de refinación y las restricciones ambientales para su desarrollo, ha motivado la búsqueda de modelos de negocio que permitan dar un aprovechamiento de estos recursos para la contribución en nuevos proyectos de innovación y avance en investigación, teniendo en cuenta un alcance a nivel local, regional, nacional y global.

El efecto de la adición de coque de petróleo como materia prima para reformular nuevas mezclas de concreto, es el resultado del análisis y evaluación de un proceso experimental, el cual se llevará a cabo con el fin de obtener mejoras significativas en el desarrollo de nuevos materiales empleados

en la industria de los hidrocarburos. La expectativa de encontrar una mejoría en las propiedades resistentes en los cementos clase G utilizados para la estabilidad en el revestimiento de pozos, propone que, mediante técnicas de adición de coque de petróleo, se efectuó un modelo experimental de pruebas de resistencia utilizando un diseño factorial  $2^3$  para el tratamiento de datos.

### **Justificación**

El petróleo para poder ser utilizado en las diferentes industrias se hace indispensable la utilización de diferentes procesos de tratamiento y transformación para la obtención del mayor número de productos de alto valor comercial. El conjunto de estos tratamientos constituye la refinación del petróleo. El petróleo se introduce a la parte baja de una torre de destilación y las sustancias más volátiles se van evaporando y pasan a las cámaras superiores, donde se enfrían y se condensan, mientras que las fracciones más pesadas quedan en las zonas inferiores (Lopez et al, 2012).

Adicional a la destilación fraccionada, en las refinerías se realizan procesos de conversión térmica (por ejemplo, coquización y viscorreducción) y catalítica (por ejemplo, craqueo catalítico fluidizado e hidro craqueo) de las fracciones pesadas del petróleo buscando maximizar su aprovechamiento en productos con alto valor y demanda en el mercado. (Zuo et al., 2020)

En el panorama actual, debido a las grandes reservas de crudo extrapesado, la complejidad de su refinación y las restricciones ambientales para su procesamiento motiva la búsqueda de alternativas de uso que permitan extraer un mayor valor agregado, especialmente de las fracciones más pesadas (residuos con punto de ebullición  $>580$  °C, asfáltenos, coque de petróleo). Debido a

esta problemática, se reta a implementar cambios en procesos y segmentos de negocio orientados hacia la diversificación de los portafolios comerciales donde sobresale la posibilidad de procesar las fracciones pesadas residuales del petróleo como coque de petróleo, para obtener nuevos materiales y derivados o desarrollar una reformulación que se pueda implementar en la industria de los hidrocarburos.

Uno de los sectores objetivo tiene que ver con el completamiento y revestimiento de pozos, el uso de cementos y mezclas de morteros para dichas operaciones, hacen que sea imprescindible la búsqueda de mejoras en las propiedades de estos materiales, con el fin de optimizar la calidad y durabilidad de los revestimientos. Por ejemplo, Las fallas por roturas y/o corrosión en el “casing” originan serios problemas que resultan en pérdidas de producción de petróleo y producción no deseada de agua; incrementando así los costos de operación y en algunos casos la pérdida del pozo. (Canonaco et al., 2020)

Estos factores negativos promueven la búsqueda e implementación de nuevos materiales que no causen un impacto negativo en el medio ambiente, salud, social, económico y que conserven las propiedades de ingeniería para que puedan ser incorporados en el sector. Esta nueva formulación experimental tiene como fin evaluar el efecto del coque de petróleo en mezclas de concretos usando la información de las pruebas de resistencia, y el tratamiento de datos con un diseño factorial estadístico  $2^3$ , orientándonos en que variables pueden ser potenciales para mejorar las propiedades de los materiales.

Finalmente, la incorporación de corrientes del petróleo abre un nuevo panorama para la investigación de nuevas tecnologías asociadas a la industria, con el fin de explorar una transición

hacia la petroquímica avanzada, la innovación, creación de nuevos productos, exportaciones, la viabilidad de los proyectos petroleros regionales y del país, mayor contribución al sector nacional de los Hidrocarburos y al desarrollo socioeconómico de Colombia.

## Glosario

**Coque de petróleo:** El coque de petróleo es un combustible sólido de alto poder calorífico que se usa en las industrias cementeras y siderúrgicas, y en algunos casos como materia prima para la fabricación de electrodos en la industria de aluminio (Karen. V et al., 2010).

**Asfáltenos:** Los asfáltenos son un conjunto de compuestos pesados que presentan una elevada cantidad de anillos aromáticos unidos entre sí por cadenas de tipo parafínico y con polaridad relativamente alta (proporcionada mayoritariamente por la presencia de heteroátomos y metales). A nivel de laboratorio se definen como la fracción orgánica del crudo que es insoluble en n-parafinas (por ejemplo, n-heptano) y solubles en compuestos aromáticos (por ejemplo, tolueno o benceno) (Karen. V et al., 2010).

**Refinación:** En una refinería el petróleo se separa en una primera etapa en mezclas más simples de hidrocarburos mediante el proceso de destilación fraccionada que aprovecha las diferencias en densidades y puntos de ebullición. El petróleo se introduce a la parte baja de una torre de destilación y las sustancias más volátiles se van evaporando y pasan a las cámaras superiores,

donde se enfrían y se condensan, mientras que las fracciones más pesadas quedan en las zonas inferiores (López et al., 2012).

**Coquización:** El proceso de coquización consiste en la separación de los compuestos volátiles del carbón mineral, mediante calentamiento a alta temperatura (1000 a 1200 °C) en ausencia de oxígeno. La mezcla de productos volátiles separados constituye el gas de coquería, mientras el material sólido de aspecto poroso constituye el coque; así mismo en este proceso se obtienen por lixiviación compuestos como el alquitrán de hulla. (Diana Roció Chiquillo, 2019).

**Crudo extrapesado:** Una de las características de los crudos es la fluidez o viscosidad, representada también indirectamente por la densidad o gravedad específica (expresada internacionalmente mediante °API). En la escala °API, los crudos extrapesados caen en el rango (0,0 – 9,9) °API y los pesados en el rango (10 – 21,9) °API. En la escala de viscosidad en cp, estos crudos tienen una viscosidad entre 1.200 y 95.000 cp. Si se considera que el agua tiene, aproximadamente, 1 centipoise de viscosidad, se apreciará la poca fluidez de estos crudos. (Romero Bedón, W. O, 2016).

**Productos de alto valor comercial:** Los productos comerciales tradicionales que se obtienen mediante los procesos de refinación convencionales se pueden clasificar de forma general en:

**Energéticos:** combustibles específicos para el transporte, la agricultura, la industria, la generación de corriente eléctrica y para uso doméstico. Este grupo de productos es el más demandado.

**Productos especiales:** lubricantes, parafinas, asfaltos, grasas para vehículos y productos de uso industrial.

**Materias primas para la industria petroquímica básica:** polímeros (plásticos), guantes, pinturas, envases diversos, detergentes, fibras textiles, insecticidas, etc.

**Viscorreducción:** Proceso de craqueo térmico en el cual los fondos de la destilación atmosférica pesada o de la destilación al vacío son craqueados a temperaturas moderadas para incrementar la elaboración de productos destilados y reducir la viscosidad de los residuos de destilación (Pantoja, F. P, 2005).

**Revestimiento de pozos:** El revestimiento de pozos consiste en la utilización de tuberías especiales que se introducen en el pozo perforado y que luego son cementadas para lograr su protección y permitir posteriormente el flujo de fluidos desde el yacimiento hasta superficie. También son conocidas como: Revestidores, Tubulares, Casing. (Acuña et al.,2010)

**Cemento clase G:** El cemento petrolero Clase G es un producto obtenido de la molienda conjunta de Clinker y yeso. Está diseñado para trabajar a presiones y temperaturas altas, propias de las profundidades de los pozos de petróleo, y para resistir los ataques químicos del suelo. Cumple con las normas API SPEC 10 A. Es apropiado para profundidades hasta de 8.000 pies (2.400 m.). Además, se puede utilizar con aditivos para cumplir un amplio rango de profundidades y

temperaturas de pozos. El agregado de aditivos puede mejorar sus propiedades fisicoquímicas, por ejemplo, el cemento Tipo MSR presenta mejoras en la resistencia al ataque por sulfatos (Ramos Vesco, 2015).

### **Dispersante:**

S. [Fluidos de perforación]

Una sustancia química que ayuda a romper los sólidos o líquidos en la forma de partículas finas o gotículas en otro medio. Este término a menudo se aplica incorrectamente a los defloculantes de arcilla. Los dispersantes de arcilla son diversos fosfatos de sodio y carbonatos de sodio que son ayudados por el calor, la cizalladura mecánica y el tiempo. Los polímeros en polvo son dispersados revistiendo previamente las partículas con un tipo de glicol para evitar la formación de glóbulos "ojo de pez". Para la dispersión (emulsificación) del aceite en agua (o del agua en aceites) pueden usarse surfactantes seleccionados sobre la base del número de balance hidrófilo-lipófilo (HLB). Para los fluidos de perforación con espuma se utilizan detergentes y jabones sintéticos, junto con polímeros, para dispersar las burbujas de espuma en el aire o gas. <sup>[4]</sup>

### **Extensor de cemento**

S. [Terminación de pozos]

Un aditivo químico o material inerte utilizado para reducir la densidad o incrementar el rendimiento de una lechada de cemento. El rendimiento de la lechada se expresa generalmente en pies cúbicos por bolsa (saco) de cemento. El incremento del rendimiento reduce el costo por volumen de la lechada de cemento, en tanto que la reducción de la densidad de la lechada reduce

la presión hidrostática de la columna de cemento, lo que permite cementar y aislar con éxito las zonas débiles. [4]

### **Acelerador de fraguado de cemento**

S. [Terminación de pozos]

Un aditivo químico mezclado con la lechada de cemento con el fin de reducir el tiempo requerido para que el cemento fraguado desarrolle suficiente resistencia a la compresión para permitir que continúen las operaciones de perforación. Los aceleradores se utilizan generalmente en aplicaciones superficiales en las que la temperatura es relativamente baja. [4]

### **Antiespumante**

S. [Fluidos de perforación]

Un aditivo para lodo utilizado para disminuir la tensión interfacial de manera que el gas atrapado escapará fácilmente del lodo. Un equipo de desgasificación mecánica se utiliza comúnmente junto con antiespumante. El alcohol octílico, el estearato de aluminio, varios glicoles, siliconas e hidrocarburos sulfonados se utilizan como agentes antiespumantes. [4]

### **Densidad de lechada**

S. [Fluidos de perforación]

El peso por unidad de volumen de una lechada de cemento, que suele darse en unidades de kg/m<sup>3</sup> o lbm/gal. Las lechadas típicas en los pozos de petróleo o gas tienen densidades de 1380 kg/m<sup>3</sup> a

2280 kg/m<sup>3</sup> [11,5 lbm/gal a 19,0 lbm/gal], aunque técnicas especiales, tales como el uso de cemento espumado y la cementación con distribución de tamaño de partícula, extienden este rango a 840 kg/m<sup>3</sup> a 2760 kg/m<sup>3</sup> [7 lbm/gal a 23 lbm/gal].<sup>[4]</sup>

## 1 Estado del Arte

### 1.1 Propiedades del coque de petróleo

El proceso de coquización consiste en la descomposición térmica de hidrocarburos de alto peso molecular, provenientes de residuos de procesos previos de refinación de crudos pesados y extrapesados<sup>[5]</sup>. A pesar de que no se conoce el mecanismo de formación del coque, actualmente es aceptado el propuesto por Thomas Reiss<sup>[5]</sup>, quien describe que las reacciones de carácter endotérmico bajo las cuales se forma el coque de petróleo, consisten fundamentalmente en la conversión de cadenas alquílicas, no aromáticas del material original, en compuestos aromáticos mediante la desalquilación de los sustituyentes nafténicos y alifáticos, seguida de la sucesiva polimerización y condensación de los núcleos respectivos a estructuras más complejas.<sup>[5]</sup>

Existen muchos tipos de coque de petróleo dependiendo del proceso del cual se generan, las condiciones de operación y de las propiedades de la alimentación. Se distinguen tres tipos de procesos de coquificación; coquificación retardada, coquificación fluida y flexicoquificación. Más del 90 % de la producción de coque mundial proviene de la coquificación retardada.<sup>[5]</sup> Las características generales del coque obtenido por este proceso son presentadas en la Tabla 1.

La coquificación retardada es un proceso semicontinuo en el cual se utilizan dos reactores alternadamente en un ciclo de 48 horas, los cuales operan adiabáticamente y bajo atmósfera autógena, estos están dispuestos en forma paralela con el objeto de que el proceso sea lo más continuo posible, es decir, mientras uno está en operación el otro está siendo enfriado y descargado [5].

**Tabla 1. Composición del Coque de Petróleo**

<b>Elemento</b>	<b>Composición</b>
Carbón (C)	(84-97) %
Hidrogeno (H)	5% Máximo
Azufre (S)	(0.2-6) %
Materia volátil	(2-15) %
Vanadio	(5-5000) ppm
Níquel	(10-3000) ppm

## **1.2 Espectroscopia infrarroja**

### **Aspectos fundamentales**

La espectroscopia molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Dependiendo de la región en la que se trabaje y de la energía de la radiación utilizada (Caracterizada por su longitud de onda), esta interacción genera diferentes procesos, excitación de electrones (Región Ultravioleta visible), vibraciones moleculares, es decir, cambios

en los estados de energía vibracional y rotacional. Las transiciones entre dos estados rotacionales requieren muy poca energía, por lo que solo es posible observar las específicamente en el caso de muestras gaseosas. En el caso del estudio del espectro infrarrojo (IR) de muestras sólidas y líquidas solo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional. [9,10]

### **1.3 Reflectancia Total Atenuada (ATR)**

El principio de esta técnica es el fenómeno de la reflexión total interna y la transmisión de la luz a través de un cristal con un elevado índice de refracción. La radiación penetra (unos micrómetros) más allá de la superficie del cristal donde se produce la reflexión total, en forma de onda evanescente [12,13]. Si en el lado exterior del cristal se ubica un material absorbente (muestra), la luz que viaja a través del cristal se verá atenuada (por ello el nombre de la técnica) y se puede registrar el espectro de la muestra. El ángulo de la luz incidente y la geometría del cristal, en algunos casos, facilitan que se produzcan sucesivas reflexiones en sus caras internas. La intensidad de la onda evanescente es sustraída de la intensidad del haz que continúa reflejándose hasta que sale del cristal al detector del equipo IR, y de esta manera generar un espectro.

### **1.4 Análisis próximo (en base seca):**

Según las normas ASTM D3172, D3174, D3175 y D8565 el análisis próximo permite determinar las propiedades fisicoquímicas de las muestras de coque como material volátil (MV), cenizas (CZ), carbono fijo (CF). En la presente investigación se incluye el poder calorífico (PCal) para obtener un análisis más detallado. [6]

### **1.5 Espectroscopia de infrarrojo como método para detección de moléculas presentes en materiales**

La espectroscopía infrarroja (IR) se basa en el hecho de que la mayoría de las moléculas absorben la luz en la región infrarroja del espectro electromagnético, convirtiéndola en vibración molecular. Esta absorción es característica de la naturaleza de los enlaces químicos presentes en una muestra.<sup>[6]</sup>

Con un espectrómetro, esta absorción se mide como una función de longitud de onda (como números de onda, típicamente de 4000 - 600 cm<sup>-1</sup>). El resultado es un espectro IR que sirve como una característica "huella digital molecular" que se puede utilizar para identificar muestras orgánicas e inorgánicas presentes en los materiales.<sup>[6]</sup>

### **1.6 Preparación de lodo de cemento, tiempo de curado y medición de la resistencia a la compresión**

Para la preparación del lodo de cemento utilizado para este estudio, se añadieron 297 g de cemento Clase G para pozos de aceite, a 447 ml de agua dulce y se mezclaron utilizando un Waring Blender ajustado a alta velocidad durante 35 s. <sup>[3]</sup>

Los cuatro aditivos identificados en este estudio son: extensor, acelerador, antiespumante y dispersante. <sup>[3]</sup>

## Fabricación de especímenes

### Molde y dimensiones:

El lodo de cemento fue adicionado a moldes cúbicos con lados de 5,08 cm; permitiendo que las muestras moldeadas experimentaran la curación por 24 h.<sup>[3]</sup>

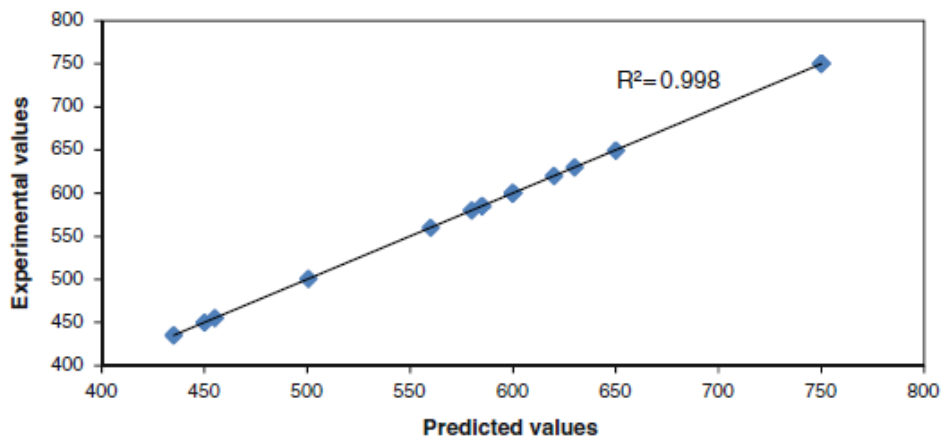
## Resultados y discusión

### Efecto de las variables sobre la resistencia a la compresión

El experimento realizado en esta investigación mostró que la resistencia a la compresión varía según la proporción de aditivos incluidos durante el diseño y formulación de los lodos de cemento para la realización de operaciones de perforación específicas.<sup>[3]</sup>

La influencia de los diversos aditivos en la resistencia a la compresión del cemento se estudió en este trabajo, la precisión del modelo se puede observar en la Figura 3.<sup>[3]</sup>

**Fig. 3 Gráfica cruzada experimental contra valores predichos**



## **Conclusión**

Un método de diseño factorial se empleó con éxito en este estudio para desarrollar un modelo para predecir la resistencia a la compresión del cemento. Los efectos de cuatro aditivos diferentes se consideraron individualmente, así como su interacción entre sí durante el desarrollo del modelo. La resistencia a la compresión varía según la proporción de aditivos incluidos durante el diseño y formulación de los lodos de cemento para la realización de operaciones de perforación específicas. El modelo desarrollado tiene un coeficiente de correlación de 99,8, error estándar de 0,1325 y precisión del 99,8 %. El modelo puede utilizarse para determinar el comportamiento de los lodos de cemento cuando cualquiera de estos aditivos es inutilizado o añadido en exceso de la cantidad requerida.<sup>[3]</sup>

### **1.7 Predicción de la resistencia a la compresión en “slurry” de cemento clase G para yacimiento petrolífero utilizando diseño factorial**

#### **1.7.1 Diseño Factorial**

Es un método que monitorea las interacciones de múltiples factores que acomodan el efecto de los efectos principales y de interacción. El DF se ha utilizado con éxito en la resolución de problemas de ingeniería, algunos de los cuales son el análisis de las propiedades reológicas de la arcilla tratada, identificar y estimar parámetros geológicos significativos, evaluación de la incertidumbre, y mucho más. A partir de las ventajas del DF y la importancia de los aditivos en el rendimiento del cemento, esta investigación tuvo como objetivo el desarrollo de modelos matemáticos para predecir la resistencia a la compresión utilizando cuatro aditivos diferentes para mejorar la

resistencia a la compresión durante la operación de cementación utilizando un diseño factorial  $2^4$ .<sup>[3]</sup>

## Metodología

Se realizaron varios experimentos con la suspensión seleccionada sistemas destinados a la evaluación de la resistencia a la compresión del cemento clase G utilizando el diseño factorial.

