



GENERACIÓN DE UN MODELO DE PREDICCIÓN DE LA REMOCIÓN DE DEPÓSITOS ORGÁNICOS DEL CAMPO COLORADO A PARTIR DE LOS GRUPOS FUNCIONALES PRESENTES EN TRATAMIENTOS QUÍMICOS DETERMINADO POR RMN-¹H Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS.

MARIO ALFONSO QUINTERO GONZÁLEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2012**



GENERACIÓN DE UN MODELO DE PREDICCIÓN DE LA REMOCIÓN DE DEPÓSITOS ORGÁNICOS DEL CAMPO COLORADO A PARTIR DE LOS GRUPOS FUNCIONALES PRESENTES EN TRATAMIENTOS QUÍMICOS DETERMINADO POR RMN-¹H Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS.

MARIO ALFONSO QUINTERO GONZÁLEZ

**Trabajo de grado para optar al título de
QUÍMICO**

**DIRECTOR:
DANIEL RICARDO MOLINA VELASCO
Químico, Ph. D.**

**CODIRECTOR:
EDISON ODILIO GARCÍA NAVAS
Ingeniero de Petróleos.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2012**

AGRADECIMIENTOS

A Dios por todo lo brindado hasta el día de hoy.

A mis padres y demás familiares por toda la colaboración y apoyo que me han brindado a lo largo de todos estos años, especialmente para lograr culminar mis estudios.

Al profesor Daniel Ricardo Molina, a los ingenieros Edison García y Emiliano Ariza por toda la orientación, apoyo y confianza brindada a lo largo de la investigación.

A Mary Helena Torres por todo el apoyo incondicional y colaboración en el laboratorio de RMN.

Al Campo Escuela Colorado y todos (as) quienes lo conforman por permitir el desarrollo de este proyecto.

A la Universidad Industrial de Santander, a todos (as) sus docentes, especialmente de la Escuela de Química, a quienes les debo en gran parte lo aprendido en este proceso.

A los (as) amigos (as) y compañeros (as) gracias por todo lo compartido, gratos recuerdo de cada uno.

A los ciudadanos de Colombia que gracias a ellos se mantiene en parte la UNIVERSIDAD PUBLICA.

A TODOS Y TODAS UN GIGANTESCO GRACIAS.

CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	
INTRODUCCIÓN	15
1. MARCO TEÓRICO	17
1.1 GENERALIDADES DEL CAMPO COLORADO	17
1.2 DEPÓSITOS DE MATERIAL ORGÁNICO	20
1.2.1 Caracterización del crudo y material orgánico del Campo Colorado	20
1.2.2 Proceso de cristalización del material orgánico	23
1.2.3 Factores que influyen sobre la cristalización del material orgánico	25
1.2.4 Efectos de la precipitación y depositación de material orgánico	28
1.2.5 Métodos de control y remoción de material orgánico	29
1.2.5.1 Método químico	29
1.2.5.1.1 Compatibilidades de los aditivos químicos	32
1.2.5.1.1.1 Grado de remoción de material orgánico	32
1.2.5.1.1.2 Compatibilidad con los fluidos del pozo	32
1.2.5.1.1.3 Detergencia	33
1.2.5.1.1.4 Mojabilidad	33
1.2.5.2 Métodos térmicos	34
1.2.5.3 Método mecánico	35
1.2.5.4 Método magnético	37
1.2.5.5 Método bacterial	37
1.2.5.6 Método ultrasónico	38
1.3 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTONES	39
1.4 QUIMIOMETRÍA	44
1.4.1 Fundamentos	42
1.4.2 Regresión Lineal Múltiple	45
1.5 MÉTODOS DE VALIDACIÓN	47

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	48
3. OBJETIVOS	49
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	50
4.1 SELECCIÓN DE LAS MUESTRAS BASE DE ESTUDIO	50
4.1.1 Tratamientos químicos	50
4.1.2 Material orgánico Col 75	51
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS QUÍMICOS	52
4.2.1 Espectroscopia RMN- ¹ H	52
4.2.1.1 Procesamientos de los espectros	54
4.2.1.2 Regiones específicas de integración	54
4.3 COMPARACIÓN ESPECTRAL DE LOS MATERIALES ORGÁNICOS COL 75	57
4.3.1 Espectroscopia RMN- ¹ H	57
4.3.1.1 Procesamiento de los espectros	57
4.4 CAPACIDAD DE DISOLUCIÓN DE LOS ADITIVOS SOBRE EL MATERIAL ORGÁNICO	58
4.5 GENERACIÓN DEL MODELO DE PREDICCIÓN	61
4.5.1 Análisis quimiométrico	61
4.5.1.1 Creación de matrices de datos	61
4.5.1.2 Construcción de los modelos de predicción	61
4.5.1.3 Validación de los modelos de predicción	62
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS	63
5.1 CARACTERIZACIÓN POR RMN- ¹ H DE LOS TRATAMIENTOS QUÍMICOS	63
5.2 COMPARACIÓN POR RMN- ¹ H DEL MATERIAL ORGÁNICO COL 75 ANTES Y DESPUÉS DE FUNDIR	65
5.3 CAPACIDAD DE DISOLUCIÓN	69
5.4 MODELOS DE PREDICCIÓN	72
5.4.1 Modelo de predicción A1	72
5.4.2 Modelo de predicción A2	73

5.4.3 Modelo de predicción A3	74
5.5 VALIDACIÓN DE LOS MODELOS DE PREDICCIÓN	76
6. CONCLUSIONES	77
7. RECOMENDACIONES	78
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
ANEXOS	84

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 1.1. Ubicación geográfica del Campo Colorado.	17
FIGURA 1.2. Perfil estructural y distribución de bloques del Campo Colorado con sus respectivos pozos activos e inactivos a octubre de 2010.	18
FIGURA 1.3. Cromatograma del material orgánico proveniente del pozo Col 25.	21
FIGURA 1.4. Cromatograma del material orgánico proveniente del pozo Col 75.	22
FIGURA 1.5. Depósitos de material orgánico dentro de las tuberías de extracción de crudo del Campo Colorado.	28
FIGURA 1.6. Efecto de los modificadores de cristal sobre las partículas de parafina.	31
FIGURA 1.7. Equipo de raspado mecánico.	36
FIGURA 1.8. Marrano de copa (izq.) y Marrano de disco (der.)	37
FIGURA 1.9 Matriz de variables independientes.	44
FIGURA 1.10 Matriz de variables dependientes.	44
FIGURA 1.11 Representación de la relación entre matrices de datos diferentes.	46
FIGURA 4.1 Metodología experimental implementada en esta investigación.	50
FIGURA 4.2 Material orgánico Col 75 antes de la fundición.	52
FIGURA 4.3 Material orgánico Col 75 después de fundir.	52
FIGURA 4.4 Equipo de RMN marca Bruker ubicado en la sede UIS Guatimar.	53
FIGURA 4.5 Espectro de RMN ¹ -H con las respectivas regiones de integración.	55

FIGURA 4.6 Filtro de acero inoxidable con pastilla de material orgánico Col 75 previamente fundida.	60
FIGURA 4.7 Sistema de filtración junto con el aditivo a evaluar.	60
FIGURA 4.8 Residuos de material orgánico después del periodo de interacción con el aditivo.	60
FIGURA 5.1 Espectro de RMN- ¹ H representativo de la muestra C.	64
FIGURA 5.2 Comparación promediada de las áreas de integración en las diferentes regiones del espectro.	65
FIGURA 5.3 Espectro característico del material orgánico Col 75 sin fundir.	66
FIGURA 5.4 Espectro característico del material orgánico Col 75 fundido.	67
FIGURA 5.5 Comparación de las áreas de integración entre los aditivos G2, G4 y aditivos cuyos porcentajes de remoción fueron superiores a 90%.	71
FIGURA 5.6 Modelo A1. Valor del porcentaje de remoción predicho por el algoritmo MLR Vs valor experimental de remoción.	73
FIGURA 5.7 Modelo A2. Valor del porcentaje de remoción predicho por el algoritmo MLR Vs valor experimental de remoción.	74
FIGURA 5.8 Modelo A3. Valor del porcentaje de remoción predicho por el algoritmo MLR Vs valor experimental de remoción.	75

LISTA DE TABLAS

	Pág.
TABLA 1.1 Columna estratigráfica generalizada del VMM.	18
TABLA 1.2 Condiciones del pozo Col 75.	19
TABLA 1.3 Fracciones SARA de crudos de los pozos Colorado 25 y 75.	20
TABLA 1.4 Características de los diferentes materiales cerosos.	23
TABLA 4.1 Dosificaciones empleadas para los aditivos pertenecientes a las empresas A y D.	51
TABLA 4.2 Regiones en las que fueron divididos los espectros de RMN ¹ -H de los aditivos.	56
TABLA 4.3 Regiones en las que fueron divididos los espectros de RMN ¹ -H de los materiales orgánicos.	58
TABLA 5.1 Áreas de integración promediadas para todas las regiones del espectro de RMN- ¹ H.	64
TABLA 5.2 Comparación de las áreas de integración entre material orgánico sin fundir y material orgánico fundido.	68
TABLA 5.3. Porcentajes de remoción de material orgánico Col 75 sin fundir.	69
TABLA 5.4 Porcentajes de remoción de material orgánico Col 75 fundido.	70
TABLA 5.5 Comparación de los parámetros estadísticos de los tres modelos de predicción propuestos.	76
TABLA 5.6 Comparación de los parámetros estadísticos de validación para los tres modelos de predicción propuestos.	76

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Espectro de RMN ¹ -H característico del aditivo AB.	84
ANEXO B. Espectro de RMN ¹ -H característico del aditivo DF4.	85
ANEXO C. Espectro de RMN ¹ -H característico del aditivo EA1.	86
ANEXO D. Espectro de RMN ¹ -H característico del aditivo EP2.	87
ANEXO E. Espectro de RMN ¹ -H característico del aditivo G2.	88
ANEXO F. Espectro de RMN ¹ -H característico del aditivo G4.	89

RESUMEN

TÍTULO: GENERACIÓN DE UN MODELO DE PREDICCIÓN DE LA REMOCIÓN DE DEPÓSITOS ORGÁNICOS DEL CAMPO COLORADO A PARTIR DE LOS GRUPOS FUNCIONALES PRESENTES EN TRATAMIENTOS QUÍMICOS DETERMINADO POR RMN-¹H Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS. *

AUTOR: QUINTERO GONZÁLEZ, Mario Alfonso. **

PALABRAS CLAVES: RMN¹-H, MATERIAL ORGÁNICO, MODELOS DE PREDICCIÓN, REGRESIÓN LINEAL MÚLTIPLE.

DESCRIPCIÓN:

El Campo Colorado se caracteriza por producir crudos parafínicos, lo cual sumado a sus largos años de producción, ha ido acumulando diversos tipos de problemas para la extracción del crudo debido a la precipitación y depositación de material orgánico en varios puntos de la cadena extractiva. Desde hace algunos años se ha venido investigando la posible aplicación de aditivos sobre los pozos del Campo Colorado con el fin de promover la remoción de estos materiales orgánicos, algunos de ellos sin resultados significativos. Debido a lo engorroso y costoso que puede llegar a ser el determinar la factibilidad de estos aditivos, se generó un modelo matemático que permite cuantificar el porcentaje de remoción de material orgánico específicamente del pozo Colorado 75 por parte de un nuevo aditivo químico que se desea implementar en el Campo Colorado. Lo anterior se logró mediante análisis por Regresión Lineal Múltiple de las señales espectrales obtenidas por medio de RMN¹-H sobre un total de 19 aditivos químicos y los grados de remoción para cada uno de estos aditivos. En total fueron diseñados tres modelos matemáticos seleccionándose como el modelo más óptimo el denominado A1 debido a que presentó mejores parámetros estadísticos tanto en predicción como en validación.

Esta investigación igualmente es un punto de partida hacia la fabricación de nuevos aditivos químicos que sean específicos para las condiciones del Campo Colorado debido a que por medio de RMN¹-H se conocieron cuales son los potenciales grupos funcionales que deben presentar los compuestos que constituyen estos nuevos aditivos.

* Trabajo de Grado.

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Daniel Ricardo Molina V.
Codirector: Edison Odilio García N.

ABSTRACT

TITLE: ELABORATION OF A PREDICTION MODEL FOR THE REMOVAL OF ORGANIC DEPOSITS FROM CAMPO COLORADO IN THE KNOWLEDGE CONSEQUENT TO THE FUNCTIONAL GROUPS EXISTING IN THE CHEMICAL TREATMENTS DETERMINED BY RMN-¹H AND QUIMIOMETRIC METHODS. *

AUTHOR: QUINTERO GONZÁLEZ, Mario Alfonso. **

KEY WORDS: RMN¹-H, ORGANIC DEPOSITS, PREDICTION MODELS, MULTIPLE LINEAR REGRESSION.

DESCRIPTION:

Campo Colorado is known for the production of liquid paraffin, which summed up with several years of constant production has been accumulating diverse kinds of problems in the extraction of the crude, due to the precipitation and accumulation of organic material in many parts of the extraction chain. Since a few years ago the possible application of additives on the crude pits in Campo Colorado is being investigated in order to enhance the removal of these organic materials, although some of the outcomes in the process were unsuccessful. Because of the difficulty and expenses of proving the effectiveness of these additives, a mathematic model was generated, allowing the quantification of the percentage of the organic material removed, more specifically the one obtained in Pozo Colorado 75, which also waits for any other chemical additive wishing to be tested in Campo Colorado. This previous result was obtained by the analysis through multiple lineal regression of the spectral signals resulted from RMN-¹H over a total of 19 chemical additives and the degrees of removal of every each of them. In total 3 mathematic models were designed and the so call A1 was selected among the others because it showed better statistical rates in predicting and validating.

This research is a starting point towards the creation of new chemical additives being more optimal in the conditions of Campo Colorado, thanks to the implementation of RMN-¹H where it was showed the existence of the potential functional groups that should be present in the compounds that conform these new additives.

* Work of Investigation.

** Sciences Faculty. Chemistry School. Directress: Daniel Ricardo Molina V.
Codirectress: Edison Odilio García N.

INTRODUCCIÓN

La precipitación y depositación de material orgánico, principalmente las parafinas en los yacimientos del Campo Colorado de la UIS, desde hace muchos años ha venido causando diversos tipos de problemas en el proceso extractivo de hidrocarburos. Consecuencia de este fenómeno son el taponamiento de líneas, la disminución de la producción debido a obstrucción en la cara de formación y por ende el abandono de los pozos. Estos procesos son causados principalmente por cambio del estado termodinámico (presión y temperatura) en el cual se encuentra el crudo. El material orgánico al estar constituido mayoritariamente por mezclas de hidrocarburos parafínicos se aglomeran en el crudo principalmente cuando la temperatura del crudo alcanza el punto de nube o inferior a este.

Actualmente existen diversos métodos de control de formación de aglomerados orgánicos, así como también métodos de remediación. Entre los más comunes se encuentra el método térmico, el cual consiste en aplicar ya sea agua caliente, aceite caliente o introducir calentadores especiales dentro de las tuberías de extracción del crudo con el objetivo de fundir el material orgánico y mantener el crudo con una temperatura superior a la de nube. Otro de los métodos más aplicados es el mecánico, el cual consiste en introducir un raspador a través de la tubería el cual está conectado a una línea en superficie que hala de él y por lo tanto va removiendo el material orgánico a medida que es extraído. Pero es el método químico el que mayor relevancia toma en esta investigación al ser el método que mayores grados de remoción logra ya sea en la cara de formación o en las líneas de extracción y superficie. En la UIS se han puesto a prueba a nivel de laboratorio diversos tratamientos químicos cuyas formulaciones se definen por ensayos de prueba y error pero sin alguna solución definitiva, debido a que estos aditivos químicos además de cumplir con una buena remoción del material orgánico, deben cumplir con una serie de compatibilidades como son: buena

detergencia sobre la roca de formación, la mojabilidad de la roca debe ser mojabla por agua después de entrar en contacto con el aditivo y ser compatible tanto con el crudo como con el agua de formación. Cabe resaltar lo difícil y costoso que pueden llegar a ser el llevar a cabo las pruebas anteriormente mencionadas, especialmente para determinar el grado de remoción de un aditivo sobre material orgánico.

Esta investigación se encaminó en analizar por medio de RMN-¹H diversos aditivos que han sido elaborados por la industria del petróleo para la remoción de material orgánico con grados variables de resultados y con la ayuda de métodos quimiométricos se estableció un modelo de predicción que relaciona los grupos funcionales presentes en los aditivos y su proporción con el grado de remoción de estos materiales. Esta información servirá de base para entender cómo actúan los aditivos removedores y será un paso hacia la formulación de nuevos aditivos con base en la estructura molecular.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 GENERALIDADES DEL CAMPO COLORADO

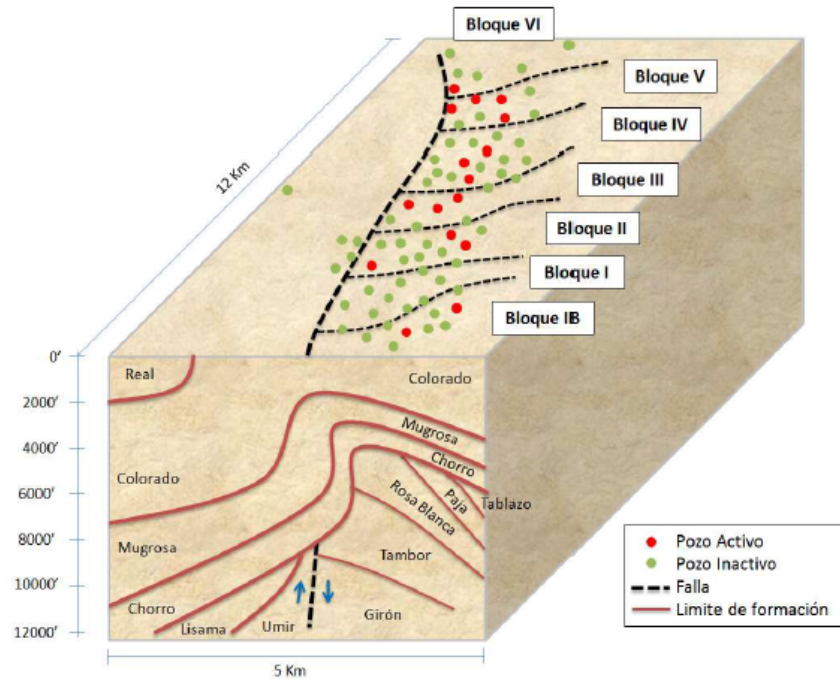
El Campo Colorado se encuentra localizado en la Cordillera Oriental específicamente en la Cuenca Valle Medio del Magdalena en jurisdicción del municipio de San Vicente Chucurí, al sureste de Barrancabermeja (figura 1.1).^[1] Sus coordenadas son: X: 1'248.000 – 1'238.000. Y: 1'036.000 – 1'042.000.^[24]

Figura 1.1 Ubicación geográfica del Campo Colorado.



