



UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
PROYECTO DE GRADO

En EVALUACIÓN DEL GLDA PARA LA REMOCIÓN DE ESCAMAS DE
CARBONATO DE CALCIO EN ARENISCAS DE CAMPO COLORADO

DAVID ALFONSO DE LA HOZ URBINA
LEIBY YESSSENIA GALLEGO PUERTA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA

2018



UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
PROYECTO DE GRADO

**EVALUACIÓN DEL GLDA PARA LA REMOCIÓN DE ESCAMAS DE
CARBONATO DE CALCIO EN ARENISCAS DE CAMPO COLORADO**

DAVID ALFONSO DE LA HOZ URBINA
LEIBY YESSENIA GALLEGO PUERTA

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de:
INGENIERO DE PETRÓLEOS

Director
M.Sc. HERNANDO BUENDÍA LOMBANA
Químico Industrial

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA

2018

DEDICATORIA

A Dios y a mi familia, que son los únicos que se merecen la Gloria!

*A mis padres, Lenys y Edinson, que son la energía vital de mi universo,
mis pilares fundamentales que nunca desfallecen pese a cualquier
adversidad.*

*A mis Ángeles, Ana y Roberto, que me sonríen desde el cielo y
protegen continuamente mis pasos.*

*A mis hermanos, Jenni, Andrés y Ederson, por ser uno de los motivos
más grandes que tiene este mundo para sonreír y luchar con firmeza.*

*A Andrés Daniel, por ser ese poderoso motor de vida que acelera cada
uno de mis latidos.*

*A mi amada familia, que me apoya fervientemente e impulsa a seguir
con convicción mis sueños.*

*A todos aquellos que creen en mí y en lo que puedo lograr, y que a lo
largo del camino me han dado el valor y la fortaleza necesaria para ser
quien soy.*

A Dios y a la vida, por su inmensidad.

LEIBY GALLEGO P.

DEDICATORIA

A Dios, por acompañarme en cada momento.

A mis Padres, por brindarme la vida.

A mi abuela Alfonsina Morales, por su amor sin medida.

A mi Tía Gloria Hernández, por su insistencia y perseverancia.

A Gilma Morales, por su apoyo constante y confianza en cada momento desde el inicio de este recorrido.

A mi Tía Ana, por dar siempre un consejo oportuno y vigilar que cada paso sea el correcto.

A mis amigos, por tantas locuras, travesuras, barrabasadas, peleas, gritos, tropiezos, bailes, parrandas, mamaderas de gallo, llantos, sonrisas, odios y silencios, que sin importar lo que pase los tendré presente y agradeceré por el camino construido juntos. Y con cariño recordar a Jorge Mario y Javier Domingo en Gloria con Dios.

A mi Yoyi, Yoli, Jaime Fonseca, Eliecer, Miguelito, Claudia, Sño Ana María, Edna y todos mis profesores, por sus palabras de ánimo.

A la Sra Carmiña, Carmen Batidas, Miriam Cañizares y Karina por su hospitalidad y consejos de vida.

Y un abrazo y Bendiciones a toda esa gran familia que nos une cada día para seguir siendo mejores personas.

David A. De la Hoz Urbina.

AGRADECIMIENTOS

Nuestra más sincera gratitud a:

La UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER y la ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS. Por ser esa puerta que nos dio el paso para avanzar en nuestro gran sueño de ser profesionales.

M.Sc. Hernando Buendía Lombana, Director de Laboratorios Petrofísicos y Daño a la Formación Parque Tecnológico Guatiguará y Director del presente Proyecto. Por su motivación, entrega y apoyo incondicional.

M.Sc. Luis Felipe Carrillo Moreno, Asesor para proyectos de Daño a la Formación. Por su disposición, contribución y orientación en los procedimientos aplicados.

Grupo de trabajo del Laboratorio de Análisis Petrofísicos y Daño a la Formación, Atala Buendía, Gonzalo Pabón, Mauricio Álvarez, Leonardo Carrillo, Jenny Rodríguez y Michael Ebratth. Por su compañerismo, tiempo, dedicación y guía en cada situación presentada dentro y fuera del laboratorio.

Ingeniero Abelardo Rondón. Campo Colorado UIS. Por brindarnos la confianza y todo el apoyo bibliográfico necesario para nuestra investigación.

Brenda Naranjo, Representante de Ventas y Servicio Técnico-Región Andina AkzoNobel, y Baltazar Ramírez, KAM, Derivados de Etileno y Azufre-Latinoamérica AkzoNobel. Por creer en nuestro proceso de investigación y brindarnos la oportunidad de realizar las distintas pruebas al suministrarnos el producto GLDA.

Ingeniero Ronald Gallego e Ingeniera Rocío Rincón, ECOPEPETROL. Por su contribución y gestión a la hora de suministrarnos la muestra de crudo requerida para llevar a cabo los respectivos análisis en el laboratorio.

Ingeniero Carlos Macías, NALCO CHAMPIONS. Por brindarnos su conocimiento y respaldo respecto a los tratamientos de disolución de calcita.

Ingeniero Raúl Martínez, ICP. Por resolver y solucionar cada inquietud presentada durante el desarrollo del proyecto.

Químico Ambiental Pedro Rojas, ICP. Por enseñarnos el significado de calidad humana, apoyo y continua motivación en el ámbito laboral y social.

Laboratorios de Rayos X, Espectroscopía y GIMBA, en especial la Ingeniera Yury López. Por su amabilidad y oportuna colaboración.

Ingeniero Javier Sanabria y colaborador Cristhian Flórez del Grupo de Investigación de Corrosión, GIC. Por su gran aporte y apoyo en la realización de las pruebas pertinentes.

Ingeniero Jorge Rojas, Líder Laboratorio Petrofísicos ICP. Por incentivarnos en nuestro proceso y brindarnos su apoyo en la realización de la prueba de interacción fluido-roca.

Ingeniero Rodrigo Torres, Líder Laboratorio Biotecnología ICP. Por su contribución y acompañamiento en el análisis de la prueba de Biodegradabilidad del producto.

Cada una de las personas aquí presentes contribuyeron tanto en nuestra formación profesional como personal, motivándonos a seguir hacia adelante sin importar las circunstancias y los obstáculos que se presenten en el camino.

Gracias infinitas por hacernos comprender que las grandes experiencias que nos aportan para nuestro crecimiento como personas están basadas en la humildad y en la sencillez con la que emprendamos cada situación de la vida, haciendo de ellas una oportunidad más para alcanzar ese último peldaño que nos lleve al éxito.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	21
1. DAÑO A LA FORMACIÓN	22
1.1. MECANISMOS PARA LA DEPOSITACIÓN DE ESCAMAS INORGÁNICAS	25
1.1.1. Mezclas incompatibles	25
1.2. ESTIMULACIÓN QUÍMICA	26
1.2.1. Sistemas ácidos convencionales	26
1.2.1.1. Ácido clorhídrico	26
1.2.1.2. Ácido fluorhídrico	27
1.2.1.3. Ácido clorhídrico-fluorhídrico	27
1.2.2. Sistemas ácidos no convencionales	27
1.2.2.1. Ácido acético	27
1.2.2.2. Ácido fórmico	28
1.2.2.3. Agentes quelantes	29
1.3. CONSIDERACIONES PARA UN TRATAMIENTO QUÍMICO	29
1.3.1. Componentes de una evaluación de tratamiento químico	30
1.3.1.1. Análisis fisicoquímico del agua de formación	31
1.3.1.2. Compatibilidad	33
1.3.1.3. Emulsiones	33
1.3.1.4. Sludge	34
1.3.1.5. Permeabilidad	34

1.3.1.6. Porosidad	37
1.3.1.7. Desplazamiento del fluido del pozo	37
2. INTRODUCCIÓN AL ÁCIDO L-GLUTÁMICO, N, N-DIACÉTICO (GLDA)	40
2.1. ÁCIDOS AMINOPOLICARBOXÍLICOS	41
2.2. SÍNTESIS QUÍMICA	41
2.3. ANTECEDENTES DE USO	42
2.4. SOLUBILIDAD DE QUELATOS	43
2.5. EFECTO DEL pH EN LA DISOCIACIÓN DEL GLDA	45
2.6. MODELO ANALÍTICO DEL PODER DE DISOLUCIÓN	47
2.7. DISOLUCIÓN DE CALCITA CON QUELATOS	49
2.8. EFECTO DEL pH	51
2.9. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN	52
2.10. EFECTO DE LAS SALES INORGÁNICAS SIMPLES	53
2.11. EFECTO DE LA TEMPERATURA	55
2.12. CORROSIÓN	55
2.12.1. Corrosión de APC's	57
2.12.1.1. Antecedentes de aplicación	58
2.13. DEGRADACIÓN DE APCA	59
2.14. BIODEGRADACIÓN	60
3. CAMPO COLORADO	63
3.1. GENERALIDADES	63
3.2. LOCALIZACIÓN	63
3.3. FORMACIONES PRODUCTORAS	64
3.4. PROPIEDADES DEL YACIMIENTO	65

3.5.	CORTE DE AGUA, SALINIDAD Y BSW EN CAMPO COLORADO	66
3.6.	ANTECEDENTES DE CaCO ₃ EN CAMPO COLORADO	69
3.7.	SELECCIÓN DEL POZO DE ESTUDIO	71
4.	PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA LA EVALUACIÓN DEL GLDA	73
4.1.	CARACTERIZACIÓN BÁSICA DEL FLUIDO	73
4.1.1.	Solubilidad	73
4.1.2.	Densidad	74
4.1.3.	pH	75
4.1.4.	Índice de refracción	76
4.1.5.	Espectro infrarrojo	77
4.2.	PRUEBAS TÉCNICAS	78
4.2.1.	Viscosidad del crudo	78
4.2.2.	Gravedad API del crudo	78
4.2.3.	Pureza de la calcita	79
4.2.4.	Capacidad de disolución de calcita	80
4.2.4.1.	Velocidad de disolución	84
4.3.	INTERACCIÓN FLUIDO-FLUIDO	86
4.3.1.	Mojabilidad visual	87
4.3.2.	Sludge	88
4.3.3.	Rompimiento de emulsiones	89
4.3.4.	Compatibilidad	94
4.3.5.	Compatibilidad con envenenamiento de Fe	99
4.4.	PRUEBA DE CORROSIÓN	103
4.5.	INTERACCIÓN ROCA- FLUIDO	105
4.6.	PRUEBA DE BIODEGRADABILIDAD	111

4.7. DATOS ECONÓMICOS	112
4.7.1. Sensibilización de costo de los tratamientos	113
5. CONCLUSIONES	115
6. RECOMENDACIONES	117
BIBLIOGRAFÍA	118
ANEXOS	121

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Escamas restringiendo el flujo de la formación	22
Figura 2. Estudio de análisis de presiones para daño a la formación	23
Figura 3. Diagrama de flujo de pruebas para la evaluación de permeabilidad	38
Figura 4. Evaluación de daño generado por el lodo	39
Figura 5. Síntesis GLDA	42
Figura 6. Solubilidad de varios quelatos de sodio, en función del pH y %wt	44
Figura 7. Disociación del GLDA a 25°C	46
Figura 8. Disolución de CaCO ₃ con varios quelatos en función del pH@20°C	49
Figura 9. Exceso de CaCO ₃ en ácido gastado en presencia de 25000 ppm de Fe ⁺	51
Figura 10. Efecto del pH en la relación de permeabilidad para Berea	52
Figura 11. Efecto de la concentración del GLDA en la cantidad de calcio disuelto	53
Figura 12. Efecto de NaCl en el GLDA durante experimento de desplazamiento a 300°F	54
Figura 13. Efecto de la temperatura en la permeabilidad de núcleos de Berea	55
Figura 14. Cupones L-80 después de una prueba de corrosión a 260°F	56
Figura 15. Corrosión de capa de óxido de hierro por un agente quelante	57
Figura 16. Tasas de corrosión para varios ácidos orgánicos en Cr-13 sin inhibidores	58
Figura 17. Tasa de corrosión de varios ácidos orgánicos, con y sin inhibidor	59
Figura 18. Mecanismo de degradación del GLDA a pH bajo	60
Figura 19. Prueba de biodegradación GLDA	62
Figura 20. Localización campo Colorado	64
Figura 21. Perfil estructural y distribución de bloques del campo Colorado	65
Figura 22. Porcentaje BSW campo Colorado (2012-2013)	67

Figura 23. Corte de agua campo Colorado (2012-2013)	67
Figura 24. Índice de estabilidad para CaCO_3	70
Figura 25. Recolección de crudo COL-69	72
Figura 26. Prueba de solubilidad en agua desionizada	73
Figura 27. Determinación de la densidad del GLDA	74
Figura 28. Medición de pH del GLDA	75
Figura 29. Medición del índice de refracción del GLDA	76
Figura 30. Espectrofotómetro infrarrojo	77
Figura 31. Determinación de la viscosidad	78
Figura 32. Gravedad API del crudo COL-69	79
Figura 33. Capacidad de disolución, pH=1.7	82
Figura 34. Capacidad de disolución, pH=3	83
Figura 35. Efectos principales de la disolución, pH=3	84
Figura 36. Velocidad de disolución de calcita, pH=1.7	85
Figura 37. Velocidad de disolución de calcita, pH=3	85
Figura 38. Prueba de mojabilidad	87
Figura 39. Prueba de sludge	88
Figura 40. Prueba de emulsiones proporción 25:75	91
Figura 41. Prueba de emulsiones proporción 50:50	92
Figura 42. Prueba de emulsiones proporción 75:25	93
Figura 43. Prueba de compatibilidad producto-salmuera, t=24 horas	97
Figura 44. Prueba de compatibilidad producto-crudo, t=24 horas	99
Figura 45. Prueba de compatibilidad producto-salmuera envenenada	101
Figura 46. Prueba de compatibilidad crudo-producto-salmuera envenenada	102
Figura 47. Prueba de corrosión	104
Figura 48. Equipo Keyphi	105
Figura 49. Proceso de limpieza y saturación muestra Berea	106
Figura 50. Comportamiento ΔP en cada ciclo antes y después de la inducción de	

daño	109
Figura 51. Análisis de la concentración de calcio antes y después de la inducción de daño	111
Figura 52. Curva de Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	112
Figura 53. Costos de tratamiento	114