El experimento se llevó a cabo sobre la especificación base del (API) (American Petroleum Institute 1997).<sup>[3]</sup>

### 1.7.2 Diseño experimental

El número de corridas experimentales realizadas para el desarrollo del modelo es un diseño factorial completo que se rige por

Eq. (1):

$$N = K^L$$

donde L denota factores que son cuatro en este caso, k es el número de niveles, que es dos, y N es el número total de corridas experimentales, que es 16. X1 es extensor, X2 es acelerador, X3 es el antiespumante y X4 el dispersante.<sup>[3]</sup>

El diseño del experimento fue tabulado en la Tabla 1.

### 1.7.3 Variable de respuesta

La variable de respuesta para este experimento fue la resistencia a la compresión. Dieciséis (16) corridas experimentales se realizaron de acuerdo con un diseño factorial completo de cuatro (4) factores utilizando la Tabla 1 como guía para diferentes formulaciones de preparaciones de lodos y combinación de factores.<sup>[3]</sup>

Se usó '-' para indicar un nivel bajo y '+' para un nivel alto. La cantidad de cada una de las variables bajo y alto se presenta en la Tabla 2.<sup>[3]</sup>

La variable de respuesta para el experimento es la resistencia a la compresión.

**Tabla 2 Diseño factorial completo para cuatro variables en dos niveles.**

Corrida	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	Corrida	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>
<b>1</b>	+1	-1	-1	-1	<b>9</b>	+1	-1	-1	+1
<b>2</b>	+1	-1	+1	+1	<b>10</b>	-1	+1	+1	-1
<b>3</b>	-1	+1	-1	-1	<b>11</b>	-1	-1	+1	+1
<b>4</b>	-1	-1	-1	+1	<b>12</b>	+1	+1	-1	-1
<b>5</b>	-1	+1	+1	+1	<b>13</b>	+1	-1	+1	-1
<b>6</b>	-1	-1	+1	-1	<b>14</b>	+1	+1	+1	+1
<b>7</b>	+1	+1	-1	+1	<b>15</b>	-1	-1	-1	-1
<b>8</b>	+1	+1	+1	-1	<b>16</b>	-1	+1	-1	+1

**Tabla 3 Ajustes a nivel de factores**

Factores	Niveles (%)		
	Bajo (-1)	Estándar (0)	Alto (+1)
<b>Extensor</b>	5	10	15
<b>Acelerador</b>	0	5	10
<b>Antiespumante</b>	0	5.9	7.9
<b>Dispersante</b>	0	2.9	4.2

### **1.8 Caracterización mecánica de morteros de cemento Portland con breas de petróleo y de alquitrán de carbón**

En este artículo se presentan datos experimentales de resistencia a flexión y a compresión de morteros de cemento Portland con adición y sustitución de breas de petróleo y de alquitrán de carbón, que son subproductos de la industria del carbón o del petróleo. Los materiales estudiados son breas de alquitrán de carbón A (BACA) y B (BACB), y dos breas de petróleo (BPP) y (BPT). Los datos demuestran la viabilidad del uso de estas breas en la fabricación de morteros con menores contenidos de cemento, permitiendo diseñar un nuevo material sostenible con el medio ambiente y que contribuya a reducir el impacto ambiental de los materiales de construcción, hecho que permite abrir una nueva vía de valorización de estos subproductos. <sup>[15]</sup>

#### **Metodología**

Materiales utilizados y preparación de morteros Para la realización de este estudio se han utilizado los siguientes materiales: cemento Portland CEM I 52.5R(CP) y arena silícea

normalizada cumpliendo la norma europea UNE-EN 196-1<sup>[14]</sup>. La Tabla 1 muestra el análisis químico del cemento Portland utilizado.

**Tabla 1**

*Análisis químico de Cemento Portland*

%	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Cemento	61.8	19.2	4.99	2.6	2.7	3.6	0.93	-

La Tabla 2 muestra la composición química elemental de las distintas breas estudiadas. El contenido en carbono de todas ellas está comprendido entre el 91 y el 94%, contenidos habituales en estos materiales carbonosos. El contenido en H es similar en ambos tipos de breas, siendo más alto en el caso de las breas de petróleo en concordancia con su menor carácter aromático. El contenido en N es despreciable en las breas de petróleo. El azufre es despreciable para la BPT.<sup>[15]</sup>

**Tabla 2**

*Composición química elemental de los distintos materiales carbonosos*

Muestra	Análisis elemental (%en peso)			
	C	H	N	(S+O) <sub>dif</sub>
BPP	92.29	5.53	0.02	2.16
BPT	94.06	5.91	0.03	-
BACA	92.13	4.46	0.77	2.64
BACB	91.85	4.79	0.79	2.65

## Resultados y discusión

La Figura 3 muestra los datos de resistencia a compresión a 120 días para morteros fabricados con diferentes porcentajes de adición sobre el peso de cemento de las distintas breas estudiadas, expresados como  $R_{ci}/R_{co}$ , donde  $R_{ci}$  es el valor de la resistencia a compresión para un mortero dado y  $R_{co}$  es el valor para el mortero patrón. En ella se puede observar que los mejores resultados en todos los casos se obtienen para porcentajes de adición de 0,5% y que conforme aumenta el porcentaje de adición de brea, disminuye la resistencia mecánica del mortero. [15]

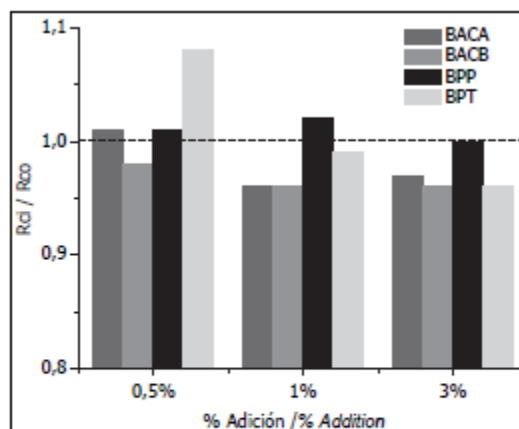


Figura 3. Resistencia a compresión a 120 días para morteros fabricados con diferentes porcentajes de adición sobre el peso de cemento de las distintas breas estudiadas. ( $R_{ci}$ : valor de la resistencia a compresión para un mortero dado,  $R_{co}$ : valor para el mortero patrón.)

## Conclusión

Este estudio demuestra que la incorporación de breas a los morteros de cemento proporciona conglomerados que cumplen las prescripciones mecánicas exigidas por la norma, lo que abre una nueva aplicación de estos materiales carbonosos y permite reducir el consumo de cemento, siendo ecológicamente más respetuosos con el medio ambiente. [15]

### 1.9 Investigaciones adicionales (Cuadro resumen)

A continuación, se presenta un cuadro adicional de otras investigaciones relevantes para el desarrollo de la investigación.

Autor	Titulo	Alcance	Metodología	Resultados
Kamali et al.,2021	Evaluación de laboratorio de propiedades reológicas y mecánicas de materiales de ajuste alternativos para cementación primaria y aislamiento zonal	El objetivo se basó en caracterizar el comportamiento reológico y las propiedades mecánicas de cuatro materiales de barrera alternativos para experimentos adicionales a escala de laboratorio, los materiales propuestos fueron: Una clase de cemento industrial expansivo, un lodo puzolánico no cementero, un geo polímero a base de roca y una resina orgánica termoestable, en la misma condición de fondo de pozo y presentando sus deficiencias. <sup>[1]</sup>	Las propiedades mecánicas se midieron a corto plazo, y en un lapso de 24 h después de curar hasta 28 días. El resultado de cada prueba es comparado con los resultados de las pruebas obtenidas con cemento API clase G, que es el material principal para el OPC (Cemento Portland Ordinario). <sup>[1]</sup>	Las propiedades mecánicas de los materiales de barrera candidatos, incluida la resistencia a la compresión uniaxial (SCP), el módulo de flexibilidad, el desarrollo de la resistencia sónica y la resistencia a la tracción de las muestras se caracterizaron hasta 28 días de curado. Los resultados de la prueba de UCS mostraron que la resina termoestable tiene una resistencia a la compresión extremadamente alta en comparación con los otros materiales, mientras que el geo polímero y la suspensión puzolánica son más

				dúctiles. La resistencia a la tracción de los materiales no experimentó ningún cambio significativo con el tiempo; sin embargo, para el cemento de clase G limpio, se reduce después de 28 días. [1]
Rageh, S. M et al.,2017	Resistencia a la compresión y tiempo de espesamiento del cemento en pozos de petróleo	<p>La hipótesis era probar la función media de la adición de aditivos al cemento con proporciones específicas. Los resultados de la investigación apoyan la hipótesis. [2]</p> <p>La prueba se realizó sin problemas, únicamente fue de difícil acceso encontrar el mejor equipo para realizar el experimento, ya que la tasa de temperatura tuvo que ser constante para la mezcla.</p> <p>Correlaciones de tiempo de espesamiento y resistencia a la compresión para todos de Cemento Portland clase "G" fueron estimadas. La prueba siguió adelante para llegar a la conclusión de que los aditivos afectan a la resistencia a la</p>	<p>El cemento se preparó para una prueba a una temperatura de al menos 25 ° C aproximadamente el punto aproximado. [2]</p> <p>El cemento utilizado fue cemento portland.</p> <p>Nueve clases de pozos de aceite de cementación se eligieron, la clase G para todas las profundidades.</p> <p>Se ajustó las relaciones de los ADITIVOS para cada Factor como acelerador, retardador, agentes de ponderación, etc. [2]</p> <p>Se mezcló el cemento por la máquina mezcladora. [2]</p> <p>A medida que la mezcla terminó, se llenó el cemento mezclado en un molde cilíndrico, con dimensiones de 150mm x300mm de altura. [2]</p> <p>Luego, el molde tuvo que mantenerse durante 48 horas como mínimo para ser probado para la resistencia a la compresión. [2]</p>	<p>De acuerdo con el experimento se obtuvieron varios valores de resistencia a la compresión y el tiempo de espesamiento para cada factor que tenía los datos específicos y el resultado, los aditivos gobiernan el futuro que se desea. Desde su formación media de nubes hasta cuando se mezcla cemento con aditivos se situaron en - 37,3°C. [2]</p>

		<p>compresión y al tiempo de espesamiento del cemento clase G de cementación en pozos de petróleo.<sup>[2]</sup></p>	<p>Después de 48 horas la fuerza compresiva pudo ser probada.<sup>[2]</sup></p> <p>El proceso continuó hasta que el cemento alcanzó una etapa tal que el cemento perdió la capacidad de soportar la compresión, que se dice que es su resistencia a la compresión.<sup>[2]</sup></p> <p>El procedimiento se repitió tres veces, acelerador, retardador, agentes de ponderación y los valores fueron tabulados.<sup>[2]</sup></p> <p>La prueba de lodos de cemento requería la medición del tiempo de espesamiento, el contenido de agua libre, la viscosidad, las propiedades reológicas, la pérdida de fluidos y otras propiedades.<sup>[2]</sup></p> <p>El tiempo de espesamiento midió la resistencia a la compresión de la edad temprana.<sup>[2]</sup></p> <p>El mismo procedimiento en ambos, pero la única diferencia fue que se midió el tiempo de espesamiento durante la mezcla, pero la resistencia a la compresión después de dos días.<sup>[2]</sup></p>	
--	--	--	---	--

## 2 Objetivos

### 2.1 Objetivo General

Evaluar el efecto de la adición de coque de petróleo en la estabilidad de cementos para el revestimiento de pozos mediante un diseño factorial  $2^3$

### 2.2 Objetivos Específicos

- Identificar las propiedades de los coques de petróleo con mayor incidencia para la preparación de mezclas de concreto mediante revisión bibliográfica.
- Analizar la composición del coque residual de petróleo mediante espectroscopia de infrarrojo y análisis próximo.
- Evaluar experimentalmente la adición de coque de petróleo en la estabilidad de mezclas de concreto a escala laboratorio, a través de pruebas mecánicas de resistencia a la tensión y compresión.
- Evaluar el efecto del coque de petróleo en mezclas de concretos usando la información de las pruebas de resistencia, y el tratamiento de datos con un diseño factorial  $2^3$ .

### **3 Metodología experimental**

La presente investigación se enfocó en evaluar el efecto de la adición de coque de petróleo en la estabilidad de cementos para el revestimiento de pozos, para esto se planteó un diseño factorial estadístico de 2 niveles y tres factores (2<sup>3</sup>) donde se obtuvieron diferentes reformulaciones de cemento, coque de petróleo y otros aditivos, se realizaron pruebas de resistencia de propiedades mecánicas a cada reformulación para comprobar la efectividad de las mezclas.

#### **3.1 Obtención de coque y Caracterización de muestras**

##### **3.1.1 Reactividad: Craqueo térmico**

Para la obtención de la materia prima principal “Coque de petróleo” se emplearon técnicas en el laboratorio las cuales nos permitieron producir coques de petróleo de calidad y en una proporción significativa, esto se logró a partir de fondos de vacío alojados en el laboratorio, a continuación, se describe el procedimiento, para este caso, la técnica de craqueo térmico. [8]

Se sometieron los fondos de vacío y los máltenos a craqueo térmico en un reactor Batch, en atmosfera inerte con nitrógeno con presión equivalente a 120 psi a fin de evitar la combustión, las pruebas experimentales se realizaron en el intervalo de temperaturas de 500 [°C], manteniendo un tiempo de residencia constante de 60 minutos. [8]

En cada una de las pruebas de conversión se obtuvieron productos como destilados, coque y gases. El coque fue obtenido por filtración y purificado por medio de extracción soxhlet utilizando tolueno como solvente. La fracción de destilados se obtuvo limpia de trazas de tolueno por roto evaporación del solvente. Anexo C <sup>[8]</sup>

Se logró obtener una cantidad de muestra de aproximadamente 1000 Kg de coque lo cual nos abrió paso a continuar con la investigación. <sup>[8]</sup>

### **3.2 Caracterización fisicoquímica de coque**

Para la caracterización de los coques se utilizó la técnica de espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR, además se realizaron análisis fisicoquímicos para determinar las propiedades de material volátil (MV), cenizas (CZ), carbono fijo (CF) y poder calorífico (PCal).<sup>[7]</sup>

A continuación, se describen los procedimientos experimentales y las condiciones de operación trabajadas en los equipos del laboratorio:

### 3.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo FTIR-ATR

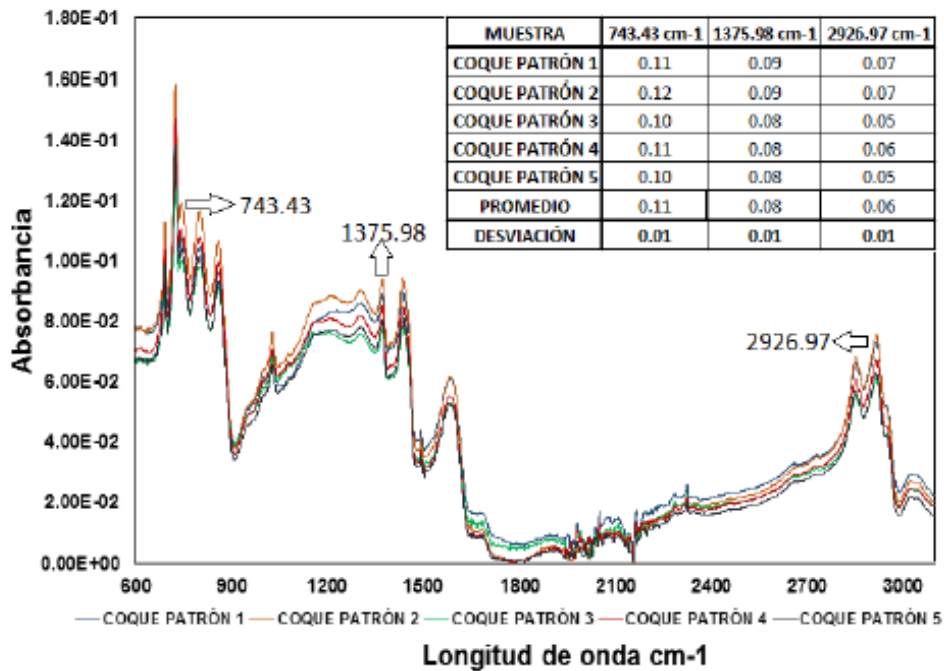
Las mediciones de los espectros se realizaron en un equipo (Nicolet FTIR Thermo Scientific), acoplado a una celda ATR de diamante con ángulo de incidencia de 45°, la cual usa un mecanismo de presión para aumentar el contacto entre la muestra y el cristal ATR.<sup>[7]</sup>

En los ensayos se analizaron cantidades aproximadas entre 8 a 10 mg de las fracciones en estudio y cada espectro es el resultado de las siguientes condiciones: 32 barridos que permite cubrir las regiones del infrarrojo medio en el rango de 4000-500 cm<sup>-1</sup> con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>, donde el aire se tomó como espectro de referencia. El equipo se operó bajo estas condiciones debido a que fueron las que mostraron la mejor relación señal/ruido en los espectros.<sup>[7]</sup>

Para medir y verificar el desempeño del equipo FTIR-ATR se realizó una prueba establecida dentro de los protocolos de funcionamiento para determinar la repetibilidad en las medidas de absorbancia de una muestra patrón de coque. Esta consistió en calcular las desviaciones estándar para las absorbancias medidas a 743.43 cm<sup>-1</sup>, 1375.98 cm<sup>-1</sup> y 2926.97 cm<sup>-1</sup> en 5 espectros adquiridos sobre una misma muestra patrón.<sup>[7]</sup>

En la Figura 2 se observa las desviaciones encontradas para cada una de las longitudes de onda.