El Campo Colorado es atravesado por un total de siete fallas geológicas por lo cual se ha dividido el campo en igual número de bloques respectivamente (figura 1.2).^[21]

Figura 1.2 Perfil estructural y distribución de bloques del Campo Colorado con sus respectivos pozos activos e inactivos a octubre de 2010. [21]



Debido al valor económico que representa la Cuenca del Valle Medio del Magdalena, esta ha sido ampliamente estudiada por la industria petrolera. La columna estratigráfica descrita por ECOPEPETROL (tabla 1.1), abarca unidades desde el Cretáceo hasta la actualidad. [24]

Tabla 1.1 Columna estratigráfica generalizada del VMM.

PERIODO	ÉPOCA	FORMACIÓN
CUATERNARIO	PLEISTOCENO	MESA
	PLIOCENO	REAL
TERCIARIO	MIOCENO	COLORADO
	OLIGOCENO	MUGROSA
	EOCENO	ESMERALDAS
		LA PAZ

Fuente: Primer informe; servicio de producción bajo riesgo para un campo menor de la Gerencia Regional Magdalena. Cesar Augusto Pineda. UIS. 2006

En el recuadro verde son resaltadas las unidades productoras de crudo del Campo Colorado.

Los hidrocarburos del Campo Colorado se extraen principalmente de la formación mugrosa (Zona B y C) y formación esmeralda (Zona D), las cuales son de la edad del oligoceno y eoceno respectivamente (tabla 1.1). Además de lo anterior, las arenas de la formación catalogada como mugrosa se dividen en cuatro unidades operacionales: zona B1, zona B2, zona C1 y zona C2; con una porosidad promedio de 12.9%, 13.5%, 15.7% y 19.6% respectivamente. ^[1]

El pozo Colorado 75 se encuentra ubicado en las unidades productoras B2, C1, C2 de la formación mugrosa, el cual fue objeto de estudio en la presente investigación. ^[24]

Tabla 1.2 Condiciones del pozo Col 75. ^{[1][6]}

	Bloque	Zona	T. Yacimiento (°C)	Presión (atm)	Profundidad (m)	°API crudo
Col 75	V	C	79	141	1737	> 32

El Campo Colorado se caracteriza por producir crudo liviano con una gravedad API superior a 30°, una densidad a 15 °C de aproximadamente 0.83 g/mL y de acuerdo con su composición son crudos de naturaleza parafínica. ^[6]

En la actualidad se encuentran 26 pozos activos con una producción promedio diaria de 420 BOPD, el sistema de producción actual es de levantamiento artificial por bombeo mecánico en la mayoría de los pozos activos. En su comportamiento histórico el Campo Colorado ha presentado una baja producción de agua siendo inferior al 1%; característico de un campo con poca influencia de una fuente acuífera.

1.2 DEPÓSITOS DE MATERIAL ORGÁNICO

1.2.1 Caracterización del crudo y material orgánico del Campo Colorado

En el año 2009 se realizaron análisis SARA de los crudos (tabla 1.3) procedentes de los pozos Colorado 25 y Colorado 75 dando como resultado un alto porcentaje de la fracción saturada. Para ambos crudos su gravedad API es superior a 30° por lo cual son catalogados como crudos livianos, y de acuerdo con su composición son de naturaleza parafínica, que con sus altos puntos de nube (~30°C) y alto índice de inestabilidad coloidal (1.60 / 0.9) favorecen la precipitación de material orgánico. ^{[1] [6]}

Tabla 1.3 Fracciones SARA de crudos de los pozos Colorado 25 y 75.

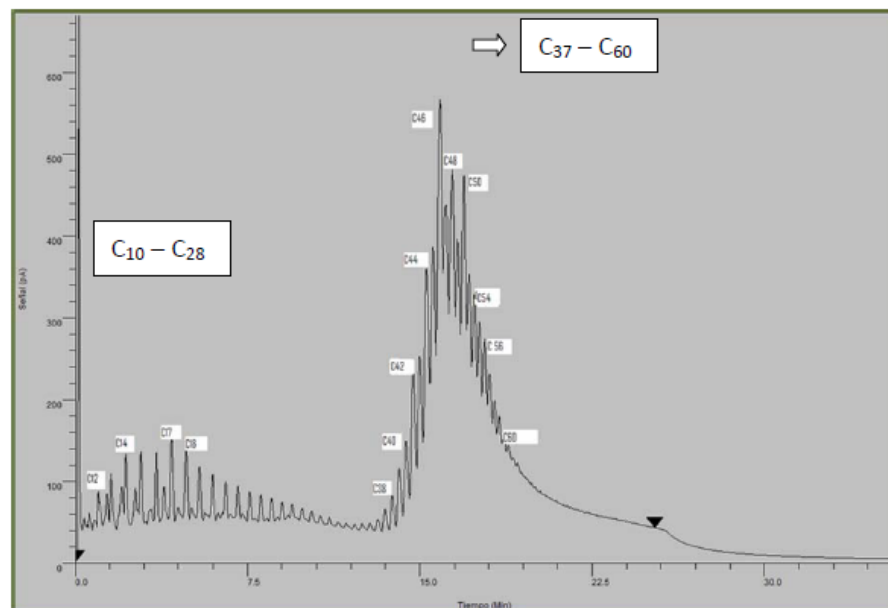
Fracción	Unidades	CRUDOS	
		Col 25	Col 75
Saturados	% Peso	61,30	61,27
Aromáticos	% Peso	14,33	26,12
Resinas	% Peso	23,88	12,32
Asfaltenos	% Peso	0,49	0,29

Los resultados SARA de los crudos coinciden con la naturaleza parafínica de los crudos Colorado 25 y Colorado 75, y muestran bajo contenido de asfaltenos en relación con las otras fracciones.

Además, en dicha investigación se realizaron pruebas de Destilación Simulada por Cromatografía de Gases sobre el material sólido dando como resultado que para el material procedente del pozo Colorado 25, las mayores proporciones son de n-alcenos e iso-alcenos en el rango de número de carbonos comprendido entre C₁₀ - C₂₈ y C₃₇ - C₆₀ (figura 1.3), lo que corresponde al tipo de cera intermedia ó macro cristalina, mientras que para el material procedente del pozo Colorado 75 presenta

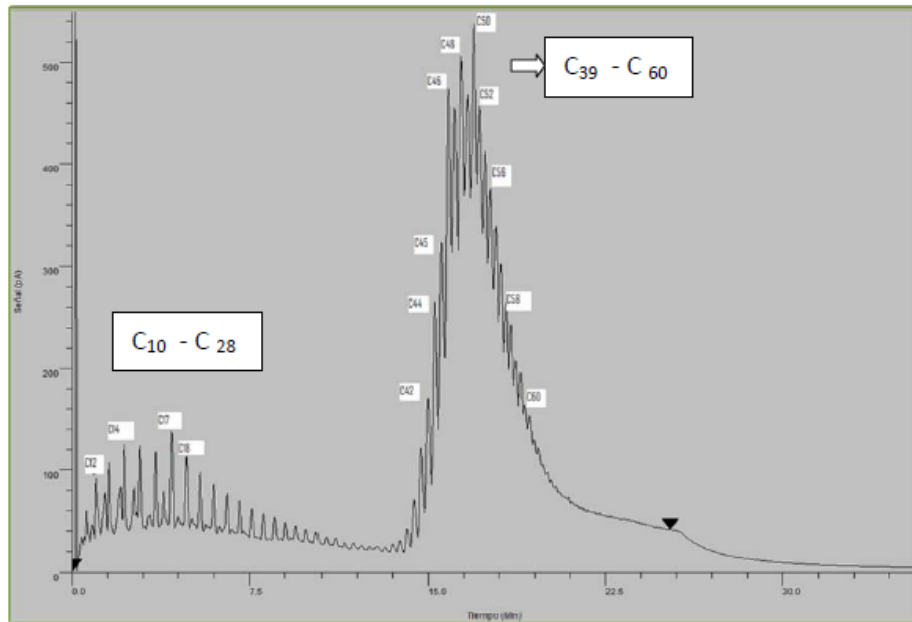
altas proporciones de carbonos entre $C_{10} - C_{28}$ y $C_{39} - C_{60}$ (figura 1.4), lo que indica la presencia de alcanos lineales, ramificados y posible presencia de naftenos en pequeña proporción que corresponde también a un tipo de cera intermedia ó macro cristalina. Finalmente, esto evidencia que dichos sólidos son por un lado de tipo parafínico y por otro que presentan una similitud considerable en cuanto a composición.

Figura 1.3 Cromatograma del material orgánico proveniente del pozo Col 25.



Fuente: Destilación simulada por cromatografía de gases. D. Poveda. Diseño de un tratamiento químico para remover depósitos orgánicos a nivel de la cara de la formación. Aplicación Campo Colorado. UIS. 2009.

Figura 1.4. Cromatograma del material orgánico proveniente del pozo Col 75.



Fuente: Destilación simulada por cromatografía de gases. D. Poveda. Diseño de un tratamiento químico para remover depósitos orgánicos a nivel de la cara de la formación. Aplicación Campo Colorado. UIS. 2009.

Los materiales orgánicos catalogados como parafínicos presentan tres grandes grupos de alcanos que son: lineales, ramificados y cíclicos (naftenos). A continuación se tabulan los porcentajes para cada uno de estos alcanos con respecto al tipo de material ceroso, así como también el rango de número de carbono para cada tipo de material ceroso, sus puntos de fusión aproximados y su viscosidad.

Tabla 1.4 Características de los diferentes materiales cerosos.

Parámetro	unidad	Tipo de material ceroso		
		Cera parafina	Cera intermedia Cera macrocristalina	Cera microcristalina
Alcano lineal	%	65 - 95	~ 60	20 – 40
Alcano ramificado	%	3 - 20	~ 15	15 – 40
Ciclo alcano	%	3 – 15	~ 25	~ 35
Rango N° de C	C _A - C _B	C ₁₈ – C ₄₀	C ₂₀ – C ₆₀	C ₂₀ – C ₈₀
T. Fusión aproximada	°C	46 – 66	66 – 74	60 – 93
Viscosidad aproximada	cps (99 °C)	2.0 – 3.4	3.3 – 7.9	7.9 - 21

Fuente: Burton, Wirral, South. UK. Chromatography in the Petroleum Industry

1.2.2 Proceso de cristalización del material orgánico ^{[4] [18] [21]}

La extracción del crudo conlleva cambios termodinámicos que se ven reflejados en el crudo mismo, así como también en todo el sistema de extracción. Estos cambios pueden inducir un desequilibrio de los fluidos (agua, aceite, gas) con la consecuente precipitación y depositación de material orgánico y/o sólidos inorgánicos (sales) generando obstrucción del flujo en los canales porosos y consecuentemente daño a la formación, así como también obstrucción en las líneas de extracción causando por ende pérdida en la producción.

El material orgánico del Campo Colorado está constituido esencialmente por mezclas de hidrocarburos parafínicos, los cuales son de naturaleza cristalina y tienden a precipitar en el crudo a temperaturas por debajo del punto de nube mediante una secuencia de etapas de nucleación, crecimiento y aglomeración hasta formar una estructura de fase sólida, esto debido a la pérdida de capacidad solvente del crudo sobre el material orgánico. De igual manera, estos materiales

pueden precipitar en presencia de otros compuestos como resinas, gomas y asfaltenos.

La cristalización de material orgánico está determinada por tres etapas sucesivas, estos son:

- Nucleación. Esta fase de nucleación ocurre cuando la temperatura del crudo alcanza el punto de nube aumentando las fuerzas intermoleculares entre el material orgánico generándose aproximaciones entre los cristales que han iniciado su formación y consecuente agregación. En este punto las moléculas continúan adhiriéndose unas a otras hasta formar cristales ordenados.

El descenso de la temperatura es probablemente la causa más importante de la depositación y precipitación de material orgánico ya que la solubilidad del crudo disminuye a medida que la temperatura desciende.

- Crecimiento. Este proceso ocurre sobre los sitios donde la energía de cohesión superficial entre el cristal y las moléculas del material orgánico libres es la más alta. En el proceso de crecimiento, una vez los núcleos de material orgánico son formados y la temperatura es mantenida cerca al punto de nube, moléculas adicionales se adhieren sucesivamente sobre los sitios nucleados y llegan a ser parte de las estructuras laminares crecientes.
- Aglomeración. Cuando el crudo adquiere una temperatura más baja que el punto de nube, aumenta drásticamente el tamaño del cristal y modifica las propiedades reológicas de la solución. Finalmente los cristales se aglomeran formando depósitos y precipitados con redes cristalinas rígidas.

1.2.3 Factores que influyen sobre la cristalización del material orgánico ^{[4] [6]} [19]

En condiciones de reservorio el material orgánico generalmente se encuentra en solución, sin embargo cuando se alteran las condiciones termodinámicas, el material orgánico precipita y se adhiere a la superficie de las tuberías.

Son varios los factores que pueden lograr influir sobre la cristalización del material orgánico, siendo la temperatura la más importante ya que si está se encuentra sobre o por debajo del punto de nube, el material orgánico empezara a cristalizar.

Los factores que pueden llegar a influir considerablemente sobre la cristalización y posterior precipitación/depositación de material orgánico son:

- Temperatura

Los hidrocarburos a condiciones de yacimiento se encuentran a una temperatura específica que depende fundamentalmente de la profundidad del pozo. A medida que el crudo viaja a superficie se va enfriando y por ende va perdiendo capacidad solvente sobre el material orgánico.

Los cambios de temperatura se pueden dar por varios factores, entre ellos:

- ✓ Transferencia de calor del yacimiento a formaciones vecinas.
- ✓ Liberación de gas y compuestos livianos del crudo.
- ✓ Por aplicación de agua o algún otro agente externo con una temperatura inferior a la del crudo.

- Naturaleza del crudo

Los constituyentes de un crudo se pueden encontrar en fase sólida, líquida y gas. Si la composición fisicoquímica del crudo tiende a ser más liviana, esto hace que el punto de nube disminuya siempre y cuando las concentraciones de material orgánico no sean altas en comparación con la capacidad solvente del crudo.

Además de lo anterior, también se debe entrar a revisar la composición SARA del crudo, ya que estos determinan la susceptibilidad del crudo a presentar depósitos y precipitados de material orgánico. Un crudo cuya composición sea predominantemente de fracción saturada presentará mayor posibilidad de formar sólidos orgánicos siempre y cuando la relación con la fracción aromática no sea muy similar, ya que los compuestos aromáticos son buenos solventes de compuestos saturados.

Tao Zhu de la University of Alaska Fairbanks en su investigación titulada *Evaluation of Wax Deposition and Its Control During Production of Alaskan North Slope Oils*, cataloga los crudos según su inestabilidad a formar sólidos orgánicos dependiendo de las fracciones SARA:

Crudo inestable: Saturados > Aromáticos > Resinas > Asfaltenos

Crudo estable: Aromáticos > Saturados > Resinas > Asfaltenos

Con respecto a la fase gaseosa, esta actúa en el crudo como solvente disminuyendo el punto de nube, debido a que las burbujas de gas distribuidas en el crudo tienen una energía de presión adicional que ayuda al flujo; también el gas reduce la atracción entre las moléculas durante la etapa de endurecimiento del material orgánico.

- Presión

El perfil de presión del crudo disminuye a medida que se acerca a la superficie haciendo que los componentes más livianos presentes en el crudo se volatilicen haciendo que el crudo pierda capacidad como solvente sobre el material orgánico.

Igualmente, la solubilidad del material orgánico disminuye con el incremento de presión en el crudo, debido a que las fuerzas intermoleculares entre moléculas del mismo tipo son mayores que entre moléculas no similares, produciendo un incremento en el punto de nube. Sin embargo investigaciones recientes ^[32] indican que el comportamiento del punto de nube con la presión es específico para cada fluido por lo cual se debe realizar una evaluación del crudo y del material orgánico a evaluar.

- Peso molecular de los constituyentes del material orgánico

Cuando el peso molecular de los constituyentes del material orgánico se incrementa, el punto de fusión aumenta y por lo tanto disminuirá su solubilidad en el crudo, siempre y cuando se mantenga constante la temperatura. Por lo tanto la concentración de material orgánico en el crudo presenta gran influencia sobre la temperatura del punto de fusión y sobre la temperatura del punto de nube.

De igual manera cuando el peso molecular de los constituyentes del crudo disminuye, la temperatura del punto de nube también lo hace, lo cual retarda la precipitación y depositación del material orgánico.

1.2.4 Efectos de la precipitación y depositación de material orgánico

La precipitación y depositación de material orgánico en los yacimientos del Campo Colorado, desde hace muchos años ha venido causando diversos tipos de daños en el proceso extractivo del crudo. Consecuencia de este fenómeno, son el taponamiento de líneas de transporte (figura 1.5), disminución de la producción debido a obstrucción en la cara de formación y por ende el abandono de los pozos.

