



INFLUENCIA DE SÓLIDOS DE LA FORMACIÓN PRODUCTORA EN LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS

FABIO AMAYA CÓRDOBA

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

2014



INFLUENCIA DE SÓLIDOS DE LA FORMACIÓN PRODUCTORA EN LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS

FABIO AMAYA CÓRDOBA

**Trabajo de grado como requisito para optar por el título de Ingeniero de
Petróleos.**

Director:

M.Sc. EMILIANO ARIZA LEÓN

Co-director:

Ph.D. DANIEL RICARDO MOLINA VELASCO

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

2014

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander, a la Escuela de Ingeniería de Petróleos por brindarme su espacio para mi formación académica, personal y profesional. Al Campo Escuela Colorado por brindarnos todo el apoyo y la confianza para llevar a cabo este proyecto. A todos los profesores de la Escuela de Ingeniería de Petróleos por su valiosa contribución a mi formación tanto integral como profesional.

Al Ingeniero Emiliano Ariza León, director de este proyecto por brindarme ésta oportunidad y por todas sus enseñanzas durante mi formación profesional.

Al Ph.D. Daniel Ricardo Molina Velasco, codirector de este proyecto por su valiosa ayuda y su atención cuando más lo necesitaba.

Al Ingeniero Luis Felipe Carrillo, calificador de éste proyecto por su colaboración y sus asesorías en su momento.

A Jessica Diaz por su colaboración y apoyo y a todas esas personas que de una u otra forma ayudaron a desarrollar este proyecto.

A los laboratorios involucrados en el desarrollo del proyecto por su aporte y ayuda técnica.

DEDICATORIA

*A DIOS, por darme fortaleza para afrontar los momentos de adversidad, por levantarme cada vez
q he tropezado y permitirme seguir adelante.*

*A mi padre FABIO AMAYA RODRIGUEZ, que ya no está con migo, quien inicio este camino a
mi lado siempre apoyándose incondicionalmente, por sus enseñanza y su confianza.*

*A mi madre SILVIA ESPERANZA CÓRDOBA, por su gran sacrificio, por no perder la
esperanza por enseñarme que DIOS hace las cosas perfectas y en el momento adecuado.*

*A mi hija MARIA VALENTINA AMAYA BATISTA, mi chiqui que siempre me alegra la vida
con sus palabras.*

*A mi hermana VIVIANA PATRICIA AMAYA CÓRDOBA, quien siempre estuvo ahí para
apoyarme en todas mis decisiones, pero siempre aconsejándome lo mejor.*

*A LUZ, quien llegó a mi vida y fue capaz de reencaminar mi vida y no permitir que renunciara a
uno de mis proyecto de vida que había abandonado hace varios años.*

*A JAIRO ALONSO ACOSTA NARIÑO, mi hermano putativo quien me a apoyado
incondicionalmente en los momentos que sentí desfallecer.*

*A todos mis compañeros en especial a MARLON JULIO BOHADA, ORLANDO BERBEO,
MISAEEL GONZALEZ, NESTOR NIÑO, OSCAR LEON, JHONATAN CELIS, ANDRES
CERON, los cuales de un u otra forma de apoyaron.*

FABIO AMAYA CÓRDOBA.

Contenido

INTRODUCCIÓN.....	15
1. GENERALIDADES.....	16
1.1. INCRUSTACIONES.....	16
1.1.1. Formación de las Incrustaciones.....	16
1.1.2. Problemas que causan las incrustaciones.....	18
1.1.3. Tipo de incrustaciones.....	18
1.2. PRODUCCIÓN DE ARENA.....	19
1.2.1. Origen de la producción de arena.....	19
1.3. PRODUCCIÓN DE FINOS.....	20
1.4. ESTUDIO DE CARACTERIZACIÓN DE DEPÓSITOS SÓLIDOS.....	21
1.5. IMPORTANCIA DE LOS CRUDOS PARAFINICOS.....	22
1.5.1. Crudos parafinicos de Colombia.....	23
1.6. ASEGURAMIENTO DE FLUJO.....	24
2. CERAS PARAFÍNICAS.....	25
2.1. PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS.....	27
2.1.1. Fenómeno de cristalización.....	28
□ Cristalización homogénea:.....	28
2.1.2. Parámetros que afectan la cristalización.....	29
2.1.2.1. Temperatura.....	29
2.1.2.2. Presión.....	30
2.1.2.3. Peso molecular y del Punto de fusión de la parafina.....	30
2.1.2.4. Proporción relativa de solvente – soluto.....	30
2.1.2.5. Pérdida de los constituyentes volátiles del crudo.....	31
2.1.2.6. Naturaleza de la solución.....	31
2.1.3. Técnicas de caracterización.....	31
2.1.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	31

2.1.3.2.	Punto de fluidez (ASTM D 97).....	33
2.1.3.3.	Difracción de Rayos X (DRX).	33
2.1.3.4.	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	33
2.1.4.	Mecanismos de acumulación de parafinas.....	34
2.1.4.1.	Difusión molecular.....	34
2.1.4.2.	Dispersión por corte o esfuerzo de cizalla.....	34
2.1.4.3.	Movimiento browniano.....	35
2.1.4.4.	Asentamiento por gravedad.....	35
2.1.5.	Zonas de formación de depósitos.....	35
2.1.5.1.	Depósitos en la tubería de producción.	36
3.	SÓLIDOS DE LA FORMACIÓN PRODUCTORA DE HIDROCARBUROS. 38	
3.1.	Mineralogía de la formación.....	38
3.1.1.	Cuarzo.....	39
3.1.2.	Albita.....	40
3.1.3.	Calcita.....	40
3.1.4.	Arcillas.....	40
3.1.5.	Limolitas.....	41
3.1.6.	Caolinita.....	41
3.1.7.	Illita.....	41
4.	CARACTERISTICAS DE CAMPO ESCUELA COLORADO.....	42
4.1.	UBICACIÓN GEOGRÁFICA.....	42
4.2.	DESCRIPCIÓN GEOLÓGICA.....	43
4.3.	PRODUCCIÓN EN CAMPO COLORADO A ENERO DEL 2013.....	45
4.4.	CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS DE LA FORMACIÓN MUGROSA.....	46
4.5.	PROBLEMAS DE PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS.....	48
5.	ESTUDIO DEL EFECTO DE SÓLIDOS DE FORMACIÓN EN LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS DEL CAMPO COLORADO.....	50

5.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	50
5.1.1. Selección del pozo candidato a muestreo.	52
5.1.1.1. Toma de muestras base de estudio.	53
5.1.2. Separación de sólidos a partir del crudo.....	53
5.1.3. Separación de solidos a partir de depósitos sólidos.	54
5.2. CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS.....	54
5.2.1. Análisis por DRX.....	54
5.2.2. Análisis por SEM.	56
5.3. DISEÑO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR LA INFLUENCIA DE LOS SÓLIDOS DE FORMACIÓN EN LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS. 58	
5.3.1. Diseño experimental pruebas de punto de fluidez.	59
5.3.2. Diseño experimental pruebas de comportamiento reológico.	59
5.3.3. Diseño experimental pruebas de temperatura de cristalización.....	60
5.3.4. Preparación de las muestras.	60
5.4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.	60
5.4.1. Punto de fluidez.	60
5.4.2. Punto de cristalización.....	63
5.5. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE COMPORTAMIENTO REOLÓGICO.	66
6. CONCLUSIONES.....	72
7. RECOMENDACIÓN.....	73
BIBLIOGRAFIA.....	74
ANEXO	76

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Campos de crudo parafinico	23
Tabla 2. Minerales comunes que componen las rocas sedimentarias.....	38
Tabla 3. Datos básicos del Campo Colorado 2013.....	46
Tabla 4. Descripción del pozo Col-40	53
Tabla 5. Sólidos y su concentración utilizados en el Diseño de Experimentos	59
Tabla 6. Variables independientes (concentraciones y temperatura) utilizadas en el Diseño Experimental.	59
Tabla 7. Matriz de punto de fluidez con el contenido de cuarzo.	61
Tabla 8. Matriz punto de fluidez crudo con el contenido de halita	62
Tabla 9. Punto de fluidez crudo con el contenido de calcita	62
Tabla 10. Punto de cristalización crudo con el contenido de cuarzo.....	64
Tabla 11. Punto de cristalización crudo con el contenido de calcita.	64
Tabla 12. Reología crudo con el contenido de calcita.....	66
Tabla 13. Reología crudo con contenido de cuarzo.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructuras moleculares de las parafinas	26
Figura 2. Termograma para una muestra de crudo.	32
Figura 3. Parafina depositada en la tubería de producción.....	37
Figura 4. Localización geográfica del Campo Colorado.....	42
Figura 5. Localización geográfica del Campo Colorado.....	43
Figura 6. Caracterización por DRX Arena C Formación Mugrosa. POVEDA D, 2009.....	47
Figura 7. Caracterización por DRX arenas B Formación Mugrosa. POVEDA, D. 2009	¡Error! Marcador no definido.
Figura 8. Metodología experimental para determinar el efecto de los sólidos de formación en la precipitación de parafinas.....	51
Figura 9. Diagrama del Proceso realizado para el Sistema de Filtración a temperatura ambiente.....	54
figura 10. Caracterización por DRX sólidos de muestra a 90 ft	55
figura 11. Caracterización por DRX sólidos de muestra a 1000 ft	56
Figura 12. Espectros de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, EDS de sólidos del crudo Col-40.....	57
Figura 13. Micrografías sólidos de depósitos a 90 ft (a) cuarzo, (b) halita. ...	58
Figura 14. Micrografía sólidos de depósito a 1000 ft (c) cuarzo, (d) halita....	58
Figura 15. Punto de fluidez crudo con el contenido de cuarzo	61
Figura 16. Punto de fluidez crudo con el contenido de calcita	63
figura 17. Punto de cristalización del crudo con el contenido de cuarzo.....	65
Figura 18. Punto de cristalización crudo con el contenido de calcita	65
Figura 19. Curvas de comportamiento reológico para crudo diferentes concentraciones de calcita.....	68
Figura 20. Curvas de comportamiento reológico para crudo con diferentes concentraciones de cuarzo.	68
Figura 21. Diagrama de Pareto para Viscosidad Dinámica cuarzo.....	69
Figura 22. Diagrama de Pareto para Viscosidad Dinámica calcita.	70
Figura 23. Superficie de respuesta viscosidad vs cuarzo	71
Figura 24. Superficie de respuesta viscosidad vs calcita.....	71

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. NORMA ASTM D 97 PARA MEDICIÓN DE PUNTO DE FLUIDEZ.	77
Anexo B. PROCEDIMIENTO UTILIZADO PARA OPERAR EL VISCOSIMETRO OFITE 900.	81
Anexo C. PROCEDIMIENTO PARA OPERAR EL CALORÍMETRO DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC Q10)	83

RESUMEN

TÍTULO: INFLUENCIA DE SÓLIDOS DE LA FORMACIÓN PRODUCTORA EN LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS*.

AUTOR: FABIO AMAYA CÓRDOBA**

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

La incidencia los sólidos sobre la precipitación de parafinas y la interacción con el crudo durante su producción desde el yacimiento hasta las líneas de superficie y transporte, ha sido poco estudiado. El presente trabajo tiene como objetivo evaluar experimentalmente el efecto de estos sólidos sobre la precipitación de parafinas en el crudo del Campo Escuela Colorado.

El Campo Colorado presenta problemas asociados a la precipitación y acumulación de parafina en la tubería de producción desde los inicios de su vida productiva, lo cual genera disminución de la producción y altos costos debidos a trabajos preventivos y remediales. Estos problemas se han tratado de solucionar mediante la inyección de aceite caliente obteniendo buenos resultados a tiempos inmediatos al tratamiento pero su efecto desaparece posteriormente.

Para el desarrollo de la investigación se seleccionó crudo y depósitos sólidos proveniente del pozo COL-40, el cual históricamente ha presentado problemas asociados a precipitación y acumulación de parafinas. Con base en estudios de caracterización de sólidos tomados del crudo y de depósitos a 90 ft y 1000 ft de profundidad muestreados de la tubería de producción de este pozo, se seleccionaron los sólidos más representativos y se utilizaron en estado puro (sintético) en el crudo para determinar el efecto sobre propiedades como el punto de cristalización, punto de fluidez y propiedades reológicas.

A nivel de laboratorio al crudo deshidratado sin sólidos se agregó cuarzo, halita y calcita en concentraciones similares a las encontradas en la caracterización. Se comprobó que el cuarzo aumenta el punto de fluidez, la calcita lo disminuye y la halita no produce ningún efecto sobre este.

* Trabajo de Grado. Modalidad investigación.

** facultad de ingeniería fisicoquímica. Escuela de ingeniería de petróleos.
Directores: Msc. Emiliano Ariza León, PhD. Daniel Ricardo Molina.

ABSTRACT

TITLE : INFLUENCE OF SOLID OF THE PRODUCING FORMATION IN THE PARAFFINS PRECIPITATION *

AUTHOR: FABIO AMAYA CORDOBA**

KEYWORDS: Paraffin , precipitation , solid training , pour point , viscosity, crystallization point , flow assurance .

The incidence of solid paraffin precipitation and interaction with the oil during production from reservoir to surface lines and transportation, has been little studied. This paper aims to experimentally evaluate the effect of these solids on the precipitation of paraffins in crude Colorado Field .

The Field Colorado presents problems associated with the precipitation and deposit of paraffin in the pipeline of production from the beginnings of his productive life, which generates decrease of the production and high costs due to preventive works and remedy works. These problems have tried to be solved by means of the injection of warm oil obtaining good results to immediate times to the treatment but his effect disappears later.

To develop research oil and solid deposits from the well COL- 40, which has historically presented problems associated with precipitation and accumulation of paraffins are selected. Based on solid characterization studies taken from oil deposits and 90 ft and 1000 ft of pipeline depth sampled production from this well , the most representative solids were selected and used pure (synthetic) on the crude to determine the effect on properties such as the crystallization point , pour point and rheological properties.

A laboratory level to dehydrated raw quartz, calcite and halite similar to those found in the characterization concentrations was added. And it was found that the quartz increases the pour point decreases calcite and halite no effect on this.

* Trabajo de Grado. Modalidad investigación.

** facultad de ingeniería fisicoquímica. Escuela de ingeniería de petróleos.

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

INTRODUCCIÓN.

Los crudos parafínicos son muy valiosos por los derivados que se pueden obtener, sin embargo los problemas generados por la precipitación y acumulación de parafinas cada vez tienen un peso más importante en la industria del petróleo. Campos como Campo Colorado ven afectada su producción debido a este fenómeno, lo que conlleva a inversiones en tratamientos de prevención y remediación. El principal factor de la precipitación de parafinas es la temperatura y la presión sin embargo existen otros factores como son el peso molecular, relación solvente - soluto y la presencia de componentes inorgánicos como los sólidos de la formación productora los cuales posiblemente contribuyen a la precipitación de parafinas.

El objetivo de este proyecto fue evaluar con un Diseño Experimental la influencia de los sólidos de formación más representativos, tanto en los depósitos sólidos como en el crudo del campo Colorado, sobre el proceso de precipitación de parafinas. Para tal fin previamente se realizó la caracterización de los sólidos que se aislaron de las muestras estudiadas y se confirmó que el cuarzo, la halita y la calcita son los de mayor concentración.

Las variables de respuesta fueron el punto de fluidez, el punto de cristalización y la viscosidad dinámica.

1. GENERALIDADES.

La restricción al flujo de los fluidos en la tubería de producción está asociada a la formación de depósitos sólidos orgánicos e inorgánicos tales como los asfaltenos, las parafinas y las incrustaciones. Este fenómeno es altamente dependiente de la temperatura, la presión y la naturaleza del crudo.

1.1. INCRUSTACIONES¹.

Las incrustaciones son compuestos resultantes de la cristalización y precipitación de iones minerales presentes en el agua que está en los yacimientos de petróleo; estos iones tienden a unirse por la continua variación de las condiciones a que se ven sometidos por la depleción de líquidos.

1.1.1. Formación de las Incrustaciones. La formación de las incrustaciones comienza cuando se perturba el estado de cualquier fluido natural de forma tal que se excede el límite de solubilidad de uno o más de sus componentes. Las solubilidades de los minerales en sí mismas tienen una complicada dependencia respecto de la temperatura y la presión. Por lo general, un incremento en la temperatura provoca el aumento de la solubilidad de un mineral en el agua: más iones se disuelven a temperaturas más elevadas. En forma similar, al descender la presión, la solubilidad tiende a disminuir.