**Fig. 4 Prueba de repetibilidad del espectrofotómetro FTIR-ATR**



Se obtiene una desviación estándar promedio del 1% en los datos adquiridos, lo que indica una mínima variación en la intensidad en una longitud de onda. Por ejemplo, para el pico 743.43 cm<sup>-1</sup> se tiene un intervalo en la intensidad de [0.10- 0.12], lo cual no representa diferencia significativa en el valor de la absorbancia y de esta manera se puede decir que la repetibilidad para la adquisición de espectros es adecuada.<sup>[7]</sup>

### 3.2.2 Análisis próximo (en base seca)

Según las normas ASTM D3172, D3174, D3175 y D8565 el análisis próximo permite determinar las propiedades fisicoquímicas de las muestras de coque como material volátil (MV), cenizas (CZ),

carbono fijo (CF). En la presente investigación se incluye el poder calorífico (PCal) para obtener un análisis más detallado.<sup>[7]</sup>

A continuación, se describen de manera general los procedimientos que se siguieron para la caracterización de las muestras:

**-Material volátil (MV):** El desprendimiento de la fracción volátil se determinó al someter las muestras en una mufla a 900°C fuera del contacto de aire durante 7 minutos.<sup>[7]</sup>

**-Cenizas (CZ):** Se consideran como cenizas al residuo final obtenido después de la combustión cuando la muestra se trata en una mufla a 750°C durante 1 hora. Esta propiedad permite obtener información sobre la cantidad de compuestos inorgánicos tales como minerales y sales existentes en el coque.<sup>[7]</sup>

**-Carbono fijo (CF):** Es la fracción no volátil y se calcula por el balance de materia en base seca de acuerdo con la siguiente expresión: Carbono fijo (CF):  $100 - (MV + CZ)$ <sup>[7]</sup>

**-Poder calorífico (PCal):** Es una medida del valor energético del coque como combustible y se puede determinar experimentalmente en el laboratorio mediante el empleo de la bomba calorimétrica donde por diferencial de temperatura se comprueba la existencia de combustión.<sup>[7]</sup>

### 3.3 Preparación de coque de petróleo como aditivo

Después de realizar la fabricación de los coques modelo y caracterizarlos, el material se prepara para ser utilizado como aditivo.

Primeramente, el coque es debidamente seleccionado y caracterizado, se procede a realizar la molienda del coque garantizando diferentes tamaños de partícula y así diseñar el modelo experimental, en esta primera etapa se procedió a elaborar un blanco experimental para justificar nuestra hipótesis, ordenar la metodología y obtener unos resultados iniciales, el coque se tamiza a un tamaño aleatorio de partícula fina para ser añadido.

**Coque de petróleo 1**



**Molienda de coque de petróleo**

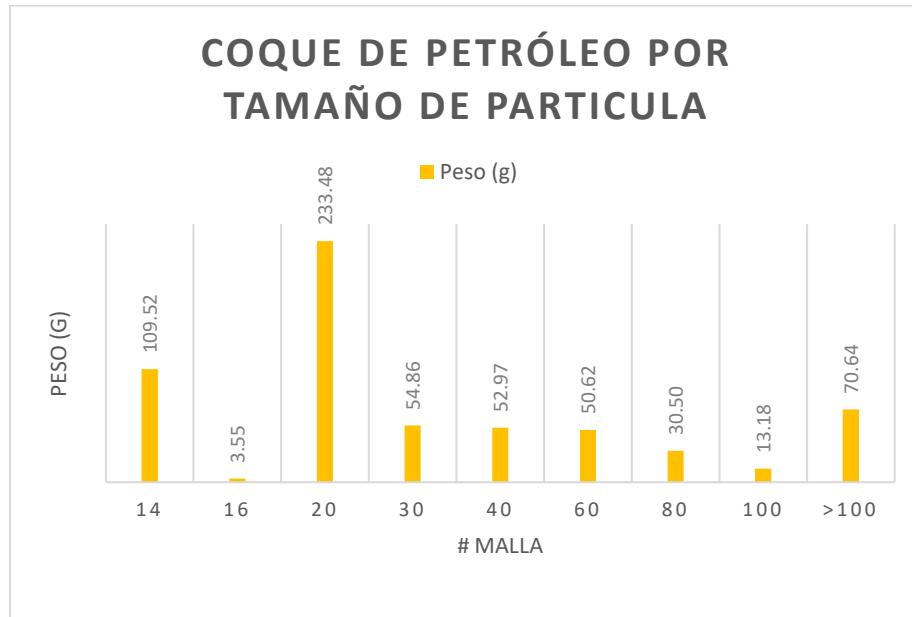


#### 3.3.1 Caracterización de molienda de Coque de petróleo por Tamaño de partícula:

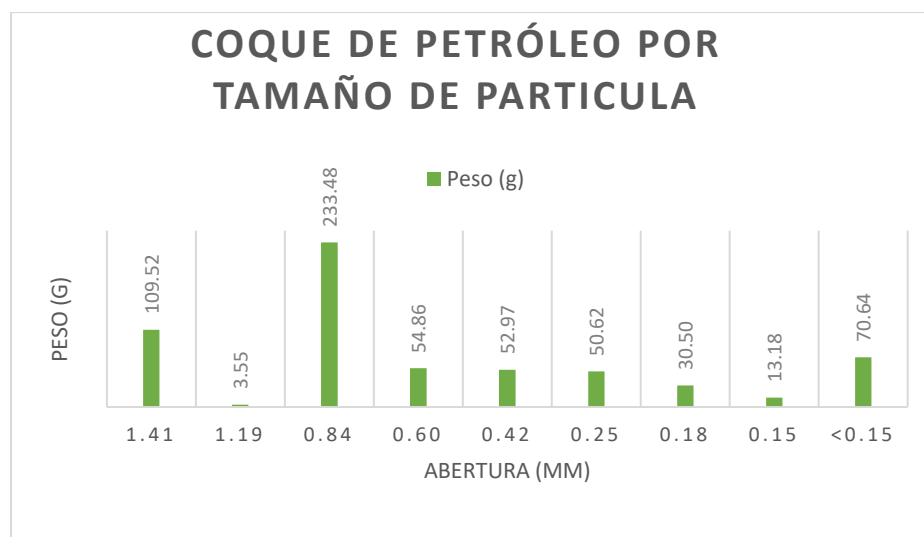
Se utilizó un juego de tamices con diferentes números de malla sobre una plataforma vibratoria empleando un tiempo aproximado de 30 minutos de vibración, con esto se garantizó la separación

del coque por tamaños de partícula, en el siguiente gráfico se muestra los resultados obtenidos y el equipo utilizado.

**Fig. 5 Coque de petróleo por # de Malla**



**Fig. 6 Coque de petróleo por tamaño de partícula (mm)**



**Equipo:**



**Tabla 6 Caracterización de molienda de Coque de Petróleo por Tamaño de partícula**

# Malla	Abertura (mm)	Peso (g)	Tamaños
14	1.41	109.52	109.52
16	1.19	3.55	3.55
20	0.84	233.48	233.48
30	0.60	54.86	54.86
40	0.42	52.97	52.97
60	0.25	50.62	50.62
80	0.18	30.50	30.50
100	0.15	13.18	13.18
>100	<0.15	70.64	70.64
		619.32	

Grupo A (g)	346.55	55.96
Grupo B (g)	158.45	25.58
Grupo C (g)	114.32	18.46
Total	619.32	100.00

Ø Tamaño 1 (g)	401.41
Ø Tamaño 2 (g)	217.91

Ø<sub>1</sub>: # Malla (14-30)      Ø<sub>2</sub>: # Malla (40-100+)

### **3.4 Fase 1 – Diseño experimental**

En esta etapa el proyecto es subdividido en dos fases respectivas, una primera fase (Diseño) y una segunda fase (Reformulación), en este apartado se abarcará la primera fase (Diseño) que se basa principalmente en los criterios de diseño para la construcción del modelo de experimentos y la evaluación de variables a utilizar.

Para el experimento se propuso un diseño factorial  $2^3$  de dos niveles y tres factores, como base se eligieron tres variables X1, X2, X3 consideradas como las más influyentes en el experimento, donde:

**X1:** Concentración de coque de petróleo

**X2:** Diametro de particula

**X3:** Aditivo (Acelerador –  $\text{CaCl}_2$ )

En la Tabla 4 y 5 se muestra el diseño experimental realizado, y el ajuste a nivel de factores.

**Tabla 4 Diseño factorial completo para tres variables en dos niveles.**

<b>Corridas</b>	<b>X<sub>1</sub> (Concentración de Coque)</b>	<b>X<sub>2</sub> (Tamaño de partícula)</b>	<b>X<sub>3</sub> (Aditivo- CaCl<sub>2</sub>)</b>
1	+	+	+
2	+	+	-
3	+	-	-
4	-	-	-
AA5	-	+	-
6	-	+	+
7	-	-	+
8	+	-	+

**Tabla 5 Ajustes a nivel de factores**

<b>Factores</b>	<b>Niveles (%)</b>	
	<b>Bajo -</b>	<b>Alto +</b>
Concentración de Coque	6.6	13.2
Tamaño de partícula	Ø <sub>1</sub>	Ø <sub>2</sub>
Aditivo (CaCl <sub>2</sub> )	2	5

**Tabla 7 Diseño factorial completo para tres variables en dos niveles explicito.**

Corridas	X <sub>1</sub> (Concentración de Coque) gr	X <sub>2</sub> (Tamaño de partícula)	X <sub>3</sub> (Aditivo- CaCl <sub>2</sub> ) %
1	13.2	Ø <sub>2</sub>	5
2	13.2	Ø <sub>2</sub>	2
3	13.2	Ø <sub>1</sub>	2
4	6.6	Ø <sub>1</sub>	2
5	6.6	Ø <sub>2</sub>	2
6	6.6	Ø <sub>2</sub>	5
7	6.6	Ø <sub>1</sub>	5
8	13.2	Ø <sub>1</sub>	5

### **3.5 Procedimiento experimental para la fabricación de especímenes de laboratorio**

#### **3.5.1 Preparación de la lechada de cemento con Cemento Clase G para pozos petrolíferos**

Inicialmente se planteó la elaboración de la lechada de cemento sin ningún aditivo como fuente de referencia o blanco de laboratorio, para la mezcla se utilizó cemento clase G y agua teniendo en cuenta la norma API 10 A de propiedades de la cementación de pozos.

En este caso se tomó como punto partida una densidad para la lechada de cemento de 11.5 ppg ó 1380 kg/m<sup>3</sup> garantizando una densidad de lechada estándar para procesos de cementación.

### 3.5.2 Elaboración de blanco de laboratorio

Los moldes utilizados para la construcción de los blancos de laboratorio fueron 2 probetas de 5 cm \* 10 cm con un volumen de 120 ml en liquido cada una, para calcular las proporciones de cemento y agua que cumplieran con el valor de densidad estándar y se adaptaran al volumen del molde, se realizaron las siguientes operaciones.

$\rho$  Lechada de cemento = 11.5 ppg ó 1380 Kg/m<sup>3</sup>

$\rho$  Lechada de cemento = 1380 Kg/m<sup>3</sup> \* (1Kg/ 1000 g) \* (1 m/100 cm)<sup>3</sup> \* (1 cm<sup>3</sup>/1ml) = 1.380 g/ml

m cemento= 1.380g/ml\*120ml = 165.6g



Con el fin de obtener dos cilindros de cemento de referencia se mezcló 331.2 g de cemento clase G con 240 ml de agua, se agitó a una revolución constante en un mezclador manual obteniendo una mezcla homogénea.

A continuación, la mezcla fue agregada a dos probetas plásticas de 120 ml cada una



Finalmente se dejan en reposo las dos probetas, garantizando un tiempo de fraguado de 48 horas.



Pasadas 48 horas de tiempo de curado se procede a extraer el cemento fraguado del molde, aplicando fuerza mediante golpes suaves en los laterales y cara inferior por aproximadamente 3 minutos, esto con el fin de que el cilindro pueda salir con facilidad.

#### **Cilindro blanco de laboratorio**



### 3.5.3 Elaboración de especímenes con 5% de adición de coque de petróleo

Como en el caso anterior, se utilizó la misma relación de cemento agua y cemento clase G, 120 ml y 165.6 g respectivamente cumpliendo con las propiedades estándar para la densidad de la lechada de cemento, se diferencia en que esta vez se añade el 5% en peso de Coque de petróleo, para este experimento no se tuvo en cuenta el tamaño de partícula del coque se utilizó un coque medianamente fino.



Fuente: Autores



Fuente: Autores

Posteriormente se mezcló en un recipiente a una agitación constante, obteniendo así una mezcla homogénea de la lechada de cemento.





**Fuente: Autores**

Finalmente se dejan en reposo las dos probetas, garantizando un tiempo de fraguado de 48 horas. Pasadas 48 horas de tiempo de curado se procede a extraer el cemento fraguado del molde, aplicando fuerza mediante golpes suaves en los laterales y cara inferior por aproximadamente 3 minutos, esto con el fin de que el cilindro pueda salir con facilidad.

**Núcleo A- 5% Coque**



**Mezcla de coque de petróleo al 5%**

En total se fabricaron 4 Núcleos Iniciales; dos blancos A y B, y dos adicionales con una concentración de 5% en coque



**Blancos de laboratorio 0 y 5% de Coque**

**3.5.4 Fase 2- Elaboración de especímenes reformulados mediante el diseño de experimentos**

**3.5.5 Control de calidad de los especímenes/ Tiempo de curado**

Para realizar un control de calidad de los especímenes de cemento fabricados, se realiza un procedimiento de curado el cual consiste en remojar los núcleos de cemento en un recipiente con agua potable por un periodo no máx. a 28 días, esto con el fin de mantener su humedad, cuanto



mejor se haga el curado mejor va a ser la calidad del hormigón garantizando unas mejores expectativas para los resultados.

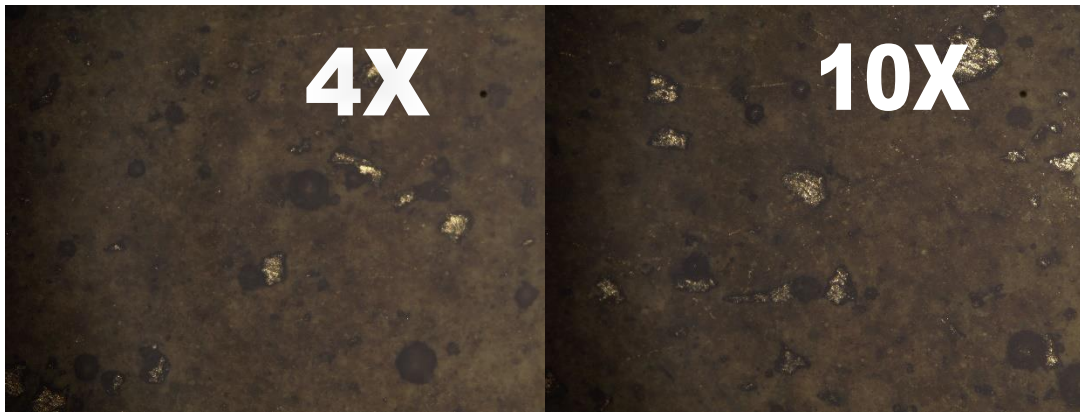


Posteriormente los especímenes son pulidos para garantizar un tamaño Homogéneo en términos de altura, cumpliendo las condiciones y parámetros de calidad para ejecutar las pruebas mecánicas.