Figura 1.5 Depósitos de material orgánico dentro de las tuberías de extracción de crudo del Campo Colorado.



Fuente: Autores

Entre los problemas causados por la precipitación y depositación de material orgánico también se encuentran:

- Cambios en las características reológicas del crudo.
- Requerimiento de potencia extra para asegurar el flujo a la superficie del crudo.
- Reducción de la producción de hidrocarburos por obstrucción del área de flujo dentro de las tuberías de extracción y transporte.
- Fallas en equipos de subsuelo y superficie.
- Incremento en el mantenimiento de los equipos.

- Aumento en los costos de prevención y tratamiento del problema.
- Contratación de personal y adquisición de equipos especializados para la remediación del problema.

1.2.5 Métodos de control y remoción de material orgánico ^[1]^[18]^[20]

1.2.5.1 Métodos químicos

Consiste en la aplicación de una mezcla líquida cuya función es principalmente la de disolver el material orgánico, así como también la de inhibir la aglomeración de las partículas orgánicas. Esto depende en gran medida de la clase de aditivo químico que se emplee y del tipo de problema que se quiere solucionar, estos es si se desea solo remover, inhibir o las dos al mismo tiempo.

Estos aditivos están compuestos por diversas sustancias químicas dependiendo de la función que se desee cumplir. Un aditivo químico cuya función sea correctiva, es decir, donde ya existe una cantidad considerable de material orgánico depositado y precipitado estará fabricado por disolventes, dispersantes, solventes mutuales y surfactantes. Mientras que un aditivo que será empleado para la inhibición de las aglomeraciones de material orgánico estará conformado por la misma clase de sustancias mencionadas anteriormente junto con sustancias modificadoras de cristal.

- Disolventes: su función principal es remover los depósitos y precipitados orgánicos existentes. En el ámbito petrolero son utilizados dos tipos de disolventes dependiendo de su naturaleza: disolventes alifáticos y disolventes aromáticos. Los alifáticos comúnmente usados son diesel, queroseno y

condensados de petróleo. Entre los aromáticos se encuentran los xilenos, tolueno, metilbenceno y compuestos aromáticos son diversos sustituyentes.

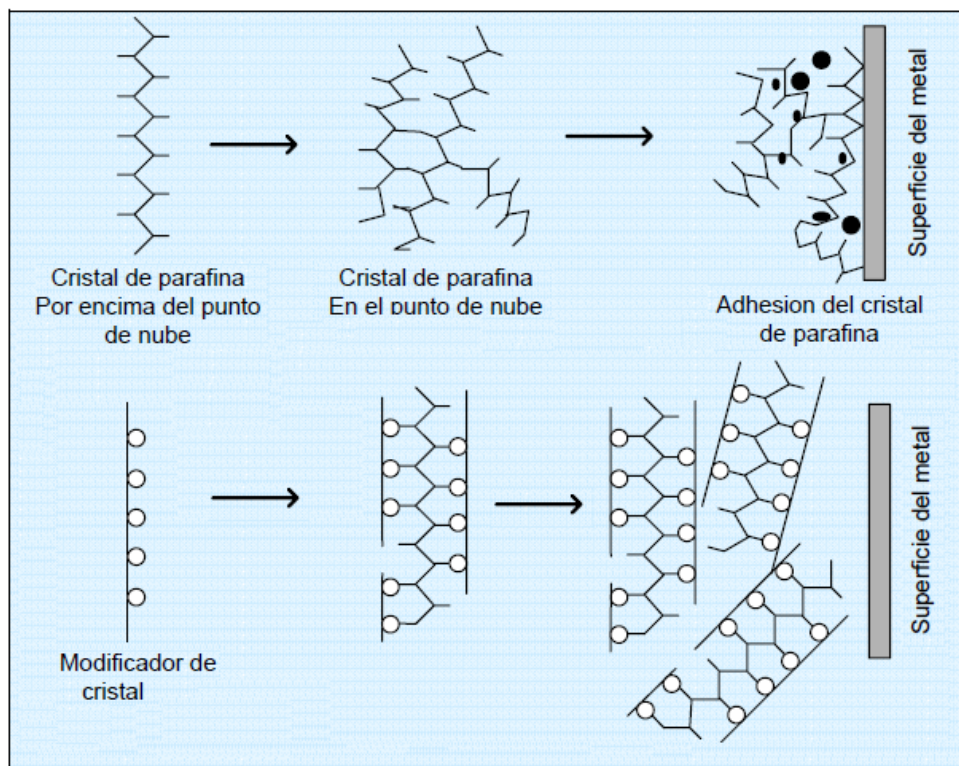
- **Dispersantes:** su objetivo es neutralizar las fuerzas de atracción de las partículas que constituyen el material orgánico ya disuelto. Los dispersantes no presentan como función disolver el material orgánico pero pueden llegar a hacerlo en menor medida. Los dispersantes son fabricados comúnmente con alquil-fenoles, cetonas, terpenos, poliamidas, naftalenos y demás estructuras poliaromáticas.
- **Solventes Mutuales:** son productos de alto poder sinérgico aumentando la acción detergente de los surfactantes, evitan la adsorción de los inhibidores de corrosión en la roca de formación y su función principal es la de solubilizar los demás productos usados en la remoción del material orgánico. Están fabricados principalmente por polialcoholes éteres.
- **Surfactantes:** también llamados tensoactivos o detergentes. Su nombre puede llegar a confundirse con solvente mutua, aunque ambos tienen estructuras químicas similares, los surfactantes cumplen específicamente la función de detergencia de crudo sobre la roca y desestabiliza o previene la formación de emulsiones debido a que reduce la tensión interfacial. También tiene como función el cambiar la mojabilidad de la superficie de la tubería a mojable por agua cuando está es mojable por crudo, previniendo así que las partículas de material orgánico se adhieran a la superficie de la tubería.

Los surfactantes al igual que los solventes mutuales se clasifican dependiendo de su naturaleza iónica. Se dividen en aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfotéricos. Las sustancias aniónicas están conformadas principalmente por compuestos sulfatados, sulfonados y en menor medida fosforados. Las sustancias catiónicas son conformadas especialmente por derivados de

aminas y amonios. Los no iónicos principalmente por alcoholes lineales etoxilados, alquil-fenoles etoxilados, ester de ácidos grados, derivados de aminas y amidas, entre otros. Y finalmente las sustancias anfóteras conformadas por aminoácidos o derivados de ellos.

- Modificadores de cristal: están constituidos por sustancias poliméricas como vinil-acetato de etileno, metacrilatos y ester de anhídridos derivados del ácido maléico, cuya única función es la de alterar el crecimiento del cristal inhibiendo la aglomeración del material orgánico (figura 1.6). Además por su naturaleza química tienden a alterar las propiedades reológicas del crudo principalmente la viscosidad. [2]

Figura 1.6 Efecto de los modificadores de cristal sobre las partículas de parafina.



Fuente: C.A. Bilderback, L.A. McDougall, "Complete Paraffin Control in Petroleum Production", SPE 2175.

1.2.5.1.1 Compatibilidades de los aditivos químicos

Antes de aplicar un aditivo químico sobre los pozos de petróleo, estos deben cumplir con una serie de pruebas con el fin de conocer si son verdaderamente idóneos para las diversas condiciones que presenta el pozo debido a que la aplicación de un aditivo no compatible con al menos uno de los siguientes parámetros, puede llegar a perjudicar de manera radical la extracción de crudo.

1.2.5.1.1.1 Grado de remoción de material orgánico

El conocer cuál es la capacidad solvente de un aditivo sobre determinado material orgánico es sin lugar a dudas el primer paso cuando se planea aplicarlo en campo. Este proceso radica en determinar la compatibilidad del aditivo de evaluación con el material orgánico a remover mediante la cuantificación bajo ciertas condiciones del porcentaje de remoción que logra el aditivo, además observando las variaciones físicas del material orgánico en contacto con el aditivo.

1.2.5.1.1.2 Compatibilidad con los fluidos del pozo

Las pruebas de compatibilidades del aditivo con el agua de formación y con el crudo se llevan a cabo para observar si crean precipitados, aglomeraciones, emulsiones, observar si hay separación de fases, así como también si rompe emulsiones. Una prueba catalogada como positiva en la interacción del aditivo con el agua de formación es que se observe la separación de las dos fases sin formación de emulsiones, esto principalmente para facilitar la separación del agua de formación y crudo en los tanques de almacenamiento. Mientras que una prueba positiva en la interacción entre el crudo y el aditivo es que ambos sean plenamente solubles, no forme precipitados y mucho menos emulsiones.

Las emulsiones formadas son dependientes del tipo de surfactante y solvente mutual empleados, así como también del porcentaje de salinidad que presenta el agua de formación y el crudo. Estas emulsiones deben ser evitadas lo máximo posible debido a que pueden llegar a obstruir los poros de la cara de formación y por lo tanto reducir la producción de crudo.

1.2.5.1.1.3 Detergencia

Consiste en determinar cualitativamente el grado de limpieza que presenta un aditivo sobre la roca impregnada de crudo y la mojabilidad que posteriormente induce sobre la roca productora.

La determinación de la detergencia es un proceso muy sencillo que consiste en impregnar la arena (inicialmente limpia) con crudo de formación bajo determinadas condiciones como presión, temperatura y tiempo. Posteriormente el crudo es retirado de la arena por medio de decantación para luego adicionar cierta cantidad de esta arena sobre el aditivo a evaluar. Una arena que después de un tiempo considerable permanezca en gran parte libre de crudo será prueba positiva para dicho aditivo, de lo contrario el aditivo presentará mala detergencia.

1.2.5.1.1.4 Mojabilidad.

Es definida como la preferencia que presenta la roca por estar en contacto con un fluido específico, principalmente por fase acuosa, fase aceite o mixta. Cuando la superficie de la roca presenta mayor afinidad con el agua que con el crudo, expulsando por lo tanto el crudo, es catalogada como una mojabilidad por agua. La mojabilidad por fase aceite ocurre cuando la superficie de la roca presenta mayor afinidad hacia el crudo, por lo tanto la roca adsorberá el crudo y desplazará

el agua de formación lo cual no es el objetivo de los pozos de petróleo. Y por último la mojabilidad mixta como su nombre lo indica es cuando la roca no presenta una mojabilidad plenamente definida, es decir, una parte puede presentar afinidad hacia el crudo y otra hacia el agua de formación.

1.2.5.2 Métodos térmicos

Al ser la temperatura la variable termodinámica de mayor influencia sobre la formación y disolución de material orgánico, muchas veces se hace necesario aplicar temperatura extra a las tuberías de extracción. De esta manera se estaría disolviendo el material orgánico depositado y precipitado así como también se evitaría la aglomeración de nuevo material orgánico.

Los métodos térmicos más habitualmente usados son la inyección de fluidos calientes y la inserción de calentadores en el sitio de depositación o precipitación de material orgánico.

Entre los fluidos calientes aplicados se encuentran:

- Inyección de agua caliente: consiste en la inyección de agua caliente sobre los sitios donde se encuentran los depósitos, pero debido a que el agua caliente no brinda la solvencia necesaria para remover los depósitos, va acompañada de surfactantes o dispersantes que la hace ser más compatible con el material orgánico. Entre los métodos térmicos, este es uno de los más aplicados debido a los bajos costos y a la alta capacidad calorífica del agua.
- Inyección de aceite caliente: es también uno de los métodos térmicos más comunes para la remoción de depósitos y precipitados orgánicos. El aceite es calentado en promedio a una temperatura de 150 °C para posterior inyección

dentro de la tubería. Cuando se inyecta el aceite caliente en un pozo este se enfría rápidamente debido a la baja capacidad calorífica del aceite en comparación con la capacidad calorífica del pozo, perdiendo de esta forma calor hacia la formación.

Los equipos calentadores se diseñan dependiendo del sitio donde se han de insertar.

Calentadores eléctricos en el fondo del pozo: consiste en insertar el calentador eléctrico en las profundidades del pozo con el fin de fundir los precipitados y depósitos orgánicos que se encuentran específicamente en la cara de la formación. También sirve para elevar la temperatura del crudo a medida que entra a la boca del pozo y así mantener una temperatura por encima del punto de nube hasta alcanzar la superficie.

Calentadores eléctricos en la tubería: estos calentadores son ubicados en zonas de tubería donde se presenta obstrucción por depositación de material orgánico. Su objetivo principal al igual que los calentadores de pozo es el de fundir los depósitos orgánicos y mantener la temperatura del crudo por encima de la del punto de nube para que así no se presenten nuevas aglomeraciones en otro punto de la tubería.

1.2.5.3 Método mecánico

Basado en la implementación de raspadores/cortadores dentro de las tuberías de producción con el fin de retirar el material orgánico depositado en las paredes de está. Este método es económico y raramente ocasiona algún tipo de daño extra a la tubería. El principal factor a tener en cuenta para no acrecentar más el daño es

raspar el material orgánico hacia arriba ya que hacia abajo causaría el taponamiento a las perforaciones.

El método de remoción mecánico se basa en el empleo de un raspador (figura 1.7) unido a un cable llamado *wireline*, el cual puede ser operado ya sea manualmente o mediante un equipo regulador. Comúnmente se requiere el cierre del pozo mientras el raspador cae al fondo de la tubería, ya cuando la producción es restaurada, el raspador se abre y así irá removiendo el material orgánico a medida que va subiendo hacia la superficie. Si no es viable el cierre del pozo, el raspador puede ser adherido a las varillas de bombeo mecánico el cual le confiere una mayor fuerza de remoción del material orgánico.

Figura 1.7 Equipo de raspado mecánico



Además de las tuberías subterráneas, las tuberías de superficie también pueden llegar a presentar depositación de material orgánico. El método mecánico es de los mejores para la remoción de estos depósitos y consiste en introducir ya sean esferas afiladas de diversos materiales las cuales son recogidas al final de la tubería o disco de diversas formas llamados marranos o *pigs* (figura 1.8) los cuales mediante el empleo de una alta presión, remueven en gran medida el material orgánico depositado en las tuberías.

Figura 1.8 Marrano de copa (izq.) y Marrano de disco (der.)



1.2.5.4 Método magnético

El método magnético se basa en la perturbación que sufren las moléculas del material orgánico debido a la aplicación de un campo magnético que altera sus propiedades físicas, principalmente el proceso de cristalización del material orgánico, reduciendo la viscosidad y el punto de fluidez del crudo. Este es un método inhibitorio donde aprovecha el carácter diamagnético de los compuestos orgánicos los cuales se polarizan al ser expuestos a campos magnéticos y se repelen los unos a los otros manteniéndose dispersos en el crudo disminuyendo de esta manera la formación de aglomeraciones de material orgánico en las paredes internas de la tubería.

Actualmente es uno de los más implementados y de mayor efectividad, además no requiere aplicación de sustancias químicas y los costos de aplicación del método son relativamente bajos. Los equipos de tratamiento magnético son diseñados dependiendo de la composición del crudo, tasa de flujo, temperatura, dimensión de la tubería y material del que está fabricada la tubería.

1.2.5.5 Método bacterial

Radica en la inyección de bacterias al sitio donde se encuentran las aglomeraciones de material orgánico y cuya función es degradar los componentes

de material orgánico, generando bioproductos como ácidos orgánicos, biosurfactantes, alcoholes, acetonas, éteres, gases, entre otros. Los mecanismos de biodegradación han sido estudiados aunque sus productos no han sido identificados plenamente.

La biodegradación consiste en convertir las moléculas con alto peso molecular en cadenas de menor peso molecular conllevando así a un incremento en la gravedad API del crudo, además de aumentar la solubilidad del material orgánico debido al incremento de compuestos volátiles en el crudo.

El método bacteriano es un método relativamente nuevo para el control de material orgánico, pero muchas empresas dedicadas a la extracción de crudo están aún inseguras acerca de sus beneficios técnicos y económicos. Su aplicación es por medio de baches de una solución acuosa de bacterias y con reanudaciones periódicas de baches para mantener el tamaño de la colonia.

1.2.5.6 Método ultrasónico

Es un método implementado para inhibir la aglomeración de material orgánico principalmente sobre las paredes de la tubería. El método se basa en ubicar equipos generadores de frecuencia ultrasónica en sitios estratégicos por fuera de las paredes de las tuberías para así desintegrar las aglomeraciones de material orgánico e inhibir que se adhiera a las paredes del *tubing*.

Se han identificado tres tipos de frecuencias donde cada una cumple una función específica en el proceso de inhibición. Cabe resaltar que cada frecuencia depende del tipo de material y grosor de la tubería, además de la clase de material orgánico. La primera de ellas su función es hacer vibrar la tubería y así inhibir la

deposición en las paredes. La segunda frecuencia es la responsable de romper los enlaces intermoleculares de las partículas de material orgánico los cuales causan que las moléculas se unan unas con otras y se presente la aglomeración, y la tercera frecuencia rompe los enlaces intramoleculares de las moléculas convirtiéndolas en compuestos de menor peso molecular siendo más solubles en el crudo. El generador emitirá todas o específicamente una de las tres frecuencias de ondas ultrasónicas dependiendo de cuales frecuencias están o no teniendo el efecto deseado.

1.3 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ^[8] ^[12] ^[13]

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) aplicada a la química fue desarrollada a finales de la década de 1940 y principios de 1950 y se fundamenta en la absorción de energía en la región de radiofrecuencia por parte de ciertos núcleos cuando son colocados en un campo magnético intenso y es utilizada principalmente para determinación y cuantificación de estructuras a partir de espectros y datos obtenidos a través de este como son los desplazamientos químicos, las constantes de acoplamiento y mediciones de área bajo la señal (integración). Además es ampliamente usada para la identificación de grupos funcionales, propiedades físicas y químicas en sustancias puras o mezclas muy complejas como es el caso de los crudos y sus derivados. Entre las principales ventajas de la RMN son la fácil y rápida obtención espectral en algunos de sus métodos, la relación directa entre la señal medida y la concentración de los átomos de estudio y la resolución de la información química contenida en las señales, es decir se puede distinguir con facilidad el tipo de átomo cuando se encuentra en diferentes sistemas químicos.