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Comparación de tratamientos con respecto a la temperatura	30
Tabla 2. Datos básicos de propiedades de las arenas	65
Tabla 3. Datos básicos de yacimiento	66
Tabla 4. Saturación de agua promedio por bloque campo Colorado	68
Tabla 5. Carbonato de calcio precipitado en pozos de campo Colorado	69
Tabla 6. Resultados caracterización básica del fluido	77
Tabla 7. Fases cristalinas identificadas en la muestra	80
Tabla 9. Resultados prueba de disolución CaCO_3	81
Tabla 10. Velocidad de disolución de calcita	86
Tabla 11. Resultados prueba de emulsiones	90
Tabla 12. Análisis fisicoquímico del agua de formación COL-69	94
Tabla 13. Concentraciones salmuera sintética pozo COL-69	95
Tabla 14. Resultados prueba de compatibilidad con salmuera COL-69	96
Tabla 15. Resultados prueba de compatibilidad con crudo COL-69	98
Tabla 16. Resultados prueba de compatibilidad con envenenado Fe	100
Tabla 17. Resultados prueba de compatibilidad con envenenado	102
Tabla 18. Prueba de corrosión	104
Tabla 19. Propiedades petrofísicas de la muestra Berea	106
Tabla 20. Datos de ΔP obtenidos en los caudales analizados	107
Tabla 21. Datos de ΔP obtenidos en cada ciclo inyectado salmuera-crudo	107
Tabla 22. ΔP posterior a la inducción de daño y anterior al tratamiento con GLDA	110
Tabla 23. Concentración de calcio antes y después del tratamiento	110
Tabla 24. Datos para base de cálculos	113
Tabla 25. Parámetros de productos para análisis de costos	114

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Espectro infrarrojo GLDA puro	121
Anexo B. Análisis comparativo fases identificadas. Difracción Rayos X	122
Anexo C. Gráficas de modelos de disolución para pH=1.7 y pH=3	123
Anexo C-1. Prueba para pH=1.7/10%wt	123
Anexo C-2. Prueba para pH=1.7/20%wt	124
Anexo C-3. Prueba para pH=1.7/30%wt	125
Anexo C-4. Prueba para pH=3/10%wt	126
Anexo C-5. Prueba para pH=3/20%wt	127
Anexo C-6. Prueba para pH=3/30%wt	128
Anexo D. Tabla de porosidad y permeabilidad de pozos de campo Colorado	129
Anexo E. Gráficas de distribución de pozos campo Colorado	130
Anexo E-1. Distribución de porosidad	130
Anexo E-2. Distribución de permeabilidad	130
Anexo F. Equipo de desplazamiento CorePet	131
Anexo G. Protocolo prueba desplazamiento	131

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DEL GLDA PARA LA REMOCIÓN DE ESCAMAS DE CARBONATO DE CALCIO EN ARENISCAS DE CAMPO COLORADO¹.

AUTORES: DAVID ALFONSO DE LA HOZ URBINA, LEIBY YESSSENIA GALLEGO PUERTA².

PALABRAS CLAVES: Daño, escamas inorgánicas, GLDA, permeabilidad, Campo Colorado, remoción.

DESCRIPCIÓN:

En busca de nuevas alternativas que ayuden a mitigar el daño de formación que se presenta en los pozos productores de hidrocarburos, se decide indagar sobre una solución ecológica y de buen desempeño a la hora de remediar los problemas de escamas inorgánicas que tanto afectan su productividad y permeabilidad ocasionando corrosión, taponamientos y demás inconvenientes que inciden en las propiedades de la formación.

Este proyecto tiene como objetivo la aplicación de un tratamiento químico basado en un agente quelante biodegradable llamado GLDA con el fin de determinar su grado de efectividad por medio de la remediación del daño provocado por escamas de carbonato de calcio en areniscas del Campo Colorado. El pozo seleccionado para llevar a cabo este proceso es COL-69 debido a que se encuentra dentro de los pozos que presentan antecedentes de daño ocasionado por CaCO_3 . A su vez, se evalúa el comportamiento fluido-fluido y fluido-roca mediante la preparación de salmuera sintética y un plug de Berea, simulando condiciones de yacimiento bajo los regimientos de normas API y ASTM.

Los resultados obtenidos en las pruebas de caracterización permitieron concluir que el producto es altamente soluble, compatible y logra un alto rendimiento en su aplicación como agente remediador de daño mejorando la permeabilidad de retorno después del proceso.

¹ Trabajo de Grado.

² Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: M.Sc. Hernando Buendía Lombana.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF GLDA FOR THE REMOVAL OF CALCIUM CARBONATE SCALES IN COLORADO FIELD SANDSTONES¹.

AUTHORS: DAVID ALFONSO DE LA HOZ URBINA, LEIBY YESSSENIA GALLEGO PUERTA².

KEY WORDS: Damage, inorganic scales, GLDA, permeability, Colorado Field, removal.

DESCRIPTION:

In search of new alternatives that help to reduce the formation damage that occurs in wells producing hydrocarbon, it is decided to search about an ecological and best performance solution when it comes to remedying the problems of inorganic scales affecting their productivity and permeability causing corrosion, clogging and other disadvantages that affect the properties of the formation.

The objective of this project is the application of a chemical treatment based on a biodegradable chelating agent called GLDA to determine its degree of effectiveness through the remediation of the damage caused by calcium carbonate scales in Campo Colorado sandstones. The well selected to carry out this process is COL-69 because it is in wells that have a history of damage caused by CaCO₃. In turn, the fluid-fluid and fluid-rock behavior is evaluated through the preparation of synthetic brine and a Berea, simulating reservoir conditions under the regiments of API and ASTM standards.

The results obtained in the characterization tests lead to the conclusion that the product is highly soluble, compatible and achieves a high performance in its application as a remedial agent for damage, improving the return permeability after the process.

¹ Degree Thesis.

² Physicochemical Engineering Faculty. Petroleum Engineering School. Director: M.Sc. Hernando Buendía Lombana.

INTRODUCCIÓN

Durante su vida productiva, campo Colorado ha presentado diversos factores que han impactado la productividad de algunos de sus pozos. Entre ellos se puede resaltar el daño ocasionado por carbonato de calcio que dentro de los problemas operacionales fue el enfoque de interés para el desarrollo de este proyecto; por ende, se buscó implementar más investigación y soluciones para mejorar el desempeño y efectividad de los pozos.

Teniendo en cuenta los antecedentes y las bibliografías pertinentes sobre daño a la formación y sus distintas formas de remediación, se encontró el GLDA (ácido L-Glutámico, N, N-Diacético) como un agente quelante biodegradable utilizado en la remoción de escamas inorgánicas en países como Filipinas, Arabia Saudita y el Mar del Norte, dando muy buenos resultados en dichos tratamientos. En Colombia, comúnmente se implementa el ácido clorhídrico, el ácido fórmico-acético y el EDTA para combatir problemas de escamas de CaCO_3 . Debido a esto, por medio de este proyecto se evaluó el GLDA como tecnología innovadora en el país.

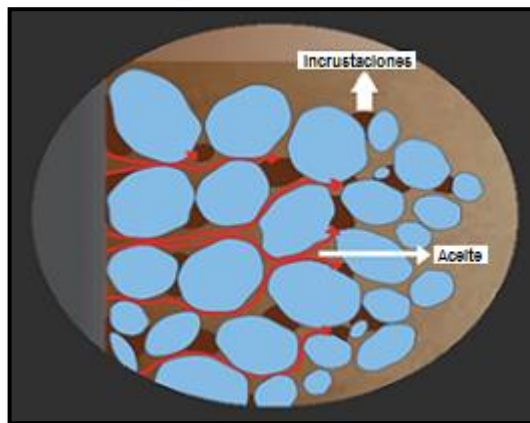
Para la aplicación de este producto se llevaron a cabo una serie de pruebas de laboratorio que permitieron determinar su comportamiento y efectividad teniendo en cuenta las condiciones de yacimiento. Se realizó la caracterización básica del fluido, se evaluó la capacidad de disolución que tiene el producto en presencia de calcita al ser analizado en tres concentraciones y dos pHs diferentes, se realizaron pruebas de interacción fluido-fluido en donde se apreció su nivel de compatibilidad, su tendencia a ser mojado por agua o aceite y el grado de rompimiento que presenta. También se determinó la tasa de corrosión del producto y finalmente, la interacción fluido-roca, allí se evidenció el potencial de remediación de daño del producto. Esto se desarrolló bajo las normas API RP-40 y API RP-42.

1. DAÑO A LA FORMACIÓN

Durante la vida productiva del pozo, se presentan fenómenos que involucran la reducción de producción en el área cercana a la cara de la formación, esta región se denomina daño a la formación; normalmente su extensión es menor a un metro en el yacimiento y es producida por depósitos de minerales (como partículas de arcillas) o depósitos de orgánicos (asfalto) que generan bloqueos en los espacios de los poros.

En la estructura microscópica de una arena son apreciables los granos de cuarzo y feldespato con pequeñas cantidades de arcilla, finos de sílice y carbonatos que rodean el espacio poroso. El movimiento de los hidrocarburos a través de la formación productora depende de la interconexión continua entre los espacios de poros, cualquier obstrucción en los espacios porosos genera una región dañada, dando como resultado una producción alterada.³ En la figura 1 se presenta la obstrucción de flujo en la formación en presencia de escamas inorgánicas.

Figura 1. Escamas restringiendo el flujo de la formación

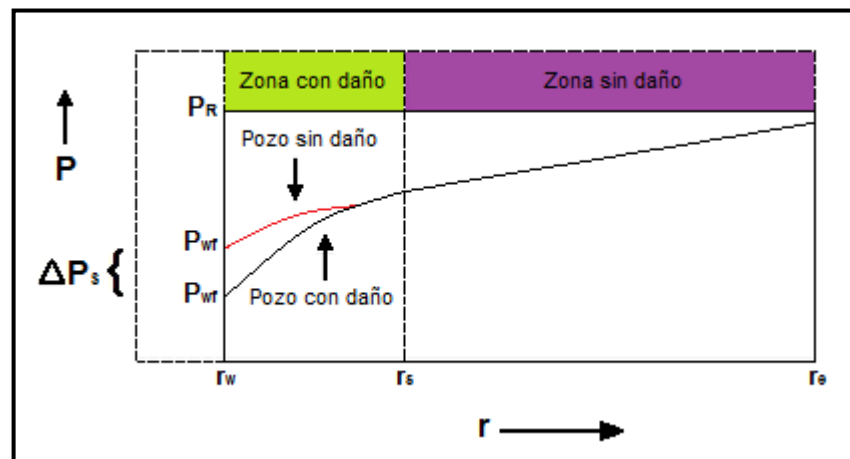


Modificada de: DAVIES, Steven and KELKAR, Shrihari. Carbonate stimulation.

³ Muecke, Thomas Wayne. Principles of acid stimulation. SPE-10038-MS. 1982. Pág. 1-2.

Estos cambios de hidrodinámica dentro de la formación propicia sitios de nucleación para precipitación de escamas y las altas caídas de presión que con el tiempo terminan por cerrar la zona de producción.⁴ Los precipitados de escamas tales como CaCO_3 son tan capaces de crear un daño severo en los yacimientos de arenisca y carbonato. En la figura 2 se presenta el análisis de presiones para daño a la formación.

Figura 2. Estudio de análisis de presiones para daño a la formación



Modificada de: LEE, J. Well testing. SPE Textbook series Vol. 1. 1982

El flujo radial de los fluidos pasa por áreas de formación progresivamente más pequeñas a velocidades y caídas de presión más altas limitando de esa manera la capacidad productiva del pozo, creando la necesidad de remover el daño producido en la región cercana para un mayor aporte de la capacidad máxima de producción.

La existencia de una zona de permeabilidad dañada alrededor del pozo causa una caída adicional de la presión en el flujo desde el pozo hacia el yacimiento. Esto reduce el valor de la presión de fondo fluyente y hace que la diferencia $P_e - P_{wf}$

⁴ Huang, T., McElfresh, P. M. and. Gabrysc, A. D. Acid removal of scale and fines at high temperatures. SPE 74678. 2002. Pág. 3.

incremento, con lo cual el índice de productividad del pozo (volumen de fluido producido por unidad de caída de presión entre el yacimiento y el pozo) disminuye. Esta caída de presión adicional es comúnmente referida como ΔP_{skin} y está descrita por la ecuación de flujo radial en estado estable que se presenta en la ecuación 1.

$$\Delta P_{skin} = 141.2 \frac{qB\mu}{kh} S \quad \text{Ec. 1}$$

Donde el daño S, está en términos de las propiedades de la zona de permeabilidad alterada, siendo:

q: tasa de producción (STB/d)

B: factor volumétrico de formación (RB/STB)

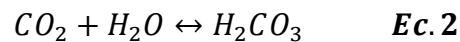
k: permeabilidad (mD)

h: espesor (ft)

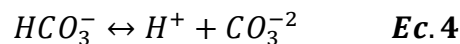
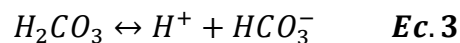
Como consecuencia, un tratamiento de eliminación de daños está diseñado para restablecer la permeabilidad sólo en la región próxima al pozo, generalmente a menos de un metro del pozo. Se recomiendan técnicas de diagnóstico tales como pruebas de pozo antes del tratamiento para asegurar que el pozo candidato esté realmente dañado.

1.1. MECANISMOS PARA LA DEPOSITACIÓN DE ESCAMAS INORGÁNICAS

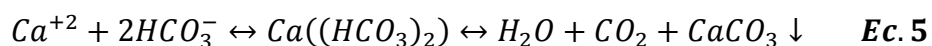
1.1.1. Mezclas incompatibles. Se forman cuando los fluidos de inyección al mezclarse con fluidos de yacimiento interactúan químicamente y precipitan minerales. La reacción entre iones calcio (Ca^{+2}) y bicarbonato (HCO_3^{-2}) son la causa principal de la formación de incrustaciones de carbonato de calcio en las operaciones petroleras.⁵ La solubilidad del CaCO_3 en agua aumenta debido a la presencia de CO_2 . Este último se disuelve en agua y forma ácido carbónico como se observa en la ecuación 2.