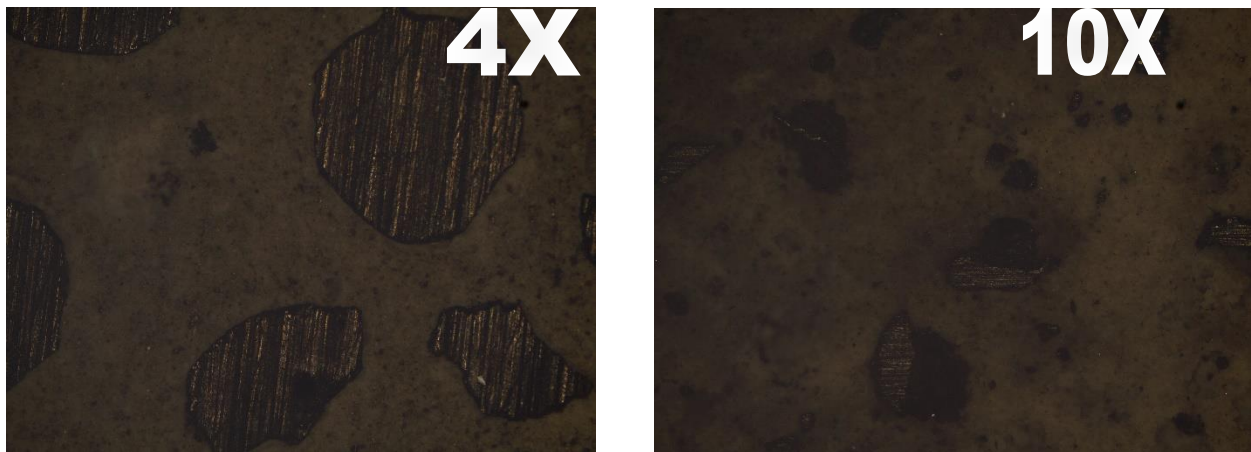


### 3.6 Análisis de distribución de partículas Microscopia óptica

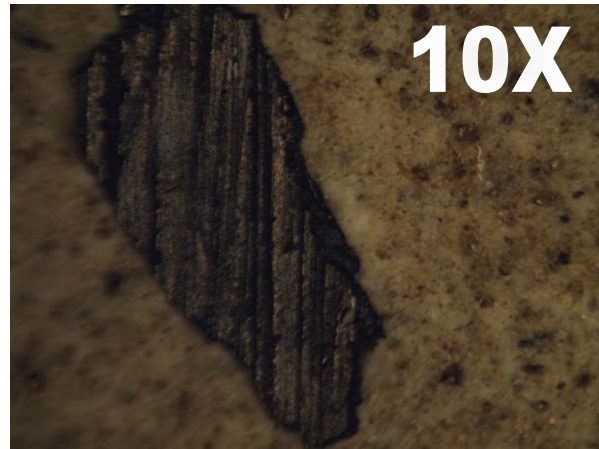
#### Espécimen 1



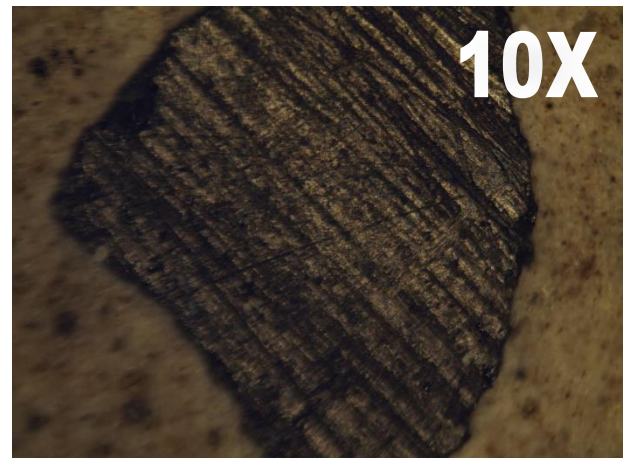
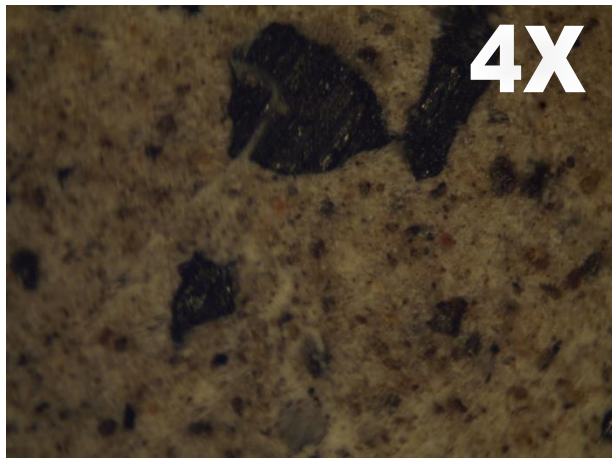
#### Espécimen 2



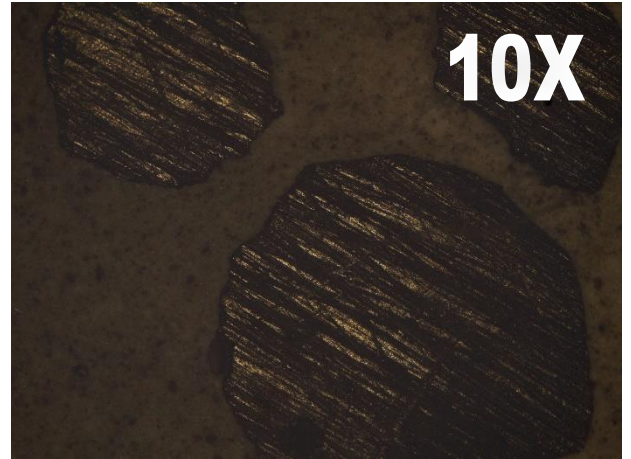
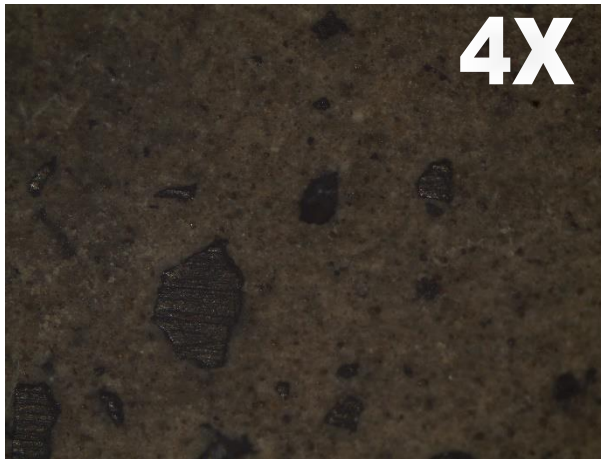
**Espécimen 3**



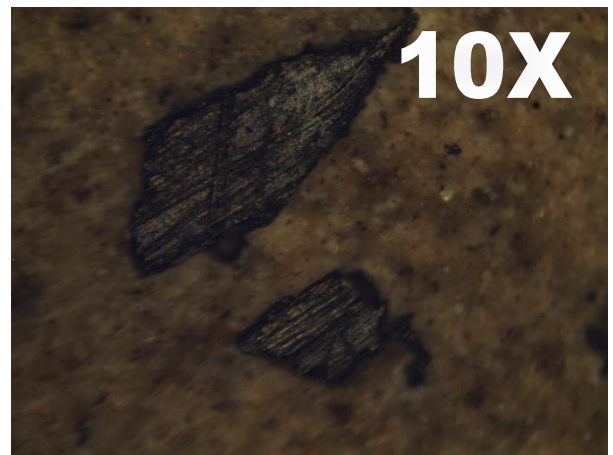
**Espécimen 4**



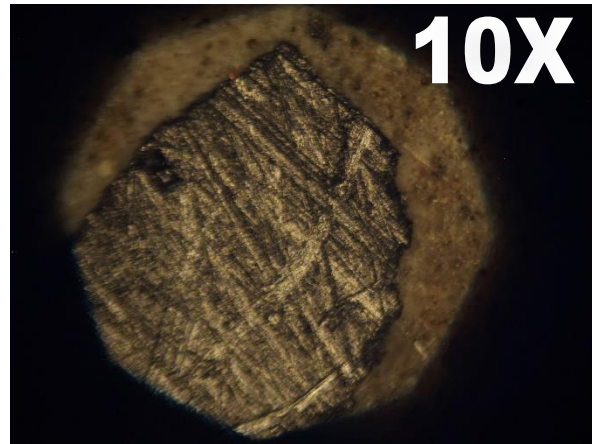
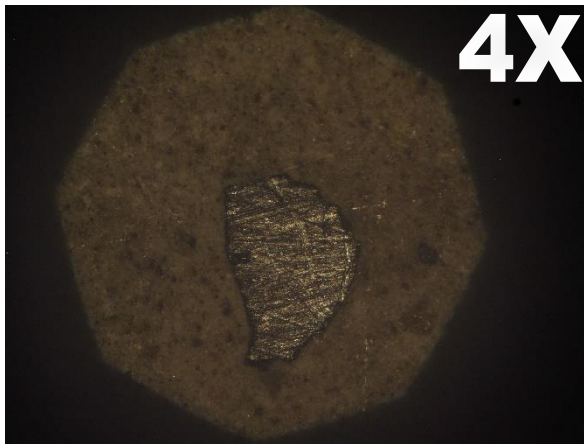
**Espécimen 5**



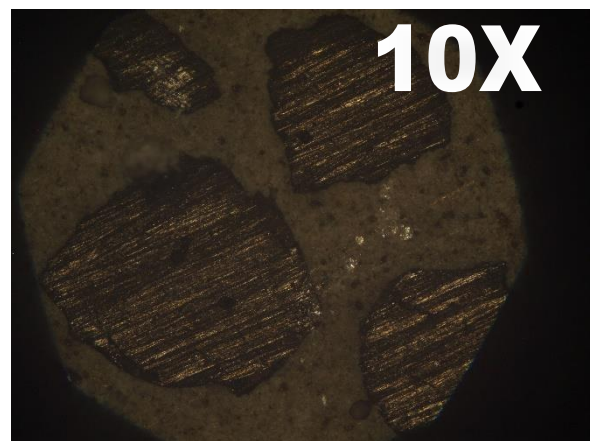
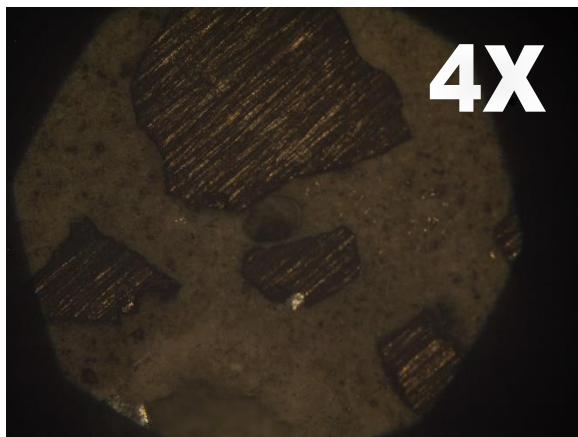
**Espécimen 6**



**Espécimen 7**



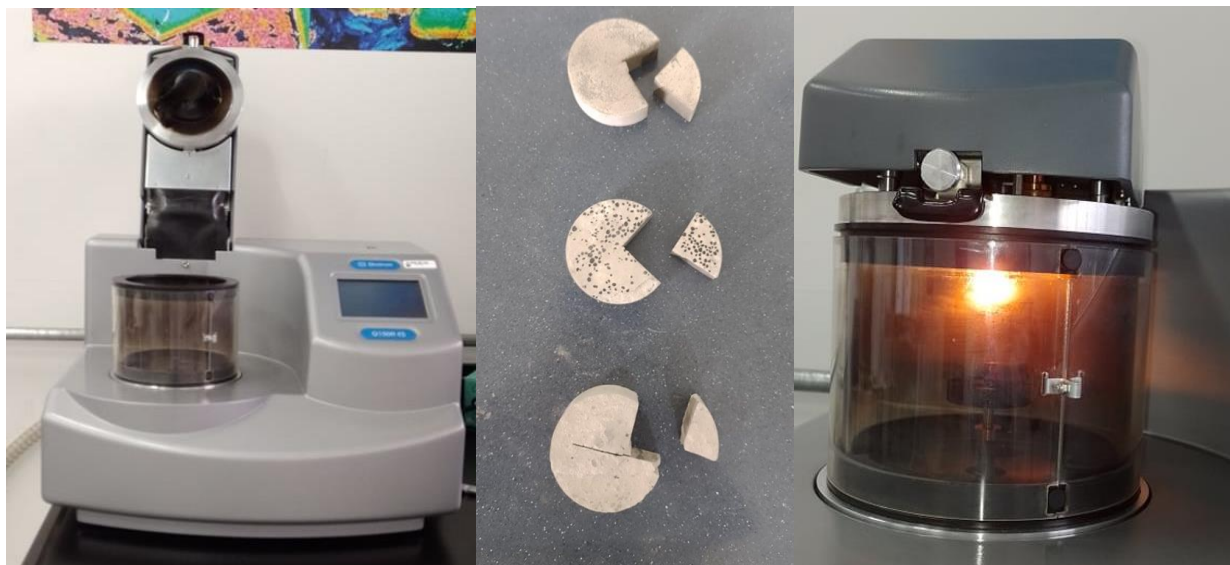
**Espécimen 8**



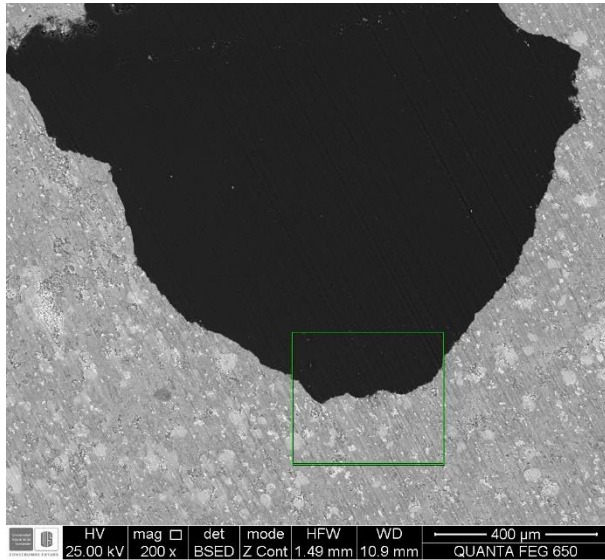
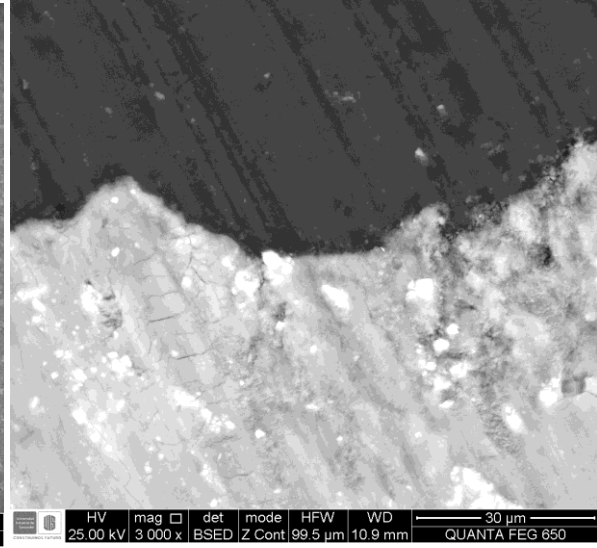
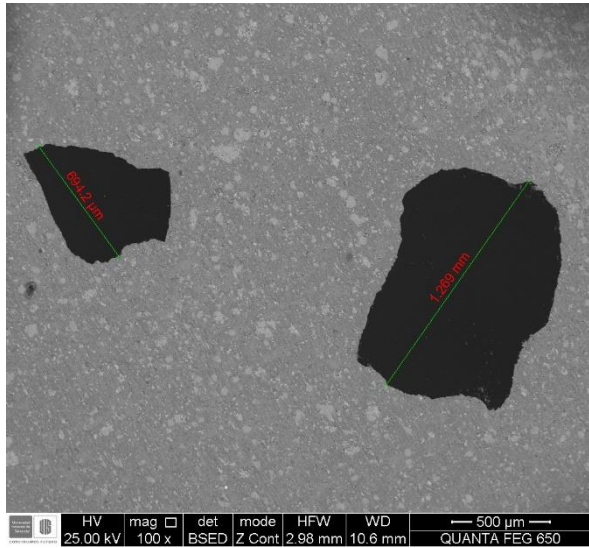
### 3.7 Microscopia electrónica de barrido

Se llevaron las muestras al laboratorio de microscopia electrónica de barrido con el fin de analizar la distribución de los granos de coque, interfaz y morfología en cada espécimen, en este caso se escogieron 3 especímenes (1, 2 y 3) respectivamente garantizando una adición de coque de tamaños de partícula diferentes, a continuación, se muestran los resultados obtenidos con el microscopio.

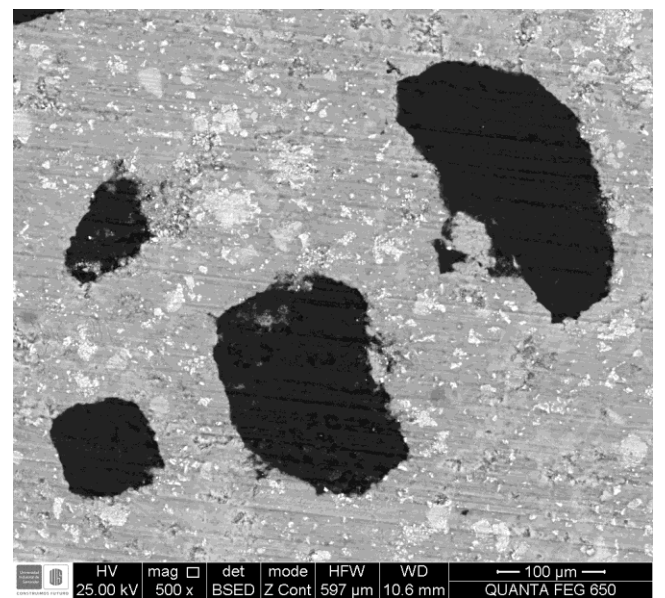
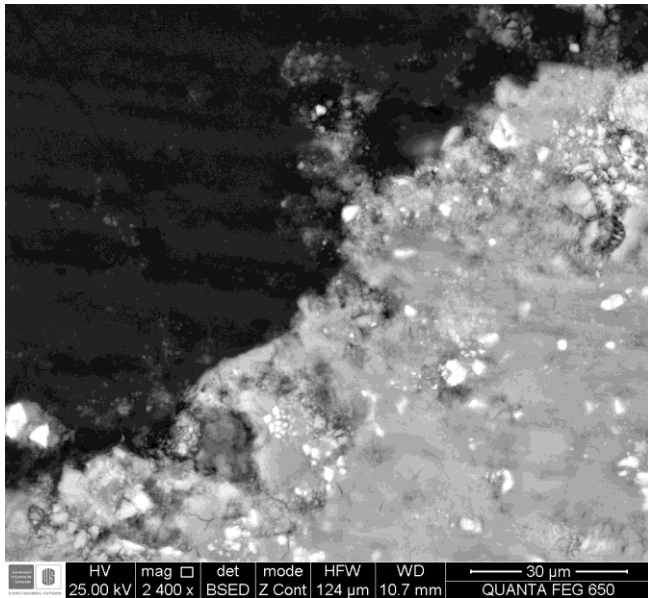
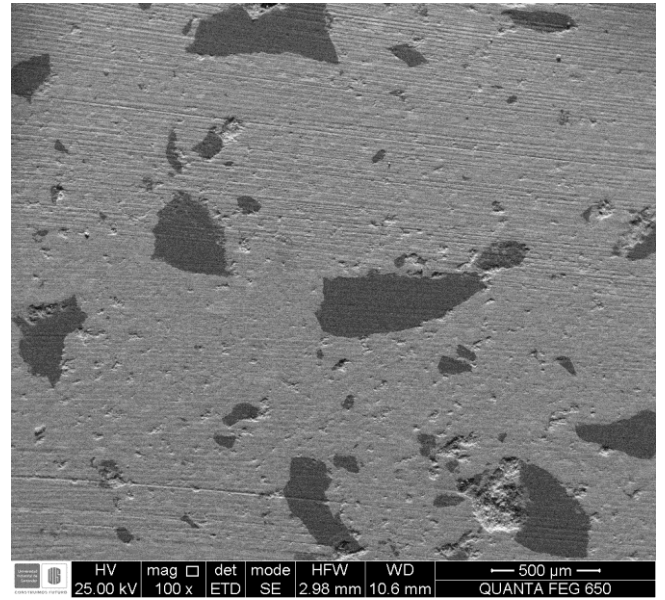
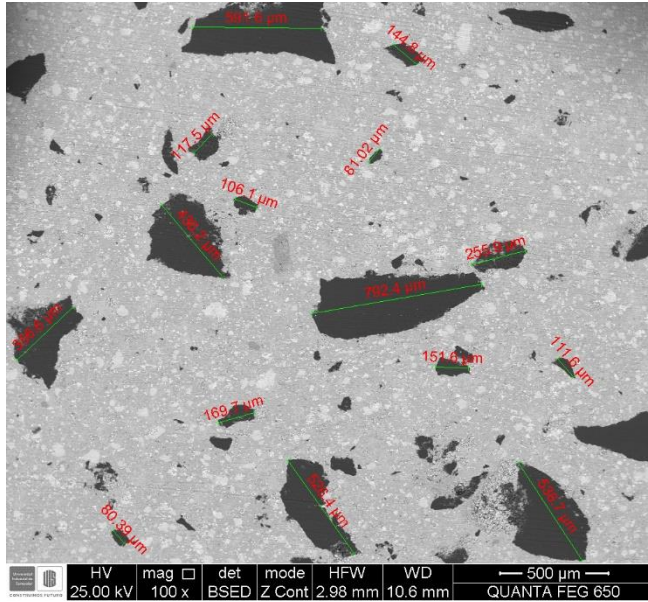
*Microscopio 150R ES – Recubrimiento de carbono*