En la actualidad la espectroscopia de RMN es muy importante en el estudio de las fracciones del petróleo ya que es una alternativa a otras técnicas tradicionales

como IR, NIR, FTIR-ATR, MS y LIF. Ha sido aplicada en estudios de la composición química del petróleo junto con sus derivados, en la identificación pormenorizada de las fracciones aromáticas, alifáticas, entre otras debido a su facilidad y versatilidad, permitiendo conocer información de los diversos enlaces entre los átomos de hidrógeno y su respectivo esqueleto carbonado o demás átomos con los cuales puede estar enlazado (ASTM D-4808, IP 392), contribuyendo así a la obtención de información valiosa sobre las características estructurales del crudo y/o sus derivados, así como también a la determinación de parámetros promedio moleculares (ASTM E- 386) ^[25].

Yang et al. [29] emplearon la RMN¹-H para comparar el grado de concentración de las fracciones aromáticas, saturadas, resinas y asfaltenos en un total de 60 muestras de crudos pesados con los respectivos análisis SARA determinados por cromatografía. Las fracciones SARA calculadas por medio de la RMN¹-H fueron halladas por medio de la determinación de los parámetros estructurales de los crudos pesados, como el índice de aromaticidad (fa), el grado de sustitución (s), el índice de ramificación (BI) y el índice de condensación aromático de carbono por medio de ecuaciones específicas para dichas fracciones debido a la asignación de los diferentes tipos de hidrógeno en el espectro. Los autores concluyeron que existe una similitud en los resultados de las fracciones SARA determinadas por ambos métodos, revelando la importancia de la RMN-1H debido a lo rápido, práctico y suficientemente preciso en comparación con la cromatografía, además concluyen que en dichos crudos pesados predomina la fracción alifática sobre la aromática.

Kapur et. al. [30] emplearon la RMN¹-H para la cuantificación del grado de aromaticidad y de contenido de naftenos en gasolinas de los Estados Unidos. Se hace importante la cuantificación del grado de aromaticidad debido a la mayor contaminación que produce al hacer combustión y debido a que son en gran

medida compuestos tóxicos y cancerígenos. Para la cuantificación de estos grupos, los autores asignaron regiones específicas en el espectro para la fracción aromática y la fracción nafténica para posteriormente con los valores de integración de las áreas bajo la curva de las señales realizar una serie de cálculos para determinar el peso molecular de estas fracciones. Además compararon estos resultados con los obtenidos por CG. Concluyendo que por ambas técnicas se puede calcular estas u otras fracciones pero por RMN la cuantificación se hace más fácil y rápidamente y a un menor costo.

Cristante et al. [31] determinaron la influencia de aditivos inhibidores de formación de aglomerados orgánicos sobre la viscosidad de siete crudos. Esto lo lograron caracterizando por IR y RMN¹-H los crudos base de estudio, calculando el grado de viscosidad después de ser aplicados los aditivos inhibidores y calculando el grado de depositación de parafinas en el crudo. Posteriormente aplicaron el método quimiométrico PCA (Análisis por Componentes Principales) sobre los resultados que brindan los espectros de los crudos, así como también sobre los respectivos resultados de viscosidad y los grados de depositación de parafinas que presentan los crudos después de aplicado los inhibidores. Finalmente con estos análisis, realizaron una clasificación de los crudos y los aditivos basados en su actividad sobre la viscosidad, así como también una clasificación basada en el grado de depositación de parafinas.

Molina et al. [9] estudiaron y correlacionaron las fracciones SARA con diversas propiedades fisicoquímicas tales como la gravedad API, concentración de azufre, nitrógeno, níquel, contenido de material parafínico, entre otras, en fondos de vacío de crudos colombianos. Normalmente lograr determinar estas propiedades conlleva largos periodos de tiempo dependiendo de la propiedad que se desea determinar. Es por esto que ayudados por la RMN¹-H y métodos quimiométricos tales como PLS y MLR lograron establecer modelos de predicción para estas

propiedades fisicoquímicas a partir de matrices de datos construidas con las áreas de integración en regiones específicas del espectro junto con los valores de las propiedades fisicoquímicas. Estos modelos fueron validados por medio de validación cruzada arrojando parámetros estadísticos tales como R^2 y $CV-q^2$ cercanos a uno, lo cual demuestra que dichos modelos son de alta calidad.

De forma similar a la investigación anterior, Dueñez y Angulo [25] desarrollaron una metodología analítica que permite determinar la relación existente entre el parámetro de estabilidad, el índice de inestabilidad coloidal y la estructura molecular de hidrocarburos colombianos. Para lograr este objetivo, las muestras fueron caracterizadas por espectroscopia de RMN^1-H y su señal espectral fue correlacionada con estas propiedades, mediante análisis por PLS y MLR, desarrollando un total de cuatro modelos de predicción, en donde la validación de éstos arrojó resultados satisfactorios. Los errores estándar de estimación determinados para cada modelo fueron inferiores al 0,7 % y los parámetros estadísticos R^2 y $CV-q^2$ superiores a 0.90. Los modelos de predicción que mostraron mejor desempeño en este trabajo fueron los desarrollados con el método MLR, debido a que los modelos de predicción presentan menos componentes y están sometidos por lo tanto a menos errores.

1.4 QUIMIOMETRÍA [14] [26] [28]

1.4.1 Fundamentos

La quimiometría son todos aquellos procesos que transforman señales analíticas y datos complejos en información útil y de valor valiéndose de métodos matemáticos y estadísticos. El éxito de un método quimiométrico radica en los problemas químicos que sea capaz de resolver.

Consiste en relacionar una o más variables con una serie de datos que describen la composición mediante la generación de una ecuación o modelo matemático único para cada problema debido a que para estos casos no existen modelos que relacionen estas variables. Esta relación ayuda a conocer variables dependientes difíciles y/o costosas de medir a través de unas variables independientes que comúnmente son datos espectroscópicos lo cuales son de fácil obtención.

El conjunto de técnicas que se pueden llegar a utilizar para lograr esta relación se conocen como métodos multivariantes, entre los que se encuentran regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS), regresión por componentes principales (PCR) ó regresión lineal múltiple (MLR).

El objetivo principal de los métodos multivariantes es establecer modelos matemáticos que sean capaces de predecir alguna propiedad específica. Para que dichas predicciones presenten una buena confiabilidad se deben seguir las siguientes etapas:

- Selección de muestras base de estudio: las muestras para calibración deben presentar la máxima variabilidad tanto química como física para así hacer el modelo de predicción lo más representativo posible.
- Métodos de referencia: por medio de estos se determina la propiedad que se desea predecir. Estos métodos deben proporcionar valores confiables y reproducibles ya que de ellos dependerá en parte la consecución de un buen modelo.
- Obtención de señales analíticas: estas señales brindan la información química necesaria para la obtención del modelo predictivo.

- Pretatamiento de los datos analíticos: consiste en minimizar al máximo posible contribuciones no deseadas que se encuentran presentes en las señales analíticas. Si no se realiza un Pretatamiento de estas señales la reproducibilidad así como también el modelo presentaran errores.
- Establecer matrices de datos: la matriz de variables independientes estará conformada por los elementos H_{An} , los cuales constituyen el valor del área de integración en el espectro del aditivo y al desplazamiento químico.

Figura 1.9 Matriz de variables independientes

$$X = \begin{bmatrix} H_{A1} & H_{A2} & H_{A3} & \dots & H_{An} \\ H_{B1} & H_{B2} & H_{B3} & \dots & H_{Bn} \\ H_{C1} & H_{C2} & H_{C3} & \dots & H_{Cn} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ H_{m1} & H_{m2} & H_{m3} & \dots & H_{mn} \end{bmatrix}$$

Mientras que la matriz de variables dependientes estará conformada por los elementos R_n , los cuales incorporan el porcentaje de remoción de parafinas de dichos aditivos.

Figura 1.10 Matriz de variables dependientes

$$Y = \begin{bmatrix} R_A \\ R_B \\ R_C \\ \vdots \\ R_m \end{bmatrix}$$

- Construcción de modelos de predicción:

Para la obtención de modelos de predicción lo primero que se debe realizar es el proceso de calibración, donde se manejarán las matrices descritas anteriormente ajustándolas por medio de un modelo de regresión multivariable.

La matriz llamada X estará conformada por el valor del área de integración en el espectro del aditivo y desplazamiento químico, mientras que la matriz Y estará conformada por el grado de remoción de parafinas de dichos aditivos.

- Validación del modelo de predicción: consiste en aprovechar el modelo ya propuesto para conocer la variable dependiente en muestras donde ya se conoce experimentalmente dicha variable, de modo que se verifica si el modelo arroja un correcto valor que debe ser cercano al experimental.

1.4.2 Regresión Lineal Múltiple

A diferencia de la regresión lineal simple, la regresión lineal múltiple como su nombre lo indica se emplea cuando existen varias variables predictorias y su objetivo es estimar valores particulares como los coeficientes de correlación a partir de variables independientes y dependientes construyendo así un modelo global de predicción.

Algunas áreas de interés de la regresión lineal múltiple son relacionar conjuntos de datos espectroscópicos (X), con la composición de las muestras, con su calidad o alguna propiedad específica (Y). Pueden existir una o más variables que quieran relacionarse con las variables que describen la composición, es decir, encontrar una relación entre las matrices de datos X e Y.

La relación entre estas matrices se establece mediante una ecuación o modelo matemático, estos modelos que se construyen son específicos al problema a resolver y se adaptan solo al tipo de estructura de los datos.

Figura 1.11 Representación de la relación entre matrices de datos diferentes.

$$\begin{array}{ccc}
 & X & \\
 \left[\begin{array}{cccc}
 H_{A1} & H_{A2} & H_{A3} & \dots & H_{An} \\
 H_{B1} & H_{B2} & H_{B3} & \dots & H_{Bn} \\
 H_{C1} & H_{C2} & H_{C3} & \dots & H_{Cn} \\
 \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\
 H_{m1} & H_{m2} & H_{m3} & \dots & H_{mn}
 \end{array} \right] & \left[\begin{array}{c} B \\ ? \end{array} \right] & = & \left[\begin{array}{c} Y \\ R_A \\ R_B \\ R_C \\ \vdots \\ R_m \end{array} \right] \\
 Y = XB + E & & & (Ec.1)
 \end{array}$$

Estas ecuaciones representan un modelo en que las variables dependientes Y se relacionan con las variables independientes X mediante una matriz de coeficientes B. El valor de los coeficientes B expresan la importancia de la relación entre las variables y en muchos casos explican el comportamiento de la variación existente en los datos. ^{[13] [15]}

$$Y = X_1B_1 + X_2B_2 + X_3B_3 + \dots X_nB_n \quad (Ec.2)$$

Para el buen funcionamiento de la regresión lineal múltiple se debe presentar que ninguna de las variables independientes sea una combinación lineal de las otras y que el número de muestras sea superior al número de variables independientes.

1.5 MÉTODOS DE VALIDACIÓN ^[8] ^[26]

Existen dos métodos habituales de validación y su implementación depende básicamente si se cuenta con muestras adicionales a las incluidas en la construcción del modelo de predicción. Si se cuenta con muestras distintas a las empleadas en la calibración del modelo de predicción se puede realizar por el método de validación externa, pero si no, se hace por el método de validación cruzada. Con cualquiera de los dos métodos se verifica que el modelo construido es idóneo para predecir un conjunto de datos experimentales.

La validación cruzada *Leave One Out* consiste en ir dejando fuera sucesivamente una de las muestras del conjunto de calibración, realizar el modelo con las muestras restantes y predecir la respuesta de la muestra descartada.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los depósitos parafínicos están compuestos por mezclas de hidrocarburos alifáticos, los cuales presentan naturaleza cristalina y forman aglomeraciones en el crudo a temperaturas inferiores al punto de nube mediante una secuencia de etapas de nucleación y crecimiento hasta establecer una estructura en fase sólida. El material parafínico puede llegar a precipitar y depositar en presencia de otros compuestos como resinas, gomas y asfaltenos. La producción de crudo del Campo Colorado, y con todas las consecuencias que ello acarrea, se ha visto afectada debido a la formación de precipitados y depósitos orgánicos en diferentes puntos de la cadena extractiva que reducen considerablemente el caudal de producción de crudo.

Para la remoción de estos depósitos se han puesto a prueba a nivel de laboratorio una gran variedad de aditivos con diversas cualidades y calidades pero ninguno de ellos ha sido de un rendimiento óptimo si de las diversas interacciones se habla (material orgánico-aditivo, roca-aditivo, agua de formación-aditivo, crudo-aditivo) debido a que dichos aditivos no son fabricados exclusivamente para el tipo de material orgánico y condiciones del Campo Colorado. Así mismo cabe recalcar, que existen aditivos que presentan óptimos resultados en cuanto a remoción de material orgánicos pero malos resultados en otros tipos de interacciones y viceversa. Lo ideal sería encontrar un aditivo que presente buenos resultados para todos los tipos de interacciones.

De igual manera, las pruebas que conlleva determinar las diversas interacciones mencionadas anteriormente son engorrosas, requieren un amplio margen de tiempo y como es el caso de la prueba de remoción, su determinación se hace un poco compleja debido a lo difícil que es lograr la filtración del material orgánico no disuelto.

3. OBJETIVOS

3.1 GENERAL.

- Correlacionar estadísticamente los grupos funcionales presentes en aditivos con el proceso de remoción de depósitos orgánicos del Campo Colorado.

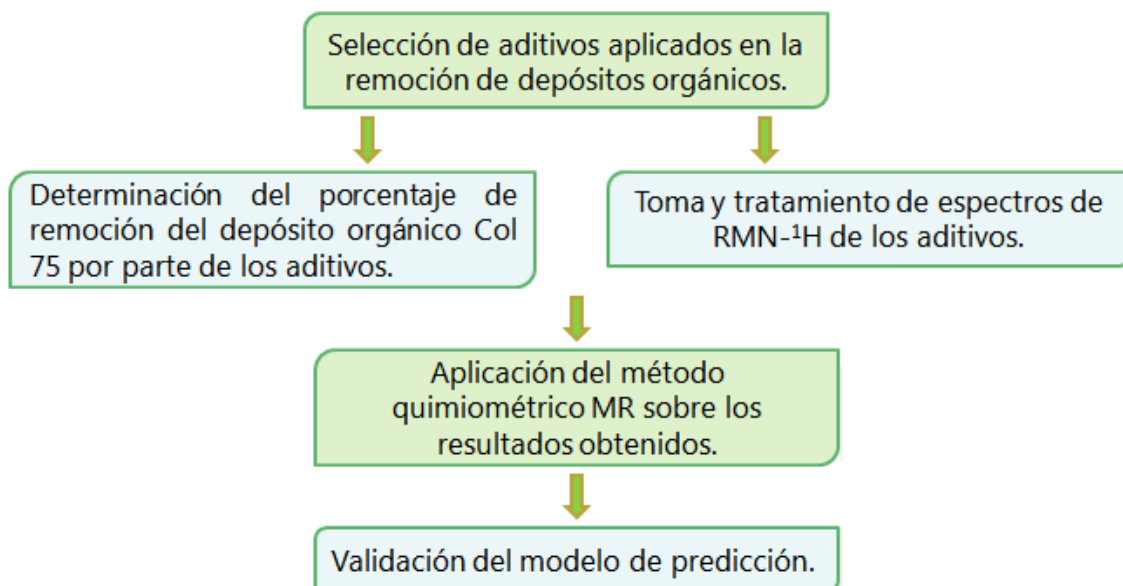
3.2 ESPECÍFICOS.

- Determinar la capacidad de remoción de cada aditivo sobre el depósito orgánico Col 75.
- Caracterizar por medio de RMN-¹H los aditivos aplicados en el proceso de remoción de depósitos orgánicos del Campo Colorado.
- Desarrollar y validar un modelo de predicción que correlacione los datos obtenidos de los espectros de RMN-¹H y las respuestas de capacidad de remoción.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La metodología implementada en el presente trabajo de investigación se representa mediante el siguiente diagrama de flujo:

Figura 4.1 Metodología experimental implementada en esta investigación.



4.1 SELECCIÓN DE LAS MUESTRAS BASE DE ESTUDIO

4.1.1 Tratamientos químicos

Inicialmente se indagó cuáles empresas del sector petrolero ofrecen productos o aditivos que tienen como función la remoción de material orgánico derivado del petróleo. En total fueron recolectados 19 aditivos –no reactivos- correspondientes a 6 empresas. Estos fueron facilitados por el Campo Escuela Colorado.

Cabe resaltar que los tratamientos que se denominaron AF1, AF2, AF3, AF4, DF1, DF2, DF3 y DF4 fueron los únicos que se prepararon en el laboratorio (tabla 4.1) y se hizo en base a unas dosificaciones propuestas para el Campo Colorado. Los demás fueron analizados y utilizados sin modificaciones.

Tabla 4.1 Dosificaciones empleadas para los aditivos pertenecientes a las empresas A y D.

Muestra	Volumen (mL)			
	Disolvente	Surfactante	Ste. Mutual	Dispersante
AF1	918	2	30	50
AF2	907	3	20	70
AF3	906	4	50	40
AF4	935	5	40	20
DF1	918	2	30	50
DF2	907	3	20	70
DF3	906	4	50	40
DF4	935	5	40	20

4.1.2 Material orgánico Col 75

Para el desarrollo de esta investigación se trabajó con el material orgánico proveniente del pozo Colorado 75 debido a que se encuentra ubicado en la formación mugrosa la cual es una de las mayores productoras de crudo del Campo Colorado, además es el único material orgánico disponible proveniente de la cara de formación que se encuentra libre de aditivos ya que en los otros se han aplicado aditivos en forma de prueba para otras investigaciones.