No todos los minerales se ajustan a la tendencia típica de la temperatura; por ejemplo, el carbonato de calcio presenta la tendencia inversa, es decir que la

¹ VALENCIA, F.A y TARACHE, E. inhibición de incrustaciones en dos campos petroleros. Tesis de grado Universidad de América, 1992

solubilidad en agua aumenta cuando la temperatura disminuye. La solubilidad del sulfato de bario se duplica cuando la temperatura oscila entre 25 y 100°C [77 a 212°F], pero luego disminuye en la misma proporción a medida que la temperatura se acerca a los 200°C [392°F]. Esta tendencia, a su vez, se ve influenciada por la salinidad de la salmuera del medio.

- **Nucleación homogénea:** El primer desarrollo dentro de un fluido saturado, es una formación de grupos de átomos inestables. Los grupos de átomos forman pequeños cristales (semillero de cristales) provocados por fluctuaciones locales en el equilibrio de la concentración de iones en las soluciones sobresaturadas. A continuación, los cristales crecen por adsorción de iones sobre las imperfecciones de las superficies de los cristales, con lo cual aumenta el tamaño del cristal. La energía necesaria para que el cristal crezca proviene de una reducción de la energía libre superficial del cristal, que disminuye rápidamente a medida que aumenta el radio, una vez superado un cierto radio crítico. Esto implica que los cristales grandes tienden al continuo crecimiento de los mismos, y los cristales pequeños a redisolverse. Por lo tanto, dado un cierto grado de sobresaturación, la formación de cualquier semillero de cristales va a favorecer el aumento del crecimiento de incrustaciones minerales. El semillero de cristales, de hecho, actúa como un catalizador de la formación de incrustaciones.
- **Nucleación heterogénea:** Es el proceso de crecimiento de cristales que tiende a iniciarse sobre una superficie preexistente con límite de fluidos. Los sitios en que se produce la nucleación heterogénea incluyen los defectos en las superficies como las asperezas en la superficie de los tubos o cañoneos de las tuberías cortas de producción, o incluso en las juntas y las costuras de las tuberías de producción y en los tubos de conducción. Un alto grado

de turbulencia también puede hacer las veces de catalizador para el depósito de sedimentos.

1.1.2. Problemas que causan las incrustaciones. Las incrustaciones producen muchas dificultades, aumentan los costos en la producción, cambian variables como la presión y dificultan el tránsito normal de los fluidos por todas las facilidades de producción. Algunas son:

- Taponamiento en la cara de la formación.
- Taponamiento del tubing y de las líneas de superficie.
- Cambios totales o parciales de líneas de flujo y accesorios.
- Problemas de corrosión por picadura causados por la acumulación irregular sobre las superficies metálicas debido a que se crean zonas anódicas y zonas catódicas.
- Incrementos desmesurados de la presión de los sistemas que pueden causar rupturas y fugas en los empaques, líneas de flujo y tubing, ocasionando fugas que pueden ocasionar daños al medio ambiente.

1.1.3. Tipo de incrustaciones.

➤ Carbonato de calcio (CaCO_3)²

El carbonato de calcio, o calcita, es una de las más frecuentes encontradas en la industria petrolera. Los cristales formados por el carbonato de calcio son de gran tamaño, pero cuando la incrustación contiene impurezas forma cristales divididos, con apariencia uniforme. El carbonato puede ser identificado cualitativamente mediante la adición de unas cuantas gotas de ácido mineral. El carbonato de

² FERNANDEZ V. VARGAS B. "Evaluación de Incrustaciones en líneas de producción de los campos morichal, la Gloria Norte y la Gloria, empresa Perenco LTDA", Tesis de grado, UIS, 2001

calcio puede ser formado por la combinación del ión calcio ya sea con el ión carbonato o bicarbonato.

➤ **Sulfato de calcio (CaSO_4).**

El sulfato de calcio usualmente se precipita directamente sobre las superficies metálicas tales como en las líneas de flujo, hervidores y tubos intercambiadores de calor. Los cristales de sulfato de calcio son más pequeños que los de carbonato de calcio; esta incrustación es generalmente más dura y densa que las de carbonato.

➤ **Compuestos de hierro**

Los depósitos de hierro se pueden originar por dos fuentes, una son los iones de hierro presentes en el agua de producción y la otra es el resultado de la corrosión de las estructuras metálicas. Las aguas de formación normalmente contienen unas pocas ppm de hierro natural (máximo 100 ppm) en forma de ión ferroso (Fe^{++}) o férrico (Fe^{+++}), valores mayores son indicativos de corrosión.

1.2. PRODUCCIÓN DE ARENA.

La producción de arena ocurre cuando parte del material perteneciente a la formación viaja del yacimiento al pozo y a la superficie, junto con los fluidos producidos. Este material comúnmente denominado arena, se define como toda partícula con un rango de tamaño entre 2 y 0,0625 mm de diámetro.

1.2.1. Origen de la producción de arena. Las condiciones que pueden originar la producción de arena y el estado en que probablemente se encuentra la

formación detrás de la tubería de revestimiento, una vez producida dicha arena, se determinan en base a varios factores. Estos factores deben describir tanto la naturaleza del material de la formación que se produce, como las fuerzas que ocasionan la falla en la estructura de la misma, siendo ellos principalmente los siguientes:

- Cantidad y tipo de cemento que mantiene la cohesión entre los granos.
- Fuerzas de fricción existentes entre los granos.
- Presión del fluido en los poros de la roca.
- Fuerzas de presión capilar.

1.3. PRODUCCIÓN DE FINOS³.

Ocasionalmente el fenómeno de migración de finos es confundido con el fenómeno de arenamiento. Como finos se definen aquellas partículas que pasan a través del tamiz # 200, es decir con tamaño menor a 0,074 mm (74 micras).

Los finos están compuestos por limos, partículas con tamaños entre 0,074 mm y 0,002 mm, y por arcillas, partículas con tamaños menores de 0,002 mm.

El problema de arenamiento es radicalmente distinto al problema de migración de finos, desde el punto de vista del mecanismo que causa el desprendimiento de las partículas, aunque ambos están relacionados con el transporte de partículas desde la formación hacia el pozo.

El desprendimiento de partículas en el arenamiento es causado por una interacción física entre los fluidos y sólidos de la formación, debido a las fuerzas

³ Díaz, Cristian E. "Diagnóstico del problema de producción de arena y desarrollo de una metodología para la selección del método más adecuado para su control en el área mayor de socororo" UCV 2002.

de arrastre y gradientes de presión que actúan sobre el esqueleto mineral. La migración de finos es causada, principalmente, por una interacción química entre los fluidos y los sólidos de la formación, como consecuencia de cambios químicos que ocurren en los fluidos originando el desprendimiento de partículas de arcillas; caso distinto es el de los limos, los cuales no se separan de la formación, debido a que los mismos no reaccionan con los fluidos ni con los sólidos de la formación. Las partículas de arcillas migran y pueden causar taponamiento de los poros, aumentando considerablemente el daño a la formación. Muchas veces la migración de finos y el arenamiento están relacionados, ya que al moverse las partículas de finos se pueden crear espacios lo suficientemente grandes, como para permitir que se muevan partículas de arena.

1.4. ESTUDIO DE CARACTERIZACIÓN DE DEPÓSITOS SÓLIDOS.

Estudios sobre la adherencia en superficies sólidas en tubería de producción han determinado dos capas de sólidos en un depósito⁴. La capa interna es delgada (15 μ) y se caracteriza como un producto de corrosión duro que contiene minerales de arcilla y compuestos de hierro junto con hidrocarburos cíclicos, aromáticos y lineales. La capa exterior es más gruesa (aprox. 1cm) y contiene una mezcla de compuestos orgánicos derivados del petróleo y material inorgánico tal como calcita, dolomita, aragonito, sulfato de bario y cloruro de sodio.

En Oklahoma, en el pozo mostler 1-21, se realizaron estudios utilizando técnicas basadas en la radiación sincrotrón al perfil de profundidad de los depósitos sólidos extraídos de la tubería de producción de este pozo. La técnica aplicada es no destructiva permitiendo la investigación sin tratamientos preliminares. Los

⁴ Cosultchi, A.; Rossbach, P.; Hernandez-Calderon, I. XPS Analysis of Petroleum Well Tubing Adherence. Surf. Interface Anal. **2003**, 35, 239-245.

resultados evidencian la importancia de la interacción orgánicos – inorgánicos en la formación de depósitos⁵.

Los resultados del perfil de profundidad indican que los depósitos formados a lo largo de la tubería de producción del pozo, varían y se caracteriza por las siguientes tendencias de lo más profundo a lo más superficial:

- ❖ La cantidad de depósito aumenta
- ❖ la concentración de componentes inorgánicos disminuye.
- ❖ Las concentraciones máximas de algunos de los elementos (V , Ba , Ti , y Cr) se encuentran en las muestras más profundas
- ❖ Los elementos presentes en todas las muestras a lo largo del perfil de profundidad son Ca , Fe , Ni, Cu , Pb y Br.

Se identificaron tres tipos de agregados en el mismo depósito: no polar, polar-no polar y polar. Los agregados predominantemente no polares (Tipo I), contienen alcanos de cadena larga, compuestos aromáticos, y tioles alifáticos.

Los agregados predominantemente polares (Tipo II) consisten en estructuras aromáticas, azufre, nitrógeno, y compuestos que contienen oxígeno, algunas estructuras alifáticas, y las moléculas de agua posiblemente asociadas con sales. Este tipo de agregado se encuentra asociado con partículas inorgánicas, probablemente de carbonato, arcilla y / o de corrosión.

También se observan agregados con mezcla no polar / polar, lo que indica posible adsorción de las resinas y asfaltenos por hidrocarburos de alto peso molecular.

1.5. IMPORTANCIA DE LOS CRUDOS PARAFINICOS

⁵ Chouparova, E. "Characterization of Petroleum Deposits Formed in a Producing Well by Synchrotron Radiation-Based Microanalyses" 2004

Los crudos parafinicos son de color claro, fluidos y de baja densidad (0,75 a 0,85 g/mL). Se caracterizan porque contienen más del 50% de hidrocarburos saturados y dentro de estos superior al 40% son del tipo alcanos o parafínicos. De ellos se extrae gran cantidad de gasolina, queroseno y aceites lubricantes, por tal razón estos tipos de crudo son de gran importancia para la economía de la industria petrolera, a pesar de los problemas de depósitos de parafina que se puedan presentar⁶.

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

En la tabla 1 se muestra los campos productores de crudos con base parafínica en Colombia, basados en información recolectada de pruebas como análisis, obtenidos para diferentes muestras de crudo de los campos de Colombia.

Tabla 1. Campos de crudo parafinico

Campo	°API	% saturados	ubicación
Cupiagua	42	67,9	Casanare
Cusiana	38.9	71.2	Casanare
Colorado	41.2	61,2	Santander
Lisama	36.8	62.2	Santander
Suerte	27.3	62	Santander
Balcón	33.7	56.3	Huila
Caño limón	29.5	-	Arauca

⁶ HERNANDEZ M, Edinson. "Caracterización de depósitos orgánicos mediante un análisis estadístico en un campo Colombiano. Aplicación al campo colorado" UIS 2010.

1.6. ASEGURAMIENTO DE FLUJO⁷.

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

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

- ❖ **Interacciones fluido-roca.** Los fluidos de la formación (crudo y agua) pueden presentar interacciones con el medio poroso provocando problemas asociados a migración de finos, hinchamiento de arcillas, taponamiento por sólidos.
- ❖ **Interacciones fluido-fluido.** La interacción del crudo, agua y fluidos asociados a la producción puede alterar la composición fisicoquímica y presentar problemas de precipitación de escamas inorgánicas, formación de emulsiones.
- ❖ **Cambios termodinámicos.** Los cambios de presión y temperatura originan problemas de precipitación de escamas inorgánicas, y precipitación y deposición de parafinas y asfaltenos.

⁷REYES V, Octavio. "Aseguramiento del flujo en sistemas de aceite pesado en Mexico" 2005

2. CERAS PARAFÍNICAS.

El petróleo en su estado natural es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y pesos moleculares diferentes. Considerando los productos obtenidos, los constituyentes del crudo se agrupan en cuatro grupos orgánicos bien definidos denominados SARA los cuales son: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.

Los saturados son hidrocarburos no polares, a los cuales pertenecen las ceras parafínicas que por enfriamiento forman depósitos orgánicos que se cristalizan.

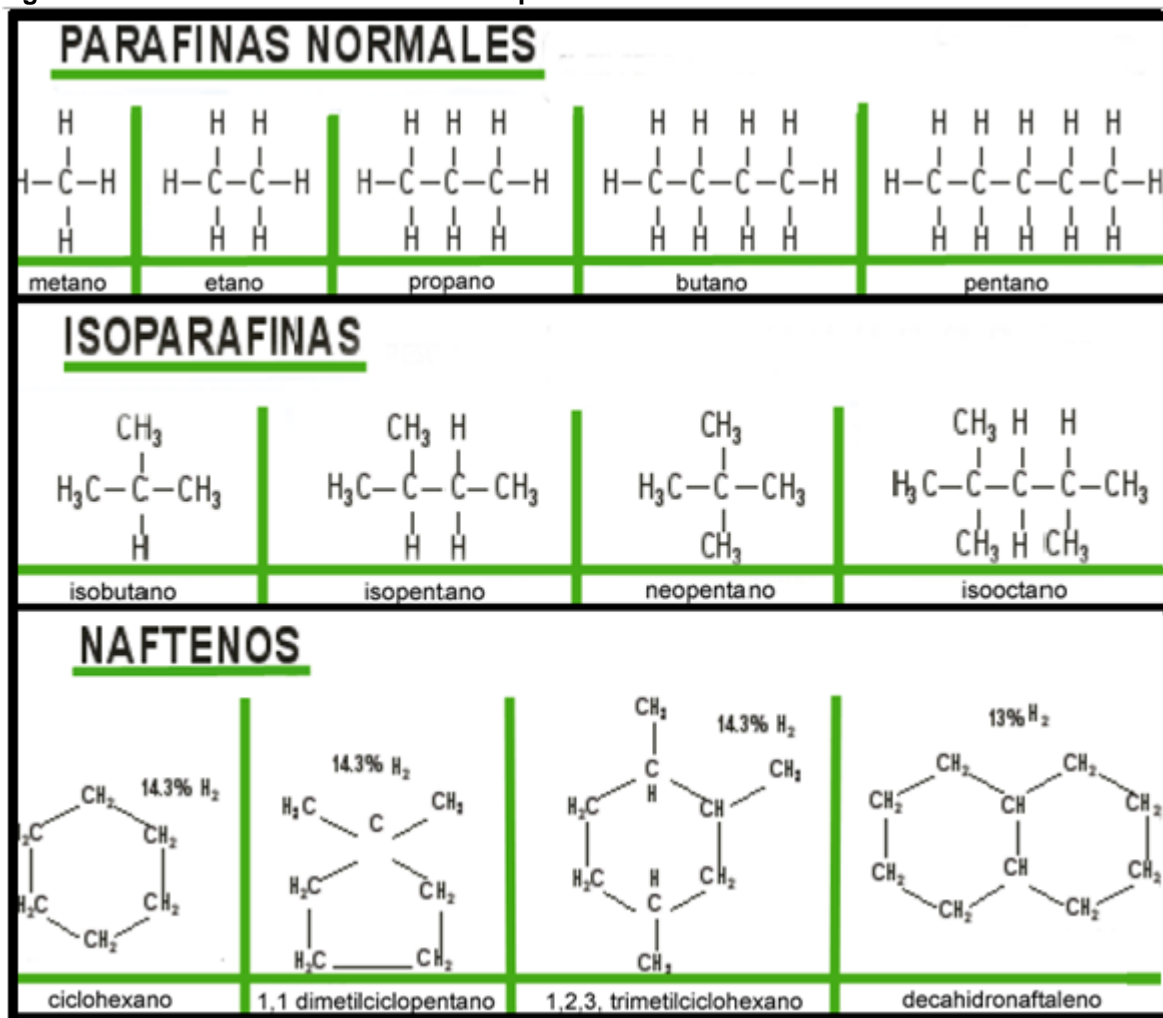
Las parafinas son una combinación de hidrocarburos que se caracterizan por tener largas cadenas lineales, compuestas por carbonos saturados representadas por la fórmula general C_nH_{2n+2} . Por ser hidrocarburos saturados son sustancias químicamente inertes, es decir, poco reactivas, ante la mayoría de los reactivos químicos ya que resisten al ataque de ácidos y bases⁸.