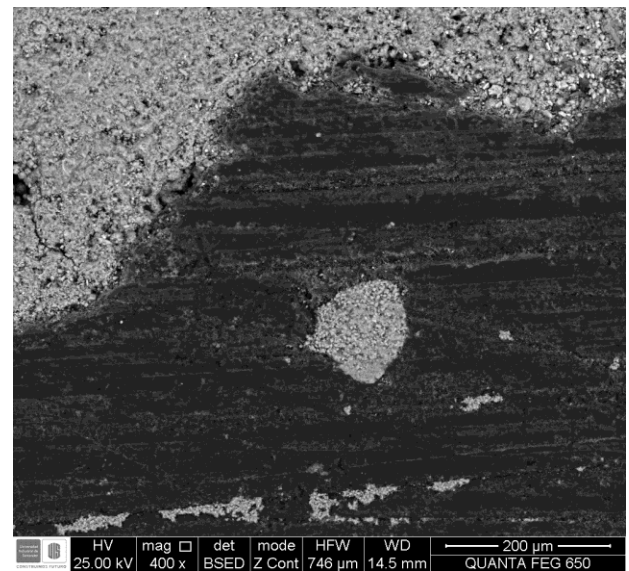
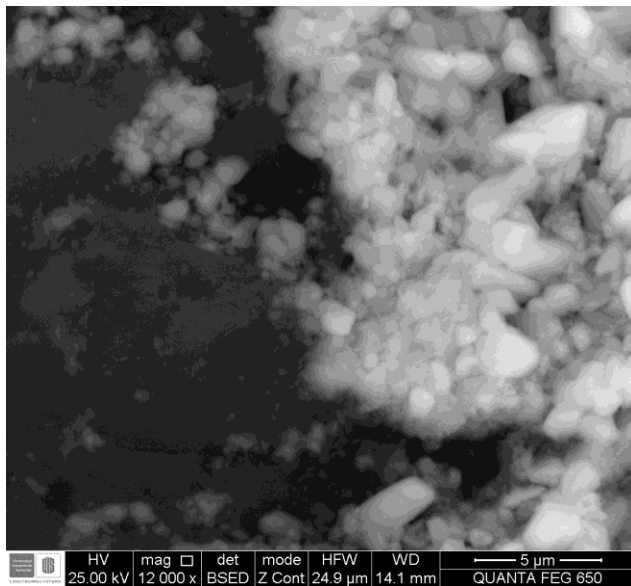
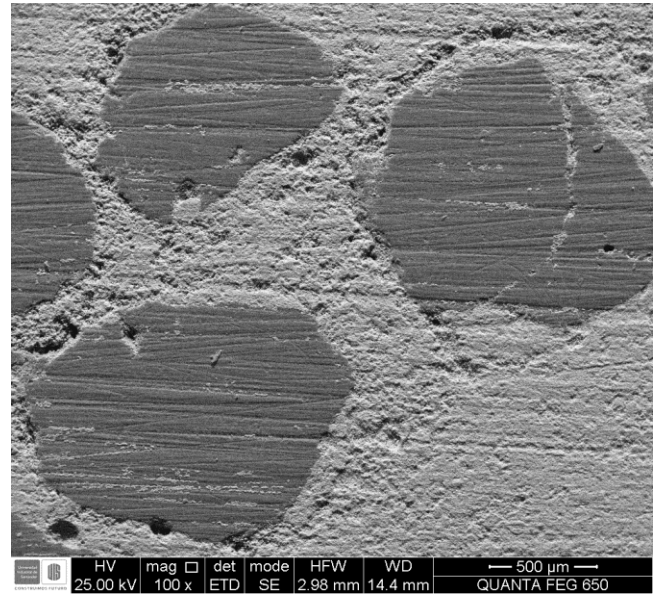
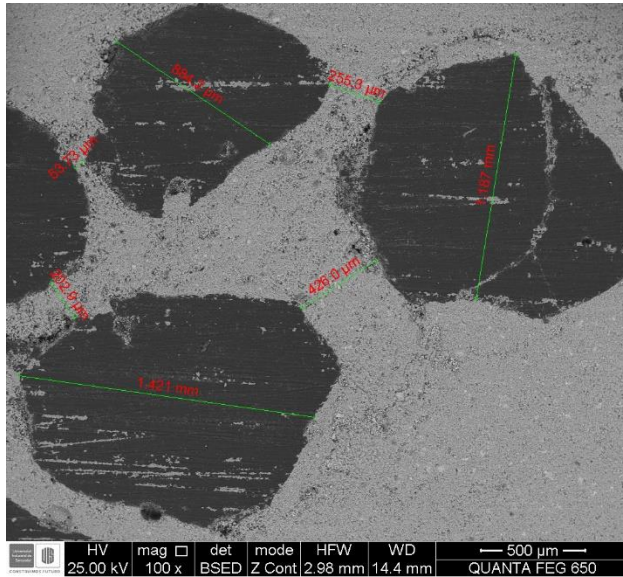
### Espécimen 1



**Espécimen 2:**



**Espécimen 3:**



Como podemos observar en las imágenes captadas a las muestras, el coque de petróleo se integra muy bien con el cemento, no se evidencia que hay separaciones en los bordes y tampoco índice de fracturas, espacios porosos o permeabilidades evidentes, que puedan perjudicar las propiedades del material, de manera que el conglomerado se encuentra consistente con la adición.

Por otro lado, como se examinan en las imágenes, la distribución de los granos tiende a ser homogénea y de longitudes de separación similares lo que garantiza que el material se distribuye uniformemente por toda la interfaz del material.

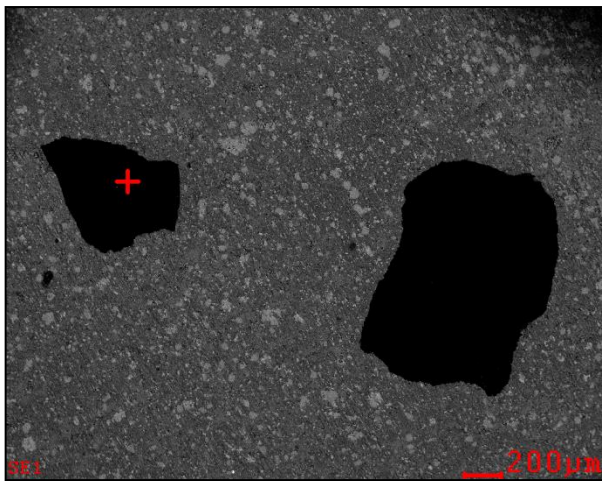
### 3.7.1 Composición elemental de Coque

## LABORATORIO DE MICROSCOPIA

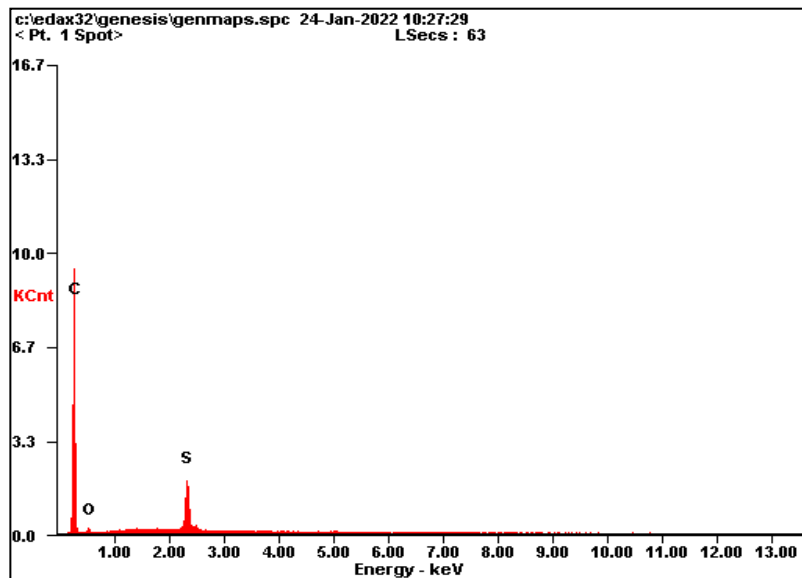


10-Feb-22

Composición de Coque de Petróleo



Element	Wt%	At%
CK	91.01	95.16
OK	03.35	02.63
SK	05.64	02.21
Matrix	Correction	ZAF

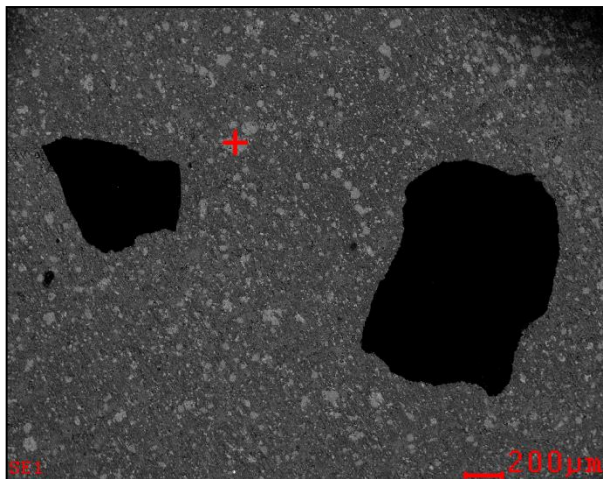


3.7.2 Composición elemental Cemento Clase G  
**LABORATORIO DE MICROSCOPIA**

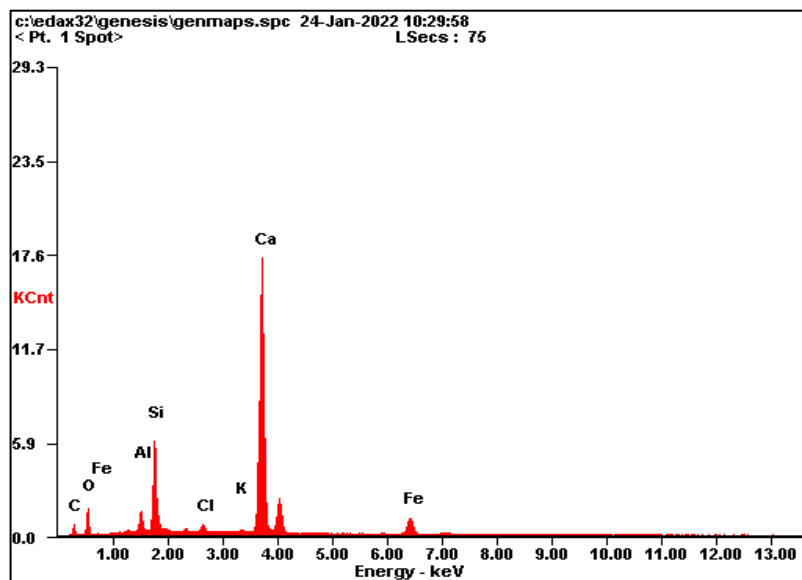


24-Jan-22

Composición Cemento Clase G



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	07.38	15.82
<i>OK</i>	21.90	35.24
<i>AlK</i>	03.40	03.24
<i>SiK</i>	13.49	12.37
<i>ClK</i>	00.86	00.63
<i>KK</i>	00.35	00.23
<i>CaK</i>	45.33	29.11
<i>FeK</i>	07.27	03.35
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF



### **3.8 Ensayos de resistencia a la compresión iniciales (Hipótesis):**

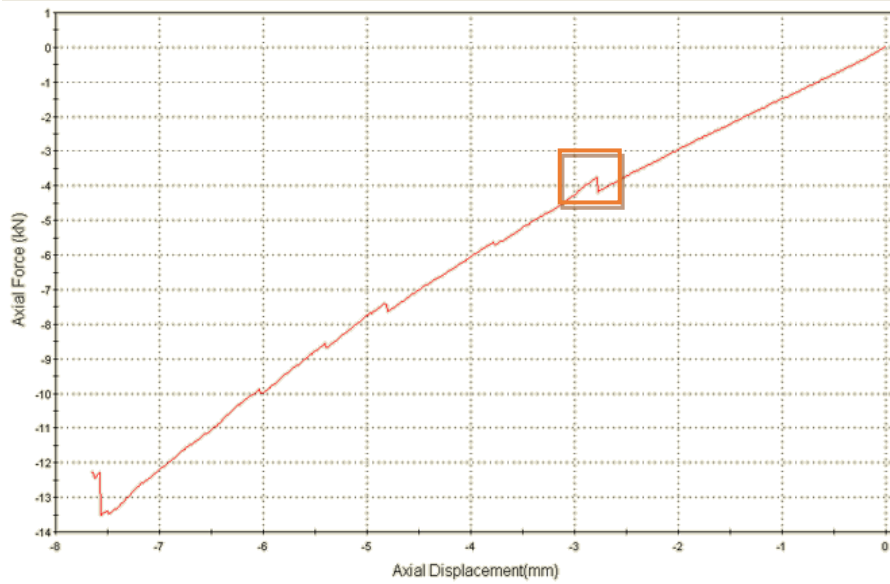
Como base inicial para nuestro planteamiento se tomó la decisión de llevar los especímenes obtenidos al laboratorio de pruebas mecánicas de la escuela de Ingeniería Civil y se realizaron pruebas de compresión con el fin de verificar nuestra Hipótesis, a continuación, se muestran los resultados obtenidos de 4 núcleos.


Las pruebas fueron realizadas siguiendo los procedimientos normativos implementados por la escuela de ingeniería civil, el equipo el cual llevo a cabo las pruebas fue “Maquina Universal de Ensayos MTS 31850”, el cual fue manipulado por el Ingeniero Jaime Cadena director de la escuela de ingeniería Civil.