El ácido carbónico se ioniza formando protones (H^+) e iones bicarbonatos (HCO_3^-) como se presenta en las ecuaciones 3 y 4:



Los iones bicarbonato superan ampliamente el número de iones de carbonato presentes en circunstancias normales, el carbonato de calcio disuelto no existe en solución como iones de calcio y de carbonato, por lo tanto hay precipitación de carbonato de calcio, como se aprecia en la ecuación 5.



⁵ WANG, Q., ALSAIARI, H., ALDAWOOD, F. AND ALDOSSARY M. CaCO_3 scale prevention by additives in the presence of heavy metal ions. Saudi Aramco.

La cantidad de CO₂ disuelto es proporcional a la presión parcial de CO₂ en el gas en contacto con el agua.

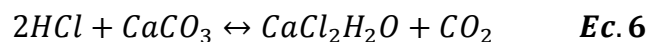
1.2. ESTIMULACIÓN QUÍMICA

1.2.1. Sistemas ácidos convencionales. Los sistemas ácidos convencionales se caracterizan por tener un rango de acción reducido, es decir, no logran penetrar en la formación un poco más de un pie cuando el ácido ya se ha gastado; pero estos a su vez tienen un efecto positivo cuando su formulación es correcta.

1.2.1.1. Ácido clorhídrico. El HCl es un ácido muy económico y puede ayudar en la remoción de escamas de CaCO₃ pero su principal desventaja es su alta corrosividad, muy significativa y costosa de controlar en temperaturas por encima de los 250°F porque ataca los recubrimientos metálicos de aluminio o cromo fácilmente y en las tuberías. Ioniza completamente y es considerado un ácido fuerte. En la mayor parte de los tratamientos en formaciones con carbonatos se usa HCl en una solución de 15% por peso en agua. Con el desarrollo de los inhibidores de corrosión, se están usando concentraciones más elevadas de ácido.⁶

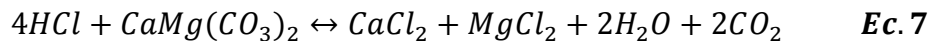
En las ecuaciones 6 y 7 se muestran las reacciones químicas de ácido clorhídrico con la calcita y dolomita.

Para caliza (mineral calcita):



Para dolomía (mineral dolomita):

⁶ NASSAR, José e ISIDRO, William. Análisis de los tratamientos de remoción de escamas inorgánicas realizados en campos colombianos. Tesis de grado. 2015. Pág. 26.



1.2.1.2. Ácido fluorhídrico. El ácido fluorhídrico disuelve gran parte de los minerales silicios principalmente aquellos que funcionan como material cementante dejando sueltos gran cantidad de finos, los cuales son causa de una rápida disminución de la producción del pozo después de realizar la estimulación ácida. También disminuye las partículas de bentonita que contienen los lodos de perforación. Las arcillas son disueltas más rápidamente que las arenas bajo las condiciones generales de uso. El HF reacciona con todos los componentes de las areniscas, aun cuando su reacción frente a los carbonatos es baja con respecto al HCl. Las concentraciones de ácido fluorhídrico aplicadas en la industria tiene un rango de 1.5% a 6.0%.⁷

1.2.1.3. Ácido clorhídrico-fluorhídrico. Esta mezcla de dos ácidos es usada casi exclusivamente en estimulación de areniscas. La concentración más adecuada de HF es la de 3%, concentraciones mayores han demostrado que en el bombeo hacia el pozo la presión se incrementa y disminuye la permeabilidad de la formación. Las características de corrosión en las mezclas HF-HCl son comparables a aquellas que produce el HCl, siendo por esta razón que se usan inhibidores de corrosión similares.

1.2.2. Sistemas ácidos no convencionales. Dada la baja penetración obtenida con los ácidos convencionales, surge la necesidad de crear sistemas de alta penetración o de efecto retardado.

1.2.2.1. Ácido acético. Su característica principal es que es un ácido débil debido a que su ionización en agua es parcial y ocurre lentamente⁸. Esto propicia que reaccione lentamente con los carbonatos y con el acero, por lo que es utilizado

⁷ NASSAR, José e ISIDRO, William. Op. Cit. Pág. 28.

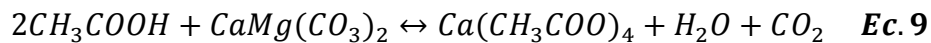
⁸ NASSAR, José e ISIDRO, William. Op. Cit. Pág. 33.

como ácido retardado y es indicado en la remoción de incrustaciones calcáreas y en la estimulación de calizas y dolomías, con alta temperatura. En las ecuaciones 8 y 9 se detallan las reacciones químicas para la calcita y dolomita.

Para calcita:



Para dolomita:



Es empleado como agente secuestrante de hierro y como controlador de arcillas, dado que la condición de equilibrio de su reacción a presión no permite que se llegue a gastar totalmente, manteniéndose un pH entre 2 y 3.

1.2.2.2. Ácido fórmico. Es más fuerte que el ácido acético, aunque apreciablemente más débil que el ácido clorhídrico; es un ácido intermedio entre el HCl y el acético, tanto por cuanto a su reacción como por costo de disolución de carbonatos⁹. Este ácido es menos fácil de inhibir que el ácido acético y puede usarse bien inhibido hasta temperaturas de 350°F. Se utiliza también solo o en combinación con el ácido clorhídrico o el fluorhídrico. Se emplea generalmente como ácido retardado y en concentraciones hasta del 10% en peso. Su empleo principal es en la acidificación de rocas calcáreas en pozos de alta temperatura y a la concentración del 10% disuelve la misma cantidad de caliza que lo que disolvería una solución al 8% de ácido clorhídrico.

En la ecuación 10 se muestra la reacción química entre el ácido fórmico y la calcita.



⁹ NASSAR, José e ISIDRO, William. Op. Cit. Pág. 34.

1.2.2.3. Agentes quelantes. Se relacionan con complejos químicos formados por iones metálicos en moléculas orgánicas e inorgánicas. Los complejos pueden ser solubles e insolubles. Estos agentes controlan los iones metálicos bloqueándolos en sus lugares de reacción y previniendo en muchos casos la precipitación. Cuando la quelación de las moléculas se presenta los iones metálicos (calcio), estos son incapaces de agruparse con los de bicarbonato para formar carbonato de calcio.

Formulaciones basadas en EDTA han sido ampliamente usadas y estudiadas para el control de la precipitación de hierro y la remoción de escamas, llegando en muchos casos a resultados óptimos de producción. Sin embargo, poseen problemas operacionales en cuanto a su baja biodegradabilidad y su baja solubilidad en ácidos más fuertes como el clorhídrico, el fórmico o el acético.¹⁰

1.3. CONSIDERACIONES PARA UN TRATAMIENTO QUÍMICO

Es concerniente conocer la interacción del producto con la roca, igualmente encontrar un fluido que interactúe con el yacimiento dando buenos resultados para la producción y cumpla con las normativas vigentes.

Es necesario tener en cuenta las posibles fuentes de error asociados a daños a la formación, como lo son procedimientos de manipulación, limpieza, secado, conservación y análisis del núcleo, un análisis detallado de la muestra como la identificación de la mineralogía de la muestra y la morfología mineral, por otro lado, establecer los parámetros de flujos que nos ayuden a determinar la velocidad crítica a la cual los finos se vuelvan móviles.

¹⁰ NASSAR, José e ISIDRO, William. Op. Cit. Pág. 35.

Los saturados incompatibles o la salmuera de formación que fluyen en un yacimiento deben estar en un equilibrio químico con los minerales, siendo sensibles a cambios en la salinidad, pH y/o composición catiónica, al estar en estado coloidal.

1.3.1. Componentes de una evaluación de tratamiento químico. Las concentraciones de ácido y agentes quelantes se determinan por mineralogía de la formación, varias concentraciones pueden mejorar los problemas de taponamiento de los poros, disolviéndolos en partículas más pequeñas y de más fácil manejo para los alrededores de los puntos perforados; sin embargo, a bajas concentraciones de ácido se reducen los problemas de precipitado en formaciones sensibles a los ácidos.

Un ácido para ser apropiado en las estimulaciones deberá:

- ✓ Reaccionar dando productos solubles
- ✓ Ser posible de inhibirlo ante reacciones con materiales férricos
- ✓ Ser posible de transportarlo sin peligro
- ✓ Ser de bajo costo y fácil obtención

En la tabla 1 se presenta una comparación entre los distintos tratamientos químicos que existen con respecto a la temperatura.

Tabla 1. Comparación de tratamientos con respecto a la temperatura

Temperatura	Tratamiento			
	HCl	Ácidos Orgánicos	EDTA	GLDA
<200°F	Ácido más económico para remover escamas de carbonato de calcio	Menos efectivo para remover escamas de carbonato de calcio que el HCl	Puede remover escamas efectivamente hasta altas temperaturas	Remueve CaCO ₃ en altos rangos de temperaturas y valores de pH

Modificada de: NASSAR y SALAZAR. Análisis de los tratamientos de remoción de escamas inorgánicas realizados en campos colombianos. Tesis de grado

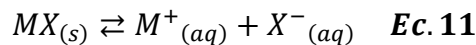
Es importante la selección apropiada de los fluidos para el éxito de una estimulación. La selección de los aditivos plantea eliminar de manera eficaz y evitar problemas de corrosión excesivas, prevenir formación de sedimentos, emulsiones, precipitaciones de hierro y mejora la limpieza; generalmente se pueden encontrar en preflujo o post-lavados para estabilizar las arcillas y dispersar parafinas y asfáltenos.

1.3.1.1. Análisis fisicoquímico del agua de formación. El manejo adecuado de la producción de un pozo con depósitos inorgánicos requiere el conocimiento exacto de las características de los fluidos de producción, análisis composicional del crudo, análisis mineralógico (roca) y fisicoquímico del agua de formación. El agua de formación proporciona gran información referente a la roca en la que reside y puede facilitar datos cruciales para los análisis en todas las fases de la vida productiva de un campo. Su análisis fisicoquímico da a conocer la naturaleza del agua, la concentración de iones y posibles reacciones en fondo, lo que permite determinar el potencial incrustante.

Cuando se almacenan aguas en tuberías o depósitos se da una interacción entre el agua y la tubería que puede ser de tres tipos:

- ✓ Carácter incrustante, en la que el agua deposita una capa de carbonato sobre la superficie de la tubería en contacto con ella.
- ✓ Carácter agresivo, en la que el agua actúa disolviendo carbonato cálcico ya existente en la tubería.
- ✓ Si el agua es inerte y no disuelve carbonato ni lo precipita, entonces el agua está en equilibrio.

Un método conveniente de discutir la solubilidad de un soluto es por medio de un producto de solubilidad (K_{sp}). Como muestra la reacción química en la ecuación 11:



Y la constante de equilibrio, K_{sp}° , dada por la ecuación 12:

$$K_{sp}^\circ = \frac{a[M^+]a[X^-]}{a[MX]} \quad \text{Ec. 12}$$

K_{sp}° es conocido como el producto de solubilidad, es una función de la temperatura e invariante con la fuerza iónica de la solución.¹¹ El modelo de Stiff y Davis es una forma extendida del modelo antes mencionado que permite predecir la formación de depósitos de CaCO_3 en aguas con concentraciones altas de sal. El índice de estabilidad de Stiff y Davis (SI) se calcula mediante la ecuación 13:

$$SI = pH - pCa - pALK - K \quad \text{Ec. 13}$$


Donde:

pH: pH medido del agua

pCa: Logaritmo negativo de la concentración de calcio.

pALK: Logaritmo negativo de la alcalinidad total.

K: Constante cuyo valor depende de la temperatura del agua y de la concentración total de sal (fuerza iónica = producto de la concentración de cada ión con su factor de conversión).


{

Si $SI > 0$ hay formación de depósitos.

Si $SI < 0$ hay corrosión.

¹¹ JAWWAD AHMED, SYED. Laboratory study on precipitation of calcium sulphate in Berea sandstone core. 2004. Pág. 22.

1.3.1.2. Compatibilidad. La compatibilidad de los minerales de la formación con los diversos fluidos de tratamiento y sus aditivos es un problema importante al momento de seleccionar los fluidos para la acidificación. La compatibilidad implica que la permeabilidad no disminuya cuando el líquido de tratamiento contacta con la formación. Este concepto de compatibilidad se aplica especialmente a las areniscas, donde pueden producirse reacciones potencialmente dañinas.¹²

El propósito de estas pruebas es investigar la compatibilidad de los productos químicos bajo una variedad de regímenes de inyección de químicos propuestos. Dentro de una primera etapa se examinan posibles incompatibilidades derivadas de la mezcla de aguas producidas que contienen productos químicos de diferentes corrientes de producción, el segundo conjunto de pruebas examina posibles incompatibilidades surgidas al mezclar las aguas producidas.

1.3.1.3. Emulsiones. Antes de un tratamiento de estimulación, se determina la compatibilidad del fluido de tratamiento con el aceite producido. Se puede agregar materiales como arena fina, óxido de hierro o ambos para evaluar los mecanismos de estabilidad de la emulsión, las interacciones entre fluido-fluido pueden causar problemas de emulsión en el fondo de pozo. Igualmente se deben incluir aditivos como inhibidores de corrosión, surfactantes y solventes mutuos en la formulación ácida que se desea para las pruebas de compatibilidad, todo trabajado a condiciones de pozo.

Se desea que la muestra proporcione la ruptura de emulsión más rápida, el sistema ácido se modifica incluyendo el tipo y la cantidad de no-emulsionante, hasta que se alcanza el tiempo mínimo de desprendimiento de agua. Las diferencias en la estabilidad de la emulsión se atribuyen a factores más dominantes tales como la estabilización por precipitación de sólidos (orgánica e inorgánica), la interacción de

¹² KALFAYAN, Leonard. Production enhancement with acid stimulation. 2000. Pág. 45-50.

iones férricos con el componente de asfalteno del crudo y el aumento de la viscosidad en la interfaz.

1.3.1.4. Sludge. Los asfaltenos se presentan en el crudo como partículas coloidalmente dispersas, las cuales floculan y precipitan del crudo cuando las micelas de asfalteno son despeptizadas por cualquier medio químico, eléctrico o mecánico.¹³

Uno de los problemas de los tratamientos de acidificación es la presencia de precipitación de lodo asfáltico al momento de entrar en contacto con el ácido. Al estar en contacto con ácidos fuertes como el HCl las dispersiones coloidales se desestabilizan provocando la formación de precipitados de asfaltenos y emulsiones de película rígida, mientras que para ácidos más débiles como el ácido acético, no causan una precipitación significativa.