Las ceras parafínicas están compuestas principalmente de parafinas normales acompañadas de isoparafinas y en menor cantidad por ciclo parafinas (naftenos), sus estructuras moleculares se presentan en la figura 1.

Las parafinas normales son cadenas de hidrocarburos saturados, formados principalmente por cadenas entre C_{16} y C_{60} con temperaturas de fusión de 64 °F a 211 °F. Los depósitos de parafina que se han encontrado en pozos están acompañados de resinas, material asfáltico, arena, escamas y en ocasiones agua.

⁸ PINZÓN, Sergio y ROJAS, Jonathan. Evaluación de Métodos Convencionales y No Convencionales Para la Remedación e Inhibición de la Precipitación de Parafinas en Pozos Petroleros. Bucaramanga 2006.

Figura 1. Estructuras moleculares de las parafinas



Modificado INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO <<http://www.imp.mx/petroleo/?imp=comp>>

Los hidrocarburos parafínicos normales son lineales, caracterizados porque los átomos están unidos por enlaces sencillos. Los cuatro primeros miembros de la serie de los alcanos son gases metano, etano, propano y butano, del pentano al hexadecano (C_5-C_{16}) son líquidos, las ceras cristalinas duras están formadas por cadenas entre $C_{25}-C_{60}$, o más átomos de carbono en la cadena. A medida que

aumenta el número de átomos de carbono en la molécula, aumenta el peso molecular, la densidad y el punto de ebullición.

Los hidrocarburos isoparafínicos, son de enlace sencillo, formando cadenas ramificadas, por tanto tienen un punto de fusión menor que el correspondiente a la estructura equivalente de las parafinas normales; así el iso-decano tiene un punto de fusión menor al n-decano.

2.1. PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS.

Durante el proceso de producción, los hidrocarburos experimentan una serie de cambios fisicoquímicos debido a las condiciones de operación, estas alteraciones generan cambios de fase, ocasionando la precipitación y acumulación de parafinas causando la obstrucción del flujo con las consecuentes pérdidas de producción.

La pérdida de solubilidad de la parafina no significa depositación ya que los cristales que tienen forma de agujas pueden permanecer dispersos en el crudo en lugar de depositarse sobre una superficie. Es necesario un material que forme un núcleo entorno al cual se agrupen los cristales de parafinas para formar un conglomerado, capaz de depositarse en el sistema de producción de los pozos. Estos núcleos son generalmente conformados por partículas asfaltenicas capaces de agrupar cristales de parafinas, aunque también finas partículas de rocas presentes en el yacimiento y productos del proceso de corrosión metálica.

2.1.1. Fenómeno de cristalización⁹. Las parafinas son componentes naturales del petróleo crudo que permanecen en la solución hasta que las condiciones de operación sean favorables para que estas precipiten, formando así sedimentos o depósitos. Entre las condiciones de operación de mayor influencia sobre la precipitación de la parafina esta la temperatura, cuando ésta alcanza o queda por debajo de su límite de solubilidad se presenta la separación de la cera del crudo, lo cual hace referencia a la cristalización de la cera.

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

- **Cristalización homogénea:** Se forman las ceras macro-cristalinas. Las fuerzas de atracción intermolecular son superiores a las fuerzas de interacción solvente-parafina, se inicia la nucleación a partir de la unión de las moléculas de cadena más larga. Una vez se forman los cristales más pequeños o núcleos estos comienzan el proceso de nucleación con otras moléculas de cadena larga sobre los sitios de mayor energía de cohesión superficial. Finalmente la aglomeración se da por la unión de cristales de mayor tamaño formando redes rígidas o depósitos¹⁰

- **Cristalización heterogénea:** Se forman ceras micro-cristalinas. Una vez el límite de solubilidad es excedido las moléculas de parafina son más

⁹ ZHU, Tao. Evaluation of Wax Deposition and Its Control During Production of Alaskan North Slope Oils. University of Alaska Fairbanks. December 2008.

¹⁰ BAI, C., ZHANG, J. 'Thermal, Macroscopic, and Microscopic Characteristics of Wax Deposits in Field Pipelines'. Energy & Fuels, 2013.

propensas a precipitar y solo basta con la presencia de algún sólido que actúe como centro de nucleación y acelere el proceso, posterior crecimiento y aglomeración.

2.1.2. Parámetros que afectan la cristalización. Las parafinas a condiciones de yacimiento se encuentran en solución, sin embargo cuando estas condiciones son alteradas, las parafinas se precipitan adhiriéndose a la superficie de las tuberías. Algunos de los parámetros que pueden influir en la precipitación son 4:

2.1.2.1. Temperatura. Parece ser el factor predominante y más crítico en la precipitación y acumulación de cera debido a su relación directa con la solubilidad de la parafina.

La acumulación de cera está caracterizada por las siguientes temperaturas:

- **Punto de cristalización:** es la temperatura a la cual se empiezan a formar los primeros cristales de parafinas en el petróleo.
- **Punto de fluidez:** es la temperatura a la cual el crudo deja de fluir debido a que la parafina cristalizada atrapa en su red cristalina las fracciones líquidas de este, formando una sustancia altamente viscosa en forma de gel.
- **Punto de fusión:** es la temperatura a la cual la sustancia pasa de sólido a líquido.

- **Temperatura de gel:** es aquella a la cual se inicia la formación de una red cristalina cuando el fluido está en reposo y se encuentra entre el punto de cristalización y el punto de fluidez.

2.1.2.2. Presión. La presión ayuda a mantener el gas y los constituyentes livianos disueltos en el crudo. Si la presión en cabeza de pozo llegara al mismo valor que la presión de la formación, la parafina probablemente no causaría ningún problema. Sin embargo, el aceite no fluye a menos que exista algún tipo de caída de presión. A presiones por debajo del punto del punto de burbuja, el aceite y el gas se expanden y enfrían favoreciendo la precipitación de parafinas.

2.1.2.3. Peso molecular y del Punto de fusión de la parafina. Cuando el peso molecular de la parafina se incrementa, el punto de fusión se aumenta, disminuyendo la solubilidad en los solventes. Esto quiere decir, que la concentración de parafina en el crudo, tiene gran influencia sobre la temperatura del punto de fusión y por tanto sobre la temperatura del punto de nube.

Por otra parte cuando el peso molecular aparente de la solución disminuye, la temperatura del punto de nube disminuye, lo cual retarda la precipitación de las parafinas. Por tanto la precipitación de parafinas depende de la composición del crudo parafínico.

2.1.2.4. Proporción relativa de solvente – soluto. Cuando la concentración de soluto (parafina) en la solución se incrementa, el punto de nube aumenta. La presencia de gas actúa como un solvente y en el crudo disminuye el punto de nube, debido a que las burbujas de gas distribuidas en el aceite tienen una energía de presión adicional que ayuda al flujo.

2.1.2.5. Pérdida de los constituyentes volátiles del crudo. Generalmente, las partes livianas de un crudo son las que disuelven la mayoría de las parafinas. La pérdida de esos constituyentes livianos reduce la cantidad de parafina que el aceite puede mantener en solución a una temperatura específica.

La evaporación de los constituyentes volátiles en aceite crudo, tienden a reducir la temperatura del aceite.

2.1.2.6. Naturaleza de la solución. Cuando se hace referencia a la naturaleza de la solución se relaciona a la composición física y química de esta, en este caso del crudo. La composición física indica la cantidad de materiales tales como agua, gas, resinas, metales, productos de corrosión, material asfáltico coloidal, arenas finas, sales entre otros que actúan como centros de nucleación de los pequeños cristales de parafina suspendidos en el crudo, convirtiéndolos en partículas más grandes que tienden a separarse más fácilmente del crudo. Los experimentos muestran que si la composición físico-química de la solución tiende a ser más liviana (ósea existe una disminución del peso molecular), se disminuye el punto de cristalización, lo cual es conveniente para el flujo de los hidrocarburos.

2.1.3. Técnicas de caracterización. Hay variedad de técnicas y métodos para estudiar los crudos y sus fracciones. Sin embargo, solo se describen las empleadas en este proyecto.

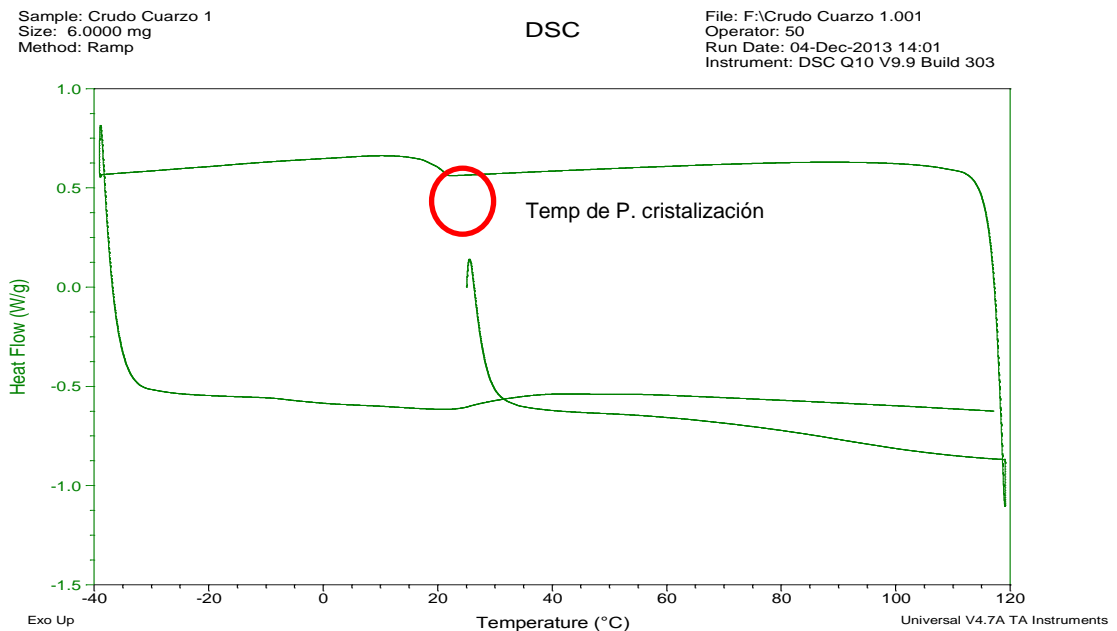
2.1.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)¹¹. Existen diversas técnicas para medir el punto de cristalización, una de esas es la calorimetría

¹¹ GREÑO CANO, I. Fraccionamiento de crudos por enfriamiento. Móstoles. 2009

diferencial de barrido (DSC), se emplea para estudiar el comportamiento térmico de las ceras contenidas en el crudo y proporcionar información sobre las especies moleculares que precipitan o cristalizan, como puede ser la temperatura de transición vítrea, la temperatura de punto de cristalización, la temperatura de disolución de cera, entalpías de precipitación y disolución o la curva de precipitación de parafinas en función de la temperatura.

La representación del flujo de calor frente a la temperatura se conoce con el nombre de termograma. En ella se observan diferentes picos, que serán positivos si se trata de un proceso exotérmico y negativos si es endotérmico. El punto de cristalización se manifiesta con un cambio de pendiente en el termograma (ver Figura.2).

Figura 2. Termograma para una muestra de crudo.



2.1.3.2. Punto de fluidez (ASTM D 97). El recipiente de prueba se somete a un enfriamiento gradual, se examina la apariencia del aceite cuando la temperatura esté 9 °C por encima del punto de fluidez esperado, estos se expresan como enteros positivos ó negativos múltiplos de 3 °C, luego se inclina el recipiente o suficientemente para determinar si hay algún movimiento del aceite en el recipiente de prueba, si no fluye, se ha encontrado el punto de congelamiento, si no, se continua disminuyendo la temperatura hasta encontrar este estado.

2.1.3.3. Difracción de Rayos X (DRX). La difracción de Rayos X es una técnica no destructiva de caracterización estructural de materiales sólidos y cristalinos. Son una radiación electromagnética similar a la luz visible, pero con longitud de onda mucho menor, que se producen cuando partículas cargadas eléctricamente y con suficiente energía se desaceleran. Dado que los rayos X tienen longitudes de onda comparables al espaciamiento de los átomos en los cristales, son difractados por las mallas cristalinas. A partir del patrón de intensidad de los rayos difractados es posible dibujar una imagen de la posición de los átomos en las moléculas y determinar la distribución de la densidad electrónica en los enlaces individuales. Como la estructura atómica característica de un material cristalino es única, su patrón de difracción nos permite identificarla y podemos considerar al patrón de difracción como la huella dactilar de la misma.

2.1.3.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM). El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), inventado en 1937 por Manfred von Ardenne. es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, de forma que las características más ínfimas de la muestra pueden ser examinadas con gran amplificación. La preparación de las

muestras es relativamente fácil ya que la mayoría de los SEM sólo requieren que estas sean conductoras. De esta forma, la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbono o una capa delgada de un metal como el oro para conferirle carácter conductor. Posteriormente, se barre la superficie con electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector formado por lentes basadas en electroimanes, mide la cantidad e intensidad de electrones que devuelve la muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones mediante imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio.

2.1.4. Mecanismos de acumulación de parafinas. En la tubería de producción se presenta una gran caída de presión y temperatura, ocasionando la precipitación y acumulación de cera parafinica. La acumulación de parafinas en tuberías y oleoductos está gobernada por tres mecanismos: difusión molecular, dispersión por corte o esfuerzo de cizalla y movimiento Browniano.

2.1.4.1. Difusión molecular. Es el mecanismo que prevalece mientras el crudo está por encima del punto de cristalización. A medida que el crudo asciende dentro de la tubería de producción se somete a una transferencia de calor con las paredes de la tubería y se forma un perfil de temperatura en el cual a temperaturas inferiores al punto de cristalización existe una concentración de cristales de parafina que da lugar a la difusión.

2.1.4.2. Dispersión por corte o esfuerzo de cizalla. Se presenta cuando el crudo tiene temperatura inferior al punto de cristalización. Los cristales dispersos en el crudo son llevados por esfuerzos de corte a las paredes de la tubería, en donde se agrupan con las capas de cristales ya formadas por difusión Molecular.

2.1.4.3. Movimiento browniano. Los pequeños cristales de cera sólida suspendidos en el crudo serán bombardeados continuamente por moléculas de aceite térmicamente agitadas. Estas colisiones conducirán a los pequeños movimientos brownianos al azar de las partículas en suspensión.

2.1.4.4. Asentamiento por gravedad. Los cristales de cera precipitada son más densos que la fase líquida de aceite circundante. Por ello si las partículas existentes no interactúan, ellas se asentarán en un campo gravitacional y podrían ser depositadas en la parte inferior de las tuberías o tanques.

La precipitación aunque es una causa necesaria para la acumulación no es suficiente para que esta ocurra, ya que dependiendo de la forma de los cristales, estos pueden permanecer dispersos en el crudo en lugar de depositarse sobre una superficie.

La composición de los depósitos depende de la naturaleza particular del crudo, ya que las condiciones que causan la acumulación varían con cada pozo, pero generalmente esos depósitos están constituidos de hidrocarburos con elevado peso molecular tanto de cadena lineal como ramificada, de resinas y materiales asfálticos de naturaleza indeterminada, posiblemente de arena, sedimentos y combinados también con algo de agua y crudo.

2.1.5. Zonas de formación de depósitos¹². El problema de la acumulación de cera ha afectado a la industria del petróleo desde hace décadas, suscitando dos principales preocupaciones, técnica y económica al momento de su ocurrencia.

Los depósitos han sido reportados en todas las áreas de producción de crudo, desde la cara de la formación hasta las líneas de transporte, ocasionando reducción en la producción e incremento de los costos operativos debido a su

¹² Noll Leo . Treating Paraffin Deposits In Producing Oil Wells. January 1992.

prevención y/o remediación. Estos depósitos o acumulaciones han sido agrupados de la siguiente manera:

- Parafina en la tubería de producción de pozos que producen tanto por flujo natural como por levantamiento artificial.
- Parafina en las líneas de flujo.
- Parafina en los tanques de almacenamiento
- Parafina en la cara de la formación.