### Maquina Universal de Ensayos MTS 31850

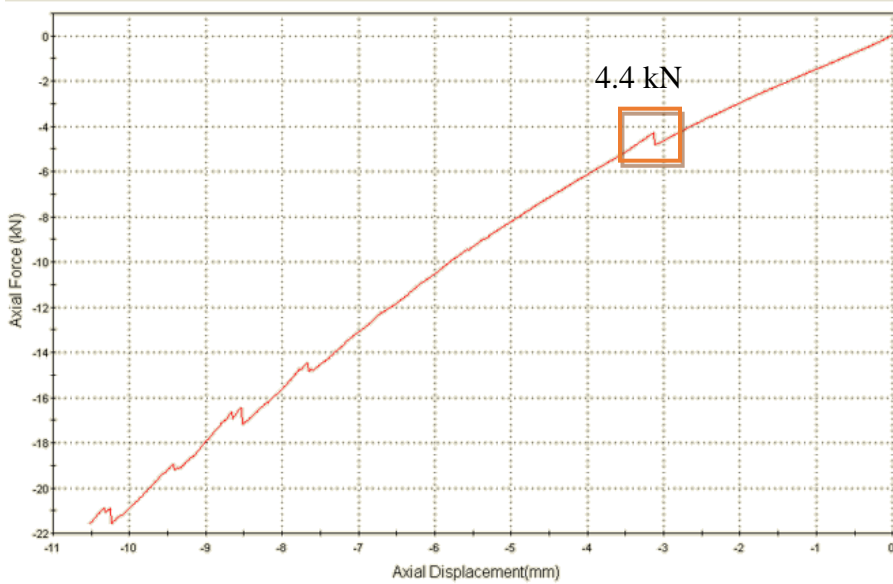


**Fig. 7 Prueba de Compresión- Blanco A 0% de Coque**

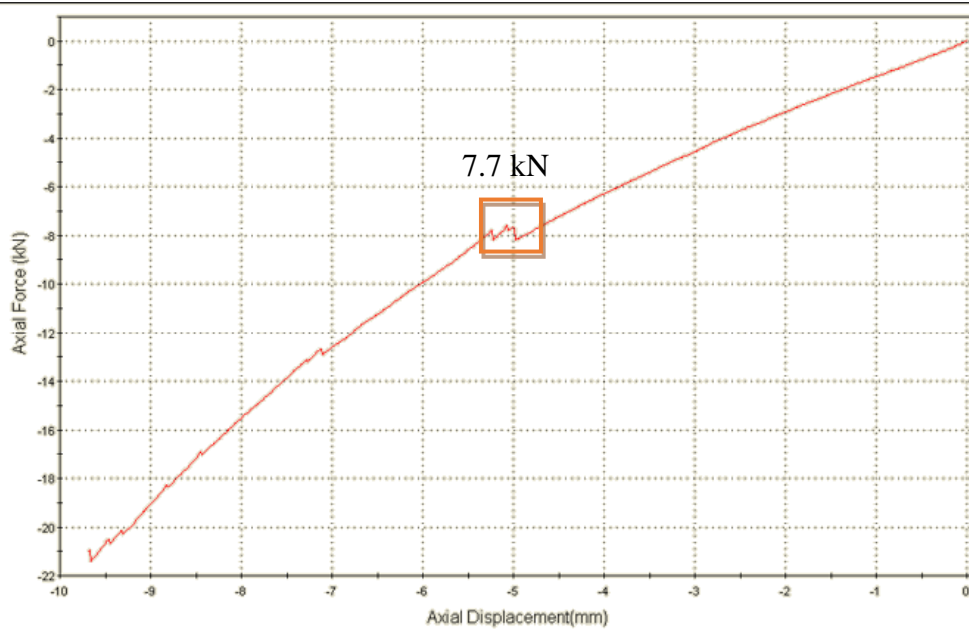


 Punto de ruptura ó resistencia del material: 4.2 kN

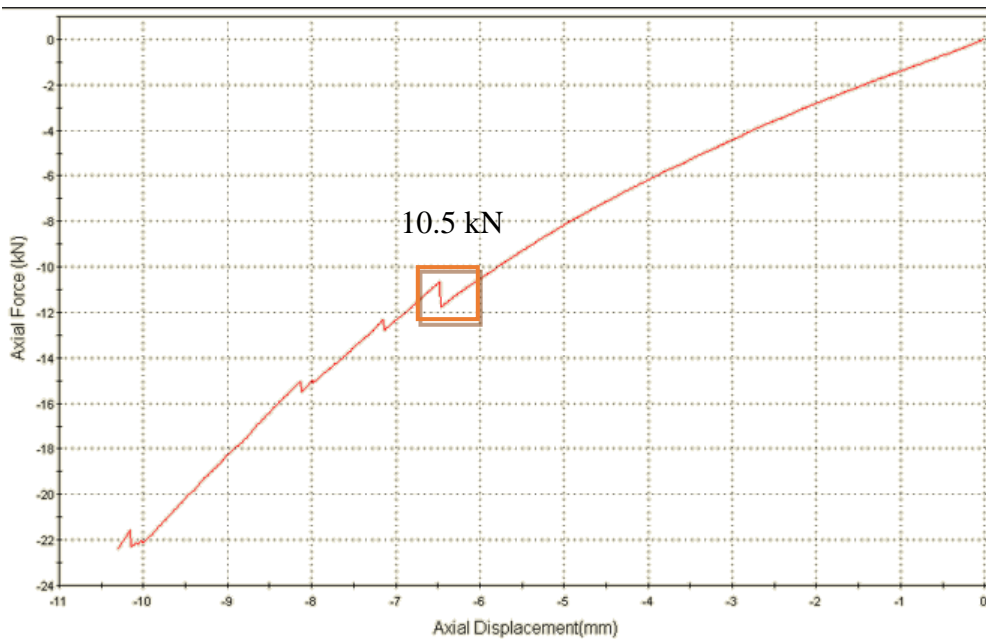
**Fig. 8 Prueba de Compresión- Blanco B 0% de Coque**



**Fig. 9 Prueba de Compresión- Especimen C 5% de Coque**



**Fig. 10 Prueba de Compresión- Especimen D 5% de Coque**



En las pruebas de compresión se observó un comportamiento similar entre los 4 especímenes.

En los especímenes denominados Cilindro A y B, observamos un punto de ruptura aproximado entre 4 kN, por otro lado los cilindros denominados C y D con la adición de coque al 5% muestran un punto ruptura entre 8 y 11 kN, analizamos los resultados y nos damos cuenta que los cilindros C y D con la adición de coque al 5% prácticamente doblaron su resistencia a la compresión respecto a los cilindros A y B, por lo que apoya nuestra hipótesis inicial lo cual es algo positivo, ya que nos brinda la posibilidad de encontrar mejores resultados al momento de realizar la reformulación y nos da garantía de continuar con la base experimental.

## **4 Análisis de resultados**

### **4.1 Caracterización del coque**

#### **4.1.1 Análisis próximo**

Con base en la metodología de caracterización del análisis próximo, se reportan en la Tabla 9 el valor mínimo y máximo obtenido en cada una de las propiedades fisicoquímicas del coque (material volátil, cenizas, carbono fijo y poder calorífico).<sup>[6]</sup>

### Tabla 9 Análisis próximo de las muestras de coque

*Análisis próximo de las muestras de coque*

<b>Tabla 9. Análisis próximo de las muestras de coque Mín.</b>	<b>Promedio</b>
<b>Material Volátil (MV) %p</b>	21.0748
<b>Cenizas (CZ) %p</b>	1.2271
<b>Carbono Fijo (CF) %p</b>	76.3128
<b>Poder Calorífico (PC) kJ/g</b>	39.8802

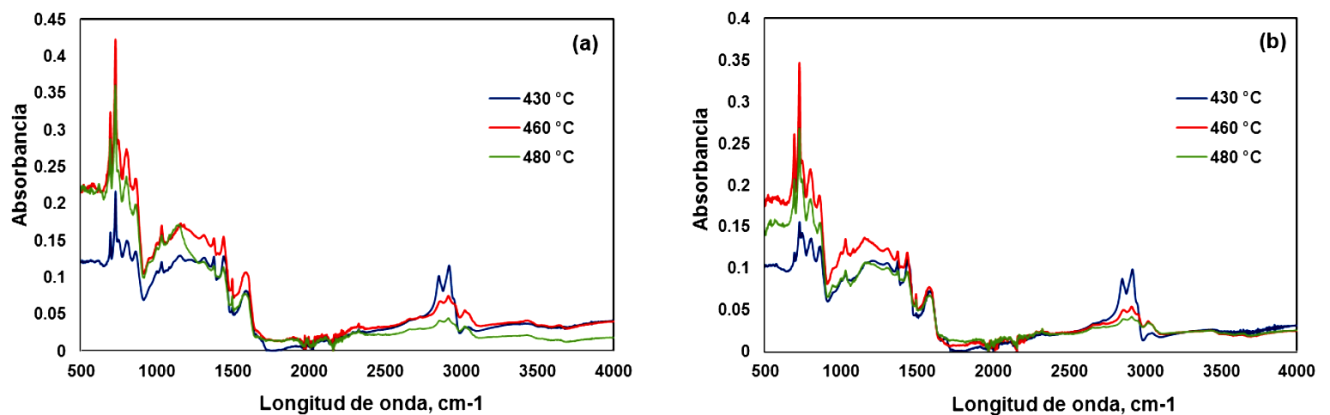
De acuerdo con los resultados reportados en la Tabla 1, se evidencia que cada propiedad abarca un amplio intervalo, además el contenido de material volátil, cenizas, carbono fijo y poder calorífico, respectivamente, lo cual permite inferir que las muestras de coque tienen variabilidad en su composición y estructura, ya que son de diferente naturaleza producto de las condiciones de conversión y mecanismos de formación [6].

#### 4.1.2 Espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR

Para entender mejor la composición química de los coques obtenidos de los procesos de conversión de fondos de vacío, se ha usado la técnica de espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR para identificar los grupos funcionales característicos de cada longitud de onda a partir de la banda de absorción.

En la Figura 4 se ilustran los espectros FTIR-ATR de tres muestras de coques provenientes de un mismo fondo de vacío procesado en condiciones de craqueo térmico e hidro conversión a diferentes temperaturas (430, 460 y 480 °C).<sup>[6]</sup>

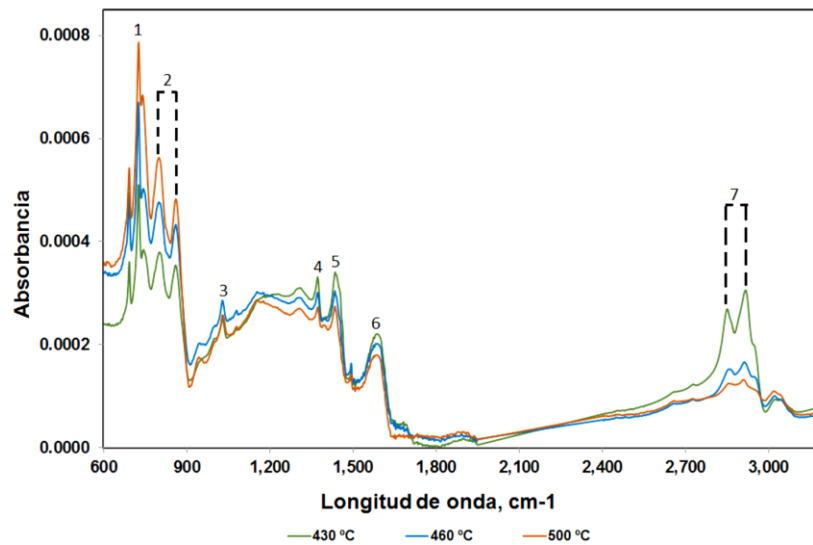
**Fig. 11 FTIR – ATR Coques obtenidos.** Espectros FTIR-ATR de coques obtenidos a partir de un fondo de vacío en los procesos de conversión: (a) craqueo térmico y (b) hidro conversión.<sup>[6]</sup>



Si se comparan los espectros de los coques obtenidos por los procesos de conversión se observa que estos presentan bandas similares con diferente abundancia de sus grupos funcionales. Por tanto, a pesar de que los coques son de diferente naturaleza están constituidos por los mismos grupos funcionales.<sup>[6]</sup>

En la Figura 5 y Tabla 2 se muestra los grupos funcionales y sus longitudes de onda presentes en los coques por espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR.<sup>[6]</sup>

**Fig. 12 Grupos funcionales.** Asignación de bandas para el espectro de infrarrojo FTIR-ATR, de coques obtenidos a partir de un mismo fondo de vacío.<sup>[6]</sup>



**Tabla 10. Grupos funcionales y longitudes de onda presentes en coques de fondos de vacío por FTIR-ATR.**

Número	Número de onda (cm-1)	Asignación de bandas
1	724	P (CH <sub>2</sub> ) n oscilación en fase (n≥4)
2	743, 812, 870	ω C-H y τ C-H sistemas aromáticos condensados
3	1030	ν S=O grupos sulfoxidos, tioeter, -C-S-C-
4	1375	δs C-H tijereteo del grupo CH
5	1460	δas C-H del grupo CH <sub>3</sub> y δs C-H tijereteo del grupo CH <sub>2</sub>
6	1600	ν C=C sistemas aromáticos
7	2872, 2962, 2953, 2926	ν C-H alifático del grupo CH <sub>2</sub> y CH

**δ (flexión), ω (abanico), ρ (balanceo), τ (torción), s (simétrica), as (asimétrica)**

Los coques presentan dos zonas que comprenden la región alifática y aromática entre 3000 a 2600 cm-1 y entre 1700 a 650 cm-1, respectivamente. Por tanto, las absorbancias correspondientes a las vibraciones de estiramiento simétrica y asimétrica de enlaces alifáticos -CH y δCH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub> se

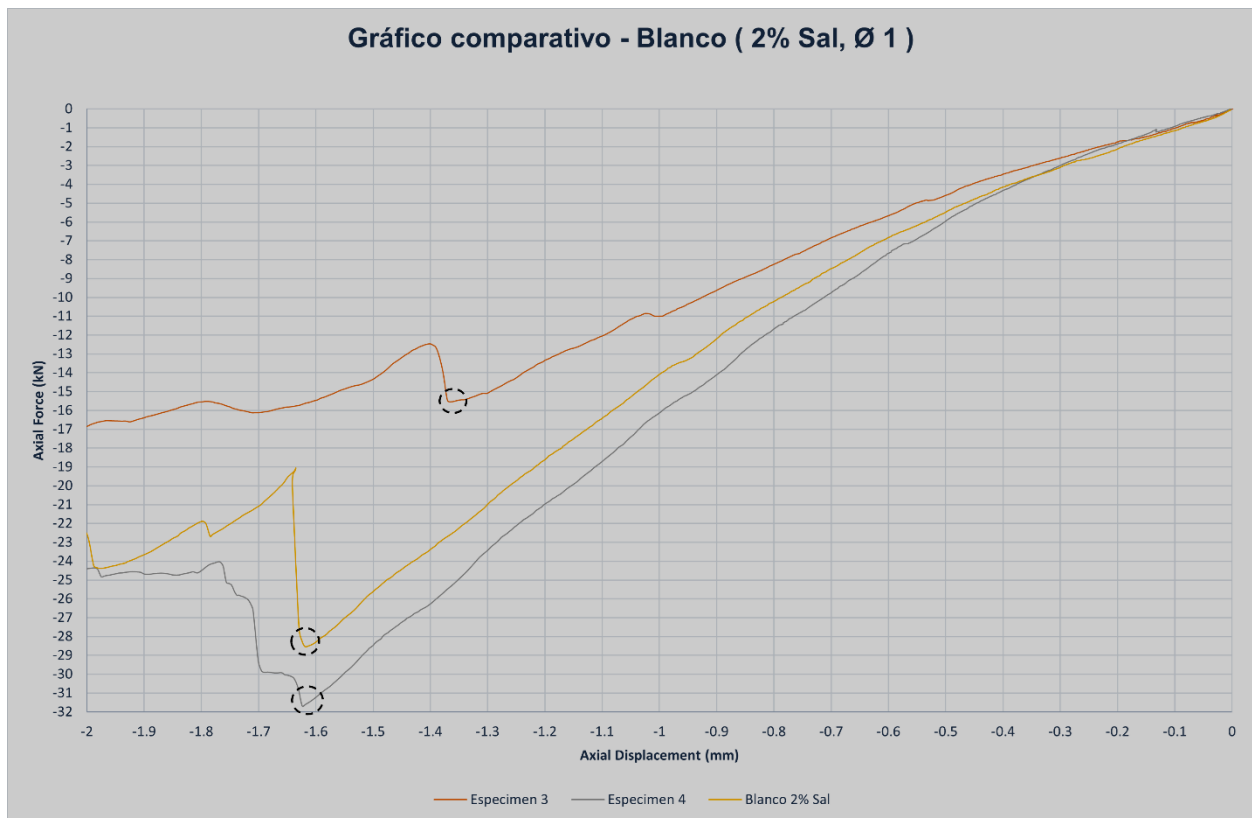
extienden entre 2920 a 2850 cm<sup>-1</sup>, y las bandas de deformación del grupo metilo y metileno  $\delta\text{CH}_3$  y  $\gamma\text{CH}_3\text{-CH}_2$  en 1375 a 1365 cm<sup>-1</sup>, y 1460 a 1430 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Las intensidades de la región alifática disminuyen con el incremento de la temperatura de los procesos de conversión, debido principalmente a las reacciones de desalquilación. [6]

El incremento de estas intensidades con el aumento de la temperatura en la región aromática se debe a la concentración remanente de anillos aromáticos por el proceso de desalquilación y a las reacciones de condensación de anillos aromáticos conforme avanza la conversión. Estas bandas han sido asignadas y reportadas por Douda et al. [16] y Guo et al. [17] en trabajos similares de caracterización de coques obtenidos a partir de crudos.

## 4.2 Análisis de ensayos de resistencia a la compresión

A continuación, se seleccionaron 2 especímenes ambos con el mismo tamaño de partícula y valor de concentración de aditivo, los cuales obtuvieron los mejores resultados de resistencia, estos se compararon con blancos de laboratorio a valores de concentración de 2% y 5%.

**Fig. 13 Gráfico de resistencia a la compresión (Blanco al 2% de Sal, Ø 1)**

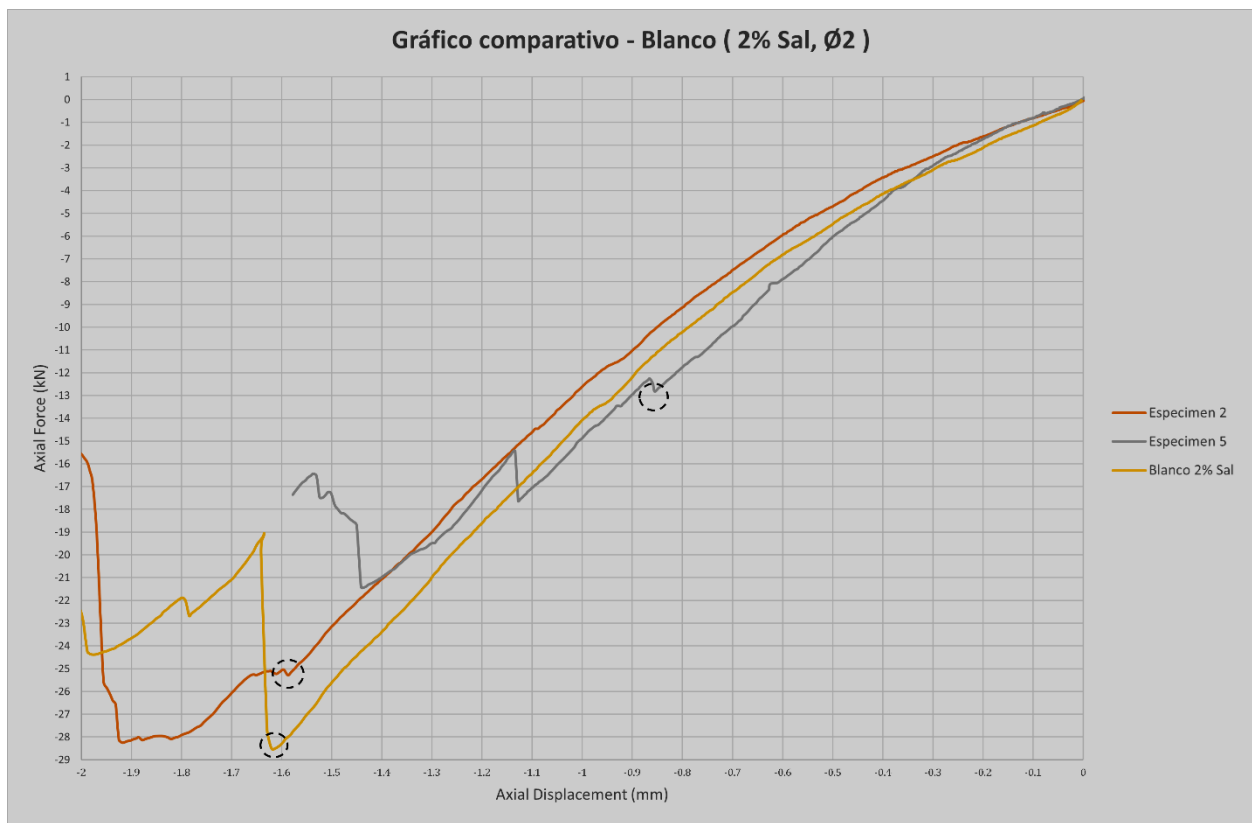


**Cx2= 15.4kN; Cx5= 32kN; Cxs=28.5 kN**

Como se observa en la figura x los 3 especímenes arrojaron valores distintos en cuanto a la resistencia a la compresión, lo cual era de esperarse ya que cada mezcla cumple con unas condiciones particulares específicas, para este primer ensayo observamos que el espécimen 4 logró

un mejor rendimiento en cuanto a la resistencia de compresión comparada con los otros 2 especímenes, aplicando la siguiente fórmula con respecto al blanco para hallar el % de rendimiento a la compresión  $(|C_{x4}-C_{xs}|/C_{xs}) * 100$  se obtiene un incremento del 13% más de resistencia a la compresión.