1.3.1.5. Permeabilidad. La permeabilidad se define como la capacidad que tiene una roca de permitir el flujo de fluidos a través de sus poros interconectados. Si los poros de la roca no se encuentran interconectados no puede existir permeabilidad.¹⁴

El ingeniero hidráulico francés de nombre Henry Darcy en 1856 fue el primero que realizó estudios relacionados con el flujo de fluidos a través de medios porosos, dando como resultado la ecuación 14:

$$q = -\frac{KA \Delta P}{\mu \Delta L} \quad \text{Ec. 14}$$

Donde:

¹³ FREDD, C.N. AND FOGLER, H.S. Alternative stimulation fluids and their impact on carbonate acidizing. SPE 31074.1996.

¹⁴ API recommended practices for core analysis. RP 40. SECOND EDITION, FEBRUARY 1998. Pág. 6-10.

q = Tasa de flujo (cc/seg)

K = Permeabilidad (darcys)

A = Área de la sección transversal
total (cm²)

μ = Viscosidad del fluido

(centipoises)

$\Delta P/\Delta L$ = Gradiente de presión
(atm/cm)

Existen tres tipos de permeabilidad:

- ✓ Absoluta
- ✓ Efectiva
- ✓ Relativa

La permeabilidad absoluta es la capacidad que tiene una roca de permitir el flujo de fluidos a través de sus poros interconectados, cuando el medio poroso se encuentra completamente saturado por un fluido.

Cuando más de una fase se encuentra presente en un medio poroso, la conductividad o capacidad que tiene una roca de permitir el flujo de cada una de las fases a través de dicho medio poroso se define como permeabilidad efectiva. La permeabilidad efectiva a una fase dada es menor que la permeabilidad absoluta y es función de la saturación de la fase.

La sumatoria de las permeabilidades efectivas siempre es menor que la permeabilidad absoluta, debido a las siguientes razones:

- ✓ Algunos canales que normalmente permiten el flujo cuando existe una sola fase, son bloqueados cuando dos o más fases se encuentran presentes en el medio poroso, por ello, el número total de canales que permiten el flujo se reduce y la capacidad que tiene la roca de permitir el flujo de fluidos es menor.
- ✓ La presencia de interfases entre los fluidos que saturan el medio poroso implica la presencia de tensiones interfaciales y presiones capilares, por lo

tanto, se generan fuerzas que tienden a disminuir la velocidad de flujo de los fluidos a través del medio poroso.

La razón entre la permeabilidad efectiva y una permeabilidad base se define como permeabilidad relativa. Dependiendo del propósito con el que se desean utilizar las curvas de permeabilidad relativa, se pueden usar dos bases diferentes, mostradas en las ecuaciones 15 y 16:

$$K_{rx} = \frac{K_x}{K} \quad \text{Ec. 15}$$

$$K_{rx} = \frac{K_x}{(K)_{Sx\text{máx}}} \quad \text{Ec. 16}$$

Donde:

K_{rx} = Permeabilidad relativa de la fase x.

K_x = Permeabilidad efectiva de la fase x.

K = Permeabilidad absoluta.

$(K)_{Sx\text{máx}}$ = Permeabilidad efectiva de la fase x medida a la saturación máxima de dicha fase.

Debido a que la sumatoria de las permeabilidades efectivas no puede ser mayor que la permeabilidad absoluta, entonces la sumatoria de las permeabilidades relativas (que tienen como base la permeabilidad absoluta) no puede ser mayor que 1, como se aprecia en la ecuación 17:

$$\sum K_{rx} = \frac{\sum K_x}{K} ; \sum K_{rx} < 1 \quad \text{Ec. 17}$$

1.3.1.6. Porosidad. La porosidad se define como el volumen vacío (volumen de poro) de una muestra dividida por el volumen aparente de la muestra (volumen de grano por volumen de poro). Su determinación requiere la medición de dos de las tres variables que son volumen de poro (VP), volumen aparente (VA) y volumen de grano (VG), según las ecuaciones 18 y 19:¹⁵

$$\phi = \frac{VP}{VA} \quad \text{Ec. 18}$$

$$VP + VG = VA \quad \text{Ec. 19}$$

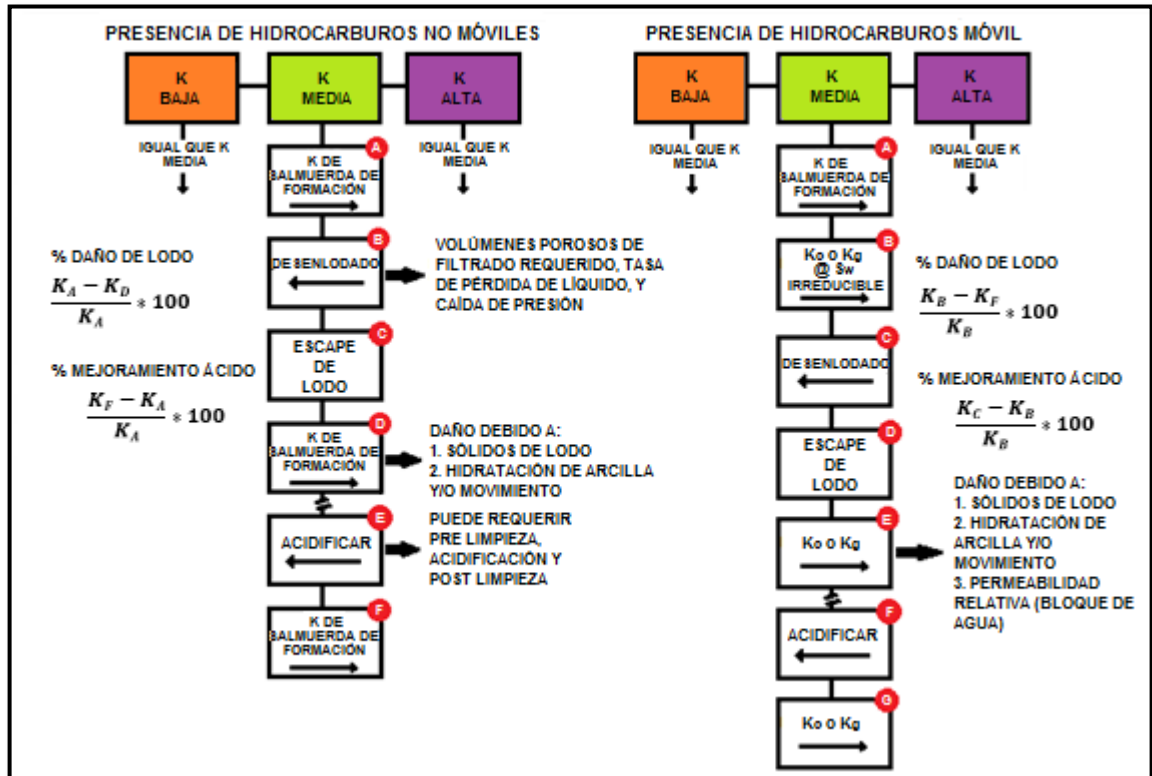
El volumen de poro puede ser medido directamente por restauración del espacio vacío de un núcleo de limpiado y secado principalmente por evacuación y presión de saturación con líquido. La técnica de helio, la cual emplea la ley de Boyle, es un método excelente, ofreciendo ventajas sobre otros gases debido a su pequeña molécula que penetra pequeños poros y es inerte con la superficie de roca como puede serlo el aire.

1.3.1.7. Desplazamiento del fluido del pozo. Las pruebas de flujo en núcleos se usan para determinar los efectos de los fluidos de tratamiento en muestras de formación en condiciones de tratamiento de pozos simulados. Los cambios de permeabilidad dependen de las reacciones de disolución y precipitación que se producen entre la estructura de la roca y la posición mineral de la matriz.¹⁶ En la figura 3 se presenta el diagrama de flujo con las pruebas correspondientes para la evaluación de la permeabilidad.

¹⁵ API RP 40. Op. Cit. Pág. 5-10.

¹⁶ KALFAYAN, Leonard. Op. Cit. Pág. 51.

Figura 3. Diagrama de flujo de pruebas para la evaluación de permeabilidad



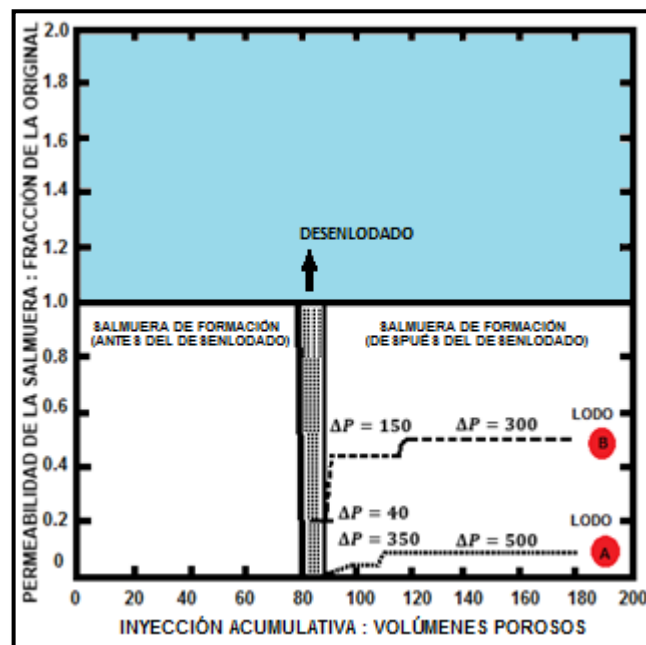
Modificada de: KEELAN and KOEPG. The role of cores and core analysis in evaluation of formation damage SPE-5696-PA.1977. Pág. 5

Las velocidades de flujo deben seleccionarse para garantizar que el movimiento del fluido tenga un efecto mínimo en el movimiento de finos contenidos dentro de la estructura del poro, requiriendo la máxima penetración radial al menor volumen de ácido. Para asegurar el flujo a través del núcleo, la presión de confinamiento debe ser mayor que la presión requerida para iniciar el flujo a través del núcleo.

Para una formación altamente dañada, la estimulación se produce sólo después de que la zona en la que se reduce la permeabilidad (por ataque ácido) ha despejado la zona dañada y empujado profundamente en la formación. La permeabilidad en el retorno es influenciada por la caída de presión al flujo de la salmuera de retorno que

atraviesa el núcleo. El aumento progresivo de la presión es útil para la eliminación de obstrucciones desde el núcleo. Las pruebas de laboratorio indican mejores resultados a bajas tasas de producción y caída de presión para evitar daños de finos dentro de la matriz de las rocas. En la figura 4 se presenta la evaluación del daño generado por el lodo en la formación.

Figura 4. Evaluación de daño generado por el lodo



Modificada de: KEELAN and KOEPF. The role of cores and core analysis in evaluation of formation damage SPE-5696-PA.1977. Pág. 6

2. INTRODUCCIÓN AL ÁCIDO L-GLUTÁMICO, N, N-DIACÉTICO (GLDA)

Uno de los desafíos de los fluidos de estimulación convencional son los relacionados a la corrosión, particularmente a altas temperaturas y en formaciones heterogéneas. A su vez presentan desventajas en cuanto a la baja solubilidad de las sales de calcio formadas, limitadas a ciertas concentraciones de ácido.

Los agentes quelantes son moléculas orgánicas multidentadas que pueden formar dos o más enlaces coordinados con un ion metálico central. La formación de estos enlaces involucra la donación de electrones de los grupos funcionales de agente quelante al ion, al hacerlo, se forman los anillos heterocíclicos. Una función importante de los agentes quelantes es unirse con un ion metálico para formar complejos más estables, lo que facilitaría la remoción y transporte de estos iones.

El L-GLDA (L-Glutamic acid, N, N-diacetic acid) se utiliza para el control de hierro y como estimulante de yacimientos debido a su alta solubilidad tanto en agua como en soluciones de ácido altamente concentrados, causada por la mayoría de los grupos conectados al ácido iminodiácetico (IDA). Además, es fácilmente biodegradable ya que se fabrica a partir del ácido L-glutámico o glutamato monosódico.

El GLDA ya sea como ácido completo o como sal tetra sódica, la componente de sal puede transportarse en altas concentraciones (hasta del 60%wt), teniendo una viscosidad suficientemente baja para hacerla transportable y un suficiente peso molecular para la interacción del quelato por peso de sal. Posee el peso molecular de la sal tetra sódica, siendo este de 351.1, se convierte a 415.1 en una sal tetra potásica.¹⁷

¹⁷ [Patent US8399705B2](http://www.google.ch/patents/CA2696669C?cl=en&hl=de): Alkali metal salt of glutamic acid n, n-diacetic acid, a process to prepare such salt, and the use thereof. 2016.-<http://www.google.ch/patents/CA2696669C?cl=en&hl=de>

2.1. ÁCIDOS AMINOPOLICARBOXÍLICOS

Estos subgrupos de agentes quelantes contienen uno o más grupos nitrogenados así como múltiples grupos funcionales de ácidos carboxílicos. El grupo de nitrógeno se encuentra localizado al centro de la molécula mientras el grupo de ácidos carboxílicos pueden estar enlazados por “brazos” del agente quelante y se unen a los iones “apropiándolos” para la solución. Este proceso de “apropiación” de iones de la solución es también conocido como quelación y resulta en la formación de un complejo estable que aísla el ion de otras reacciones. El complejo formado es a menudo más estable que los formados por enlaces de metal–ligandos simples.

Uno de los avances que se ha generado en este campo es la inclusión del ácido L-glutámico diacético (GLDA) en base como agente quelante que combina la química de la amina y el ácido carboxílico en una molécula, esta poderosa combinación química produce aminopolicarboxilatos (APCs).