2.1.5.1. Depósitos en la tubería de producción. Los depósitos son considerados como problemas técnicos asociados a la parafina, y la tubería de producción es uno de los lugares más comunes para que estos compuestos orgánicos se depositen. (Ver Figura 2). La precipitación de la cera en esta zona del sistema es muy común, debido a que a medida que el crudo asciende dentro de la tubería de producción se somete a una transferencia de calor con las paredes de la tubería, convirtiéndose esta zona en el punto crítico en donde puede iniciar la precipitación y acumulación de parafina, fenómenos sujetos a la fuerte liberación de presión y caída de temperatura por debajo del punto de cristalización. El principal inconveniente reportado por la acumulación de parafina en esta zona está relacionado con la reducción del diámetro efectivo de la tubería, lo que conlleva a un descenso en la producción y a un incremento en la presión requerida para extraer el fluido.

Figura 3. Parafina depositada en la tubería de producción.



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

En los pozos que producen por flujo natural los depósitos formados en la tubería de producción ocasionan declinaciones anormales de producción hasta el completo abandono de los pozos, e incrementan la dificultad en la corrida de los equipos de subsuelo. El efecto de los depósitos en los pozos que producen con levantamiento artificial se manifiesta principalmente en un mayor desgaste en los equipos de bombeo, declinación de la producción, mayor consumo de energía, fallas en el movimiento de las varillas, rompimiento de varillas y de tubería de producción.

3. SÓLIDOS DE LA FORMACIÓN PRODUCTORA DE HIDROCARBUROS.

Casi la totalidad del petróleo crudo del mundo proviene de rocas sedimentarias. Aun cuando las rocas sedimentarias constituyen solo el 5% en volumen de la litosfera (el 95% son ígneas) se encuentran distribuidas en más del 80% de la superficie terrestre.

Entre un 8 y un 15% de las rocas sedimentarias son areniscas, entre 5 y 14% son calizas (rocas de origen químico o evaporitas) y el resto son lutitas

Estas partículas suspendidas en el crudo actúan como centros de nucleación para que las partículas de cera formen partículas de mayor tamaño.

3.1. **Mineralogía de la formación.** Los minerales más comunes que componen las principales formaciones sedimentarias productoras de hidrocarburos y el contenido promedio por tipos de roca, se relacionan a continuación en la tabla 2.

Tabla 2. Minerales comunes que componen las rocas sedimentarias.

MINERAL	COMPOSICIÓN QUÍMICA
CUARZO	Si O ₂
FELDEPASTOS	
ORTOCLASA	Si ₃ AlO ₈ K
ALBITA	Si ₃ AlO ₈ K
ANORITA	Si ₃ Al O ₈ Ca
PLAGIOCLASA	
MICAS	
BIOTITA	(Al Si ₃ O ₁₀)K (Mg, Fe) ₃ (OH) ₂
MOSCOVITA	(Al Si ₃ O ₁₀)K (Al) ₂ (OH) ₂
ARCILLAS	
CAOLINITA	(Al ₄ (SiO ₄ O ₁₀) (OH) ₈
ILLITA	Si ₄ - xAlxO ₁₀ (OH) ₂ Kx Al ₂
SMECTITA	

CLORITA	(Al Si ₃ O ₁₀) Mg ₅ (Al, Fe) ₂ (OH) ₈
CARBONATOS	
CALCITA	CaCO ₃
DOLOMITA	Ca Mg (CO ₃) ₂
SULFATOS	
YESO	CaSO ₄ , 2H ₂ O

Fuente: Islas, C. M. Estimulación Matricial de Pozos Petroleros. CIPM. Col. I.P. México.

Mineralógicamente estas formaciones están compuestas por cuarzo (monocristalino y policristalino), feldespato potásico y plagioclasas (relación 3:1), fragmentos de origen sedimentario y matriz detrítica compuesta principalmente por Caolinita, illita y en menor proporción de esméctica. Las arcillas diagenéticas se encuentran orientadas y están compuestas de illita/esméctica y se encuentra ocupando poros y rodeando los granos.

3.1.1. Cuarzo. Es un mineral de anhídrido silícico extraordinariamente abundante en la corteza terrestre en la que entra a formar parte de un gran número de rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias. Entre las primeras abunda en granitos, riolitas, pegmatitas, etc. En los gneises es un mineral fundamental, así como en las ortocuarcitas. El Cuarzo común es la forma a, estable hasta 573°C; por encima de esta temperatura es estable la forma b hexagonal, conservada paramórficamente sólo en rocas volcánicas. El Cuarzo es duro, ligero, carece de exfoliación pero con una neta fractura concoidea y una discreta divisibilidad según las caras del romboedro. Es extremadamente piezoeléctrico y piroeléctrico. Posee intensa polarización rotatoria de signo contrario en los individuos dextrógiros y levógiros.

3.1.2. Albita. La albita es un mineral del grupo de los Silicatos, subgrupo Tectosilicatos y dentro de ellos pertenece a los feldespatos denominados plagioclasas. Es un aluminosilicato de sodio, que puede llevar calcio o potasio sustituyendo al sodio en la red cristalina, pero por definición de albita debe tener mucho más sodio (más de 90%) que calcio y potasio juntos (menos de 10%).

Es el extremo con sodio de dos series de solución sólida distintas. Por un lado la serie de las plagioclasas, a la cual se considera que pertenece, cuyos extremos son la albita (plagioclasa de sodio) y la anortita (plagioclasa de calcio). Por otra parte la serie de los feldespatos potásicos, cuyos extremos son la albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y la ortoclasa (KAlSi_3O_8), con toda una serie de minerales intermedios con proporciones variables de sodio y potasio.

3.1.3. Calcita. Conocido también como carbonato de calcio o espato calizo, es uno de los minerales más abundantes en la naturaleza. La calcita se conoce fácilmente; se distingue de los minerales semejantes de su serie por la gran riqueza en facetas que presentan sus cristales, la rareza del romboedro fundamental como forma independiente, las maclas lamelares polisintéticas y la fuerte efervescencia al ser tratada por los ácidos diluidos.

3.1.4. Arcillas. Las arcillas son esencialmente silicatos hidratados de aluminio formados por hidrólisis natural o acción atmosférica (meteorización) de los feldespatos y varios aluminio silicatos alcalinos originarios de rocas ígneas.

Debido a su insolubilidad en los solventes habituales han sido difíciles de investigar y caracterizar. Parecen existir más o menos siete sustancias arcillosas químicamente diferentes de las cuales: Caolinitas ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y Montmorillonitas ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) son las más importantes desde el punto de vista industrial y constituyen los caolines y las bentonitas respectivamente.

Las arcillas presentan un tamaño (granulometría) de partícula que va desde 1 micrón hasta 10 milimicrones. Ese tamaño le confiere a las arcillas propiedades “coloidales”.

3.1.5. Limolitas. La limolita es una roca sedimentaria clástica. Como su nombre indica, está compuesto principalmente (más de 2/3) de limo, partículas de tamaño definidos como granos de 1/16 - 1/256 mm o de 4 a 8 en la escala phi (ϕ) de Krumbein. Las limolitas difieren significativamente de areniscas debido a sus poros más pequeños y una mayor propensión a que contiene una significativa fracción de arcilla.

3.1.6. Caolinita. Sus componentes principales son aluminio, silicio, hidrógeno y oxígeno y tiende a ser neutro eléctricamente (Almon et al., 1981), por consiguiente sus láminas se encontraran unidas solamente por fuerzas intermoleculares.

El inconveniente con la caolinita en reservorio es que en presencia de fluidos con flujos fuertes, la caolinita migra con los fluidos llegando a obstaculizar los poros de la roca (Almon et al., 1981), este fenómeno es llamado migración de finos. Cuando se detecta la presencia de estos minerales arcilla, la formación puede tratarse con estabilizadores de minerales arcilla tales como componentes polihidroxi-aluminicos o sistemas de cationes poliméricos (Almon et al., 1981).

3.1.7. Illita. Sus principales componentes son el potasio, aluminio, silicio, hidrógeno y oxígeno ((Almon et al., 1981). Su aspecto puede ser fibroso o vermicular. La illita puede generar microporosidad que induce a saturaciones de agua irreducibles (Almon et al., 1981). En presencia de agua la illita tiende a juntarse y obstruir la permeabilidad, en producción ésta puede quebrarse y migrar con los fluidos llegando a depositarse en los espacios porosos (Almon et al., 1981).

4. CARACTERISTICAS DE CAMPO ESCUELA COLORADO.

La Universidad Industrial de Santander – UIS y La Empresa Colombiana de Petróleos – ECOPETROL S.A., firmaron el Convenio Interadministrativo de Cooperación Empresarial con fines Científicos y Tecnológicos, por medio del cual la compañía estatal petrolera hizo entrega a la UIS del Campo Colorado.

4.1. UBICACIÓN GEOGRÁFICA

El Campo Colorado está localizado geográficamente en la Vereda Los Colorados, Corregimiento de Yarima, en el Municipio de San Vicente de Chucurí, Departamento de Santander. Ubicado al sudeste de la ciudad de Barrancabermeja y al sur del Campo La Cira-Infantas, en área de la antigua concesión de Mares como se muestra en la figura 4.

Figura 3. Localización geográfica del Campo Colorado.



➤ **Formación Esmeralda**¹³

La Formación Esmeraldas está constituida por areniscas finas, grises y verdosas con intercalaciones de limolitas, arcillolitas y capas de carbón. Son muy variables de espesor al oeste es de 1300mts, mientras al este alcanza los 175 mts (Gómez 1983). Su ambiente de depositación es interpretado como planicie de inundación dominada por ríos meandriformes con desarrollo de barras de canal, más exactamente un ambiente Deltáico lagunar que permitió la depositación de material terrígeno muy bien seleccionado, creando una secuencia grano decreciente en los períodos de tranquilidad. Esta formación de manera más detallada consiste de intervalos espesos de arcillolita gris o arcillolitas gris oscuras que embeben cuerpos lenticulares aislados de areniscas de poca continuidad lateral. La parte superior de la Formación Esmeraldas corresponde el horizonte fosilífero Los Corros y es su vez el contacto inferior es concordante con la Formación La Paz y está dado por el cambio litológico que ocurre al pasar a la Formación La Paz, cuya secuencia es principalmente arenosa. Su contacto superior es discordante y esta demarcado por el cambio al terminar la secuencia arenosa de la Formación Mugrosa (Olsson y Pilsburg, 1935 Gómez & Morales 2008).

➤ **Formación Mugrosa.**

Descansa discordantemente sobre el Esmeralda y Consta de areniscas de grano fino a medio, limolitas abigarradas que predominan en la parte inferior, el tope de la formación está marcado por un horizonte fosilífero que contiene dientes de peces, reptiles y mamíferos (Gómez 1983). El espesor de Mugrosa es

¹³ TOLOZA, Silvia. "IDENTIFICACIÓN DE LOS FACTORES GEOLÓGICOS QUE AFECTAN LAS CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE LOS CRUDOS DEL CAMPO ESCUELA COLORADO" UIS 2009

ampliamente variable, desde 823 metros (2700 ft) en el Campo Colorado, hasta 488 metros (1600 ft) en el Campo La Cira –Infantas, y hasta 610 metros (2000ft) en el Campo Llanito (TABORDA 1965 en Castillo & Gómez 2008). El ambiente en el cual se depositó esta formación corresponde a un ambiente terrestre, más exactamente un ambiente fluvial de mediana energía. La porosidad promedio de esta Formación está entre el 15 al 20%, además de esto se estableció que la Formación Mugrosa se encuentra subdividida en Zona B y Zona C para efectos operacionales (Valderrama R. Pérez V.1977 en Gómez & Morales 2008).

La Formación Mugrosa presenta una sección inferior denominada Zona C (MZC), compuesta de areniscas gris verdosa y gris clara, de grano fino a grano medio, feldespática, ocasionalmente calcárea, con estratificación cruzada y geometría lenticular; alternando con arcillolita gris clara y pardo amarillas, abigarradas. La sección superior corresponde a Zona B (MZB), y comprende una alternancia de areniscas de color gris verdosa, de grano fino a grano medio, con matriz arcillosa, selección regular, carbonosa y arcillolitas ligeramente arenosas, de color pardo amarillo. Las areniscas se caracterizan por ser lenticulares con estratificación cruzada y gradación vertical.

El tope de la Formación Mugrosa está dado por el horizonte fosilífero de Mugrosa, el cual consta de shales gris verdosos, carbonosos, glauconíticos, en el que se encuentra englobado una fauna de moluscos (Gómez & Morales, 2008).

4.3. PRODUCCIÓN EN CAMPO COLORADO A ENERO DEL 2013

Campo Colorado contaba con 19 pozos activos, con una producción promedio de 270 BOPD. El sistema de producción del campo colorado es de levantamiento artificial por bombeo mecánico, por lo cual se cuenta con una infraestructura de tuberías, varillas de producción, bombas de subsuelo y unidades de bombeo para la extracción del crudo.

En la tabla 3 se muestran algunos datos básicos del Campo Colorado hasta enero del 2013.

Tabla 3. Datos básicos del Campo Colorado 2013

Parametros	Unidad
Espaciamiento/pozo	20-30 acres
Pozos perforados	75
Pozos activos	22
Pozos produciendo	19
Pozos intermitentes	3
Pozos para reacondicionamiento	14
Produccion reportada / enero 2013	270 BOPD
Produccion de agua	23 BWPD

4.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS DE LA FORMACIÓN MUGROSA¹⁴

El análisis cuantitativo por Difracción de Rayos X (DRX) reportó la presencia de cuarzo, como principal especie mineral presente en las arenas B y C. como se muestra en las figuras 6 y 7, se encontró que las arenas C contienen un 56,6% de cuarzo, 12,7% de caolinita y 8,7% de albita como especies mayoritarias, y en las arenas B se encontró 42,7% de cuarzo, 15,1% de caolinita, y 11,0% de moscovita. Estos minerales son comunes en las formaciones sedimentarias productoras de hidrocarburos. El cuarzo y los silicatos (feldespatos, micas y arcillas) son los principales minerales componentes de las arenas y areniscas. Albita se encuentra dentro de los feldespatos y Moscovita dentro de las Micas. Las arenas Colorado contienen Caolinita, la cual pertenece a las arcillas. Estas se encuentran formando

¹⁴ POVEDA, Diana. "DISEÑO DE UN TRATAMIENTO QUÍMICO PARA REMOVER DEPÓSITOS ORGÁNICOS A NIVEL DE LA CARA DE LA FORMACIÓN. APLICACIÓN CAMPO COLORADO" UIS 2009

parte de la mayor parte de formaciones productoras de hidrocarburos en mayor o menor cantidad y pueden ser potenciales factores de daño por su alta sensibilidad a fluidos acuosos, lo que provoca su hinchamiento y/o migración. Así mismo, se encontró en las arenas B y C analizadas, la presencia de otros minerales como Hematita, Anatasa, calcita y Montmorillonita, en proporciones inferiores al 2%, y Moscovita en proporción del 11% en las arenas B.

Figura 5. Caracterización por DRX Arena C Formación Mugrosa.