El material orgánico como viene del pozo presenta diferente porosidad y grados de fisuras lo cual hace que se observen diferentes valores de remoción para iguales tratamientos (tabla 5.3), por lo tanto sus resultados no son reproducibles. En este

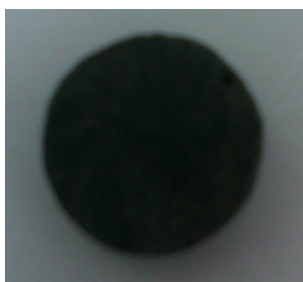
trabajo se fundió el material a una temperatura no superior a 85 °C y se prepararon probetas cilíndricas (figura 4.3). Las dimensiones de las pastillas de material orgánico fundido fueron: 1,8 cm de diámetro y 0,8 cm de grosor.

Figura 4.2 Material orgánico Col 75 antes de la fundición.



Fuente: Autores

Figura 4.3 Material orgánico Col 75 después de fundir.



Fuente: Autores

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADITIVOS QUÍMICOS

4.2.1 Espectroscopia RMN-¹H

Los espectros fueron tomados con el equipo de Resonancia Magnética Nuclear Bruker Avance III (figura 4.4), de 400 MHz (9.4 T).

Figura 4.4 Equipo de RMN marca Bruker ubicado en la sede UIS Guatiguará.



Fuente: Autores

La obtención de los espectros de RMN-¹H se logró diluyendo cada aditivo en cloroformo deuterado (CDCl₃) en una relación aditivo:solvente de 1:20, empleando como patrón interno de referencia para calibración de los desplazamientos químicos el tetrametilsilano (TMS). La secuencia de pulsos utilizada fue zg30 (protones).

Los parámetros instrumentales utilizados fueron:

- Frecuencia: 400 MHz
- Ancho espectral: 15 ppm
- Tiempo entre pulso y pulso: 1 segundo
- Número de scans o barridos: 16
- Desacoplamiento de banda ancha: OFF
- Temperatura: ambiente

4.2.1.1 Procesamiento de los espectros

Los espectros de RMN-¹H fueron procesados de la siguiente manera: ^[7]^[25]

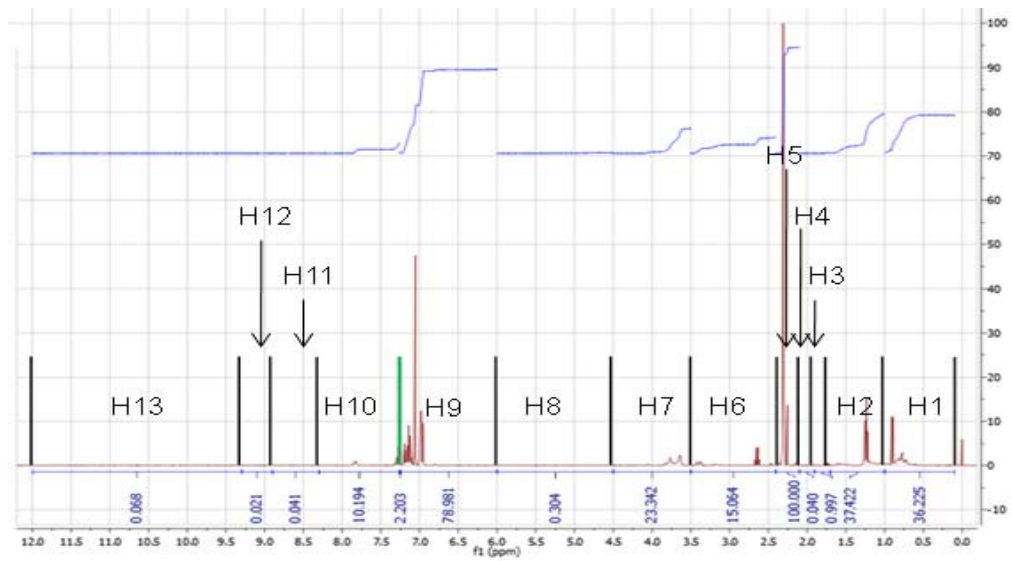
- Corrección de fase.
- Corrección de la línea base.
- Asignación del pico de referencia del TMS.
- Asignación de picos.
- Integración de las regiones específicas.
- Normalización a 100 de las áreas bajo la curva.

Cada espectro fue procesado cinco veces de manera independiente con el programa MestreNova versión 6 con el objetivo de promediar las áreas bajo la curva.

4.2.1.2 Regiones específicas de integración ^[9] ^[27] ^[29] ^[31]

Los espectros de RMN-¹H (figura 4.5) se trabajaron bajo las mismas regiones de integración (tabla 4.2), donde cada región representa una asignación estructural específica.

Figura 4.5 Espectro de RMN¹-H con las respectivas regiones de integración.



Fuente: Autores

Tabla 4.2 Regiones en las que fueron divididos los espectros de RMN¹-H de los aditivos.

Regiones	Grupo estructural	Desplazamiento químico (ppm)
H1	H tipo CH ₃ en sistemas alifáticos. H tipo CH ₃ en posición γ o más a un sistema aromático. H tipo CH ₃ en posición γ a un grupo hidroxilo.	1,0 ,, 0,1
H2	H tipo CH ₂ y CH en sistemas alifáticos. H tipo CH ₂ y CH ₃ en posición β a un sistema aromático. H tipo CH ₃ en posición β a un grupo hidroxilo. H tipo CH ₂ en posición β y γ a un grupo hidroxilo.	1,7 ,, 1,0
H3	H tipo CH y CH ₂ en posición β a un sistema aromático. H tipo CH en posición β a un grupo hidroxilo.	1,9 ,, 1,7
H4	H tipo α CH ₃ en olefinas.	2,1 ,, 1,9
H5	H tipo CH ₃ y CH ₂ unidos a carbonos aromáticos.	2,4 ,, 2,1
H6	H tipo CH y CH ₂ , en posición α a un sistema aromático. H tipo CH ₃ en posición α a un grupo hidroxilo.	3,5 ,, 2,4
H7	H tipo CH ₂ puente. H tipo CH ₂ en posición α a un grupo hidroxilo. H tipo CH en posición α a un grupo hidroxilo.	4,5 ,, 3,5
H8	H olefínicos.	6,0 ,, 4,5
H9	H aromáticos enlazados a un anillo mono-aromático.	7,253 ,, 6,0
H10	H aromáticos enlazados a un anillo di-aromático.	8,3 ,, 7,263
H11	H aromáticos enlazados a un anillo tri-aromático.	8,9 ,, 8,3
H12	H aromáticos enlazados a un anillo tetra o poli-aromático.	9,3 ,, 8,9
H13	H aldehídos y carbonílicos	12,0 ,, 9,3

- Hidrógenos del grupo – OH unidos a sistemas alifáticos.
- Hidrógenos del grupo – OH unidos a sistemas aromáticos.

4.3 COMPARACIÓN ESPECTRAL DE LOS MATERIALES ORGÁNICOS COL 75

4.3.1 Espectroscopia RMN-¹H

Los espectros del material orgánico sin fundir y material orgánico fundido utilizado para preparar las probetas fueron tomados bajo las mismas condiciones de los aditivos (numeral 4.2.1).

4.3.1.1 Procesamiento de los espectros

Los parámetros instrumentales así como también el procesamiento de los espectros fueron exactamente los mismos utilizados en los espectros RMN-¹H de los aditivos (numeral 4.2.1.1), resaltando que los espectros de material orgánico se dividieron en regiones diferentes (tabla 4.3) a las regiones de los espectros de los aditivos ya que se desea observar si existen cambios de relación composicional debido a la posible pérdida de compuestos de menor peso molecular al ser fundido el material orgánico.

Tabla 4.3 Regiones en las que fueron divididos los espectros de RMN¹-H de los materiales orgánicos.

Regiones	Desplazamiento químico (ppm)
H1	1,0 ,, 0,1
H2	2,0 ,, 1,0
H3	3,0 ,, 2,0
H4	4,0 ,, 3,0
H5	5,0 ,, 4,0
H6	6,0 ,, 5,0
H7	7,0 ,, 6,0
H8	8,0 ,, 7,0
H9	9,0 ,, 8,0
H10	10,0 ,, 9,0
H11	11,0 ,, 10,0
H12	12,0 ,, 11,0

4.4 CAPACIDAD DE DISOLUCIÓN DE LOS ADITIVOS SOBRE EL MATERIAL ORGÁNICO ^[1]

Este procedimiento se realizó con el fin de cuantificar el grado de remoción del aditivo sobre el material orgánico. La probeta o pastilla de material orgánico Col 75 se sometió a interacción con el respectivo aditivo empleando un tiempo de contacto de dos horas y simulando la temperatura de formación del yacimiento en un horno (79 °C).

El procedimiento llevado a cabo fue el siguiente:

1. Una pastilla de material orgánico cuyo peso fue aproximado a 1,5 gramos (figura 4.6) se puso sobre un filtro de acero inoxidable previamente pesado.

2. En un frasco con tapa se adicionaron 15 mL del aditivo a evaluar junto con la pastilla de material orgánico puesta en el filtro (figura 4.7).
3. El frasco con tapa, aditivo y pastilla de material orgánico se calentaron en un horno a una temperatura de 79 °C, durante dos horas.
4. Luego de dos horas de residencia, se extrajo el filtro que contiene el material orgánico aún sin disolver, se dejó secar en una cabina de extracción durante una hora (figura 4.8).
5. Finalmente se pesó el sistema de filtrado el cual consiste del filtro junto con el material orgánico no disuelto.

Para determinar el porcentaje de disolución de material orgánico por parte de cada uno de los aditivos se empleó la siguiente expresión matemática:

$$\% R = \frac{W_s + W_f - W_{fs}}{W_s} * 100 \%$$

Fuente: ICP-PTE-1520002-6. Capacidad de disolución de finos. Instituto Colombiano del Petróleo.

Donde:

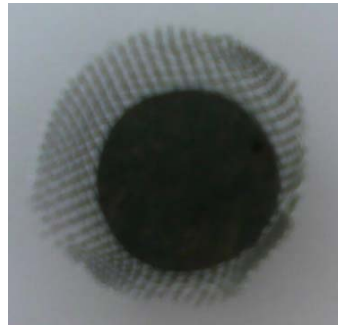
% R: porcentaje de disolución de material orgánico por parte del aditivo.

Ws: peso inicial de material orgánico.

Wf: peso del filtro antes de la disolución.

Wfs: peso del sistema de filtrado después de la disolución (filtro + material orgánico no disuelto).

Figura 4.6 Filtro de acero inoxidable con pastilla de material orgánico Col 75 previamente fundida.



Fuente: Autores

Figura 4.7 Sistema de filtración junto con el aditivo a evaluar.



Fuente: Autores

Figura 4.8 Residuos de material orgánico después del periodo de interacción con el aditivo.



Fuente: Autores

4.5 GENERACIÓN DEL MODELO DE PREDICCIÓN

4.5.1 Análisis quimiométrico

4.5.1.1 Creación de la matriz de datos ^[8]^[9]

La matriz de variables independientes (H13...H1) se creó con las respectivas áreas de integración promediadas de los espectros de RMN-¹H de los aditivos. La matriz global fue de 19 x 13, donde 19 corresponde al número de muestras totales y 13 al total de regiones de integración (tabla 4.2).

De igual manera, la matriz correspondiente a la variable dependiente (% R) se creó con los respectivos valores del porcentaje de remoción de material orgánico de cada uno de los aditivos estudiados.

4.5.1.2 Construcción de los modelos de predicción

Los modelos de predicción se generaron por medio de Regresión Lineal Múltiple (MLR) y posteriormente se seleccionaron los mejores teniendo en cuenta parámetros estadísticos tales como: coeficiente de correlación múltiple (R^2), coeficiente de correlación múltiple ajustado, error estándar de estimación, error absoluto, parámetro Durbin-Watson statistic y valor estadístico P-Value. Se empleó el programa Statgraphics Centurion versión XI.

4.5.1.3 Validación de los modelos de predicción ^{[8] [26]}

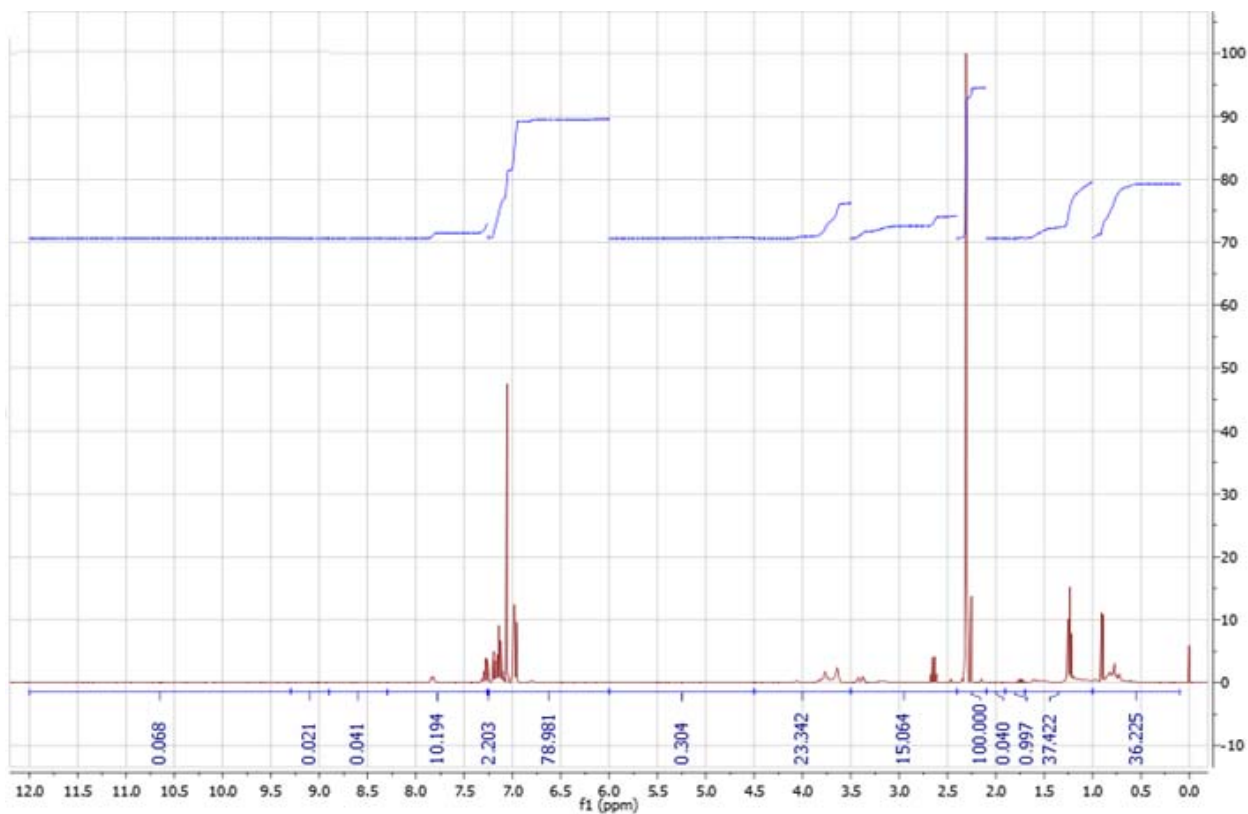
La validación de los modelos de predicción propuestos se desarrolló por medio de validación cruzada *leave one out* empleando como criterio de selección del mejor modelo el parámetro estadístico CV- q^2 .

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 CARACTERIZACIÓN POR RMN-¹H DE LOS TRATAMIENTOS QUÍMICOS

En la figura 5.1 se observa el espectro característico de RMN¹-H correspondiente al aditivo denominado C. Los espectros de algunos aditivos se pueden observar en los Anexos. En general, la región comprendida entre 0,1 ppm y 3,5 ppm se encuentran principalmente los grupos constituyentes de los compuestos saturados como son los -CH, -CH₂ y -CH₃, además de aparecer las señales correspondientes a los sustituyentes de los anillos aromáticos. Entre 1,9 ppm y 4,5 ppm se observan también grupos funcionales tales como -CH; -CH₂ y -CH₃ cercanos al grupo hidroxilo, -CH₂ tipo puente en sistemas aromáticos y el grupo hidroxilo en sistemas alifáticos. Entre 4,5 ppm y 7,25 ppm se observan los hidrógenos olefínicos, hidrógenos enlazados a un anillo mono-aromático y el grupo hidroxilo en sistemas aromáticos. Entre 7,25 ppm y 9,3 ppm se observan hidrógenos enlazados a sistemas poli-aromáticos y finalmente entre 9,3 ppm y 12,0 ppm se observan los hidrógenos respectivos a los grupos aldehícos y carbonílicos.

Figura 5.1 Espectro de RMN-¹H representativo de la muestra C.



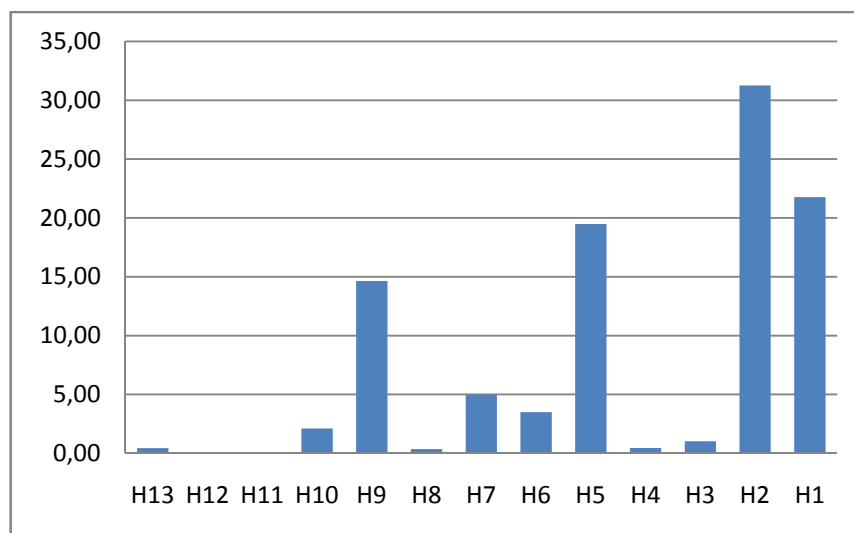
Fuente: Autores

Para conocer en más detalle cuales son los grupos funcionales que prevalecen sobre los 19 aditivos estudiados se promediaron las respectivas regiones en que se dividieron los espectros y posteriormente se normalizaron a cien (Tabla 5.1).