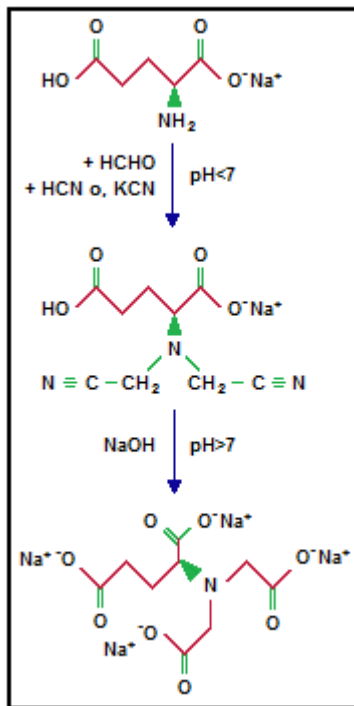
2.2. SÍNTESIS QUÍMICA

Para la preparación del grupo de ácido glutámico y sales de ácido N, N diacético se tiene en cuenta la ruta denominada Strecker/Bosworth en condiciones alcalinas, la síntesis se realiza por la reacción del ácido glutámico con formaldehído y cianuro de hidrogeno en presencia de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio o una mezcla de los mismos, en solución acuosa a una temperatura elevada para eliminar el NH_3 formado.

La relación molar de sodio a potasio en los reactivos se encuentra entre 1:1 y cercanas a 3:1, la dosis individual del formaldehído y HCN puede combinarse y generar glicolonitrilo, para luego reaccionar con el ácido glutámico.¹⁸ En la figura 5 se presenta la síntesis del GLDA.

¹⁸ [Patent CA2696669C](#). Op Cit. Pág. 2.

Figura 5. Síntesis GLDA



Modificada de:

[http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/144286.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/144286.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0)

2.3. ANTECEDENTES DE USO

El ácido L-glutámico diacético ofrece alta estabilidad térmica hasta 400°F (204°C) favoreciendo su trabajo a condiciones de yacimiento, garantizando su no degradación y eficacia con el aumento de la reactividad a altas temperaturas.¹⁹

Los agentes quelantes se emplearon por primera vez para eliminar la escala de sulfato de calcio de las formaciones de arenisca en Prudhoe Bay (Shaughnessy y

¹⁹ OBODE, Elizabeth I. The use of Glutamic Diacetic Acid (GLDA) and Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion (BLEVE) in tight gas recovery. SPE-172390-MS. 2014. Pág.1.

Kline 1983, Tyler et al., 1985)²⁰. Se han utilizado en la estimulación de carbonatos como fluidos de estimulación autónomos o como agentes de control de hierro. Para el año 1997, los investigadores Fredd y Fogler²¹ fueron los primeros en evaluar los agentes quelantes para estimular depósitos de carbonato y arenisca.

En el 2009, se introdujo un nuevo quelato respetuoso con el medio ambiente (ácido L-glutámico, ácido N, N-diacético, o GLDA), fabricado a partir de ácido L-glutámico (glutamato monosódico). Parkinson et al. (2010)²² utilizaron HEDTA a pH=4 para estimular un depósito de arenisca multicapa con diferentes contenidos de carbonato y obtuvieron resultados positivos en el campo. LePage et al. (2011) introdujeron GLDA como un fluido de estimulación independiente para depósitos de carbonato. Mahmoud et al. (2011a, b) llevaron a cabo pruebas de flujo de núcleo para optimizar la concentración y el volumen de GLDA necesarios para acidificar las rocas carbonatadas a temperaturas de hasta 300°F.²³

2.4. SOLUBILIDAD DE QUELATOS

La solubilidad es la cualidad que permite diferenciar la capacidad que posee cierta cantidad de soluto de disolverse en contacto a una cantidad de disolvente, esta depende de la naturaleza tanto del soluto y del disolvente así como de las condiciones termodinámicas como temperatura y presión a las cuales se encuentra el sistema. Los APC muestran dentro de sus propiedades alta solubilidad a un elevado pH debido a la ionización completa de los grupos carboxilato, siendo de gran ventaja en la fabricación comercial comenzando en la producción de sales de

²⁰ SHAUGHNESSY, C.M., KLINE, W.E. EDTA removes formation damage at Prudhoe Bay. SPE SPE-11188-PA.1983.

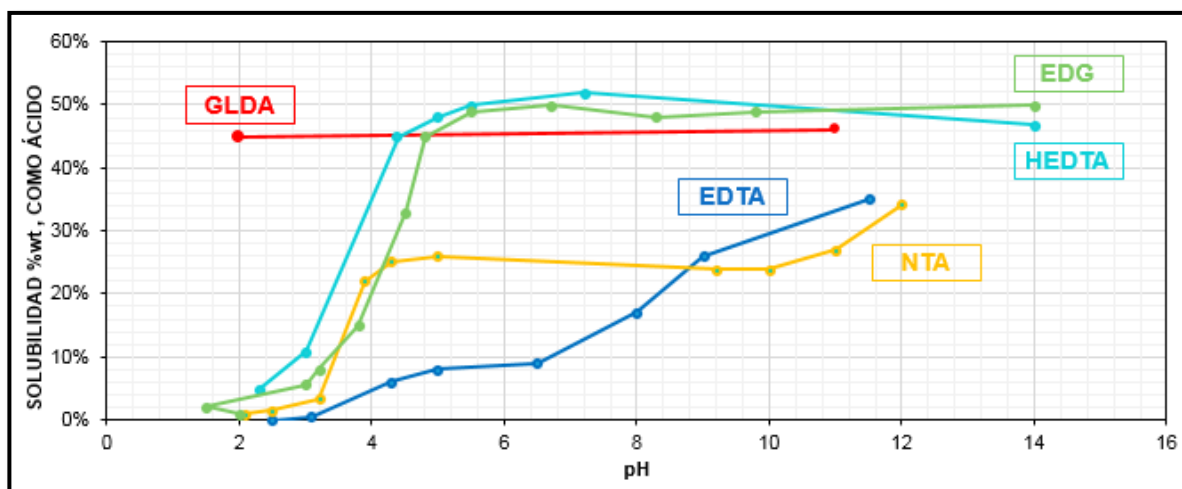
²¹ FREDD, C.N. AND FOGLER, H.S. Op Cit. Pág 5-6.

²² Parkinson, M. "Stimulation of multilayered high-carbonate-content sandstone formations in West Africa using chelant-based fluids and mechanical diversion". SPE 128043.

²³ H.A. Nasr-El-Din, H. Dana and V; and T. Stanitzek, C.A. de Wolf, and A. Alex. Field treatment to stimulate an oil well in an offshore sandstone reservoir using a novel, low-corrosive, environmentally friendly fluid. SPE 168163. 2015. Pág.1-2.

sodio del quelato en contraste a la baja solubilidad a un pH bajo debido a la protonación de los grupos carboxilato, suprimiendo la ionización del quelato²⁴. En la figura 6 se presenta la solubilidad de ciertos quelatos de acuerdo a su pH y su %wt.

Figura 6. Solubilidad de varios quelatos de sodio, en función del pH y %wt



Modificada de: LEPAGE, J.N., DE WOLF, C.A, BEMELAAR, J.H. and NASR-EL-DIN, H.A. An environmentally friendly stimulation fluid for high-temperature applications. SPE-121709-PA. 2010. Pág. 3

Examinando el GLDA a un pH entre 2-3, su solubilidad excede el 40%wt (en peso), siendo esta una desventaja en el aislamiento del ácido sólido a escala comercial; sin embargo, su uso potencial como ácido concentrado que contiene un quelante puro es significativo para la industria. Para condiciones extremas de pH, la alta fuerza iónica y el bajo contenido de agua libre ofrece una gran flexibilidad en diversas aplicaciones que van desde estimulación, eliminación de incrustaciones y limpiezas de tortas de filtración.

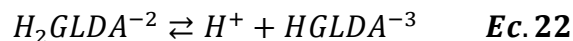
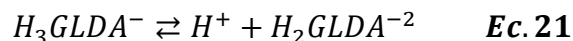
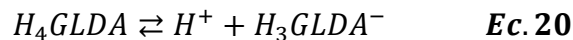
²⁴ LEPAGE, J.N., DE WOLF, C.A, BEMELAAR, J.H. and NASR-EL-DIN, H.A. An environmentally friendly stimulation fluid for high-temperature applications. SPE-121709-PA. 2010. Pág. 2-3.

2.5. EFECTO DEL pH EN LA DISOCIACIÓN DEL GLDA

El GLDA reacciona con la calcita por diferentes mecanismos según el tipo de reacción dominante en la superficie, este se determina sobre la base del pH del medio de reacción.

En el ataque ácido (o ataque H^+) realizado a un pH bajo en el que el GLDA actúa como ácido poliprótico donde los iones hidrógeno (H^+) atacan al componente carbonato en la superficie, se da lugar a la disolución del calcio como iones libres en solución. Para un pH mayor que 11, el ácido es completamente desprotonado y el mecanismo principal es el mecanismo de quelación, donde el quelante ataca el sitio de calcio, agarra el ion y forma un complejo estable.

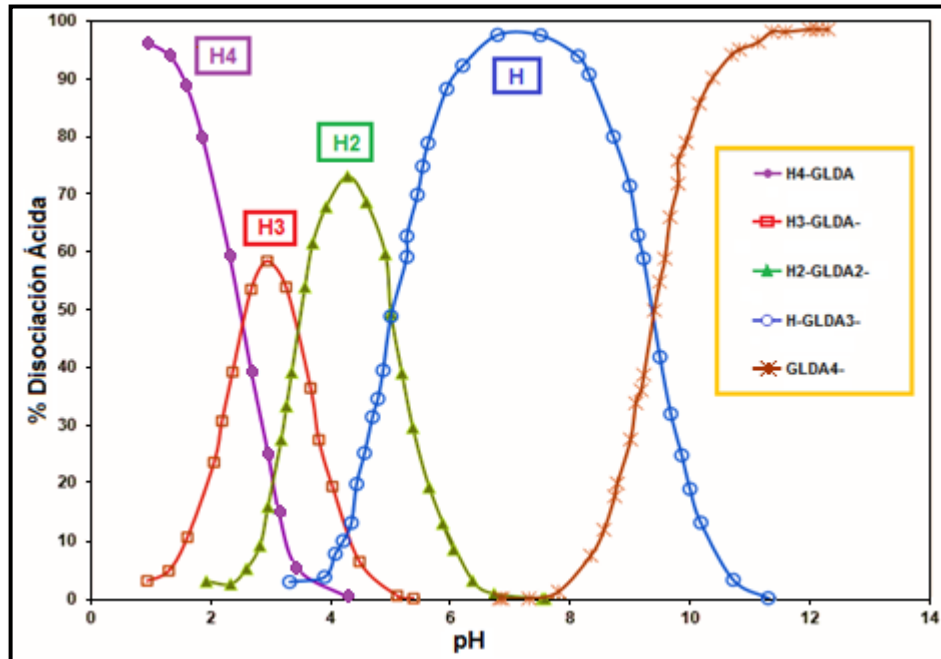
Por medio de un análisis de distribución de las especies iónicas se obtienen las constantes de equilibrio pK , que permiten conocer la especie predominante para distintas concentraciones. Las reacciones de disociación para el GLDA se muestran en las ecuaciones 20, 21, 22 y 23:²⁵



En la figura 7 se presenta el porcentaje de disociación del GLDA a distintos pHs.

²⁵ RABIE, AHMED I., MAHMOUD, MOHAMED A. AND NASR-EL-DIN, HISHAM A. Op. cit. Pág. 3-4.

Figura 7. Disociación del GLDA a 25°C

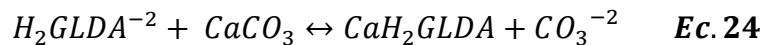


Modificada de: RABIE, Ahmed I., MAHMOUD, Mohamed A. and NASR-EL-DIN, Hisham A. Reaction of GLDA with Calcite: Reaction kinetics and transport study. SPE 139816. 2011. Pág. 12

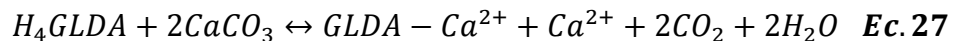
Es de gran importancia determinar el mecanismo de reacción que explique el comportamiento del ácido e identifique las condiciones que resultan en el rendimiento óptimo, las reacciones de disociación son función del pH de la solución y de los coeficientes de disociación (pK_a) de cada reacción. La forma ácida completa (H_4GLDA) tiene mayor predominio a un pH debajo de 2, mientras que la forma totalmente desprotonada ($GLDA^{-4}$) está en mayor presencia a un pH mayor que 11. En condiciones neutras ($pH=7$) domina la forma monoprótica ($HGLDA^{-3}$).

2.6. MODELO ANALÍTICO DEL PODER DE DISOLUCIÓN

Las reacciones mostradas a continuación representan reacciones de quelación del GLDA cuando diferentes ligantes atacan los sitios del calcio antes que los sitios de carbonatos en la superficie, agarrando el ion y formando complejos estables, como se muestra en las ecuaciones 24, 25 y 26:²⁶



Para determinar el poder de disolución del GLDA se tiene que conocer la ecuación estequiométrica del GLDA con calcita que se puede dar como se muestra en la ecuación 27:²⁷



De la ecuación anterior se concluye que tomando una (1) mol de H_4GLDA se logra disolver dos (2) moles de calcita. Empleando el poder de disolución gravimétrica con 100%wt (en peso) de GLDA, se puede determinar utilizando la ecuación 24 (Hill et al., 1993):

$$\beta = \frac{MW_{CaCO_3} \cdot \alpha_{CaCO_3}}{MW_{GLDA} \cdot \alpha_{GLDA}} \quad \text{Ec. 28}$$

Donde:

²⁶ RABIE, AHMED I., MAHMOUD, MOHAMED A. AND NASR-EL-DIN, HISHAM A. Op. cit. Pág. 4-5.