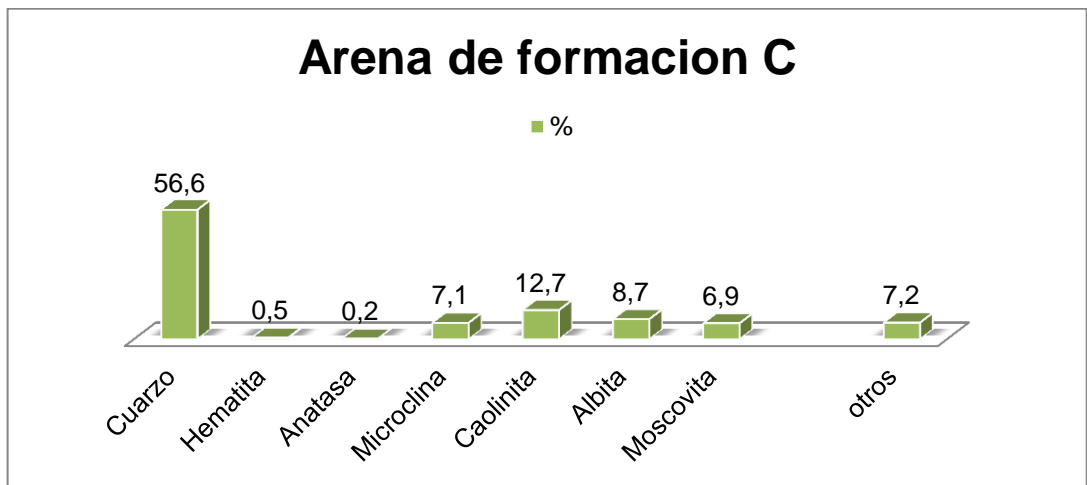
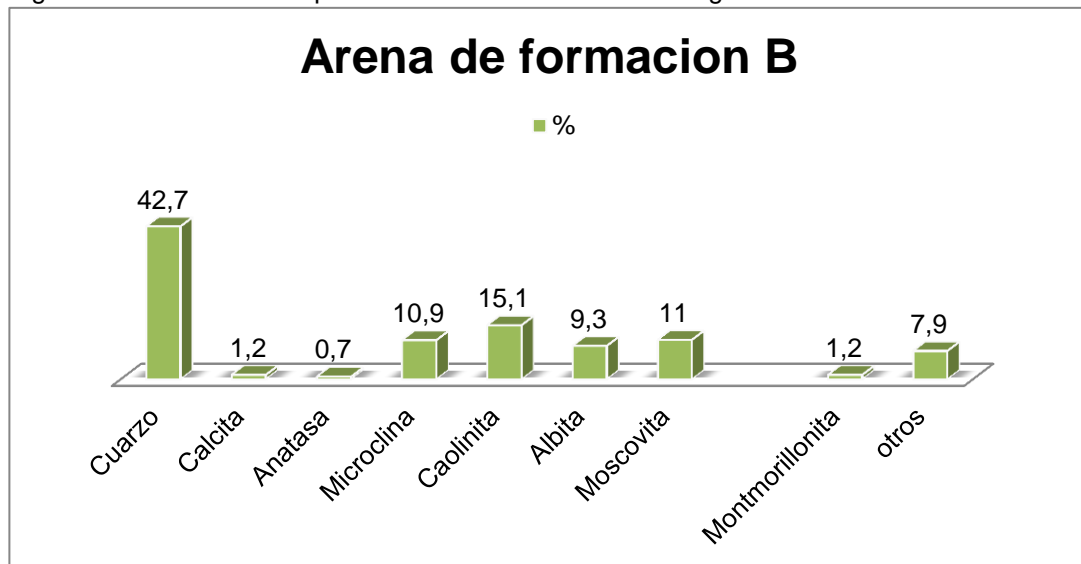


Figura 6. Caracterización por DRX arenas B Formación Mugrosa.



Fuente: POVEDA D, diseño de un tratamiento químico para remover depósitos orgánicos a nivel de la cara de la formación. Aplicación campo colorado” uis 2009

4.5. PROBLEMAS DE PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS.

El Campo Colorado presenta problemas operativos desde los inicios de su vida productiva debidos a la precipitación y acumulación de parafinas, los cuales ocasionan disminución de la producción, taponamiento en las líneas de subsuelo y superficie e incremento en el mantenimiento de equipos. Dichos problemas generan un aumento de costos operacionales y en algunos casos conllevan al abandono de los pozos.

Las principales arenas productoras del Campo Colorado son B y C de la formación mugrosa, estas arenas contienen crudos con gravedad API (>30). Se determinó mediante una investigación la envolvente de precipitación de parafinas para el crudo de la arena B de la formación mugrosa, y encontró que el problema de precipitación de parafinas se presenta en la tubería de producción a una temperatura de 90 °F y una profundidad de 1550 ft¹⁵. El crudo de la arena C de la formación mugrosa aún no cuenta con el umbral de cristalización de parafinas, por lo tanto, se desconoce el inicio de la precipitación, de igual forma se espera que el comportamiento no sea muy diferente al de la arena B, partiendo de la base que los crudos del Campo Colorado son muy homogéneos y de origen común.

El problema de precipitación en el campo Colorado no es tan severo porque el punto de fluidez es distante del punto de cristalización, y se puede prevenir la acumulación si hay producción continua en el pozo y se implementa un método efectivo y oportuno.

¹⁵ ARIZA L, Emiliano. Determinación del Umbral de Cristalización de las Parafinas en el Crudo del Campo Colorado. Bucaramanga, 2008

La declinación en la producción en los pozos del Campo Colorado se promedia en un 15% anual¹⁶. Esta declinación es posible por factores tales como no efectividad del método de levantamiento artificial, la reducción del índice de productividad o del factor de completamiento, el incremento del daño de formación como resultado de cambios físicos en los alrededores de la cara del pozo causantes de acumulación de parafinas o asfaltenos, por la acumulación de arena, lodo o ripios, por cambios en la presión en las proximidades de la cara del pozo, GOR, % agua u otras condiciones de yacimiento.

Este problema se ha tratado de solucionar mediante el método remedial de inyección de aceite caliente en las líneas de superficie y baches de químicos por el anular del pozo recirculados a través del equipo de subsuelo. Sin embargo, de acuerdo a los reportes del historial de producción y trabajos realizados, la inyección de aceite caliente durante el pasado sin tener en cuenta características propias del crudo, lo cual pudo haber causado precipitación y/o acumulación de parafinas directamente en la cara del pozo causando posible daño a la formación.

¹⁶ Diagnostico y Estrategias de Recobro Campo Colorado. ECOPETROL S.A. GERENCIA MAGDALENA MEDIO. INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETRÓLEO. Diciembre 2003.

5. ESTUDIO DEL EFECTO DE SÓLIDOS DE FORMACIÓN EN LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS DEL CAMPO COLORADO.

Los crudos parafínicos son muy valiosos por los derivados que se pueden obtener, sin embargo los problemas generados por la precipitación de parafinas cada vez tienen un peso más importante en la industria del petróleo.

Para realizar una implementación de métodos de remediación y prevención con mayor eficiencia, es necesario identificar los factores presentes que puedan influenciar la precipitación de parafinas. Los sólidos de formación (areniscas, arcillas y otros), posiblemente hacen parte de estos factores.

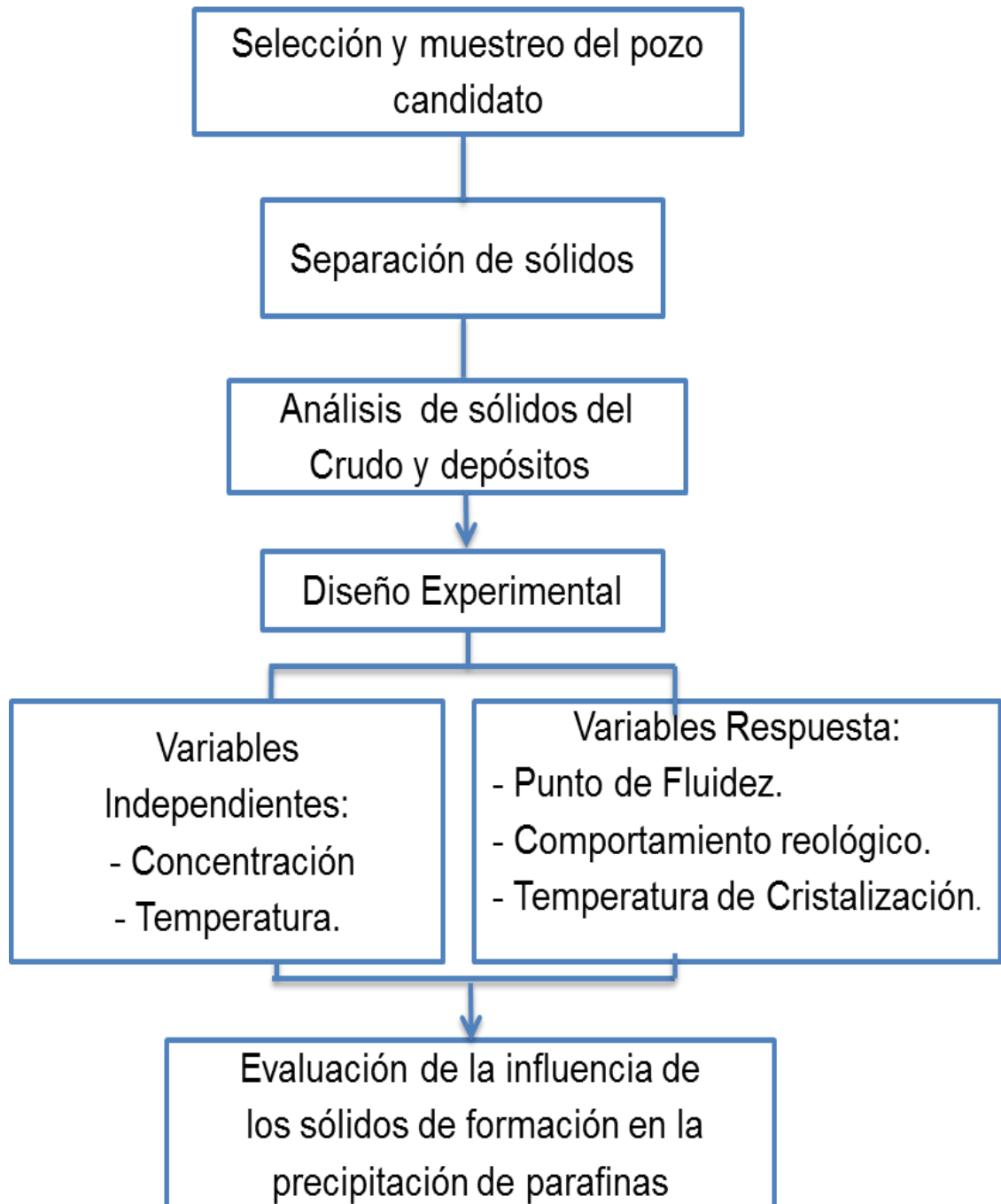
5.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

Para el desarrollo de la presente investigación se definió una metodología que permite observar el efecto de los sólidos sobre la cristalización de parafinas, esta metodología se dividió en cuatro fases:

- Fase 1. Selección y muestreo del pozo a estudiar.
- Fase 2. Caracterización de sólidos.
- Fase 3. Diseño experimental y pruebas de laboratorio.
- Fase 4. Análisis de resultados.

La metodología de trabajo se presenta resumida en la Figura 8.

Figura 7. Metodología experimental para determinar el efecto de los sólidos de formación en la precipitación de parafinas.



5.1.1. Selección del pozo candidato a muestreo. Para llevar a cabo el muestreo de crudo y depósitos sólidos en Campo Escuela Colorado se llevó a cabo un estudio que permitiera seleccionar un pozo candidato para el muestreo el cual cumpliera con una serie de parámetros que indicaran su disponibilidad y cumpliera con los requerimientos para este estudio. La información a analizar por pozo es la siguiente:

- El pozo debe estar en producción.
- Pozo con severidad del problema de deposición de orgánicos.
- Pozo con un bajo corte de agua en la producción, preferiblemente 0%.
- Flujo de crudo de una sola arena productora.
- Tuberías con depósitos sólidos sacadas de trabajos de varilleo
- Buen estado de las facilidades de superficie para facilitar el muestreo de crudo.
- Vía de acceso al pozo en buenas condiciones.

El pozo Colorado 40 fue el seleccionado entre la población de pozos activos del Campo Colorado, por su potencial de aportar fluidos a superficie por medio de unidades de levantamiento artificial y disponer de facilidades en condiciones óptimas, según reportes el pozo Colorado 40 a presentado problemas de acumulación de depósitos sólidos en la tubería de producción. Uno de los puntos importantes para la selección del pozo Colorado 40 es el trabajo de varilleo realizado en mayo del 2012, el cual nos dio la disponibilidad de obtener muestras de depósitos sólidos de la tubería de producción. De igual forma se pudo obtener una muestra de crudo proveniente de la arena productora C del Campo Colorado.

➤ **Datos básicos del pozo Colorado 40.**

El pozo Colorado 40 fue rehabilitado y puesto en marcha con un sistema de levantamiento artificial de bombeo mecánico en el año 2011. Este pozo produce un crudo de gravedad API de 38,2 y su producción desde entonces se mantiene con algunas variaciones. Uno de los problemas principales del pozo es la acumulación de material orgánico debido a la disminución de la presión y temperatura, y variación de la composición del fluido producido. Esto ha generado la necesidad de mitigar y resolver en alguna medida la acumulación del material orgánico. Algunos datos generales del pozo Colorado 40 se pueden observar en la tabla 4.

Tabla 4. Descripción del pozo Col-40

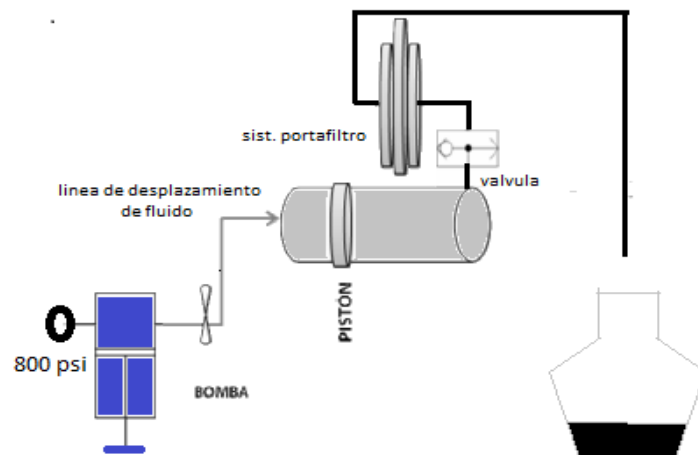
Pozo	Bloque	Profundidad Promedio (ft)	Intervalo Abierto. (ft)	Arenas Prod.	API (año 2013)	Temp. Yacimiento (°f)
Col- 40	IV	6223	3720-6178	C	38,2	175

5.1.1.1. Toma de muestras base de estudio. Las muestras para el desarrollo del proyecto fueron los siguientes: Muestra de fluido (Crudo del pozo 40, muestras sólidas de depósito a profundidades de 90 ft y 1000 ft (Tomadas de la tubería de producción del pozo Colorado 40)).

5.1.2. Separación de sólidos a partir del crudo. Se llevó a cabo un procedimiento para la obtención de sólidos a partir del crudo usando el bulk volumen cell, basado en la experiencia del laboratorio de petrofísica de la escuela de ingeniería de petróleos UIS, en la figura 9 se muestra el diagrama del proceso. Se tomaron 800 cm³ de muestra de crudo para cargar uno de los extremos del pistón, el otro extremo se cargó con aceite mineral como fluido de empuje a una

presión de 800 psi para hacer circular el crudo por el sistema a temperatura ambiente para evitar cambiar las propiedades del crudo. El sistema consta de un porta filtro donde se sitúa un filtro de celulosa de 0,45 micras quedando los sólidos depositados. Se obtuvieron un porcentaje de los sólidos del crudo del 0,15 %.

Figura 8. Diagrama del Proceso realizado para el Sistema de Filtración a temperatura ambiente



5.1.3. Separación de sólidos a partir de depósitos sólidos. Las muestras de depósitos sólidos a 90 ft y 1000 ft fueron sometidas a un proceso de remoción de asfaltenos a partir de la norma ASTM D6550, proceso que facilitó la obtención de los sólidos al quedar retenidos en un dedal durante el proceso.

5.2. CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS.

5.2.1. Análisis por DRX. El ensayo se realizó en el laboratorio de Rayos X, ubicado en el Parque Tecnológico Guatiguara, en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo ADVANCE con Geometría DaVinci con las siguientes

condiciones: Voltaje 40(kV), Corriente 30(mA), Rendija de Divergencia 0.6mm, Rendijas Soller Primario 2,5°, Muestreo 0,01526° 2theta, Rango de Medición 3,5-70° 2theta, Radiación CuKa1, Filtro Níquel, Tiempo de muestreo 0,4 segundos.

El análisis por Difracción de Rayos X (DRX) reportó la presencia de cuarzo, calcita y halita como principales especie mineral presentes en depósitos solidos del pozo col-40. El reporte del análisis del crudo no arrojó datos, se presume que la cantidad de sólidos de formación en los filtros es mínima tal que el equipo no alcanza a percibirlos por lo tanto se le realizó SEM para revisar la presencia de solidos figura 12.