Tabla 5.1 Áreas de integración promediadas para todas las regiones del espectro de RMN-¹H.

Región	H13	H12	H11	H10	H9 *	H8	H7	H6	H5 *	H4	H3	H2 *	H1 *
Valor promedio	0,44	0,01	0,02	2,11	14,65	0,35	4,97	3,49	19,48	0,45	1,02	31,25	21,77

Figura 5.2 Comparación promediada de las áreas de integración en las diferentes regiones del espectro.



En la tabla 5.1 y figura 5.2 se observa a grandes rasgos el predominio de la fracción alifática sobre la fracción aromática como constituyentes principales de los aditivos estudiados. Las regiones con mayores áreas de integración fueron: H2, H1, H5 y H9. Donde H1 y H2 corresponden principalmente a protones tipo –CH, –CH₂ y –CH₃ en sistemas alifáticos, la región H5 corresponde a protones tipo –CH₂ y –CH₃ unidos a carbonos aromáticos y por último, la región H9 que corresponde a protones enlazados a anillos mono-aromáticos.

5.2 COMPARACIÓN POR RMN-¹H DEL MATERIAL ORGÁNICO COL 75 ANTES Y DESPUÉS DE FUNDIR

Los espectros correspondientes al material orgánico Col 75 sin fundir (figura 5.3) y material orgánico Col 75 fundido (figura 5.4) presentan las mismas bandas de resonancia correspondientes a protones alifáticos. En los dos espectros se identifican tres paquetes de picos ubicados entre 0,5 ppm y 2,0 ppm los cuales

indican la presencia de hidrógenos tipo $-CH$, $-CH_2$ y $-CH_3$ en fracciones alifáticas. Siendo estos grupos funcionales característicos para un material orgánico catalogado como saturado. Cabe resaltar que no se observan señales de protones aromáticos en ninguno de los dos materiales orgánicos. La señal observada en 7,26 ppm es debido al solvente empleado que en este caso fue cloroformo deuterado.

Figura 5.3 Espectro característico del material orgánico Col 75 sin fundir.

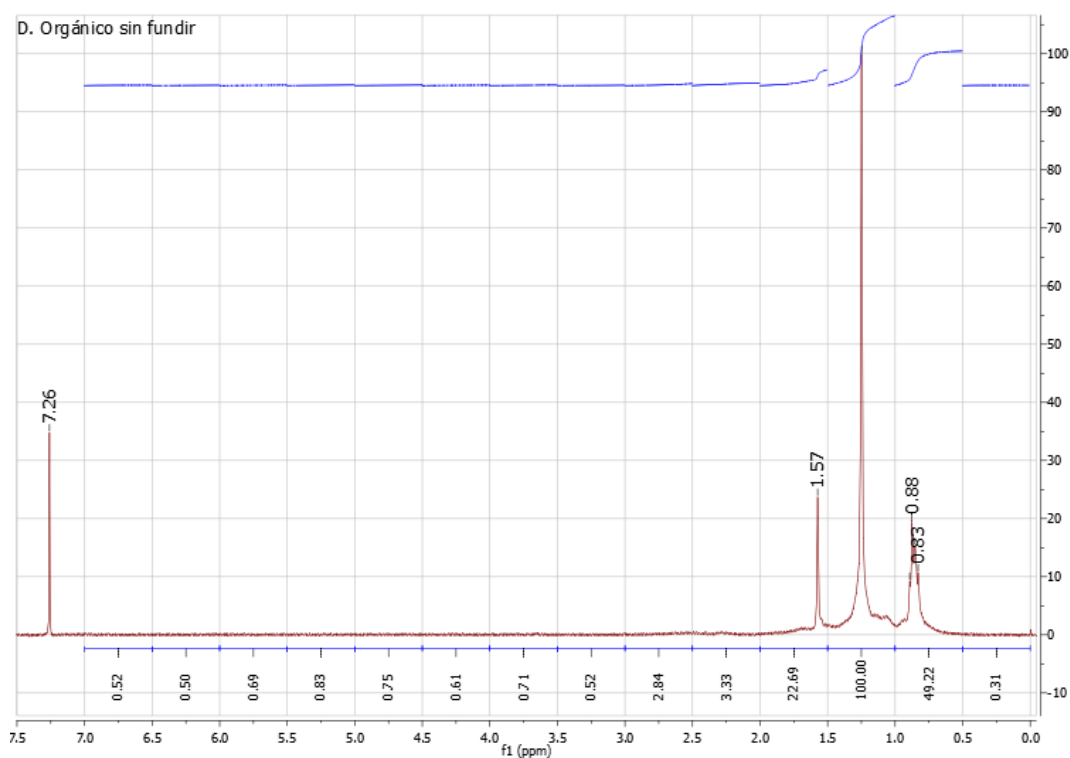
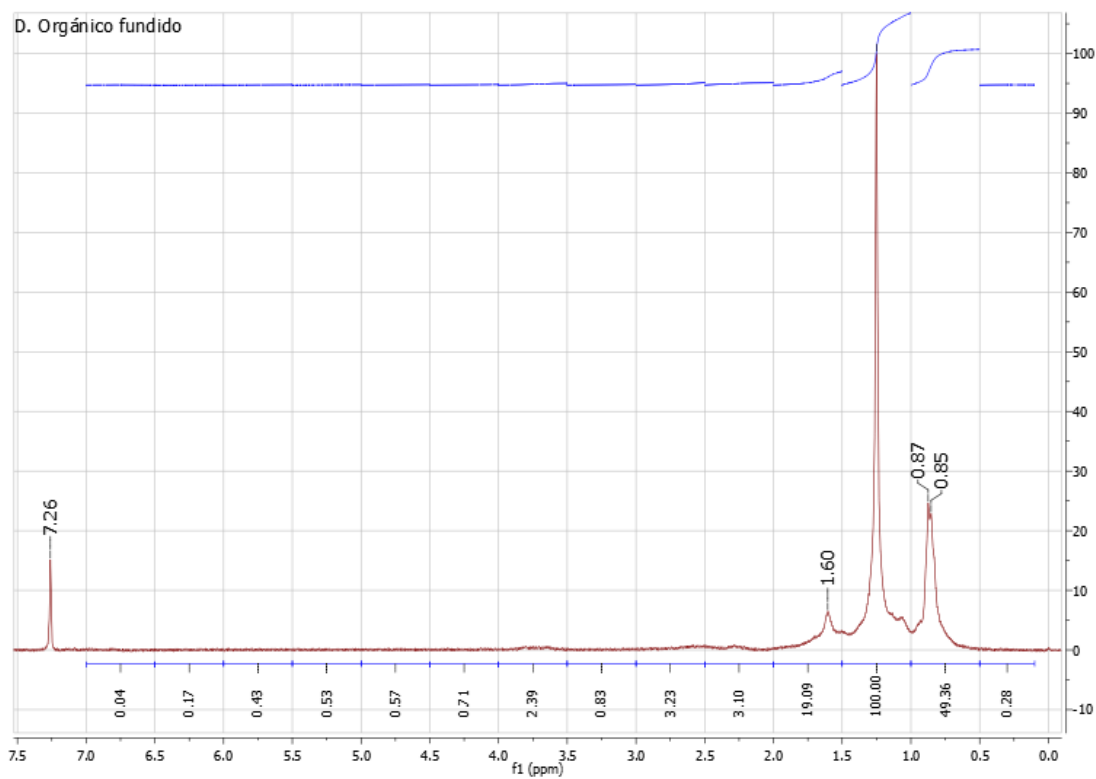


Figura 5.4 Espectro característico del material orgánico Col 75 fundido.



Para conocer más a fondo si existe pérdida por ebullición de compuestos de menor peso molecular debido a la fundición del material orgánico, se compararon las áreas de integración normalizadas para los dos tipos de material orgánico.

Tabla 5.2 Comparación de las áreas de integración entre material orgánico sin fundir y material orgánico fundido.

Región	Desplazamiento químico (ppm)	Áreas de integración	
		Material org. sin fundir	Material org. fundido
H1	0,50 ,, 0,00	0,31	0,28
H2	1,00 ,, 0,50	49,22	49,36
H3	1,50 ,, 1,00	100,00	100,00
H4 *	2,00 ,, 1,50	22,69	19,09
H5	2,50 ,, 2,00	3,33	3,10
H6	3,00 ,, 2,50	2,84	3,23
H7	3,50 ,, 3,00	0,52	0,83
H8 *	4,00 ,, 3,50	0,71	2,39
H9	4,50 ,, 4,00	0,61	0,71
H10	5,00 ,, 4,50	0,75	0,57
H11	5,50 ,, 5,00	0,83	0,53
H12	6,00 ,, 5,50	0,69	0,43
H13	6,50 ,, 6,00	0,50	0,17
H14	7,00 ,, 6,50	0,52	0,04

Según la tabla 5.2 basada en los resultados arrojados por los espectros de RMN-¹H sobre el material orgánico, se observó que la pérdida de compuestos de menor peso molecular es mínima y en donde se observan pérdidas resaltables son en las regiones H4 y H8 correspondientes a hidrógenos tipo α CH₃ en olefinas y a hidrógenos olefínicos. Las demás regiones presentan similitud en las áreas de integración. Por lo tanto el proceso de fundición del material orgánico a 85 °C es factible debido a la poca pérdida de compuestos de bajo peso molecular, por lo cual se decidió trabajar con material orgánico Col 75 previamente fundido y solidificado para realizar las pruebas de remoción.

5.3 CAPACIDAD DE DISOLUCIÓN

Inicialmente las pruebas de remoción se realizaron empleando material orgánico del pozo Col 75 sin ninguna modificación física, es decir, sin prestar importancia a las fisuras y al grado de porosidad que presenta el material orgánico tal cual proviene del pozo.

En la tabla 5.3 se pueden observar los resultados que arrojaron las pruebas de remoción para cuatro tratamientos diferentes bajo igual tiempo de remoción, igual temperatura e igual cantidad de aditivo adicionado.

Tabla 5.3. Porcentajes de remoción de material orgánico Col 75 sin fundir.

Muestra	% R (1)	% R (2)	% R (3)	Desviación Estándar
BA	77,21	61,25	67,22	8,06
G1	70,73	53,65	67,52	9,08
EP1	85,18	71,35	76,29	7,01
EP2	83,15	67,71	74,86	7,73

Los resultados obtenidos para un mismo aditivo difieren mucho entre sí, con lo cual se deduce que para estas pruebas, el material orgánico a disolver debe presentar igual similitud en cuanto a tamaño de poro y fisuras, ya que un material orgánico con alto grado de porosidad y de fisuras presentará mayor porcentaje de remoción debido a que presenta mayor área superficial sobre la que actúa el aditivo químico.

Debido a la observación mencionada anteriormente, se decidió fundir y solidificar el material orgánico y preparar probetas con el fin de homogenizar físicamente las muestras que iban a ser empleadas en el proceso de remoción.

Tabla 5.4 Porcentajes de remoción de material orgánico Col 75 fundido.

Muestra	% R (1)	% R (2)	% R (3)	Prom. % R	Desviación Estándar
AB	74,89	71,20	72,61	72,90	1,86
AF1	98,97	98,78	98,97	98,91	0,11
AF2	99,21	99,09	98,86	99,05	0,18
AF3	99,24	99,02	98,99	99,08	0,14
AF4	98,45	98,85	98,41	98,57	0,24
BA	68,56	71,07	69,54	69,72	1,27
DF1	98,88	98,52	98,68	98,69	0,18
DF2	98,74	99,39	99,02	99,05	0,33
DF3	98,18	99,14	98,75	98,69	0,48
DF4	98,97	98,78	98,97	98,91	0,11
C	97,13	95,55	96,00	96,23	0,81
EA1	97,31	97,14	96,19	96,88	0,60
EP1	78,45	77,81	73,99	76,75	2,41
EP2	74,66	73,61	77,87	75,38	2,22
F	98,45	98,53	98,23	98,40	0,16
G1	72,73	68,17	70,84	70,58	2,29
G2	45,99	41,42	45,38	44,26	2,48
G3	95,21	96,06	94,04	95,10	1,01
G4	-18,43	-13,69	-17,94	-16,69	2,61

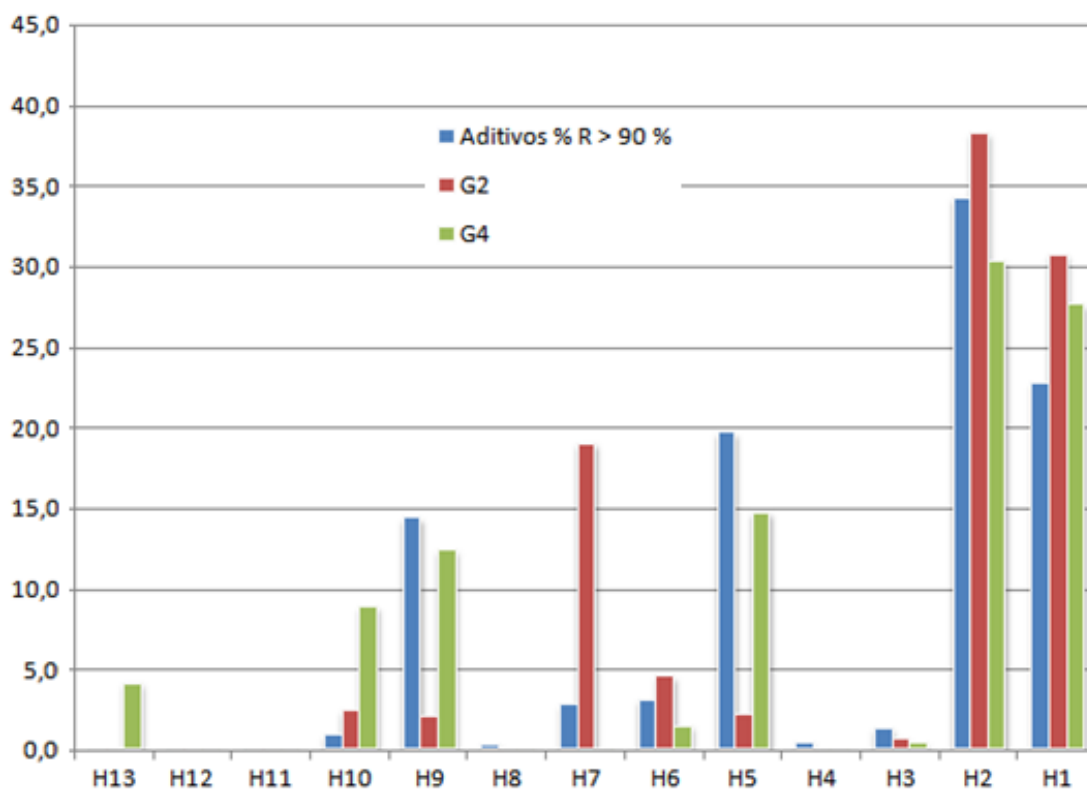
Esta vez ya con el material orgánico previamente homogenizado físicamente por medio de la fundición, se observó que los porcentajes de remoción para un mismo aditivo son similares lo cual confirma que el estado físico del material orgánico sí es relevante para este tipo de pruebas (tabla 5.4). La desviación estándar máxima fue de 2,6 lo cual está dentro de lo estadísticamente aceptable.

Ahora bien, con respecto a los resultados obtenidos en la remoción, se observa en la Tabla 5.4 que la mayoría de aditivos químicos son buenos removedores de material orgánico Col 75 a excepción de dos aditivos de la empresa G denominados como G2 y G4. Al comparar las regiones de los espectros de RMN-¹H de estos dos aditivos con los otros cuyos porcentajes de remoción fueron superiores al 90 %, se observa que para los tres casos predominan las regiones

H1 y H2 correspondientes a fracciones alifáticas, aunque difieren los unos de los otros en cuanto a abundancia composicional.

En las regiones comprendidas entre H5 y H13 es donde mayor diferencia composicional se observa. Caso específico es el aditivo G2 donde presenta mayor abundancia en la región H7 la cual comprende los grupos funcionales: $-CH_2$ tipo puente de anillos aromáticos, $-CH$, $-CH_2$ en posición α al grupo hidroxilo y grupo hidroxilo en sistemas alifáticos. Mientras que para el aditivo G4 predominan en estas regiones los grupos funcionales: anillos mono y di-aromáticos, así como también aldehídos y/o ácidos carboxílicos.

Figura 5.5 Comparación de áreas de integración entre los aditivos G2, G4 y aditivos cuyos porcentajes de remoción fueron superiores a 90%.



Por lo anterior, se espera que los nuevos aditivos a implementar en el Campo Colorado para una buena remoción de material orgánico presenten de forma

predominante compuestos que estén conformados por fracciones alifáticas específicamente por los siguiente grupos funcionales: -CH, -CH₂ y -CH₃ en alcanos, -CH, -CH₂ y -CH₃ en posiciones β y γ a sistemas aromáticos, -CH, -CH₂ y -CH₃ en posiciones β y γ al grupo hidroxilo y -CH₂ y -CH₃ enlazados a carbonos aromáticos. En menor proporción se encuentra la fracción aromática donde deben predominar los compuestos con anillos mono-aromáticos.