**Fig. 14 Gráfico de resistencia a la compresión (Blanco al 2% de Sal, Ø 2)**

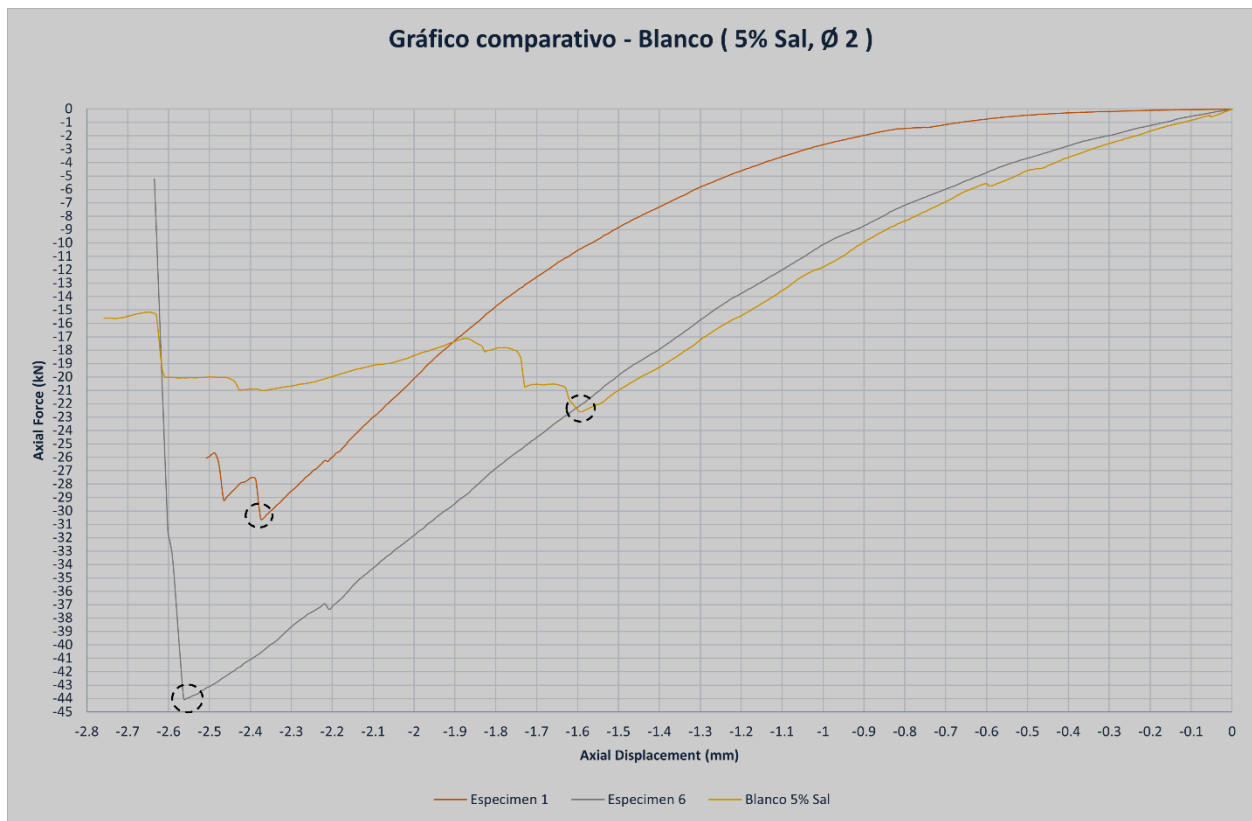


**C<sub>x2</sub>= 25.3kN; C<sub>x5</sub>= 12.8kN; C<sub>xs</sub>=28.5 kN**

Como se observa en la figura x los 3 especímenes arrojaron valores distintos en cuanto a la resistencia a la compresión, lo cual era de esperarse ya que cada mezcla cumple con unas condiciones particulares específicas, para este segundo ensayo observamos que el Blanco al 2%

sostuvo su rendimiento promedio en cuanto a la resistencia de compresión, por otro lado, los especímenes 2 y 5 no tuvieron un aporte significativo de resistencia.

**Fig. 15 Gráfico de resistencia a la compresión (Blanco al 5% de Sal, Ø 2)**

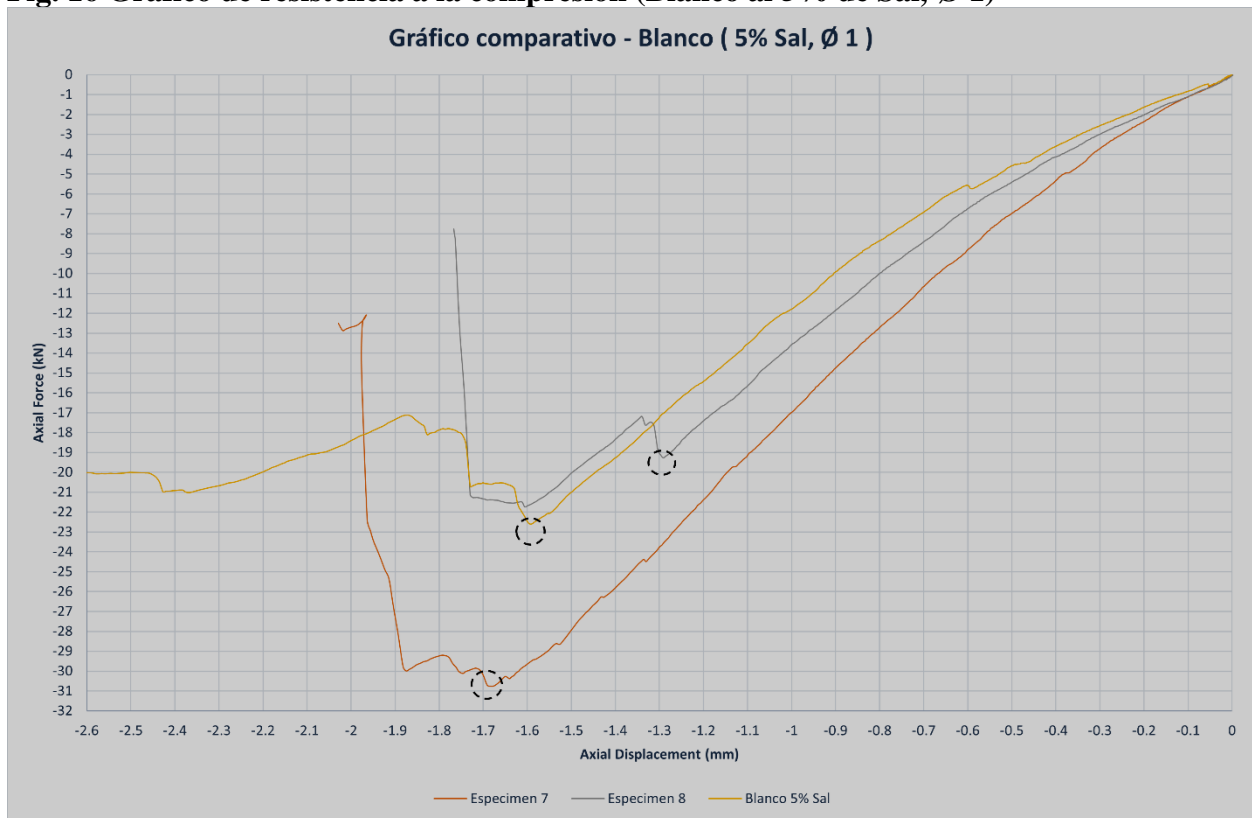


**Cx1= 30.5kN; Cx6= 44kN; Cxs=23 kN**

Este apartado muestra resultados optimistas para los especímenes con adición de coque, observamos que los especímenes comparados alcanzaron valores de resistencia significativos con respecto al blanco de 5% de Sal, en este caso el espécimen #6 consiguió un punto de resistencia máximo de 44kN, 15.5 kN más que el blanco de laboratorio, aplicando la formula anterior para

obtener el porcentaje de resistencia incremental se obtiene que  $(|Cx6-Cxs|/Cxs)*100= 54.4 \%$ , el espécimen #6 incremento su resistencia a la compresión en un 54.4% lo que a nuestro parecer es algo positivo ya que esta mezcla surte un aporte sustancial para la resistencia del material, por otro lado el espécimen #1 consiguió un punto de resistencia máximo de 30.5kN, 7.5 kN más que el blanco de laboratorio, aplicando la fórmula de % de resistencia incremental  $(|Cx6-Cxs|/Cxs)*100= 32.6 \%$ , el espécimen #1 incrementó su resistencia a la compresión en un 32.6 % lo que a nuestro parecer es algo positivo ya que es otra mezcla potencial para la resistencia del material.

**Fig. 16 Gráfico de resistencia a la compresión (Blanco al 5% de Sal, Ø 1)**



**Cx7= 30.1kN; Cx8=19.2 kN; Cxs= 23kN**

Finalmente, para el último ensayo se compararon los especímenes 7 y 8 con respecto al blanco de 5% de sal, destacamos el comportamiento del espécimen #7 ya que fue el que arrojó mejores resultados en la prueba, 7.1 kN más que el Blanco experimental, se procede hallar el % de resistencia incremental  $(|C_{x7}-C_{xs}|/C_{xs}) * 100 = 30.9\%$  lo que a nuestro parecer es algo positivo ya que es otra mezcla potencial para la resistencia del material.

**Tabla 11- Resultados de resistencia a la compresión para cada corrida.**

Corridas	X <sub>1</sub> (Concentración de Coque) gr	X <sub>2</sub> (Tamaño de partícula)	X <sub>3</sub> (Aditivo- CaCl <sub>2</sub> ) %	Resistencia a la compresión (kN)
1	13.2	Ø <sub>2</sub>	5	30.5
2	13.2	Ø <sub>2</sub>	2	25.3
3	13.2	Ø <sub>1</sub>	2	15.4
4	6.6	Ø <sub>1</sub>	2	32
5	6.6	Ø <sub>2</sub>	2	12.8
6	6.6	Ø <sub>2</sub>	5	44
7	6.6	Ø <sub>1</sub>	5	30.1
8	13.2	Ø <sub>1</sub>	5	19.2
<b>Blanco 2%</b>	N/A	N/A	2	28.5
<b>Blanco 5%</b>	N/A	N/A	5	23

### 4.3 Análisis estadístico del diseño experimental 2<sup>3</sup>

La experimentación se hace con el fin de resolver un problema o comprobar una idea; dicho de otra manera, evaluar el comportamiento de un fenómeno en específico respecto a variables influyentes de interés.<sup>[22]</sup> Para obtener resultados válidos en un corto lapso y el uso de pocos

recursos a través de pruebas experimentales, lo mejor es realizar un diseño de experimentos con cual se planea el proceso para generar conocimiento y aprendizaje de manera eficiente (Gutiérrez, H., & Salazar, V., 2004).

Con el propósito de investigar el efecto en la adición de coque de petróleo en la estabilidad de cementos para el revestimiento de pozos, se propuso un diseño experimental que permitiera evaluar los factores y como interactúan entre sí, y destacar los que mayor influencia tuvieran sobre este. Los factores considerados fueron Concentración de coque, Diámetro de partícula, Concentración de Sal.

#### **4.3.1 Análisis de Varianza (ANOVA)**

El proceso fue estudiado mediante un diseño factorial 2<sup>3</sup> usando un programa de análisis estadístico (Statgraphic Centurion XVII). Las variables identificadas fueron Concentración de coque (A), Diámetro de partícula ( $\emptyset 1$ ,  $\emptyset 2$ ) (B), Concentración de Sal % (C). Dentro del ANOVA se verificó que el valor P, (probabilidad de que la diferencia de resultado observada en la población es obra del azar, Molina, M., 2017) se encontrara por debajo de 0,05 para cada uno de los efectos estudiados. Los nombres de los factores y los niveles se presentan en la tabla 9; los experimentos fueron realizados de manera aleatoria y los resultados obtenidos respecto a la resistencia a la compresión, pueden observarse en la tabla 7 y en la figura 17.<sup>[22]</sup>

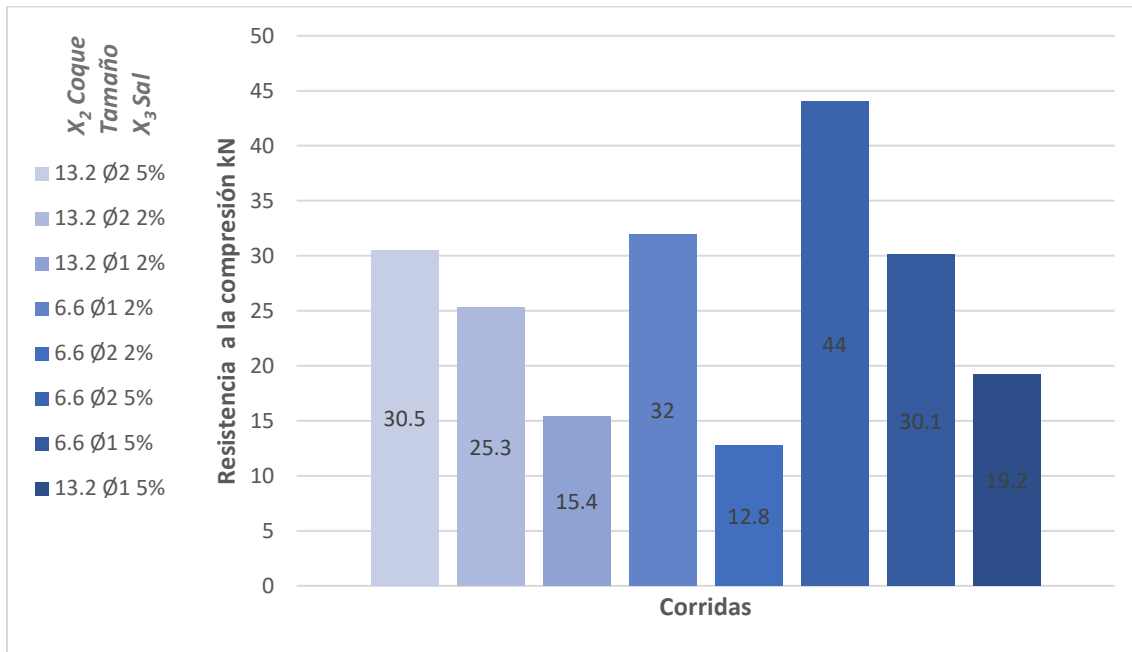
**Tabla 9 Ajustes a nivel de factores**

Factores	Niveles (%)	
	Bajo -	Alto +
Concentración de Coque	6.6	13.2
Tamaño de partícula	Ø <sub>1</sub>	Ø <sub>2</sub>
Aditivo (CaCl <sub>2</sub> )	2	5

**Tabla 7 Diseño factorial completo para tres variables en dos niveles explícito.**

Corridas	X <sub>1</sub> (Concentración de Coque) gr	X <sub>2</sub> (Tamaño de partícula)	X <sub>3</sub> (Aditivo- CaCl <sub>2</sub> ) %
1	13.2	Ø <sub>2</sub>	5
2	13.2	Ø <sub>2</sub>	2
3	13.2	Ø <sub>1</sub>	2
4	6.6	Ø <sub>1</sub>	2
5	6.6	Ø <sub>2</sub>	2
6	6.6	Ø <sub>2</sub>	5
7	6.6	Ø <sub>1</sub>	5
8	13.2	Ø <sub>1</sub>	5

**Fig. 17 Resistencia a la compresión para las pruebas del diseño factorial 2<sup>3</sup>.**



La tabla ANOVA particiona la variabilidad de Compresión en piezas separadas para cada uno de los efectos (Tabla 5). entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 4 efectos tienen un valor-P menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%.

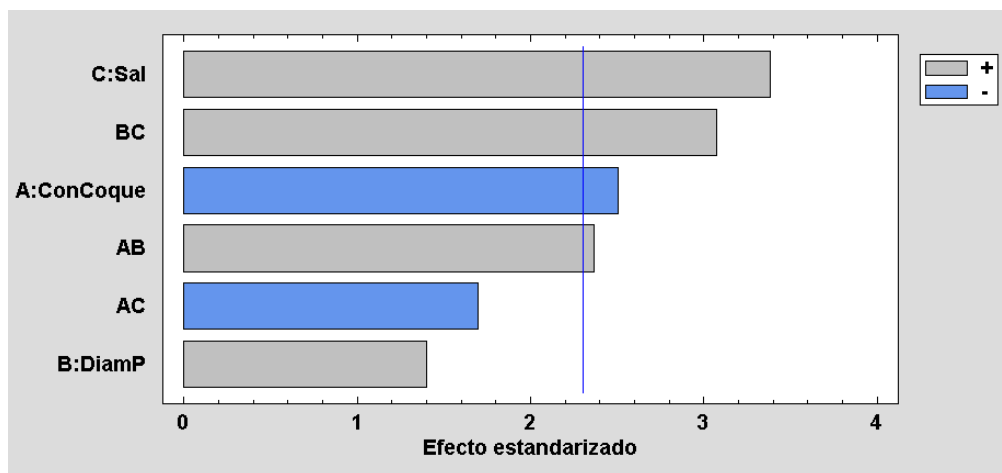
**Tabla 5 Análisis de Varianza para Compresión**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:ConCoque	199.516	1	199.516	6.28	0.0365
B:DiamP	62.0156	1	62.0156	1.95	0.1998
C:Sal	363.856	1	363.856	11.46	0.0096
AB	177.556	1	177.556	5.59	0.0456
AC	91.6806	1	91.6806	2.89	0.1277
BC	300.156	1	300.156	9.45	0.0152
bloques	0.000625	1	0.000625	0.00	0.9966
Error total	253.98	8	31.7475		
Total (corr.)	1448.76	15			

### 4.3.2 Principio de Pareto

Adicionalmente, se aplicó el principio de Pareto para determinar la magnitud y la importancia de los efectos de cada factor en las pruebas de reactividad, encontrándose que la concentración (C) (estadístico de prueba  $P < 0,0000$ ) fue el factor con mayor influencia sobre la resistencia a la compresión, como se observa en la figura 18 es el factor que más se extiende; seguido por el efecto de la interacción BC diámetro de partícula y Sal, concentración de coque (A) y finalmente la concentración AB. Así mismo, se observa dentro del diagrama que las variables e interacciones (AC y B) no sobrepasan el límite estadístico del valor t (tamaño de la diferencia entre la media de la población), representando un aporte insignificante. Lo anterior indica que las combinaciones de estas variables son poco significativas en el momento de determinar un modelo que represente la resistencia a la compresión.