En las figuras 10 y 11 se muestra los porcentajes en peso de cada una de las especies encontradas. Al realizar una comparación entre las dos profundidades se observa la presencia de cuarzo, halita y calcita en los dos depósitos a diferente profundidad. También se observa que el porcentaje de cuarzo disminuye al disminuir la profundidad caso contrario con la halita y la calcita que aumenta.

figura 9. Caracterización por DRX sólidos de muestra a 90 ft

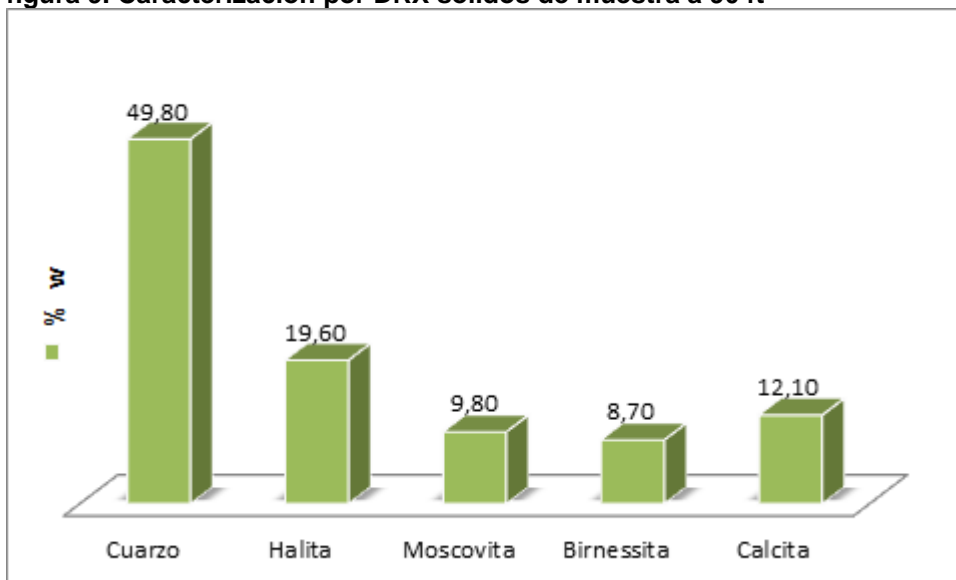
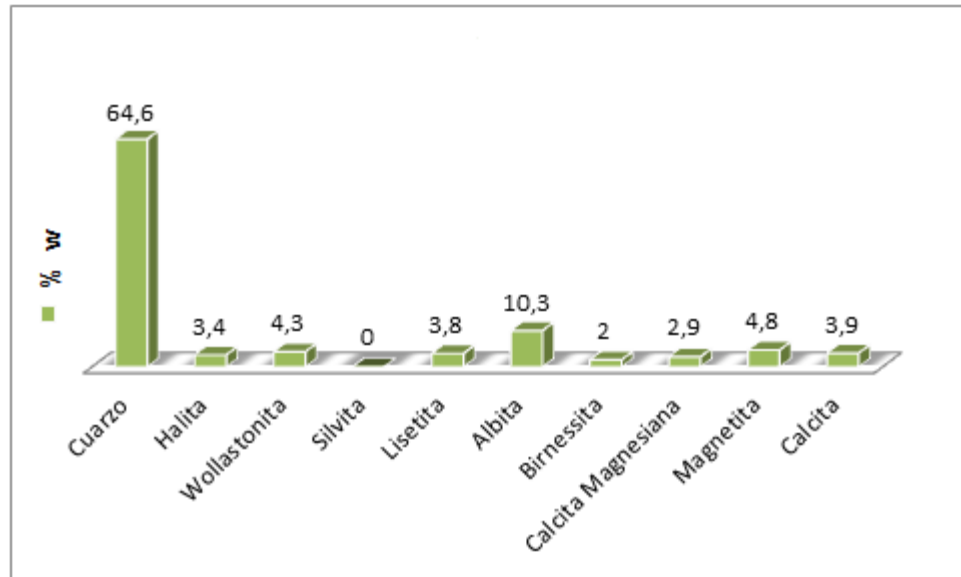
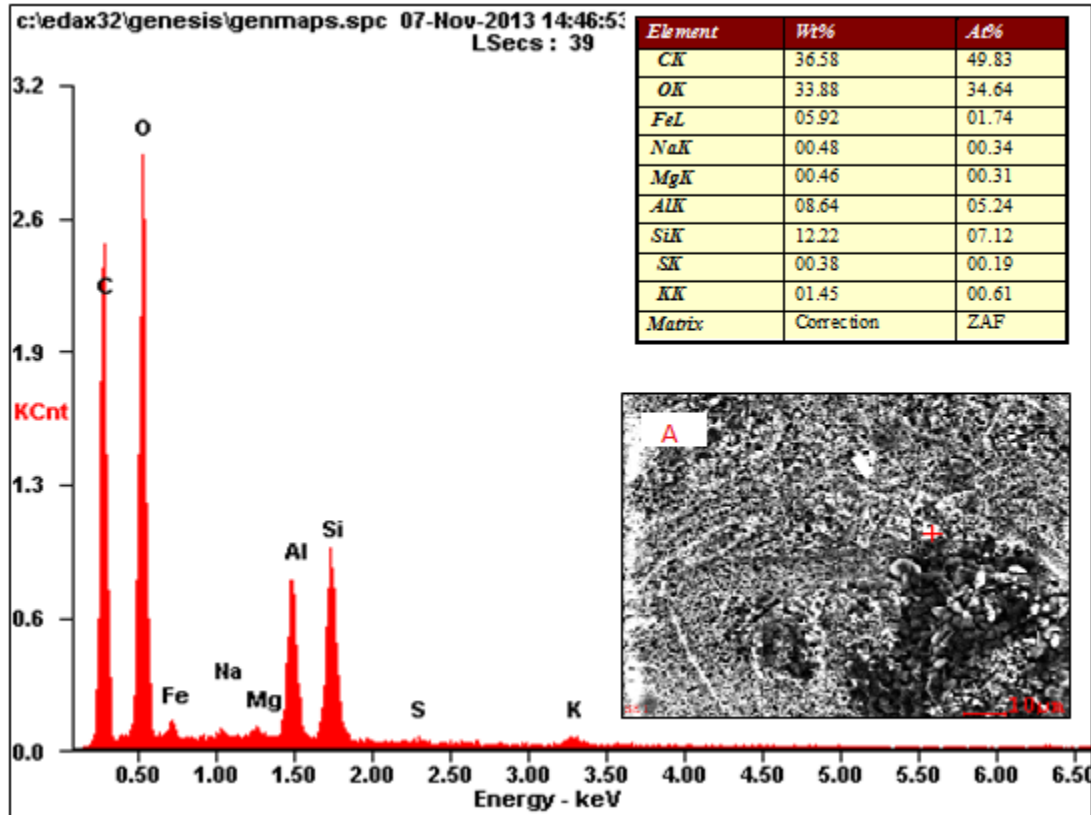


figura 10. Caracterización por DRX sólidos de muestra a 1000 ft



5.2.2. Análisis por SEM. Los sólidos obtenidos en el crudo COL-40 y de los depósitos a 90 ft y 1000 ft fueron analizados por SEM para estudiar las características morfológicas. En la figura 12 se observa un espectro de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, **EDS** realizado a un punto sobre el filtro de los sólidos del crudo micrografía (A). A partir de estos resultados se puede inferir que la presencia de C, Ca, Si, Al, Mg, Na, Fe y K en los sólidos puede indicar la presencia de cuarzo, halita, aluminosilicatos o minerales de arcilla y la fuente de hierro puede provenir de productos oxidados de la corrosión de la tubería de producción.

Figura 11. Espectros de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, EDS de solidos del crudo Col-40



En la figura 13, se pueden apreciar micrografías cuarzo (a) y halita (b) a 90 ft de profundidad y figura 14 micrografías cuarzo (c) y halita (d) a 1000 ft de profundidad, se evidencia que el tamaño de partícula va disminuyendo a menor profundidad y el tamaño de partículas promedio de $50 \pm 2 \mu$.

Figura 12. Micrografías sólidos de depósitos a 90 ft (a) cuarzo, (b) halita.

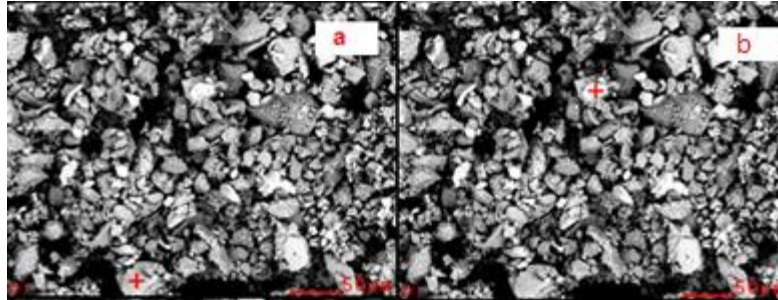
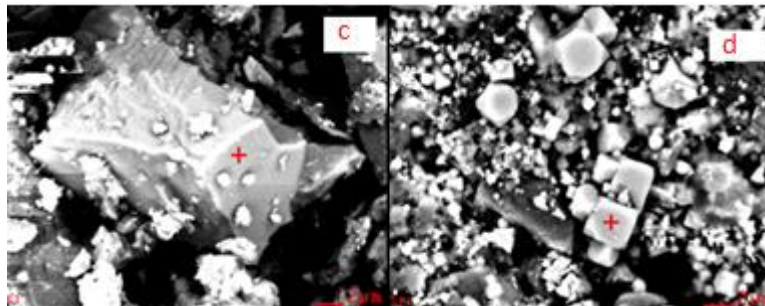


Figura 13. Micrografía sólidos de depósito a 1000 ft (c) cuarzo, (d) halita.



5.3. DISEÑO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR LA INFLUENCIA DE LOS SÓLIDOS DE FORMACIÓN EN LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS.

Con el propósito de observar cómo se ve afectada la precipitación de parafinas se seleccionaron, manipularon de forma no aleatoria las siguientes variables de respuesta: punto de fluidez, punto de cristalización y viscosidad.

Para cada variable de respuesta se realizó un diseño experimental, se mantuvieron constantes factores como velocidad de agitación, ΔT entre la muestra y la mezcla refrigerante (para punto de fluidez) y velocidad de corte (para reología).

5.3.1. Diseño experimental pruebas de punto de fluidez. Para observar el efecto de los sólidos mediante pruebas de punto de fluidez, se realizó un diseño experimental con una variable independiente con dos niveles de experimentación (alto y bajo) y por duplicado, para un total de 10 experimentos, para cada tipo de sólido en la Tabla 5 se reportan los sólidos (variables independientes) con sus respectivas concentraciones a trabajar (niveles de experimentación).

Tabla 5. Sólidos y su concentración utilizados en el Diseño de Experimentos

Variables Independientes % w/w	Niveles (min. y max.)	
	-1	1
Cuarzo	0,03	0,15
Calcita	0,005	0,015
Halita	0,001	0,01

5.3.2. Diseño experimental pruebas de comportamiento reológico. Se realizaron una serie de experimentos de comportamiento reológico para observar si existe algún efecto en la tendencia a formar redes cristalinas.

Se trabajaron dos variables independientes (concentración y la temperatura), dos niveles de experimentación para las variable de concentración de sólidos y diez para la variable temperatura (ver Tabla 6), no se realizaron duplicados debido a la complejidad del tratamiento de las muestras durante la medición. Se trabajó con una velocidad constante de 50 RPM.

Tabla 6. Variables independientes (concentraciones y temperatura) utilizadas en el Diseño Experimental.

Variables Independientes % w/w	Niveles (min. y max.)	
	-1	1
Cuarzo	0,03	0,15
Calcita	0,005	0,015
Temperatura (°C)	10	55

5.3.3. Diseño experimental pruebas de temperatura de cristalización. El calorímetro de barrido diferencial fue empleado para la medición del punto de cristalización, el cual permite obtener información de manera más precisa. Para este diseño experimental se trabajaron una variable independiente, dos niveles de experimentación y se realizaron 11 experimentos.

5.3.4. Preparación de las muestras. Para llevar a cabo las mediciones de laboratorio fue necesario preparar las muestras de manera que los sólidos agregados quedaran en suspensión y no se ionizen con el agua. El crudo tomado en cabeza de pozo fue deshidratado por centrifugación. Con el fin de evaluar el efecto de los sólidos de formación en la precipitación de parafinas se utilizaron compuestos puros de los sólidos más representativos (cuarzo, halita y calcita) con tamaño de partícula menor a 25 μ , manteniendo un rango entre los porcentajes obtenidos en el DRX, estas muestras fueron calentadas a 80 °C y agitadas sobre un vortex a 3000 rpm para evitar posibles cristales de parafinas.

5.4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Una vez terminada la etapa experimental, se observaron cambios y tendencias en las variables de respuesta de acuerdo a las modificaciones en las variables independientes evidenciando el efecto de los sólidos de formación en la precipitación de parafinas.

5.4.1. Punto de fluidez. Como línea de referencia se tomó el punto de fluidez del crudo Col-40 deshidratado sin sólidos (crudo blanco), obteniendo un valor de 0°C.

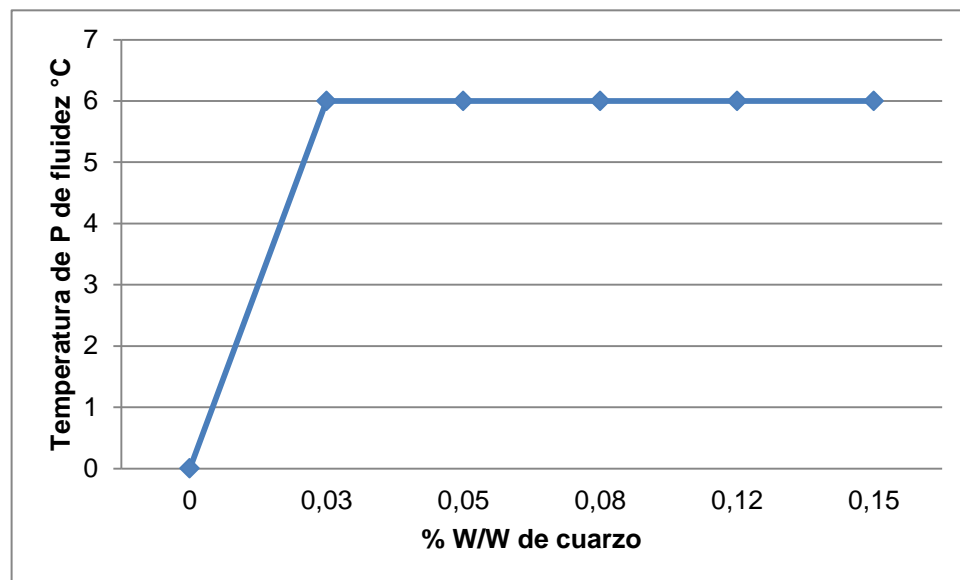
➤ **Punto de fluidez del crudo con el contenido de cuarzo.**

En la tabla 7 se observa, el crudo con las concentraciones de cuarzo y la temperatura del punto de fluidez por duplicado columna A y B. En la figura 15 se observa el punto de fluidez A mostrando que el cuarzo actúa como promotor llevando hasta 6 °C por encima del crudo blanco.

Tabla 7. Matriz de punto de fluidez con el contenido de cuarzo.

Muestra	% de cuarzo	A Punto de fluidez(C°)	B Punto de fluidez(C°)
1	0	0	0
2	0,03	6	6
3	0,05	6	9
4	0,08	6	9
5	0,12	6	6
6	0,15	6	6

Figura 14. Punto de fluidez crudo con el contenido de cuarzo



➤ **Punto de fluidez del crudo con el contenido de halita.**

En la tabla 8 se muestra el crudo con el contenido de halita y la temperatura del punto de fluidez por duplicado (A y B). No se observa efecto alguno por parte de la halita.

Tabla 8. Matriz punto de fluidez crudo con el contenido de halita

Muestra	% W/W de halita	A Punto de fluidez °C	B Punto de fluidez °C
1	0	0	0
2	0,001	0	0
3	0,003	0	0
4	0,005	0	0
5	0,007	0	0
6	0,01	0	0

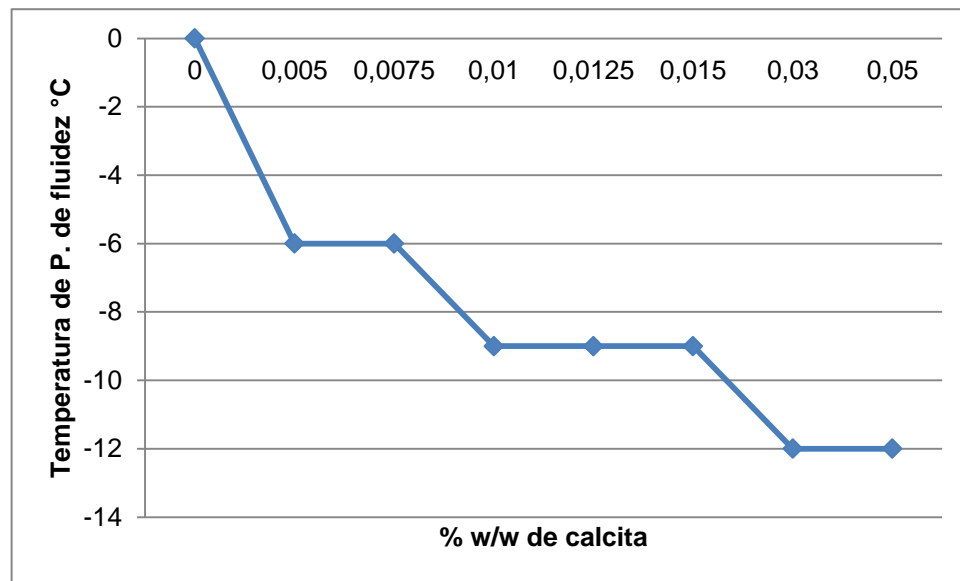
➤ **Punto de fluidez del crudo con el contenido de calcita**

En la tabla 9 se muestra las temperaturas de punto de fluidez con respecto a la calcita, no se realizó duplicado como se tenía previsto, se adicionaron dos concentraciones para verificar la tendencia a bajar la temperatura del punto de fluidez que se observaba (figura 16), lo cual indica que la calcita actúa como depresor del punto de fluidez bajando la temperatura hasta 12 °C.