²⁷ NASR ELDIN MAHMOUD, Mohamed Ahmed. Removing of formation damage and enhancement of formation productivity using environmentally friendly chemicals. Cap. 5. Effect of reservoir fluid type on the stimulation of calcite cores using chelating agents. 2011. Pág. 132.

$$MW_{CaCO_3} = \text{Peso molecular carbonato de calcio} = 100.09 \text{ lb} - \text{mol}$$

$$MW_{GLDA} = \text{Peso molecular GLDA} = 351.1 \text{ lb} - \text{mol}$$

$$\alpha_{CaCO_3} = \text{Coeficiente estequiometrico de } CaCO_3 = 2$$

$$\alpha_{GLDA} = \text{Coeficiente estequiometrico de GLDA} = 1$$

El poder de disolución volumétrica (X) es el volumen de mineral disuelto por un volumen dado de C, puede definirse por medio de la ecuación 29 (Hill et al 1993).

$$X = \beta \cdot \frac{\rho_{GLDA}}{\rho_{CaCO_3}} \quad \text{Ec. 29}$$

Para determinar la distancia de penetración a una profundidad requerida se puede determinar el volumen de GLDA requerido usando el poder de disolución, explicado en las ecuaciones 30 y 31:

$$V_{GLDA} = \frac{V_{CaCO_3}}{X} \quad \text{Ec. 30}$$

$$V_{CaCO_3} = \pi \cdot (r_{GLDA}^2 - r_w^2)(1 - \phi)(x_{CaCO_3}) \quad \text{Ec. 31}$$

Donde:

V_{GLDA}
= Volumen de GLDA requerido para disolver

V_{CaCO_3} = Volumen de calcita

X = Poder de disolución volumétrica

r_{GLDA} = radio del pozo a ser acidificado

r_w = radio del pozo

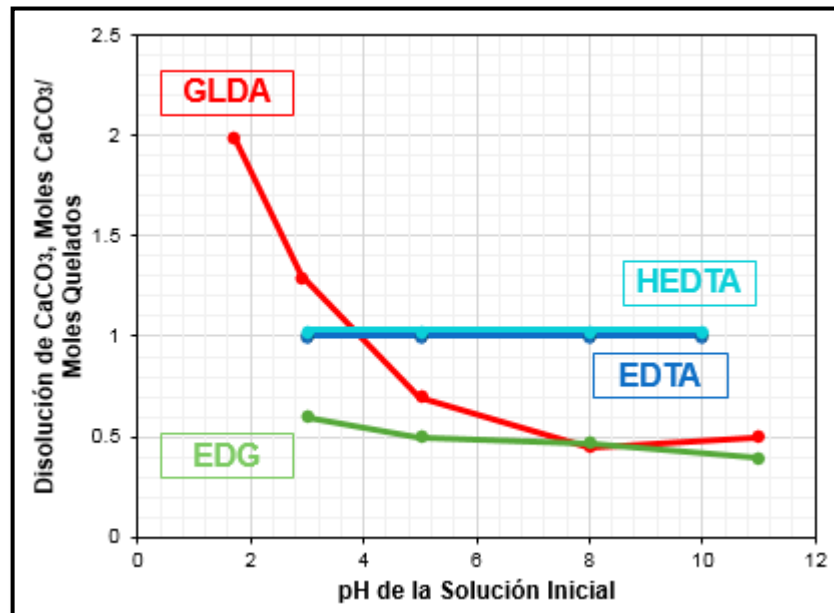
ϕ = Porosidad

x_{CaCO_3} = fracción volumétrica de la calcita

2.7. DISOLUCIÓN DE CALCITA CON QUELATOS

Para un pH mayor a 5, las capacidades de disolución de fluidos con quelatos están radicadas por la capacidad de formar complejos de Ca^{+2} . El EDTA y EL HEDTA muestran una eficiencia molar cercana al 1:1 en su capacidad de disolución de calcita. Siendo menos eficiente con constantes de estabilidad bajas como el GLDA, NTA y EDG, incluso a un pH entre 11-12 donde su capacidad de complejación es máxima, su capacidad de disolución para un 20%wt de EDTA (pH de 12) o de HEDTA es de 0.52 y 0.74 lb de calcita/gal, respectivamente. En la figura 8 se presenta la disolución de CaCO_3 en ciertos quelatos a $\text{pH}=20^\circ\text{C}$.

Figura 8. Disolución de CaCO_3 con varios quelatos en función del pH@ 20°C



Modificada de: LEPAGE, J.N., DE WOLF, C.A, BEMELAAR, J.H. AND NASR-EL-DIN, H.A. An environmentally friendly stimulation fluid for high-temperature applications.SPE-121709-PA. 2010. Pág. 4

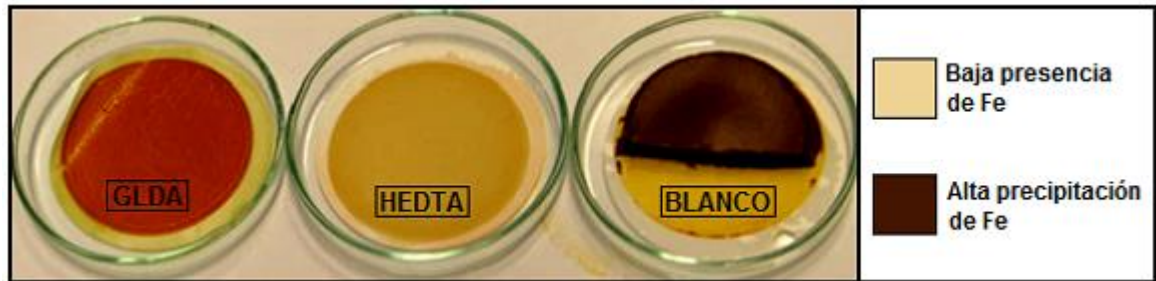
Para pH menor a 5, los APC se comportan como ácidos normales disolviendo la calcita mediante una reacción de protonación, pero al consumirse el ácido, el quelato interior proporciona el trabajo de formación de complejos de Ca^{+2} o Fe^{+3} impidiendo la deposición de estos últimos, implicando que quelatos como el GLDA posean alta solubilidad a pH bajo ofreciendo sus principales propiedades de disolución y quelación. Dado el caso, un mol de GLDA a un pH inicial de 3 puede disolver aproximadamente 1.5 moles de calcita mientras un mol de GLDA-H4 a un pH de 1.5 puede disolver 2 moles de calcita. Tomando como base un galón para una solución al 20% en peso de GLDA, se puede disolver entre 1.1 – 1.5 *lbm de calcita/gal*, respectivamente.

Entre las funciones principales de los quelatos está controlar y prevenir la precipitación de $Fe(OH)_3$ conforme aumenta el pH del ácido implementado. En los experimentos realizados en los filtrados de soluciones con contenido de GLDA, estos concluyen mencionando la coloración del filtro y el filtrado relacionadas a la presencia de contenido de Fe^{+3} . En contraste, para tubos de ensayos para concentraciones de 25000 ppm de Fe^{+3} se observa un filtro con una coloración casi blanca con una pequeña cantidad de $Fe(OH)_3$.²⁸ Siendo esta última una condición extremadamente alta, se necesitaría un exceso considerable de GLDA para reducir la formación y precipitación de $Fe(OH)_3$.

En la figura 9 se presenta el exceso de $CaCO_3$ en ácido gastado en presencia de hierro (Fe).

²⁸ LEPAGE, J.N., DE WOLF, C.A., BEMELAAR, J.H. and NASR-EL-DIN, H.A. Op. Cit. Pág. 3-4.

Figura 9. Exceso de CaCO_3 en ácido gastado en presencia de 25000 ppm de Fe^+



Modificada de: LEPAGE, J.N., DE WOLF, C.A., BEMELAAR, J.H. and NASR-ELDIN, H.A. An environmentally friendly stimulation fluid for high-temperature Applications. SPE-121709-PA. 210. Pág. 5

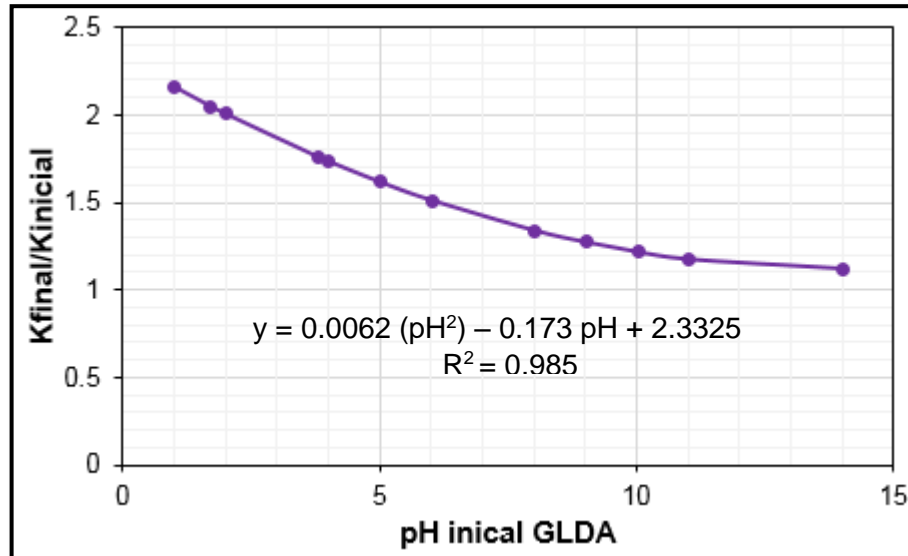
2.8. EFECTO DEL pH

En pruebas realizadas en núcleos Pink Desert Limestone, se menciona acerca de mejores rendimientos del GLDA a un $\text{pH}=3$ que para un rendimiento de un $\text{pH}=1.7$ en núcleos de 20 pulgadas; evidenciando una reducción en los volúmenes porosos requeridos siendo de 0.7 y 0.45 respectivamente.²⁹ Durante los experimentos no se evidenció degradación del GLDA manteniendo su concentración mientras las pruebas se llevaban a cabo.

En la figura 10 se presenta el efecto del pH en el GLDA en la relación de permeabilidad para muestra Berea.

²⁹ Mahmoud, M.A., Nasr-El-Din, H.A. and De Wolf, C.A. Sandstone acidizing using a new class of chelating agents. SPE 139815. 2011. Pág. 13.

Figura 10. Efecto del pH en la relación de permeabilidad para Berea



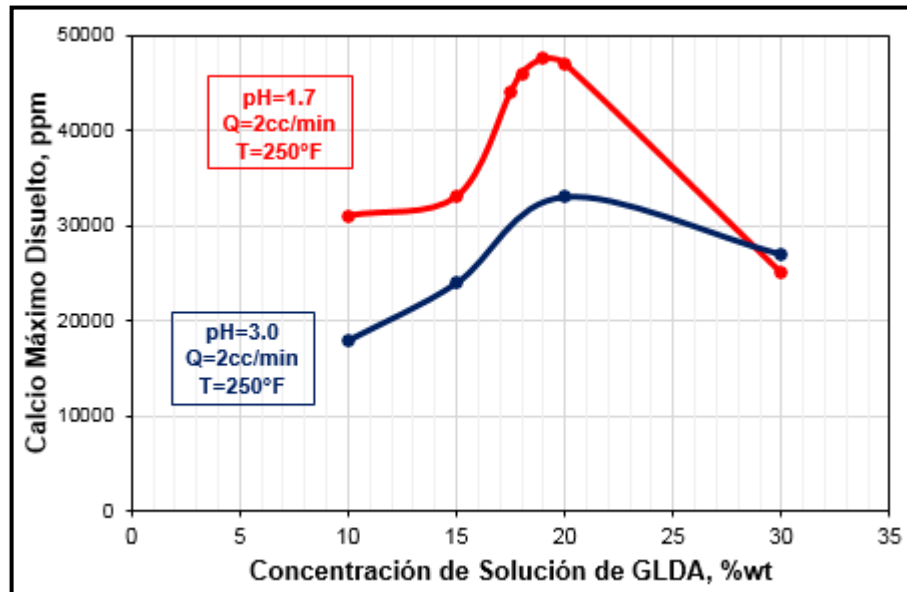
Modificada de: Mahmoud, M.A., Nasr-EI-Din, H.A. and De Wolf, C.A. Sandstone acidizing using a new class of chelating agents. SPE 139815. 2011. Pág. 13

2.9. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN

Se estudiaron las variaciones en la concentración de GLDA para los volúmenes requeridos en la prueba, en porcentajes de 10, 15, 20 y 30% en peso a pH de 1.7 y 3. Según la evidencia para altas concentraciones, la reacción disminuye debido a la reducida actividad del fluido por los efectos retardantes de la disolución de los productos disueltos y el incremento de la viscosidad del GLDA.

En la figura 11 se presenta el efecto de la concentración de GLDA, a pH de 1.7 y 3, en la cantidad de calcio disuelto.

Figura 11. Efecto de la concentración del GLDA en la cantidad de calcio disuelto



Modificada de: Mahmoud, M.A., Nasr-El-Din, H.A., De Wolf, C.A and Alex A.K. Stimulation of carbonate reservoirs using GLDA (chelating agent) solutions. SPE 132286.2010. Pág. 12

Para una concentración al 30% en peso de solución de GLDA, el volumen poroso requerido fue de 3.85 y 4 a un pH de 1.7 y 3, respectivamente. En contraste, para concentraciones al 10% en peso el volumen poroso requerido³⁰ aumenta siendo este de 5.85 y 7.35 para valores de pH de 1.7 y 3, respectivamente.