**Fig. 18 Diagrama de Pareto estandarizado para la resistencia a la compresión**

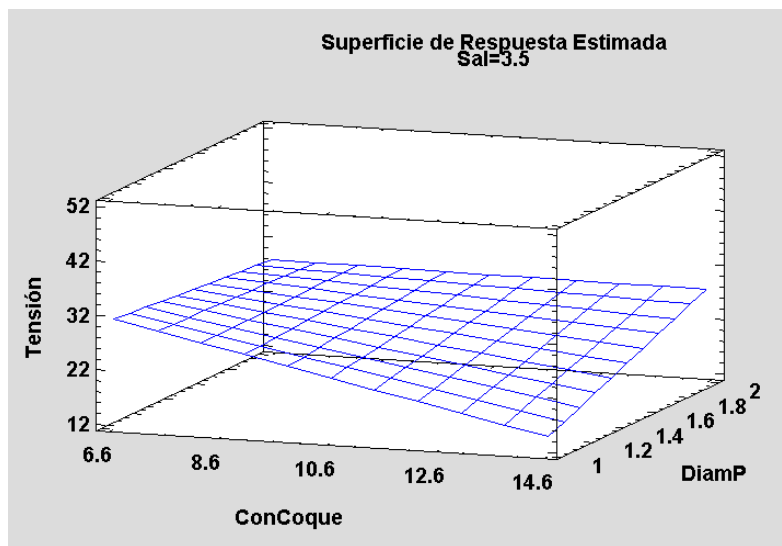


### 4.3.3 Superficie de respuesta

De otra parte, a través de la gráfica de superficie de respuesta estimada para compresión ilustrada en la figura 19, se indica el comportamiento de los factores A y B en el proceso, demostrando que los niveles altos de ambos factores poseen el mayor efecto positivo sobre la resistencia a la compresión, dichos niveles son 13.2 de concentración de coque y tamaño de partícula 2, respectivamente. Las gráficas de superficie concentración de coque y diámetro de partícula a una concentración de sal determinada, permite observar que dicha relación es directa y lineal, encontrándose la mayor resistencia a la compresión en la esquina inferior izquierda de la gráfica (32 kN). En la figura 19 se observa el comportamiento de los tres factores estudiados, en donde se observa que el mayor efecto se ubica en la esquina inferior izquierda.

**Fig. 19 Superficie de respuesta estimada**

*Gráfico de Superficie de respuesta estimada*



#### 4.3.4 Optimización de respuesta

Meta: maximizar Compresión

Tabla 18. Valor óptimo

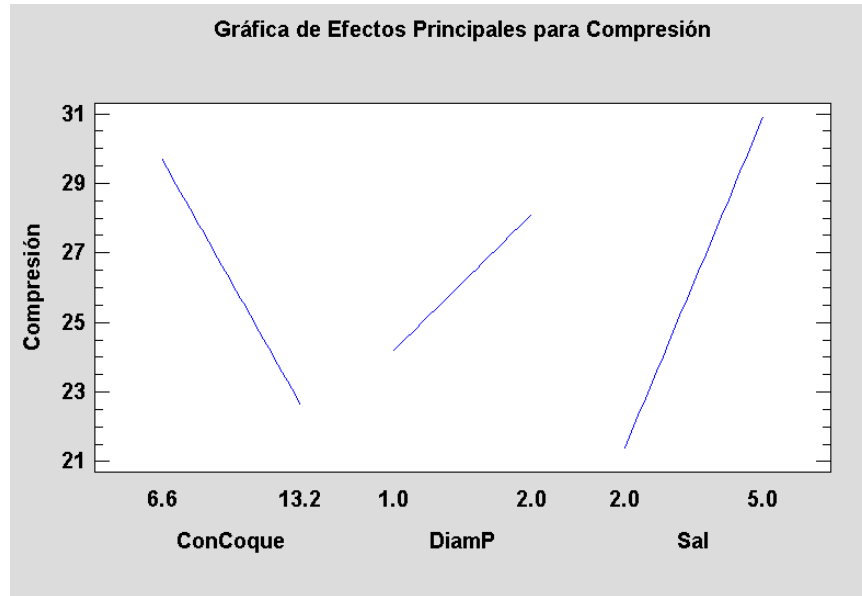
<i>Predicción</i>	<i>Inferior 95.0% Limite</i>	<i>Superior 95.0% Límite</i>
39.8187	31.2246	48.4129

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
<b>ConCoque</b>	6.6	13.2	6.6
<b>DiamP</b>	1.0	2.0	2.0
<b>Sal</b>	2.0	5.0	5.0

Esta tabla muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza la compresión sobre la región indicada, arrojando resultados para la combinación con resultados bajos, altos y óptimos.

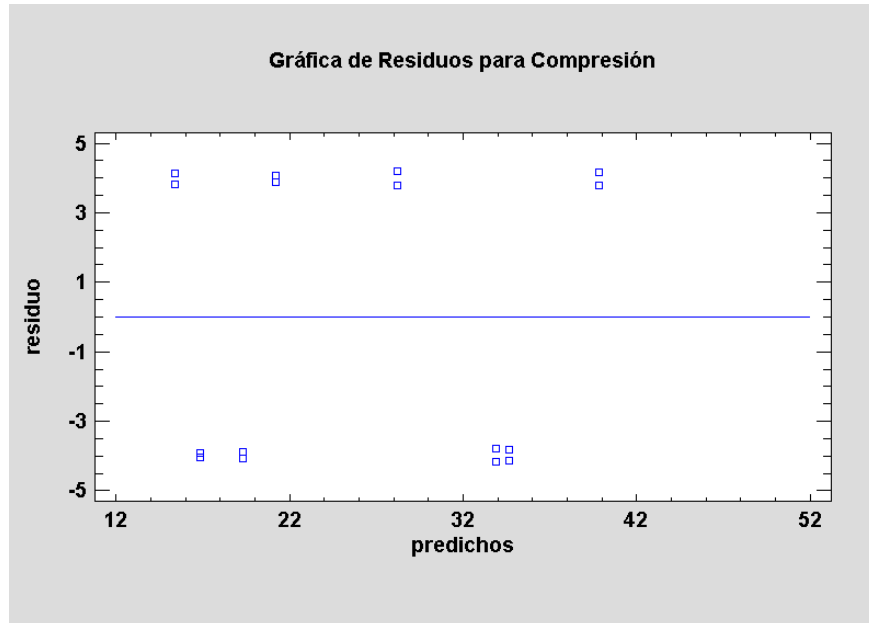
En la gráfica de efectos principales (ver figura 20) se puede observar la media de respuesta para cada nivel de cada factor conectado por una línea. Mediante esta gráfica se pueden corroborar los resultados obtenidos por el diagrama de Pareto ya que, como se observa, la concentración de sal posee la línea con la pendiente más alta y por tanto es el factor con el efecto más influyente sobre la variable respuesta, seguido por la concentración de coque y finalmente el diámetro de partícula.

**Fig. 20 Gráfica de Efectos principales para Compresión**

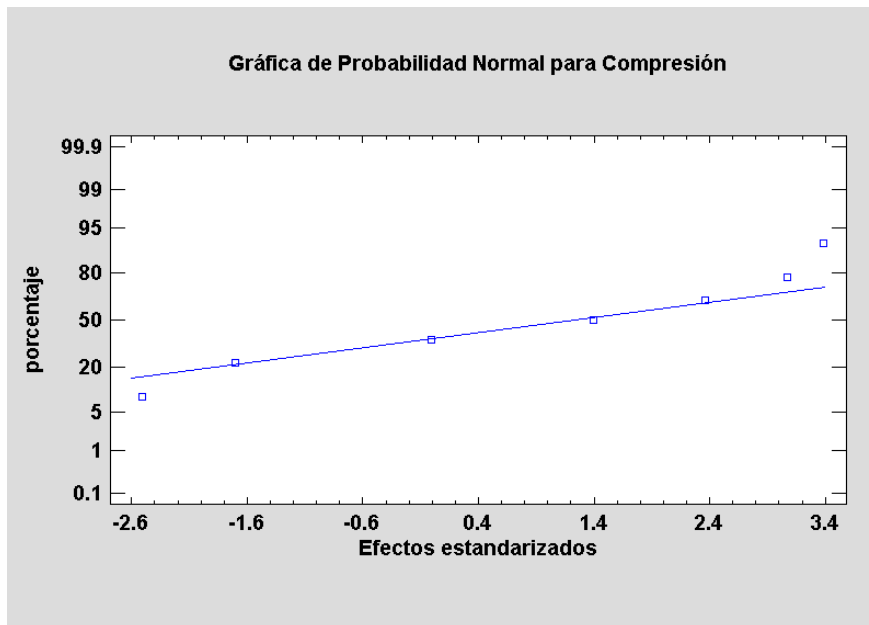


En la figura 21 se puede observar un patrón aleatorio de residuos a los dos lados de la línea central (alejados de cero) lo que indica que la varianza es constante en los errores del modelo y las variables aleatorias no están relacionadas con los residuos del modelo. En cuanto a la probabilidad normal para compresión se puede inferir de acuerdo con la figura 22, y basándose en el hecho que los datos tienen la tendencia de seguir una línea recta, que los residuos están distribuidos normalmente. Lo anterior muestra que todos los datos se encuentran dentro de cierto intervalo, sin presencia de datos extraños.

**Fig. 21 Gráfica de residuos para compresión**



**Fig. 22 Gráfica de probabilidad normal para compresión**



## 5 Conclusiones

La microscopía electrónica de barrido es un método eficaz para realizar análisis de muestras a nivel visual de gran resolución, además de otras funciones estupendas como el reconocimiento de la composición elemental de los materiales, ya que es capaz de brindar un informe porcentual detallado de la composición, lo cual la hace una herramienta de primera mano para ejecutar proyectos de investigación.

Los ensayos de pruebas mecánicas son una forma efectiva de evaluar el comportamiento de los materiales, ya que brindan resultados precisos de diferentes propiedades tales como esfuerzos de tensión, compresión, puntos de ruptura, módulos elásticos, plásticos entre otras propiedades significativas para la caracterización de materiales.

Las pruebas mecánicas arrojaron resultados optimistas para valores de compresión de los especímenes comparados con los blancos de laboratorio, lo cual apoyan nuestra hipótesis inicial de un mejoramiento de las propiedades mecánicas del Clinker mediante la adición de coque de petróleo.

Las mezclas de los especímenes 1,4,6 y 7 fueron las que mejor se comportaron en los ensayos de resistencia, mejorando las propiedades del Clinker considerablemente, en 54.4% para el espécimen # 6, este aumento la ubica como una de las mejores mezclas para la reformulación, deducimos que este incremento en la resistencia del material está estrictamente ligado a la adición de coque y su

tamaño de partícula ya que se trata del tamaño Ø 2 con granos de mayor diámetro, de modo que consideramos que en esta mezcla el coque surte un efecto como grava al mezclarse con el cemento, mejorando así su resistencia.

En este trabajo no solo se estudió el efecto de la adición de coque de petróleo a mezclas de agregado para la cementación de pozos, sino que además se propuso un modelo experimental en conjunto con una metodología para la fabricación de especímenes de laboratorio, el cuál puede ser usado para futuras investigaciones.

La técnica de espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR permite identificar las regiones que presentan mayor varianza, las cuales se encuentran en los rangos de (3000 a 2600 cm<sup>-1</sup>) y (1700 a 650 cm<sup>-1</sup>). En estas regiones espectrales se obtienen los modelos predictivos de material volátil, carbono fijo y poder calorífico con resultados satisfactorios, debido a que la estructura química de los coques está relacionada con grupos funcionales como anillos poli-aromáticos y cadenas alifáticas.

## **6 Recomendaciones**

Para las pruebas de microscopía electrónica de barrido SEM, tratar de que las muestras no excedan un tamaño de 1cm \* 1m para que se puedan incorporar sin ningún problema al equipo.

En pro de obtener mejores resultados en las pruebas de resistencia mecánicas, garantizar que los especímenes se encuentren homogéneos en términos de altura y diámetro, revisar que la velocidad de operación para las pruebas de compresión sea la misma para todos los especímenes.

En el momento de desmoldar los especímenes, aconsejamos realizarlo con aire comprimido ya que facilitará el proceso de desmolde sin que los núcleos se vean afectados, agilizando el flujo de trabajo.

## 7 Referencias Bibliográficas

- [1] Kamali, M., Khalifeh, M., Saasen, A., Godøy, R., & Delabroy, L. (2021). Alternative setting materials for primary cementing and zonal isolation–Laboratory evaluation of rheological and mechanical properties. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 201, 108455.
- [2] Rageh, S. M., Nezami, M. Z., Dhanalakshmi, K., & Basha, S. L. A. (2017). Compressive strength and thickening time of cement in oil well. *International Journal of Engineering Science Invention*, 6(12), 01-04.
- [3] Falode, O. A., Salam, K. K., Arinkoola, A. O., & Ajagbe, B. M. (2013). Prediction of compressive strength of oil field class G cement slurry using factorial design. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 3(4), 297-302.
- [4] <https://glossary.oilfield.slb.com/es/terms/d/dispersant>
- [5] DE REFINERÍA, P. D. C. (2010). “DESARROLLO DE ADSORBENTES DE CARBÓN PARA (Doctoral dissertation, Universidad Central de Venezuela).
- [6] <https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>
- [7] Nelly, R. L. (2015). Predicción de las propiedades de los coques obtenidos en los procesos de conversión de fondos de vacío usando espectroscopia de infrarrojo ftir-art y quimiometría

- [8] Suarez Ruiz, Laverde Catano, D. A., & Leon Bermudez, A. Y. (2015). TRATAMIENTO TERMICO DE FONDOS DE VACIO Y SUS FRACCIONES SARA USANDO ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO Y ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR-ATR) [recurso electronico]. UIS.
- [9] Baig, Mirza Talha, Rahman, Muhammad Kalimur, and Abdulaziz Al-Majed. "Application of Nanotechnology in Oil Well Cementing." Paper presented at the SPE Kuwait Oil & Gas Show and Conference, Kuwait City, Kuwait, October 2017.
- [10] HOLLAS, J. M. Modern Spectroscopy. 2nd ed. Chichester, England: John Wiley & Sons. 1992.p. 32-65.
- [11] MELÉNDEZ C., Lesly V., LACHE G., Adriana. Predicción del análisis sara de crudos colombianos. Bucaramanga. Universidad Industrial Santander. 2010. 115p.
- [12] ORREGO R., Jorge Armando. Estudio de la estructura de cinco carbones colombianos por Espectroscopía Fotoacústica en el infrarrojo medio. Universidad Industrial Santander. 2008 .p. 34-36
- [13] NORRIS, K.H. Multivariate analysis of raw materials, in chemistry and world food supplies. Oxford. Shemilt ed. Pergamon Press. 1983. p. 65-98
- [14] UNE-EN 196-1: "Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas".
- [15] Alcaide, Alcocel, E. G., Vilaplana, E., Cazorla, D., & Garces, P. (2007). Caracterización mecánica de morteros de cemento portland con breas de petróleo y de alquitrán de carbón. *Materiales de construcción* (Madrid), 57(287), 53–62.

- [16] Douda J, Llanos MH, Alvarez R. Pyrolysis applied to the study of a Maya asphaltene. En: Analysis Applied pyrolysis. 2003 January; Vol 71: p. 601-612.
- [17] Guo AJ, Ren Zh, Tian Ly, Wang Zx, Li Kq. Characterization of molecular change of heavy oil under mild thermal processing using FTIR spectroscopy. En: Journal of fuel chemistry and technology. 2007 April; Vol 35: p. 169-175.
- [18] OSBORNE, B.G.; FEARN, T. and HINDLE, P.H. Practical NIR spectroscopy with applications in food and beverage analysis. 2nd ed. England: Longman Scientific & Technical; 1993.
- [19] REZA, A.S.; MOHAMMAD, G. and RAMIN, K. Investigation of kinetics and cracked oil structural changes in thermal cracking of Iranian vacuum residues. En: Fuel Processing Technology. 2011; Vol. 92: p. 2226.
- [20] RIAZI MR. Characterization and properties of petroleum fractions. 1st ed. Philadelphia: ASTM International Standards Worldwide.; 2005. p. 95-100.
- [21] RODRIGO R, VELÁSQUEZ A. Destilación atmosférica y al vacío en la industria del petróleo. Especialización en Ingeniería de Procesos de Refinación y Petroquímicos Básicos. Cartagena: Universidad de San Buenaventura. Departamento de Postgrados. Facultad de Ingeniería, Arquitectura, Arte y Diseño; Julio, 2012.
- [22] Guerrero Gomez, Sandoval Martínez, M. I., Pérez Romero, R. A., León Bermúdez, A. Y., & Muñoz Navarro, S. F. (2021). EFECTO DE LA NAFTA EN ADICION A UN PROCESO DE INYECCION CICLICA DE VAPOR SOBRE LA COMPOSICION DE UN CRUDO PESADO [recurso electrónico]. UIS.

## 8 Apéndices

APENDICE A.

“Los apéndices están adjuntos y puede visualizarlos en la base de datos de la biblioteca UIS”