Tabla 9. Punto de fluidez crudo con el contenido de calcita

Muestra	% w/w de calcita	A Punto de fluidez
1	0	0
2	0,005	-6
3	0,0075	-6
4	0,01	-9
5	0,0125	-9
6	0,015	-9
7	0,03	-12
8	0,05	-12

Figura 15. Punto de fluidez crudo con el contenido de calcita.



5.4.2. Punto de cristalización. Como instrumento de medición fue utilizado el calorímetro de barrido diferencial (DSC Q10) del laboratorio de la escuela de ingeniería química.

Se emplearon un total de 10 muestras a las cuales se les midió la temperatura de cristalización a 5 muestras de crudo blanco con contenido de cuarzo (tabla 10), y 5 muestras de crudo con contenido de calcita (tabla 11). Adicionalmente se midió la temperatura de cristalización a una muestra de crudo deshidratado como referencia (26°C).

Tabla 10. Punto de cristalización crudo con el contenido de cuarzo.

Muestra	% w/w de cuarzo	T cristalización (°C)
0	0	26
1	0,03	23
2	0,05	28
3	0,08	26
4	0,12	26
5	0,15	26

Tabla 11. Punto de cristalización crudo con el contenido de calcita.

Muestra	% w/w de calcita	T cristalización (°C)
0	0	26
1	0,005	28
2	0,0075	26
3	0,01	26
4	0,0125	26
5	0,015	26

En las figuras 17 y 18 se observa el punto de cristalización del crudo de referencia (26°C) sufre una leve perturbación en las primeras concentraciones de cuarzo y calcita pero al aumentar cada una su concentración se estabiliza regresando a la temperatura inicial, lo cual nos indica que los primeros datos pueden ser error de manipulación de las muestras por lo tanto no habría variación en la temperatura de los puntos de cristalización, lo cual indica que no hay influencia de los sólidos de formación en el punto de cristalización.

figura 16. Punto de cristalización del crudo con el contenido de cuarzo.

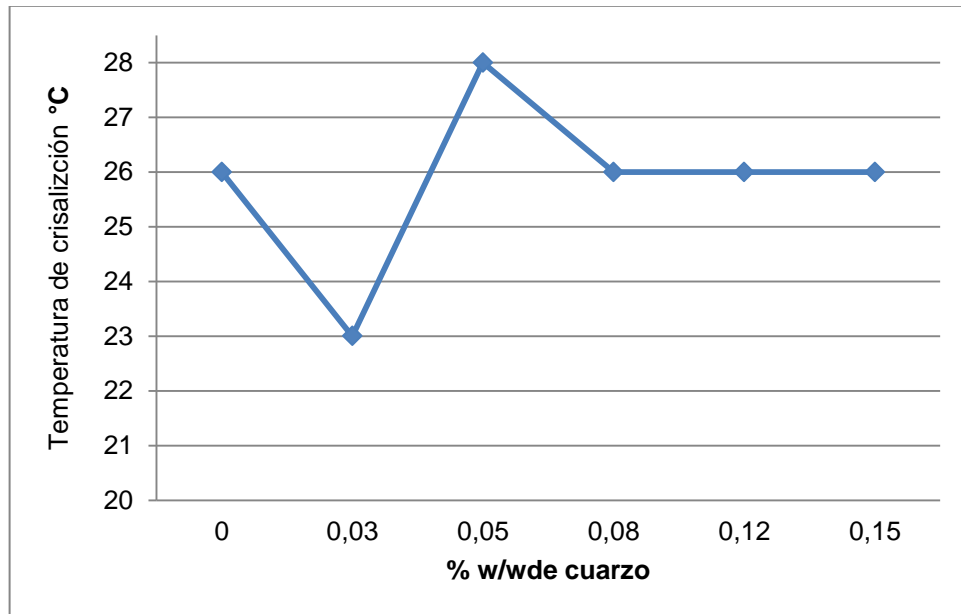
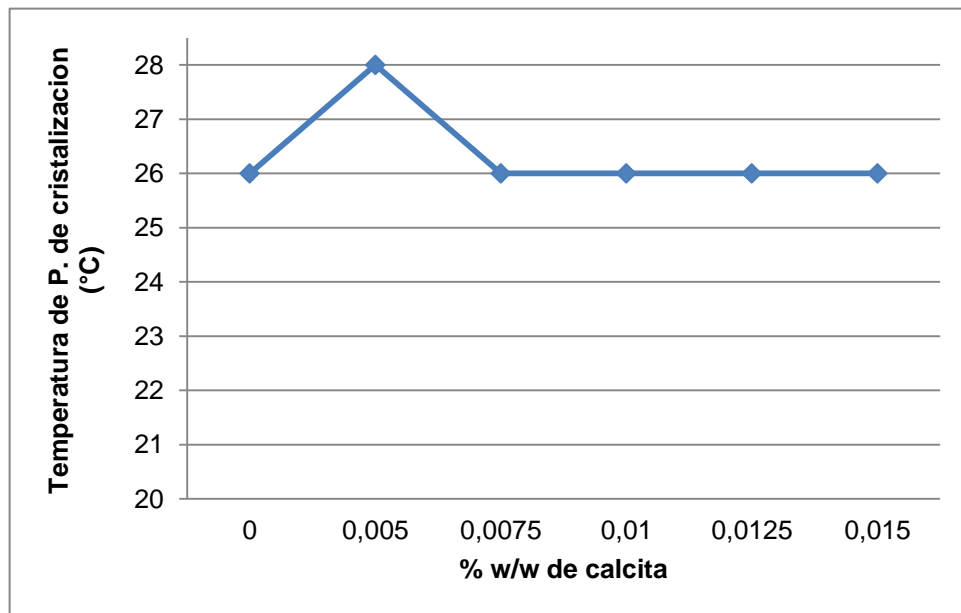


Figura 17. Punto de cristalización crudo con el contenido de calcita.



5.5. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE COMPORTAMIENTO REOLÓGICO.

Se emplearon un total de 3 muestras de calcita y 3 muestras de cuarzo para realizar pruebas de comportamiento reológico en el viscosímetro OFITE 900, se determinó no realizar pruebas con la halita ya que el punto de fluidez de esta, no presento ningún efecto. El rango de temperaturas trabajado fue de 10 a 55°C, debido a que la velocidad de corte que tiene el fluido del pozo Colorado 40 es muy baja (< 1), se determinó que el análisis de la viscosidad se realizaría con base en los datos de viscosidad obtenidos para una velocidad de deformación de 50 RPM, todas las pruebas fueron realizadas a condiciones de presión atmosférica (14,7 psi).

A continuación en las tablas 12 y 13, se presentan los resultados de viscosidad dinámica para cada tipo de muestra.

Tabla 12. Reología crudo con el contenido de calcita.

	Blanco	Calcita 1	Calcita 2	Calcita 3
% w/w calcita	0 %	0,005%	0,0075%	0,01%
temp (°C)	Viscosidad (Cp)	Viscosidad (Cp)	Viscosidad (Cp)	Viscosidad (Cp)
10	16,35	20,18	36,17	49,04
15	13,56	16,12	22,16	26,80
20	10,55	11,53	16,50	17,11
25	6,48	6,39	7,34	8,20
30	6,10	5,56	4,31	6,47
35	4,47	4,75	3,55	5,93
40	4,80	4,43	3,22	5,63
45	4,02	3,81	2,60	4,93
50	3,30	3,39	2,43	4,52
55	3,26	3,37	2,94	4,55

Tabla 13. Reología crudo con contenido de cuarzo.

	blanco	Cuarzo 1	Cuarzo 2	Cuarzo 3
% w/w cuarzo	0 %	0,03 %	0,05%	0,08%
temp (°C)	Viscosidad (Cp)	Viscosidad (Cp)	Viscosidad (Cp)	Viscosidad (Cp)
10	16,35	16,93	29,50	37,11
15	13,56	20,19	23,11	23,78
20	10,55	15,65	18,76	17,65
25	6,48	8,89	8,02	9,70
30	6,10	5,08	4,27	5,66
35	4,47	4,70	4,13	5,28
40	4,80	4,81	3,28	4,49
45	4,02	4,30	3,57	4,77
50	3,30	3,09	3,37	4,57
55	3,26	2,55	2,89	4,04

En las figura 19 y 20, se presentan la variación de la viscosidad del crudo Col-40 respecto a la concentración de calcita y cuarzo respectivamente. Se observa el comportamiento de un fluido Newtoniano cuando la viscosidad a distintas concentraciones son relativamente constantes por encima de cierta temperatura y se incrementa al disminuir la temperatura; la viscosidad es mayor cuando aumenta la concentración del respetivo compuesto. La temperatura a la cual la viscosidad se incrementa, es el punto de cristalización que en este caso tiene un valor de 25 °C, similar al determinado con la técnica DSC.

Figura 18. Curvas de comportamiento reologico para crudo diferentes concentraciones de calcita.

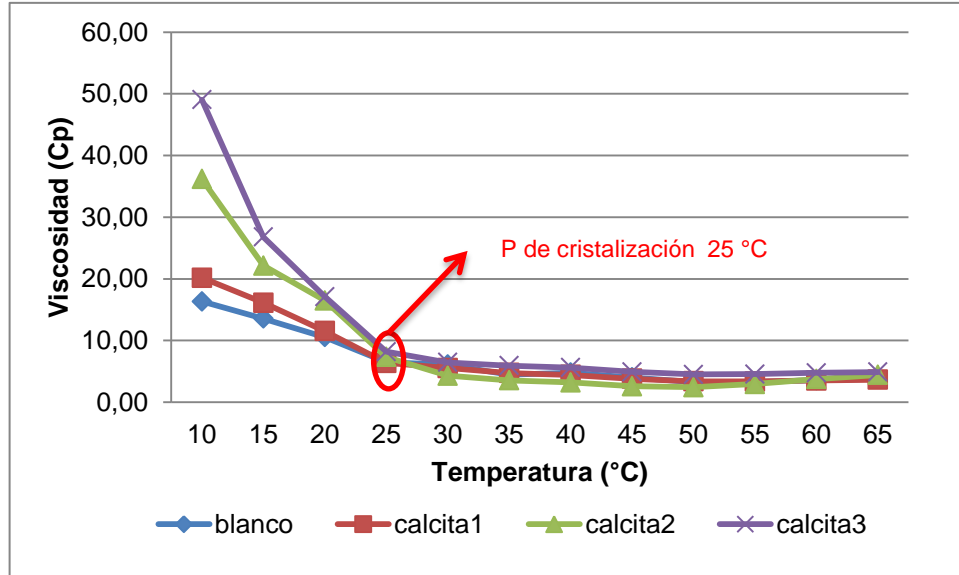
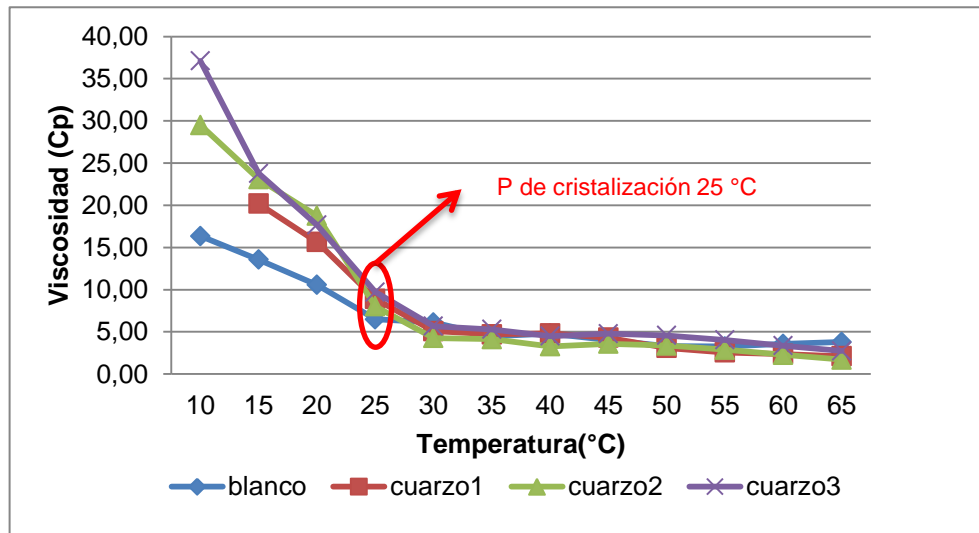


Figura 19. Curvas de comportamiento reologico para crudo con diferentes concentraciones de cuarzo.



Una vez termina la parte experimental de reología, los resultados obtenidos fueron sometidos a un análisis de sensibilidad mediante el software de estadística STATGRAPHICS.

El diagrama de Pareto obtenido para este experimento (Figura 21 y 22) muestran la magnitud del efecto del cuarzo y la calcita en la viscosidad del crudo. De la Figura 21 se concluye que la temperatura es la variable que más afecta la viscosidad y su efecto es negativo, es decir, a mayor temperatura, menor viscosidad. El cuarzo también es una variable significativa y al aumentar su concentración, aumenta la viscosidad (efecto positivo). También se evidencia efecto de la combinación de dos variables: la temperatura con el cuarzo cuyo efecto es negativo.

De la Figura 22 se concluye que la viscosidad dinámica es afectada por la calcita de manera positiva, y que el mayor efecto es de la temperatura pero de manera negativa. También se evidencia el efecto combinado de la temperatura y el cuarzo de manera negativa.

Figura 20. Diagrama de Pareto para Viscosidad Dinámica cuarzo.

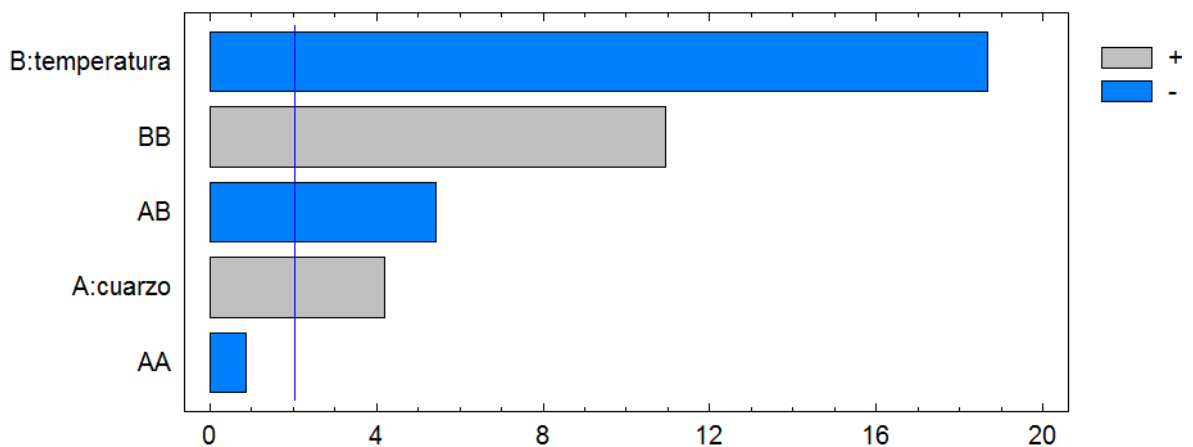
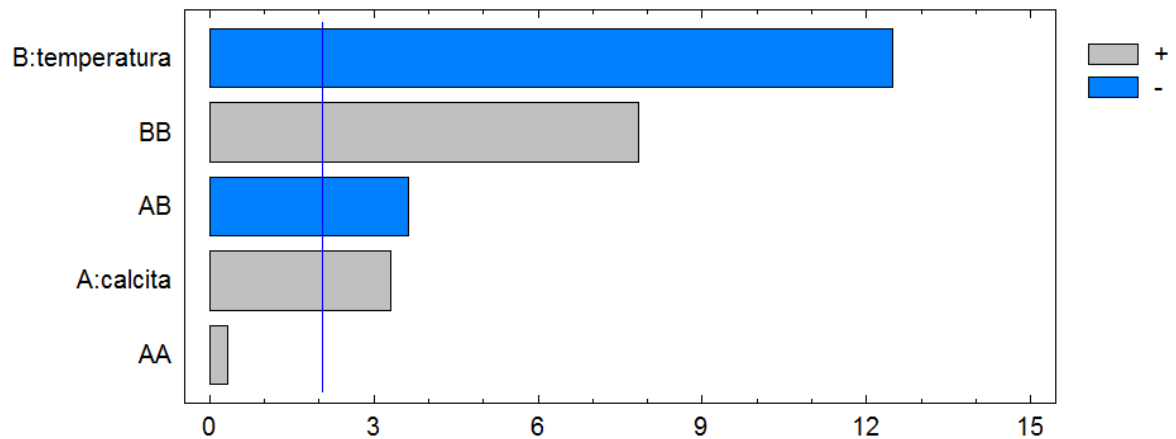


Figura 21. Diagrama de Pareto para Viscosidad Dinámica calcita.