2.10. EFECTO DE LAS SALES INORGÁNICAS SIMPLES

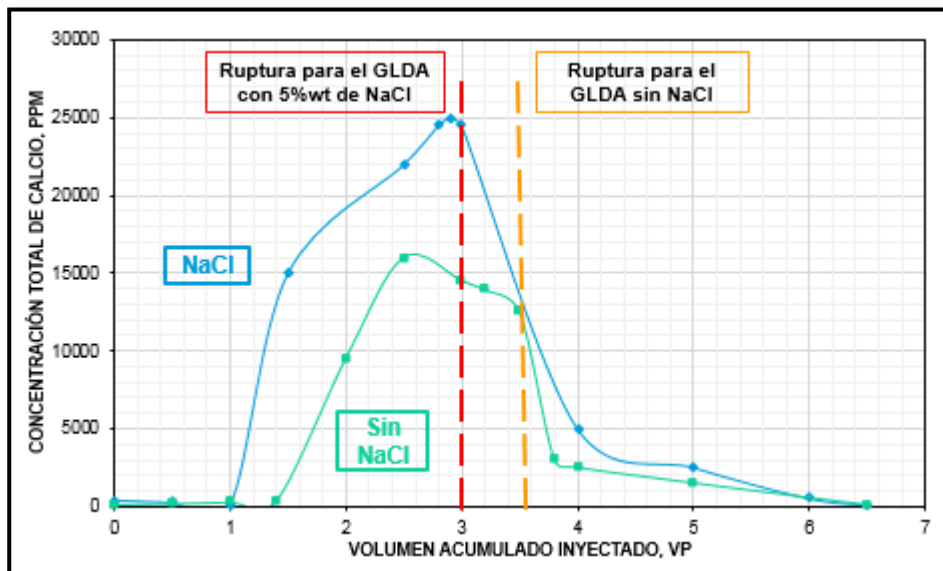
En pruebas realizadas con 5% en peso de NaCl a concentraciones de muestras a distintos pH y para concentraciones al 20% de GLDA y a un pH=1.7, se evidencia una aceleración en la reacción para alcanzar el equilibrio en la concentración de Ca

³⁰ MAHMOUD, M.A., NASR-EL-DIN, H.A., DE WOLF, C.A. and LEPAGE, J.N. Stimulation of carbonate reservoirs using GLDA (chelating agent) solutions. SPE 132286. 2010. Pág. 5-7.

luego de 10 minutos. Por otra parte, en otro experimento en el cual no se adicionó NaCl se evidenció un requerimiento adicional de 4 horas para alcanzar el equilibrio. En cuanto a los volúmenes porosos aplicados para el tratamiento³¹, contenían cloruro de sodio (NaCl) al 5%wt con una concentración de GLDA al 20%wt a un pH=3.8, para dos desplazamientos a caudal de $2\text{cm}^3/\text{min}$ y a 300°F . Para la ruptura del núcleo fue de 3 y 3.5 VP para 20%wt de GLDA sin NaCl y con 5%wt de NaCl, respectivamente.

En la figura 12 se presenta el efecto que tiene el NaCl en el GLDA en una prueba de desplazamiento a 300°F .

Figura 12. Efecto de NaCl en el GLDA durante experimento de desplazamiento a 300°F



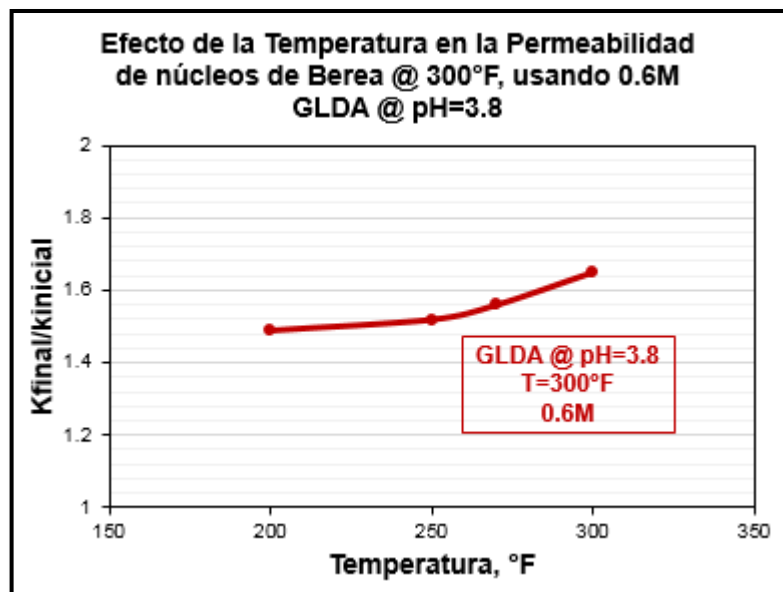
Modificada de: Mahmoud, M.A., Nasr-El-Din, H.A, De Wolf, A. and LePage, J.N. Optimum injection rate of a new chelate that can be used to stimulate carbonate reservoirs. SPE 133497. 2010. Pág. 22

³¹ Mahmoud, M.A., Nasr-El-Din, H.A, De Wolf, A. and LePage, J.N. Optimum injection rate of a new chelate that can be used to stimulate carbonate reservoirs. SPE 133497. 2010. Pág. 22.

2.11. EFECTO DE LA TEMPERATURA

El aumento de temperaturas mejoró el rendimiento del GLDA sin modificar la tasa de inyección óptima requerida. En los ensayos manejados para núcleos de caliza a $1\text{cm}^3/\text{min}$ en soluciones al 20% en peso con un pH de 3, el volumen poroso de GLDA disminuyó de 3.11 a 180°F a 2.5 VP a 250°F . En la figura 13 se presenta el efecto que tiene la temperatura en la permeabilidad de núcleos de Berea.

Figura 13. Efecto de la temperatura en la permeabilidad de núcleos de Berea



Modificada de: Mahmoud, M.A., Nasr-El-Din, H.A. and De Wolf, C.A. Sandstone acidizing using a new class of chelating agents. SPE 139815. 2011. Pág. 15

2.12. CORROSIÓN

La corrosión es un proceso que resulta de la pérdida de metal por las interacciones entre el metal y el medio en que se encuentra. En el sector del petróleo y gas, la corrosión de los equipos de fondo de pozo y la tubería puede resultar en fugas, fallas del equipo o pérdidas en la integridad estructural, efecto que se reflejan en la

producción y la seguridad del equipo de trabajo. La tasa de corrosión varía ya sea por factores como la temperatura ambiental, el tipo de metal y la duración del tratamiento, por lo tanto, es conveniente determinar con anticipación el tipo y la concentración de los inhibidores de corrosión añadidos al fluido de tratamiento.

Para el sector de los hidrocarburos, los ácidos fuertes e iones de cloruros producen corrosión uniforme y corrosión por hendidura, conocida como pitting (picaduras), siendo esta la más común.³² En la figura 14 se presenta el efecto de la corrosión en cupones L-80 después de su respectiva prueba.

Figura 14. Cupones L-80 después de una prueba de corrosión a 260°F



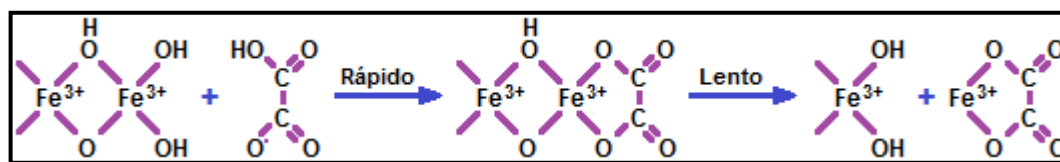
Modificada de: Nasr-El-Din, H.A., Dana, H. Tomos, V., Stanitzek, T and de Wolf, C.A., Alex, A. Field treatment to stimulate an oil well in an offshore sandstone reservoir using a novel, low corrosive, environmentally friendly fluid. SPE 168163. 2014. Pág. 5

³² Fontana, M. and Greene, N. 1967. Corrosion engineering, first edition, New York: Mc-Graw Hill.

2.12.1. Corrosión de APC's. La corrosividad de los APC's sobre los metales ha sido ampliamente estudiada por ser una alternativa a formulaciones de HCl para altas temperaturas. Los APC's se emplean a menudo a pH=4 para acidificaciones independientes. La tasa de corrosión depende mucho del tipo de metal corroído. De Wolf et al 2012³³, demostró que para aleaciones de acero al cromo las formulaciones ácidas del GLDA no requieren inhibidor de corrosión para temperaturas debajo de 300°F.

El mecanismo de disolución de la capa del óxido metálico es similar a la de superficies minerales. Los agentes quelantes adsorben dentro de la capa oxidada del metal y la disuelven a través de la superficie del mecanismo de complejación. En la figura 15 se presenta la corrosión de capa de óxido de hierro en presencia de un agente quelante.

Figura 15. Corrosión de capa de óxido de hierro por un agente quelante



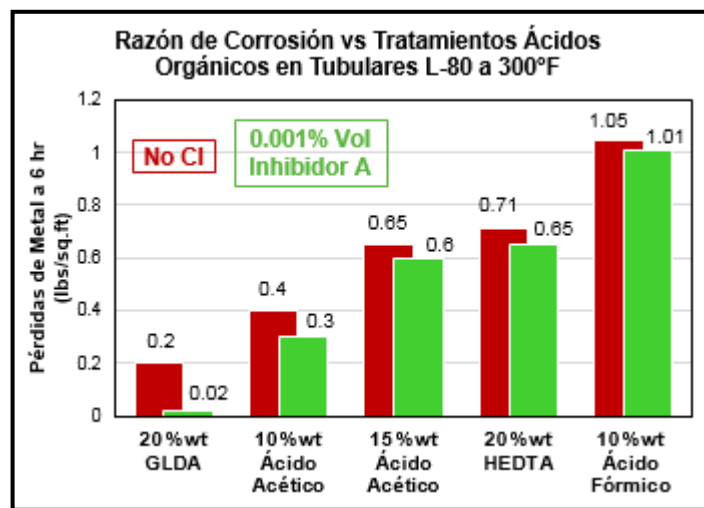
Modificada de: ALMUBARAK, Tariq, HONG NG, Jun, AND NASR-EL-DIN, Hisham. A review of the corrosivity and degradability of aminopolycarboxylic acids. OTC-27535-MS. 2017. Pág. 6

³³ De Wolf, C., Nasr-El-Din, H. A., and Bouwman, E. R. A. A new, low corrosive fluid to stimulate deep wells completed with Cr-based alloys. Presented at the SPE international conference and exhibition on oilfield corrosion. SPE-152716-MS. 2012.

2.12.1.1. Antecedentes de aplicación. En el 2015,³⁴ se realiza un ensayo para determinar la tasa de corrosión para el GLDA de 20%wt para tubería L-80, 13Cr y S13Cr y dúplex a temperaturas de 200 a 300°F (90°C-149°C) durante 6 horas, detallando una velocidad de corrosión para el L-80 de 0.05 lb/ft^2 , requiriendo un inhibidor para tasas aceptables, para tubería enrollada y de perforación a una temperatura por debajo de 320°F (160°C) a 1000 psi. Mientras que al aplicar el mismo ensayo en tuberías de cromo como Cr-13 los niveles de corrosión fueron bajos, sin embargo, los ensayos resultaron aceptables hasta una temperatura de 350°F (177°C) puesto que a partir de esta temperatura se requiere de inhibidores de corrosión para estas tuberías manteniéndolas por debajo de 0.05 lb/ft^2 .

En la figura 16 se presentan las tasas de corrosión para varios ácidos orgánicos en cupones L-80 con y sin presencia de inhibidor.

Figura 16. Tasas de corrosión para varios ácidos orgánicos en Cr-13 sin inhibidores

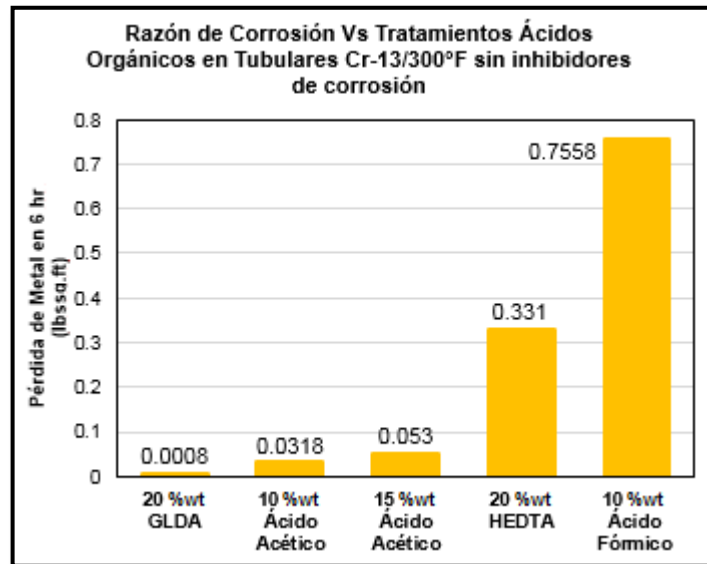


Modificada de: Nasr-El-Din, Hisham. HT stimulation fluid based on GLDA meets productivity, environmental need. 2013. Pág. 1

³⁴ Low corrosive fluid to stimulate deep wells completed with Cr based alloys. SPE 152716. 2012. Pág. 20.

En la figura 17 se presentan las tasas de corrosión para varios ácidos orgánicos en cupones de Cr-13 sin inhibidores.

Figura 17. Tasa de corrosión de varios ácidos orgánicos, con y sin inhibidor



Modificada de: DE WOLF, C.A., NASR-EL-DIN, H.A., BOUWMAN, A., BANG. E.R.A. AND NAYLOR. E. A NEW. Low corrosive fluid to stimulate deep wells completed with Cr based alloys. SPE 152716. 2012. Pág. 7

2.13. DEGRADACIÓN DE APCA

La degradación de los APCA se puede dividir en tres procesos amplios pero no exhaustivos: térmico, foto y biodegradación. La implementación en la industria del petróleo se realiza para conocer los productos de las degradaciones, además de dar una idea de posibles problemas surgidos de las interacciones negativas de estos productos con otros aditivos.

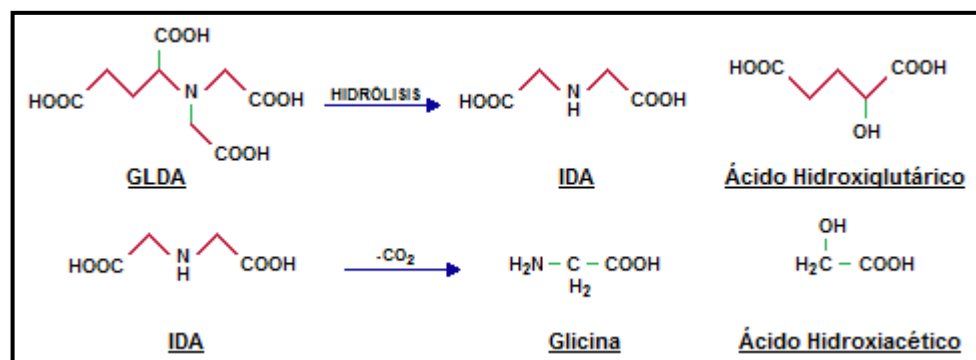
Algunos APCA al degradarse producen otros APCA con constantes de estabilidad más bajas que puedan realizar los APCA originales. Esto puede disminuir el impacto de la degradación en los sistemas de agente quelante.

Los ácidos aminopolicarboxílicos son una excepción, aun así, para los APCA es importante conocer su comportamiento antes de llevarlos a campo, a su vez examinar los productos de la degradación de las moléculas y determinar si causarán precipitación o están involucradas en reacciones secundarias indeseadas con otros aditivos.