5.4 MODELOS DE PREDICCIÓN

En total se generaron tres modelos de predicción, cada uno con diferente matriz de datos.

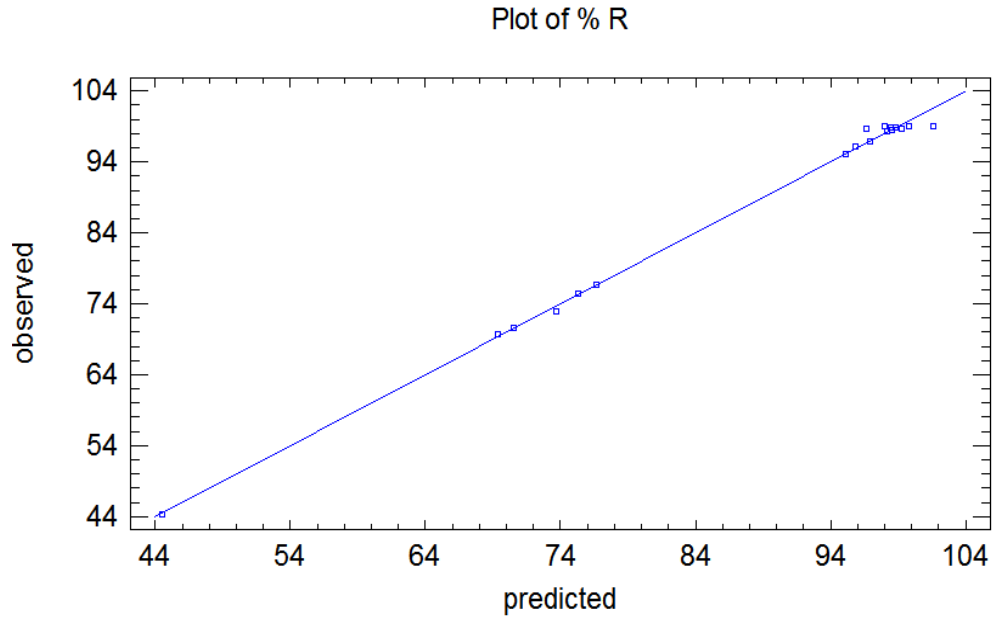
5.4.1 Modelo de predicción A1.

Este modelo es un polinomio de grado 2, el cual fue creado con base en la matriz constituida por 18 muestras y 11 regiones de grupos funcionales, excluyendo la muestra G4 debido al resultado atípico en el porcentaje de remoción y excluyendo las regiones H11 y H12 debido a la poca contribución que hacen sobre dicho modelo.

$$\% R = 38,5417 + 0,0286*(H1)^2 + 0,0105*(H2)^2 + 0,7575*(H3)^2 + 6,4805*(H4)^2 - 0,0134*(H5)^2 - 0,9185*(H6)^2 - 0,0059*(H7)^2 + 0,8074*(H8)^2 + 0,1742*(H9)^2 - 2,7192*(H10)^2 + 14,9296*(H13)^2$$

(Ec.3)

Figura 5.6 Modelo A1. Valor del porcentaje de remoción predicho por el algoritmo MLR Vs valor experimental de remoción.



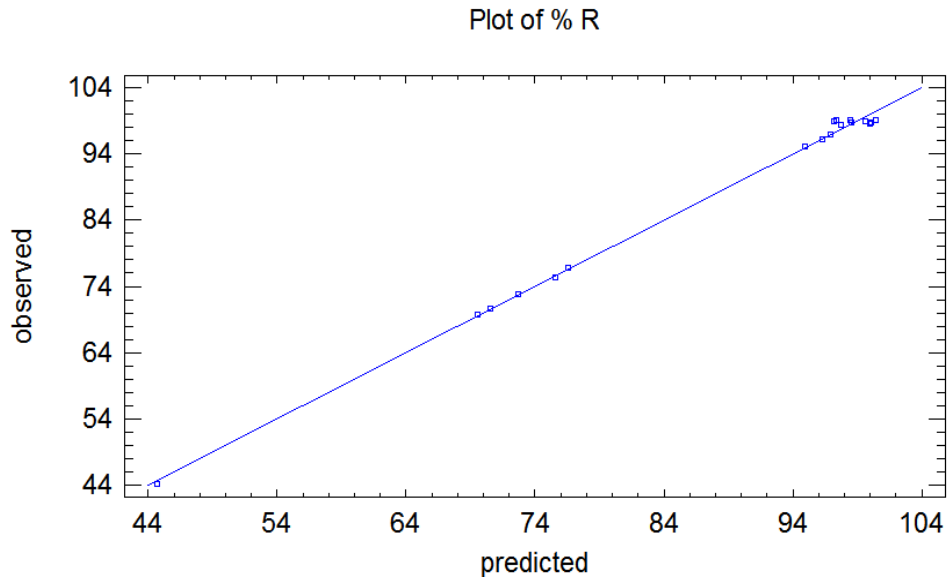
5.4.2 Modelo de predicción A2.

Este es un modelo lineal constituido al igual que el modelo A1 por 18 muestras pero con 12 regiones de grupos funcionales, excluyendo la muestra G4 debido al resultado atípico en el porcentaje de remoción y excluyendo la región H12 debido a la poca contribución que hace sobre el modelo.

$$\% R = -225327,00 + 2252,63 \cdot H1 + 2255,24 \cdot H2 + 2255,50 \cdot H3 + 2247,95 \cdot H4 + 2259,29 \cdot H5 + 2261,80 \cdot H6 + 2252,68 \cdot H7 + 2232,00 \cdot H8 + 2247,53 \cdot H9 + 2254,01 \cdot H10 + 3037,95 \cdot H11 + 2252,74 \cdot H13$$

(Ec.4)

Figura 5.7 Modelo A2. Valor del porcentaje de remoción predicho por el algoritmo MLR Vs valor experimental de remoción.



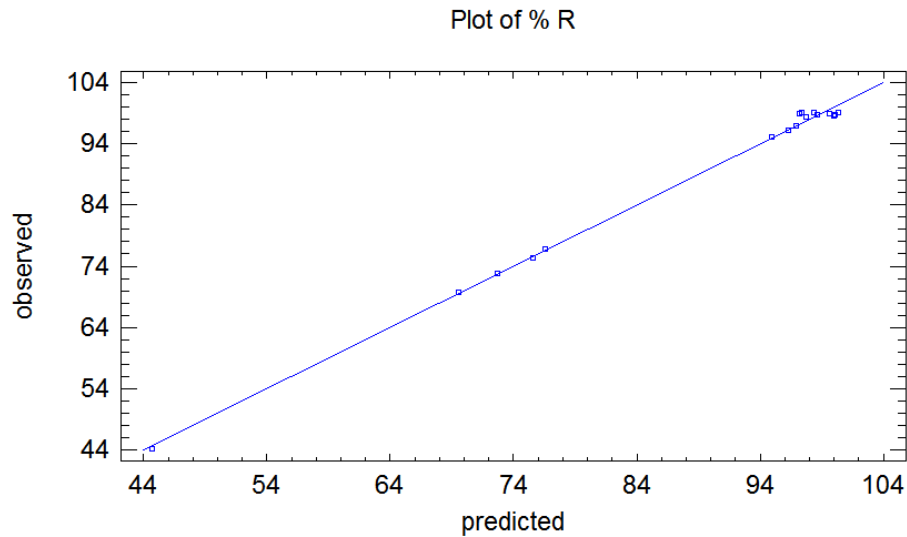
5.4.3 Modelo de predicción A3.

El modelo A3 al igual que el modelo A2 es un modelo lineal, el cual fue creado con base en una matriz constituida por 17 muestras y 12 regiones de grupos funcionales, excluyendo las muestras G1 y G4 las cuales se excluyeron para la construcción del modelo principalmente por no ajustarse específicamente a él y excluyendo la región H12 debido a la poca contribución que hace sobre dicho modelo.

$$\% R = - 225859,00 + 2257,95 \cdot H1 + 2260,56 \cdot H2 + 2260,86 \cdot H3 + 2253,23 \cdot H4 + 2264,63 \cdot H5 + 2267,13 \cdot H6 + 2258,01 \cdot H7 + 2237,37 \cdot H8 + 2252,83 \cdot H9 + 2259,31 \cdot H10 + 3050,43 \cdot H11 + 2254,98 \cdot H13$$

(Ec.5)

Figura 5.8 Modelo A3. Valor del porcentaje de remoción predicho por el algoritmo MLR Vs valor experimental de remoción.



Realizando una comparación de los parámetros estadísticos de los tres modelos desarrollados, se observó que el coeficiente de regresión R^2 y coeficiente de regresión ajustado son superiores a 0,95 para los tres modelos de predicción, siendo el modelo A1 el que mejores resultados arrojó para estos parámetros. Igualmente el modelo A1 presenta menores valores correspondientes al error estándar de estimación y error absoluto. Indicando por lo tanto, que el modelo de predicción A1 presenta la mejor correlación entre los valores de remoción calculados y los valores de remoción predichos.

Tabla 5.5 Comparación de los parámetros estadísticos de los tres modelos de predicción propuestos.

Parámetro Estadístico	Modelos de predicción		
	Modelo A1	Modelo A2	Modelo A3
R ²	0,9968	0,9970	0,9967
R ² ajustado	0,9909	0,9896	0,9868
Error estándar de estimación	1,5202	1,6215	1,8128
Error absoluto	0,5427	0,6151	0,6514
P-Value	0,0000	0,0000	0,0002

5.5 VALIDACIÓN DE LOS MODELOS DE PREDICCIÓN

La validación de los tres modelos de predicción planteados se realizó mediante validación cruzada. El modelo A1 fue el que mejor resultado presentó para el parámetro estadístico CV-q², siendo el más cercano a 1.0 (Tabla 5.6).

Tabla 5.6 Comparación de los parámetros estadísticos de validación para los tres modelos de predicción propuestos.

Parámetro Estadístico	Modelos de Validación		
	Modelo A1	Modelo A2	Modelo A3
CV-q ²	0,9711	0,9154	0,9510

Por tanto el modelo A1 es el mejor para predecir el porcentaje de remoción de material orgánico Col 75 a partir del espectro de RMN-¹H.

6. CONCLUSIONES

- Por medio de RMN-¹H y MLR se generaron modelos de predicción del porcentaje de remoción de material orgánico del pozo Colorado 75, siendo el de mejor resultado el denominado como A1, cuyos parámetros estadísticos fueron: $R^2 = 0,9968$, R^2 ajustado = 0,9909, Error estándar de estimación = 1,5202, Error absoluto = 0,5427, P-Value = 0,0 y el parámetro de validación CV- $q^2 = 0,9711$, con una confianza del 95 %.
- Mediante la fundición del material orgánico se comprobó que dicho proceso de homogenización física es factible para que así las pruebas de remoción sean reproducibles para un mismo aditivo siempre y cuando la temperatura a la cual se funde el material orgánico no supere exageradamente la temperatura de ebullición de los compuestos de bajo peso molecular presentes en el material orgánico.
- El procedimiento alternativo implementado en esta investigación para la determinación de la capacidad de remoción de los aditivos sobre el material orgánico del Campo Colorado a pesar de no tener en cuenta la presión sobre el sistema, mostró completa validez puesto que los resultados obtenidos son similares con los resultados de remoción determinados con el equipo especializado de filtración en caliente utilizado en investigaciones anteriores.

7. RECOMENDACIONES

- Realizar un análisis composicional más amplio sobre los demás materiales orgánicos del Campo Colorado con el fin de determinar similitudes y diferencias entre estos materiales para así conocer si esta y otras investigaciones desarrolladas pueden ser aplicadas en otros pozos del Campo Colorado.
- A medida que se sigan encontrando en el mercado más aditivos fabricados para la remoción de material orgánico, incluirlos dentro del modelo de predicción para así hacerlo más representativo composicionalmente y presente entonces una mejor calidad en los datos de predicción.
- Seguir ampliando esta investigación por medio de la determinación de parámetros moleculares promedio y toma de espectros bidimensionales de los aditivos para así ir conociendo más exactamente cuáles y en qué proporción deben estar presentes los grupos funcionales en un aditivo que sea de aplicabilidad en el Campo Colorado, así como también conocer mucho más a fondo los enlaces de tipo C-H.
- Empalmar esta investigación junto con las investigaciones que están actualmente desarrollándose sobre las compatibilidades de los aditivos con las condiciones de pozo. Esto es de vital importancia debido a que un aditivo no solamente debe cumplir que sea buen removedor de material orgánico sino también debe presentar compatibilidad con el agua de formación, con el crudo y con la roca de formación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Poveda Malaver D. Diseño de un tratamiento químico para remover depósitos orgánicos a nivel de la cara de la formación. Aplicación Campo Colorado. Trabajo de grado Maestría en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Año 2009. Pág. 2-9, 15-61.

[2] Chavarría G. S., Niño S. A. Evaluación del daño a la formación por precipitación de parafinas y asfaltenos en el Campo Colorado. Trabajo de grado Ingeniería de Petróleos. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Año 2010. Pág. 127.

[3] Restrepo G. K., Garza S. C. Daño a la formación por precipitación de parafinas: estado del arte. Trabajo de grado Ingeniería de Petróleos. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Año 2006.

[4] Ochoa L. I. López A. S. Evaluación de un tratamiento químico para el control de parafina en el crudo del Campo Colorado. Trabajo de grado Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Año 2009. Pág. 20-33.

[5] Sánchez P. I., Gutiérrez O. H. Estudio de la factibilidad del uso de aceite liviano de ciclo para el control de parafinas en el Campo Colorado. Trabajo de grado Ingeniería de Petróleos. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Año 2011. Pág. 17-25.

[6] Ariza L. E. Determinación del umbral de cristalización de las parafinas en el crudo del Campo Colorado. Trabajo de grado Maestría de Ingeniería de Petróleos. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Año 2008. Pág. 20-48, 77-91.

[7] Pinzón J. R. Procesamiento de espectros RMN con Mestre-C 3.4.0. Guía básica para principiantes. Universidad Nacional de Colombia. Año 2004. En: <http://www.rmn.unal.edu.co/formatos/rmnprocesamiento.pdf>.

[8] Molina D., Navarro U., Murgich J. Partial Least-Squares (PLS) correlation between refined product yields and physicochemical properties with the ^1H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectra of Colombian crude oils. *Energy & Fuels*. Año 2007. 21, 1674 -1680.

[9] Molina D., Navarro U., Murgich J. Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ^1H spectra of vacuum residues from Colombian crude oils. *Fuel*. Año 2010. 89, 185-192.

[10] Kettaneh N., Berglund A., Wold S. PCA and PLS with every large data sets. Elsevier. Año 2003. 48, 69 – 85.

[11] Smilde A., Bro R., Geladi P. Multi-way analysis with applications in the chemical sciences. Ed. John Wiley & Sons, LTD. Chichester, England, 2004.

[12] Nathan P. J. Resonancia Magnética Nuclear de Hidrogeno-1 y de Carbono-13. Departamento de Química. Centro de investigación y de estudios avanzados. Instituto Politécnico Nacional. Secretaria general OEA. México. Año 1982. Pág. 2-71.

[13] Breitmaier E. Structure elucidation by NMR in organic chemistry. University of Bonn, Germany. Third revised edition. Editorial John Wiley & Sons LTD. Año 2002. Pág. 11.

[14] Quimiometría. Una disciplina útil para el análisis químico. Grupo de Quimiometría y Cualimetría de Tarragona. Departamento de Química Analítica y Química Orgánica. Universidad de Rovira i Virgili. Tarragona, España.

[15] Candelo A. A., Carvajal C. B. Estudio comparativo de los métodos de control de parafinas para aplicación en el Campo Colorado. Trabajo de grado Ingeniería de Petróleos. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Año 2010.

[16] Ferré J. Calibración multivariante en análisis cuantitativo. El modelo inverso. Grupo de Quimiometría, Cualimetría y Nanosensores. Universidad de Rovira i Virgili. Tarragona, España.

[17] A, Quintela., JM Villar F. Técnicas de validación cruzada en la estimación de la densidad bajo condiciones de dependencia. Departamento de matemáticas. Facultad de informática. Universidad de la Coruña. España. Año 1991. Qüestiió, volumen 15, 1. pp. 21-25.

[18] Pinzón S. A., Rojas M. J. Evaluación de métodos convencionales y no convencionales para la remediación e inhibición de la precipitación de parafinas en pozos de petróleo. Trabajo de grado Ingeniería de Petróleos. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Año 2006. Pág. 17, 28-61.

[19] Zhu T., Walker J., Liang J. Evaluation of Wax Deposition and Its Control During Production of Alaskan North Slope Oils. Institute of Northern Engineering. University of Alaska Fairbanks. Estados Unidos. Año 2008. Pág. 8-12.

[20] Ui Haq F. A study on paraffin deposition and removal characteristics of jacksonsburg-stringtown oil, west Virginia. A Thesis Submitted to the College of Engineering and Mineral Resources at West Virginia University. Department of

Petroleum & Natural Gas Engineering West Virginia University. Estados Unidos. Año 1999. Pág. 4-20.

[21] Martínez R., Amaya M. Aplicación de un tratamiento químico para el control de parafina en la tubería de producción en el crudo del Campo Colorado. Trabajo de grado Ing. Petróleos e Ing. Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Año 2010. Pág. 26-33.

[22] Chavarría S., Sandoval A. Evaluación del daño a la formación por precipitación de parafinas y asfaltenos en el Campo Colorado. Trabajo de grado Ing. Petróleos. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Año 2010.

[23] Sánchez I. Gutiérrez H. Estudio de la factibilidad del uso del aceite liviano de ciclo para el control de parafinas en el Campo Colorado. Trabajo de grado Ing. Petróleos. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Año 2011.