El modelo ajustado de viscosidad dinámica en función del cuarzo y en función de calcita para el crudo Col-40 es el siguiente.

$$\mu(Cp) = 5,74369 + 2,00535 * \text{cuarzo} - 10,4466 * T - 4,07786 * \text{cuarzo} * T$$

[Ec.1]

$$\mu(Cp) = 4,26365 + 2,6825 * \text{calcita} - 12,974 * T - 4,63404 * \text{calcita} * T$$

[Ec.2]

Las unidades de las variables se encuentran normalizadas entre -1 y 1. Para el modelo del cuarzo (Ec. 1), se obtuvo un R^2 de 93,82% y un R^2 ajustado de 92,92%. Para el modelo (Ec2) se obtuvo un R^2 91% y un R^2 ajustado de 89%, por lo tanto se puede decir que el ajuste de los dos modelos es bueno y los resultados obtenidos son válidos.

En las superficies de respuesta (Figura 23 y 24), se muestra cómo las al incrementar la concentración de cuarzo (desde -1 a 1) y bajar la temperatura (de 1

a -1), se incrementa el valor de la viscosidad. Similar comportamiento para con la viscosidad y la pareja de variables calcita/temperatura.

Figura 22. Superficie de respuesta viscosidad vs cuarzo.

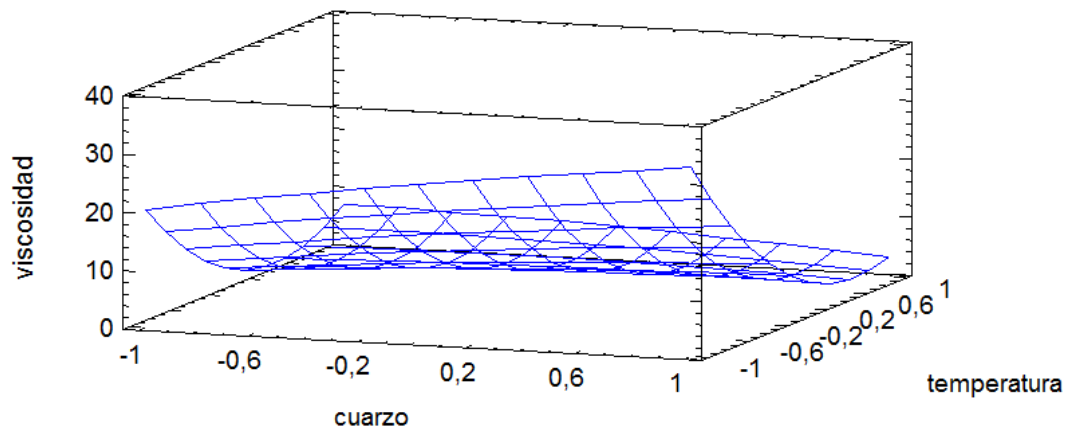
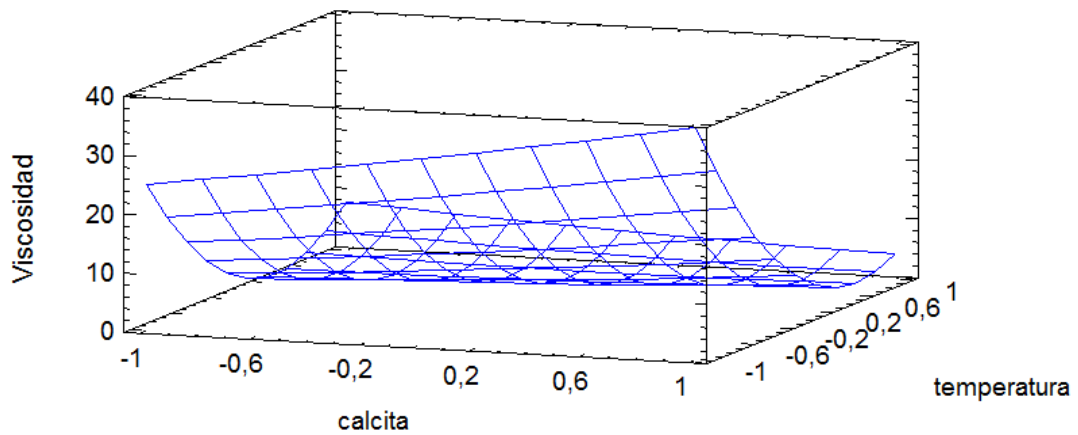


Figura 23. Superficie de respuesta viscosidad vs calcita.



6. CONCLUSIONES

Se demostró que hay un efecto del cuarzo sobre la precipitación de parafinas, el cual actúa como promotor del punto de fluidez hasta $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ por encima del punto de fluidez del crudo deshidratado (0°C).

La calcita actúa como depresor del punto fluidez llevándolo hasta $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ por debajo del crudo deshidratado.

El Punto de Cristalización no se afectó por la presencia de los sólidos.

Existe comportamiento Newtoniano por encima de la temperatura del punto de cristalización, donde la viscosidad es relativamente constante y se incrementa por debajo de la temperatura del punto de cristalización; la viscosidad es mayor cuando aumenta la concentración del respectivo compuesto (calcita y cuarzo).

A pesar de que el punto de cristalización no es afectado por la presencia de los sólidos de la formación, si hay influencia en el proceso de cristalización de parafinas lo cual se evidencia en el comportamiento reológico y del punto e fluidez respecto al crudo de referencia.

7. RECOMENDACIÓN.

A partir de los efectos observados sobre el punto de fluidez y viscosidad se recomienda continuar investigando este tema, trabajando con muestras de crudo y depósitos sólidos de otros pozos del campo Colorado con el fin de tener una mayor información que permite un análisis más amplio al respecto.

BIBLIOGRAFIA.

AMAYA C, Karl L. “Geoestadística univariable aplicada a atributos petrofísicos de la formación mugrosa para la determinación de áreas prospectivas del campo escuela colorado”. Tesis de grado. Bucaramanga 2010.

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

BAI, Chengyu. ‘Thermal, Macroscopic, and Microscopic Characteristics of Wax Deposits in Field Pipelines’. Energy & Fuels, 2013.

CHÁVEZ, Gerson. “Caracterización de sólidos de ripios petrolizados por microscopía de barrido electrónico: efecto en la deshidratación del petróleo”. Acta Microscópica Vol. 18, No. 2, 2009, pp. 116-123

CHOUPAROVA, E. “Characterization of Petroleum Deposits Formed in a Producing Well by Synchrotron Radiation-Based Microanalyses” 2004.

Cosultchi, A. XPS Analysis of Petroleum Well Tubing Adherence. Surf. Interface Anal. 2003.

Díaz, Cristian E. “Diagnóstico del problema de producción de arena y desarrollo de una metodología para la selección del método más adecuado para su control en el área mayor de socororo” UCV 2002.

FERNANDEZ V. VARGAS B. “Evaluación de Incrustaciones en líneas de producción de los campos morichal, la Gloria Norte y la Gloria, empresa Perenco LTDA”, Tesis de grado , UIS, 2001

GREÑO CANO, Isabel. Fraccionamiento de crudos por enfriamiento. Móstoles. 2009.

HERNANDEZ MANRIQUE, Edinson. y GARCIA ARIAS, Sergio. “Caracterización de depósitos orgánicos mediante un análisis estadístico en un campo Colombiano. Aplicación al campo colorado” tesis de grado. Bucaramanaga 2010.

NOLL Leo. Treating Paraffin Deposits In Producing Oil Wells. January 1992.

MARTINEZ GALINDO, Rosa Y AMAYA BOHORQUEZ, Miguel. “Aplicación de un tratamiento químico para el control de parafina en la tubería de producción en el crudo del Campo Escuela Colorado”. Tesis de pregrado. Bucaramana, 2010.

PINZÓN, Sergio y ROJAS, Jonathan, “Evaluación De Métodos Convencionales Y No Convencionales Para La Remediación E Inhibición De La Precipitación De Parafinas En Pozos De Petróleo. Tesis de grado. Bucaramanga 2006.”

POVEDA MALAVER, Diana. “diseño de un tratamiento químico para remover depósitos orgánicos a nivel de la cara de la formación. Aplicación campo colorado” tesis de maestría Bucaramanga 2009

REYES, Octavio. “Aseguramiento del flujo en sistemas de aceite pesado en mexico” 2005

RODRÍGUEZ, L. y CASTAÑEDA, M. Estudio de los fenómenos de cristalización de parafinas en el comportamiento fluido dinámico de crudos parafínicos-fase1. En: ciencia, tecnología y futuro, Vol.2 Num.2 (dic.2001).

ROJAS Cesar, Modelamiento geoestadístico de los depósitos fluviales de la Zona C-Formación Mugrosa en el área la Cira-Este del Campo La Cira. Tesis de grado, Bogotá 2011.

RUESSINK, B.H., Shell Research B.V.; Harville, D.G., Core Laboratories, Quantitative Analysis of Bulk Mineralogy: The Applicability and Performance of XRD and FTIR. 1992.

TOLOZA, HORMIGA. Silvia. Identificación de los factores geológicos que afectan las características geoquímicas de los crudos del Campo Escuela Colorado. Tesis de grado. Bucaramanga 2009.

VALENCIA, F.A y TARACHE, E. inhibición de incrustaciones en dos campos petroleros. Tesis de grado Universidad de América, 1992.

ZHU, Tao. Evaluation of Wax Deposition and Its Control During Production of Alaskan North Slope Oils. University of Alaska Fairbanks. Diciembre 2008.

ANEXO

Anexo A. NORMA ASTM D 97 PARA MEDICIÓN DE PUNTO DE FLUIDEZ.

➤ **Consideraciones.** Este método es apropiado para aceites negros y ligeros. La muestra debe estar libre de agua y si es el caso debe deshidratarse previamente.

➤ **Equipos, elementos y accesorios.**

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

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

- Tapón y disco de cubierta de corcho.
- Baño de temperatura, se debe implementar con mezclas refrigerantes apropiadas de manera que puedan alcanzarse las temperaturas requeridas.
- Recipiente refrigerante para contener el baño de temperatura.
- Tubos de cobre para aislar el recipiente de vidrio de la prueba y evitar que este entre en contacto directo con el refrigerante.

➤ **Preparación.**

- Identifique la muestra.
- El recipiente de prueba es un cilindro de fondo plano, cuya marquilla de llenado debe estar a $5,4 \pm 0,3$ cm del fondo.

- Seleccione el termómetro ASTM apropiado de acuerdo al rango de temperatura.

➤ **Procedimiento.**

- Vierta el aceite en un recipiente de prueba limpio hasta el nivel indicado. Cuando sea necesario realice un precalentamiento de la muestra por lo menos 20°C por encima del punto de fluidez esperado pero no mayor a 60°C.
- Inmediatamente cierre el recipiente con un tapón de corcho y el termómetro seleccionado. Ajuste la posición del termómetro y del corcho para obtener un sellado hermético.
- Revisar el correcto montaje del equipo. Asegúrese que el tubo de cobre, tapón y disco de corcho estén limpios y secos.
- Una vez el aceite se haya enfriado y se forme la red de cristales, evite agitar mecánicamente la muestra, no permita que el termómetro se mueva al interior de la muestra. Cualquier disturbio provocará la ruptura de la delicada red inicialmente formada lo que conducirá a resultados erróneos.
- El punto de fluidez se expresa como enteros positivos o negativos múltiplos de 3°C. Empiece a examinar la apariencia del crudo cuando la temperatura este 9°C por encima del punto de fluidez esperado. Cada 3°C por debajo de la temperatura de inicio retire la mezcla condensada alrededor del tubo de vidrio para permitir la visibilidad, se recomienda utilizar un trapo limpio mojado en alcohol (etanol o metanol). Incline el recipiente lo suficiente (aproximada mente 45°) para determinar si hay movimiento del crudo, esta operación no debe tardar más de 3 segundos y el recipiente debe ser devuelto al interior del revestimiento.
- Tan pronto como el crudo no presente movimiento al ser inclinado, colóquelo en posición horizontal por 5 segundos y observe. Si se presenta movimiento regrese el recipiente al revestimiento y continúe la prueba.

- Al colocar el recipiente en posición horizontal y no observar movimiento durante 5 segundos. Reporte el punto de fluidez.
 - Si la muestra ha alcanzado -36°C y aún presenta movimiento, suspenda la prueba.
- **Cálculo.** Adicione 3°C al punto de fluidez registrado para el punto de fluidez ASTM D 97. Si la prueba ha sido suspendida, reporte el punto de fluidez como $< -36^{\circ}\text{C}$.

Figura A-1. Equipo para medición de punto de fluidez. Laboratorio de fluidos, Escuela Ingeniería de Petróleos – UIS.



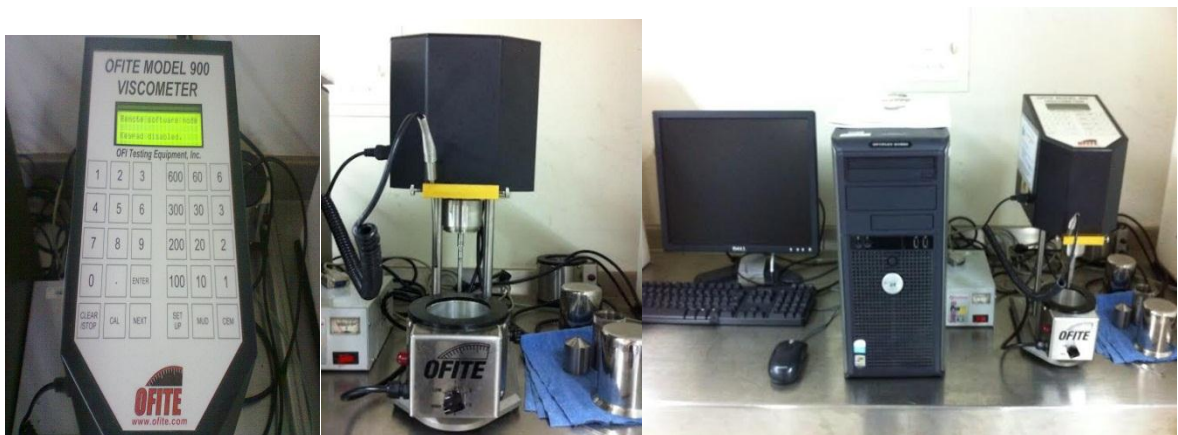
**Anexo B. PROCEDIMIENTO UTILIZADO PARA OPERAR EL VISCOSIMETRO
OFITE 900.**

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

Procedimiento:

- Encender el viscosímetro y calibrarlo.
- Iniciar el software ORCADA.
- Conectar el viscosímetro con el PC y asegurarse que el programa ORCADA esté conectado.
- Escoger las velocidades de agitación y las temperaturas a las que se desea trabajar en el software.
- Colocar la muestra y ajustarla.
- Poner en marcha, esperar a que termine la prueba y almacenar los datos registrados automáticamente por el software.

Figura A-2. Viscosímetro OFITE 900. Laboratorio de fluidos, Escuela de Ingeniería de Petróleos – UIS.



**Anexo C. PROCEDIMIENTO PARA OPERAR EL CALORÍMETRO DE BARRIDO
DIFERENCIAL (DSC Q10)**

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