[24] Toloza S. Identificación de los factores geológicos que afectan las características geoquímicas de los crudos del campo escuela colorado. Trabajo de grado Geología. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Año 2009. Pág. 16-19, 41.

[25] Dueñez F., Caamaño R. Caracterización de crudos colombianos por resonancia magnética nuclear y predicción de su inestabilidad. Trabajo de grado Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Año 2011. Pág 17-40.

[26] Aparicio S. Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante. Aplicación a la industria petroquímica. Departamento de Química Analítica y Química Orgánica. Universitat Rovira i Virgili. España. Año 2002.

[27] Poveda J. C. Caracterización estructural de fracciones pesadas del petróleo mediante técnicas espectroscópicas. Trabajo de grado Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Año 2003. Pág. 4-5, 25-29.

[28] Miller J. N., Miller J. C. Estadística y quimiometría para química analítica. Pearson Educación S.A. Cuarta edición. Madrid, España. Año 2008.

[29] Yang Y., Liu B., Xi H., Sun X., Zhang T. Study on relationship between the concentration of hydrocarbon groups in heavy oils and their structural parameter ^1H NMR spectra. Fuel. Año 2003. 82, 721-727.

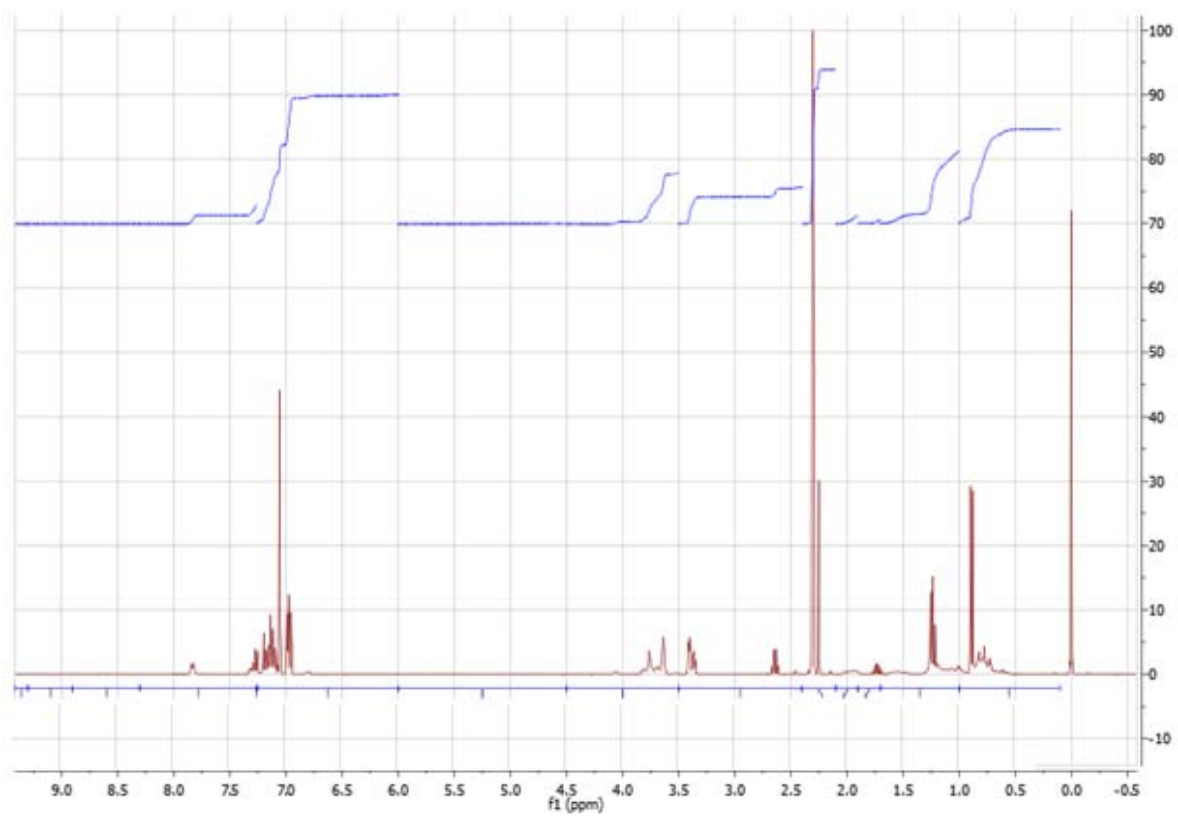
[30] Kapur G. S., Singh A. P., Sarpal A. S. Determination of aromatics and naphthenes in straight run gasoline by ^1H NMR spectroscopy. Part I. Fuel. Año 2000. 79, 1023-1029.

[31] Cristante M., Selves J., Grassy G., Collin J. Structure-activity relationship study on paraffin inhibitors for crude oils (INIPAR model II). Analytica Chimica Acta. Elsevier Science Publishers. Año 1993. 274, 303-316.

[32] Benavides J., Saint M., Francois J., Barrufet M. Dilution Strategies for wax control for deepwater development from a flow assurance perspective: Part I – Current practice and perspective. Exhibition held in Huston, Texas. Estados Unidos. Año 2004. Pág. 26-30.

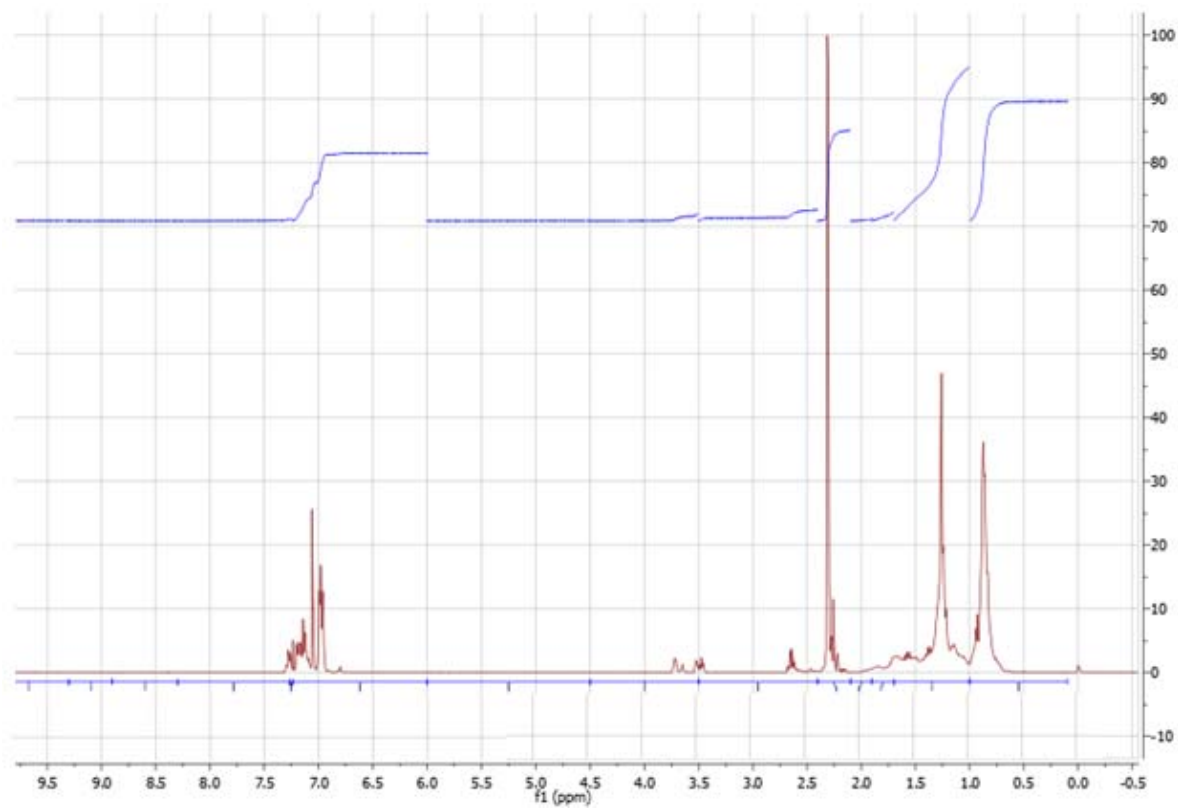
ANEXO A

Espectro de RMN¹-H característico del aditivo AB.



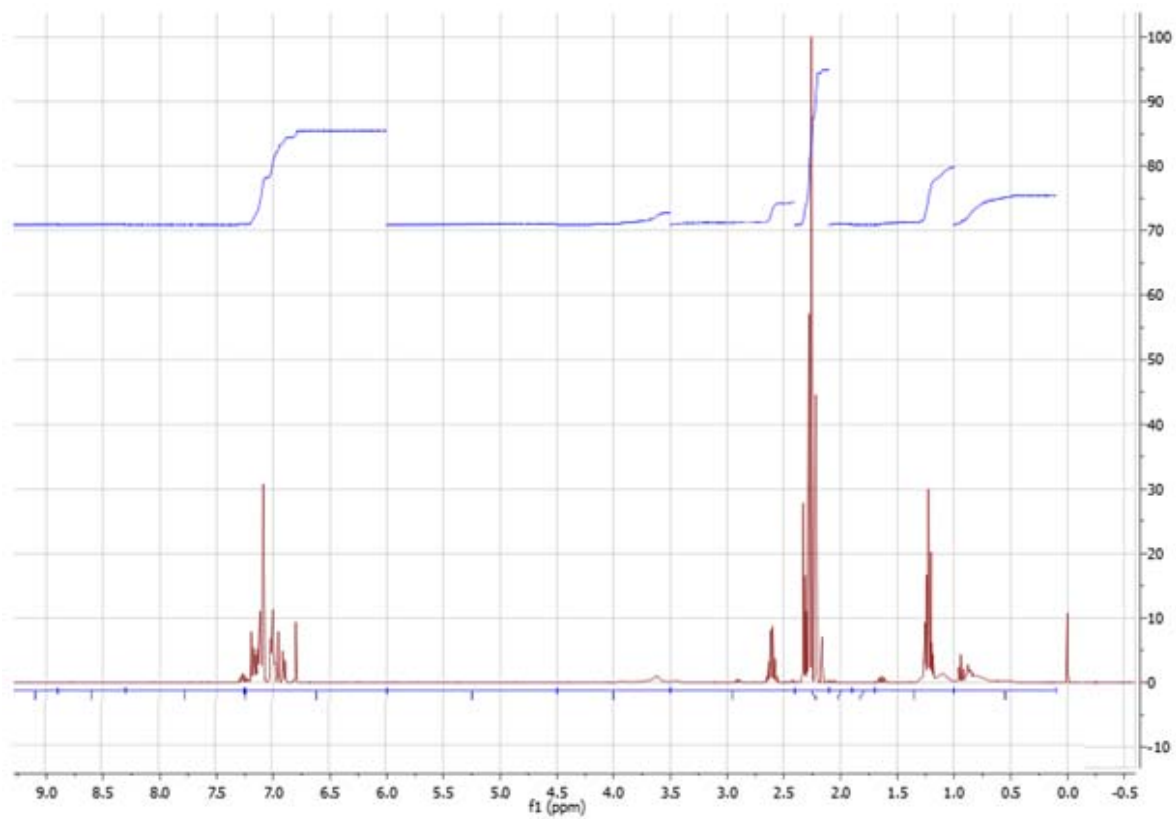
ANEXO B

Espectro de RMN¹-H característico del aditivo DF4.



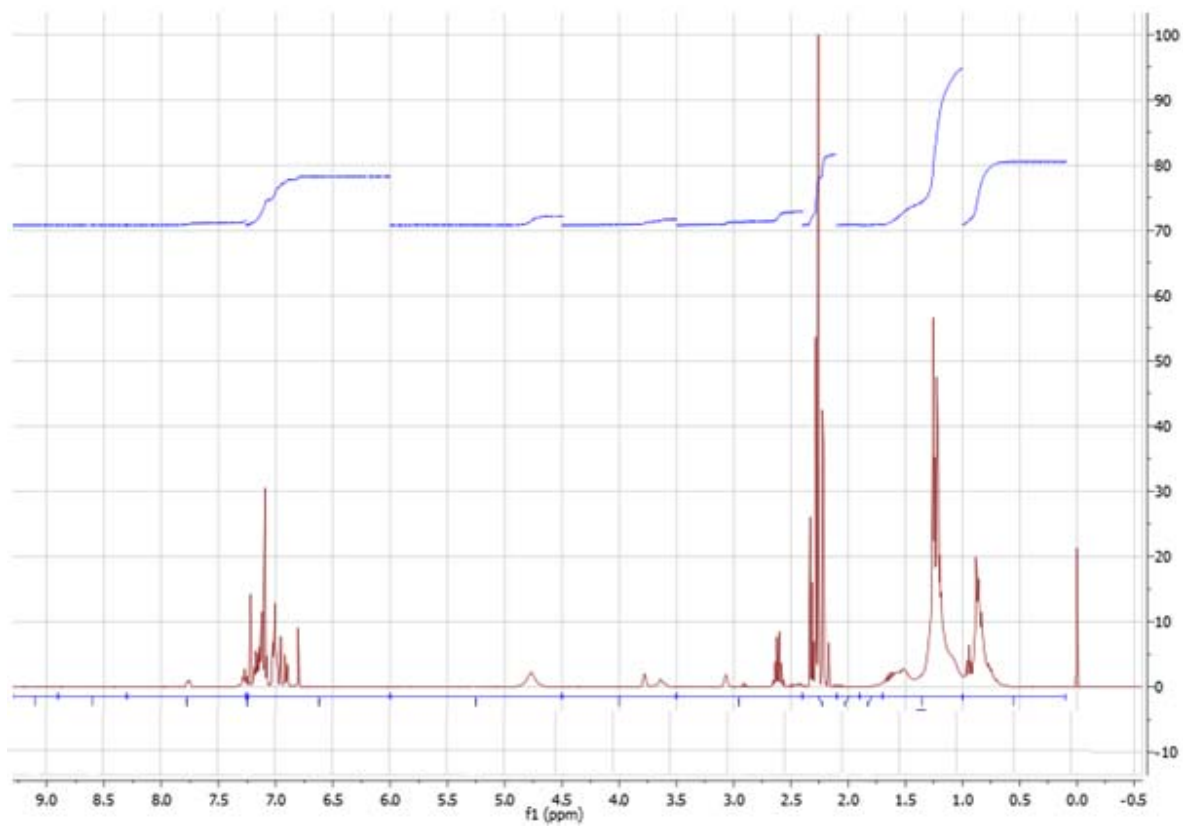
ANEXO C

Espectro de RMN¹-H característico del aditivo EA1.



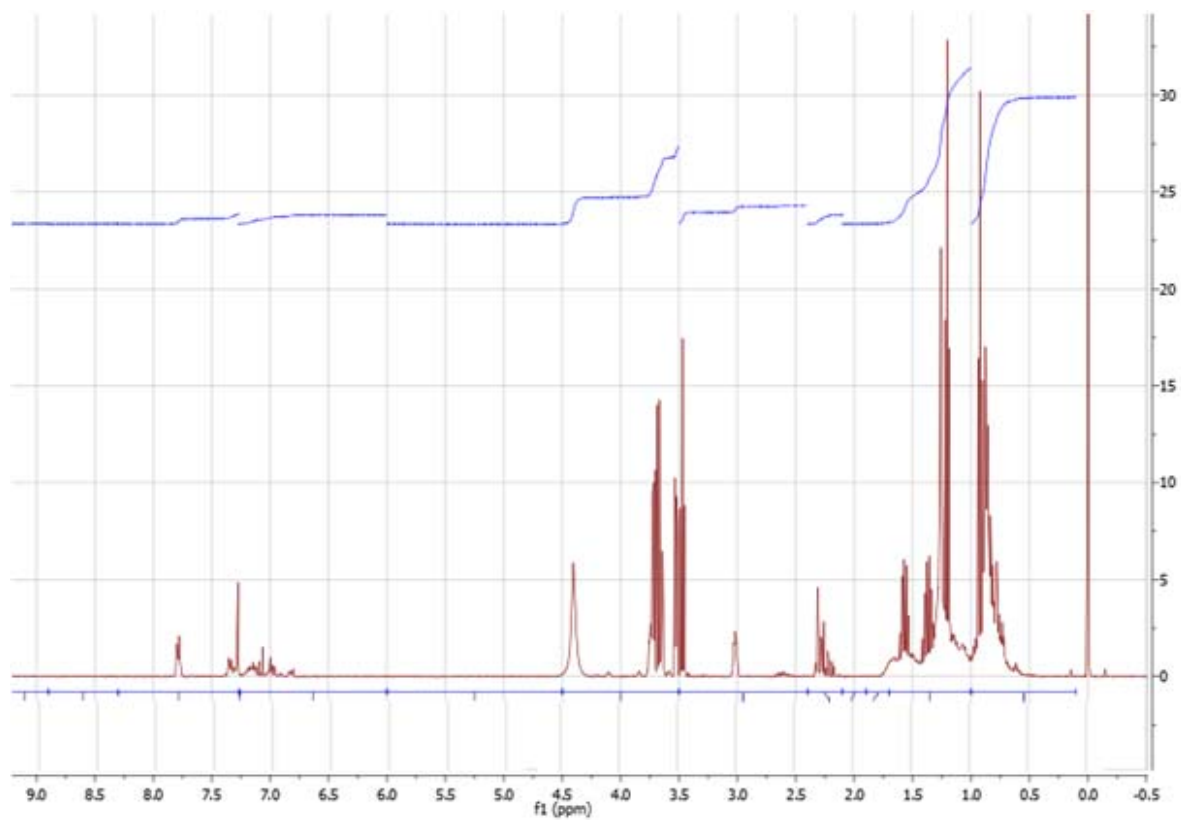
ANEXO D

Espectro de RMN¹-H característico del aditivo EP2.



ANEXO E

Espectro de RMN¹-H característico del aditivo G2.



ANEXO F

Espectro de RMN¹-H característico del aditivo G4.