En un examen a la descomposición del GLDA a pH de 4 hasta 12 horas se logra identificar glutamato monosódico monohidratado, IDA, oxotetrahidrofuran-2 de ácido carboxílico, ácido hidroxiglutarico y ácido acético con IDA y ácido hidroxiglutarico como degradación térmica primaria.

En la figura 18 se presenta el mecanismo de degradación del GLDA a bajo pH.

Figura 18. Mecanismo de degradación del GLDA a pH bajo



Modificada de: ALMUBARAK, Tariq, HONG NG, Jun, AND NASR-EL-DIN, Hisham. A review of the corrosivity and degradability of aminopolycarboxylic acids. OTC-27535-MS. Texas A&M University, 2017. Pág. 10

2.14. BIODEGRADACIÓN

La biodegradación en los APCA es un factor decisivo de selección debido a los efectos nocivos al medio ambiente, puesto que logran crear especiación,

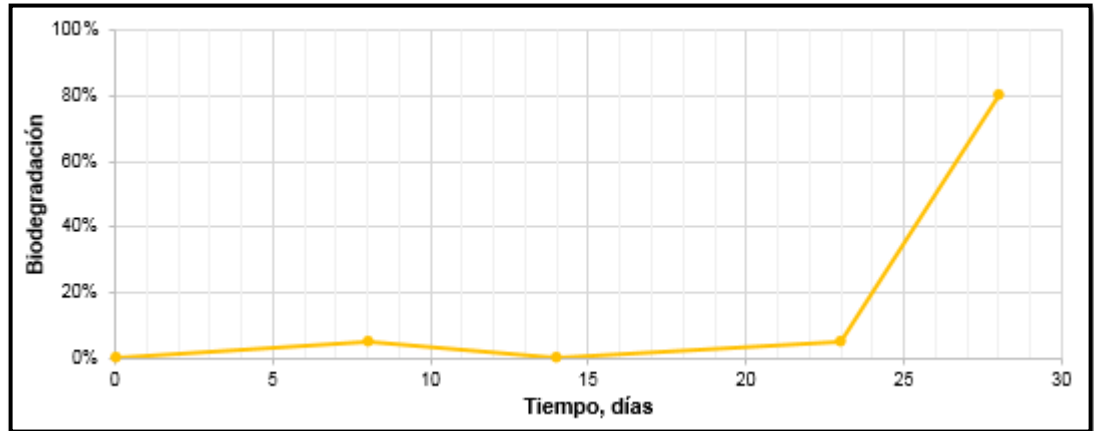
biodisponibilidad de los metales y levantamiento de metales tóxicos en las aguas subterráneas por parte de los sedimentos.

En general, la biodegradabilidad de los agentes quelantes en el campo petrolero se evalúa utilizando pruebas y estándares de la OCDE (Organización de Cooperación y Desarrollo Económicos). Agentes quelantes biodegradables tales como S, S-EDDS a menudo se ensayaron como un control para determinar si las condiciones de la prueba eran favorables para la biodegradación. Se cree que la biodegradabilidad de los APCA está influenciada por el número y el carácter de los átomos de nitrógeno presentes en la molécula.

La biodegradabilidad de L-GLDA, D-GLDA, NTA, y varios de sus quelatos metálicos fue estudiada por Van Ginkel et al. (2005)³⁵ utilizando pruebas de biodegradación de la OCDE y una cepa aislada BG-1. Se encontró que el L-GLDA era fácilmente biodegradable en todas las pruebas y sus quelatos se degradaron fácilmente por BG-1. En la figura 19 se presenta la prueba de biodegradación del GLDA.

³⁵ Van Ginkel, C. G. and Geerts, R. Full-scale biological treatment of industrial effluents containing EDTA. In biogeochemistry of chelating agents, ed. B. Nowak and J. M. Van Briesen. 2005. Chap. 11, 195-203.

Figura 19. Prueba de biodegradación GLDA



Modificada de: LEPAGE, J.N., DE WOLF, C.A., BEMELAAR, J.H. and NASR-EL-DIN, H.A. An environmentally friendly stimulation fluid for high-temperature applications. SPE-121709-PA. 210. Pág. 9

3. CAMPO COLORADO

3.1. GENERALIDADES

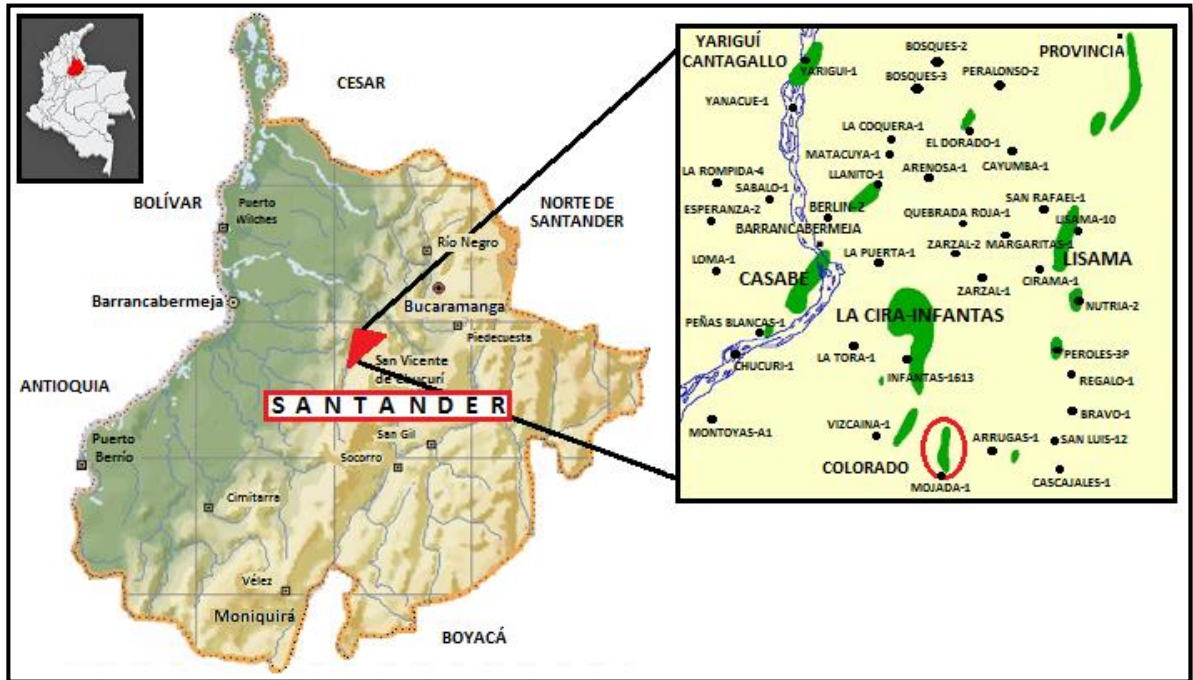
Campo Colorado es una unidad de operación de hidrocarburos y representó una unidad académica producto del convenio de cooperación empresarial suscrito entre la Universidad Industrial de Santander y ECOPETROL en el 2006; desde el 2009 se firmó un convenio con la empresa WEIL GROUP como aliado tecnológico.

3.2. LOCALIZACIÓN

Campo Colorado está localizado en la cuenca del Valle Medio del Magdalena (VMM) en la provincia estructural del piedemonte occidental de la cordillera oriental, en inmediaciones del municipio de San Vicente de Chucurí, al sureste del municipio de Barrancabermeja (Santander) y al sur del campo La Cira Infantas, entre coordenadas $X=1'036.000-1'040.500$ Este y $Y=1'238.000-1'247.500$ Norte con origen Bogotá, en el área de la antigua Concesión de Mares.

En la figura 20 se presenta la localización del campo Colorado.

Figura 20. Localización campo Colorado



Modificada de: <https://camposcuela.files.wordpress.com/2012/04/imagen1.png>

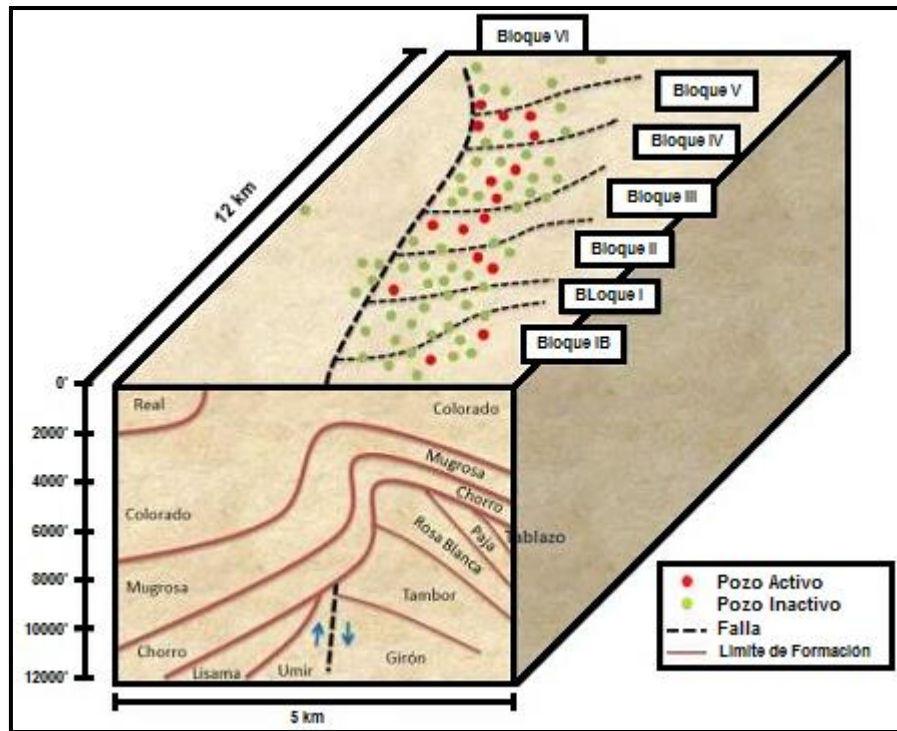
3.3. FORMACIONES PRODUCTORAS

La producción de hidrocarburos se extrae principalmente de las formaciones Mugrosa (Zonas B y C), Esmeralda (E) y La paz (D) de edad Oligoceno-Mioceno inferior, depositadas en un sistema fluvial meándrico; caracterizada por intercalaciones de depósitos, areniscas y lodolitas continentales. Mugrosa, su principal formación productora tiene acumulaciones de aceite liviano y gas con gravedad de 36 a 42°API.

La estructura del campo Colorado está conformada por un anticlinal asimétrico, comprendido por un sistema de fallas en el bloque colgante de la falla Colorado, de los cuales se distinguen 6 fallas de tipo inverso y una normal que evidencia la relajación del sistema de esfuerzos compresivos, por tal motivo el campo se divide

en 7 bloques. En la figura 21 se establece el perfil estructural y la distribución de bloques del campo Colorado.

Figura 21. Perfil estructural y distribución de bloques del campo Colorado



Modificada de: MARTÍNEZ, Rosa. AMAYA, Miguel. Aplicación de un tratamiento químico para el control de parafina en la tubería de producción en el crudo de Campo Escuela Colorado. Tesis de grado. 2010

3.4. PROPIEDADES DEL YACIMIENTO

La tabla 2 presenta los datos de las propiedades de las arenas de campo Colorado.

Tabla 2. Datos básicos de propiedades de las arenas

Parámetro	Arena B	Arena C	Arena D	Arena E
Temp. Yacimiento (°F)	114	174	186	186
API @ 60°F	41.2	39.7	40.1	40.1

Profundidad promedio (ft)	1800	3500	4700	5600
Presión de burbuja, Pb (psia)	648	2078	2958	2958
Viscosidad @ Pb (cP)	1.64	0.46	0.44	0.44
Bo @ Pb (RB/STB)	1.09	1.401	1.37	1.37
Porosidad (%)	15.7	14.5	13	13
Swi (%)	40	40	50	50
OOIP (MMBIs)	20.06	37.34	0.51	1.16
Rsb (scf/BIs)	140	648	667	667
Espesor promedio de arena (ft)	50	57	25	25
Área (acres)	634	1083	-	-

Modificada de: ECOPETROL S.A. Informe campo Colorado. Cálculo de reservas.
Ing. Jorge Camacho. Junio de 1978

La tabla 3 presenta los datos básicos de yacimiento de campo Colorado.

Tabla 3. Datos básicos de yacimiento

Parámetro	Zona B	Zona C	Zona DE
K (D)	0.05	0.1	0.01
Pb (psi)	648	2018	2958
Pi (psi)	566	2150	2875
Pa (psi)	200	400	400
μ (Cp)	1.6	0.46	0.44
T(°F)	114	174	186
RSB (ft^3/bbl)	140	648	667

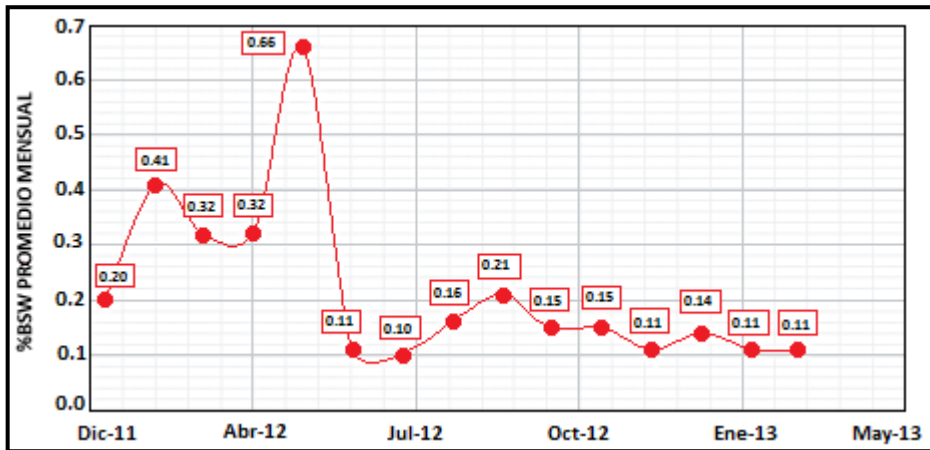
Modificada de: Campo Colorado. Cuarto informe de yacimientos campo Colorado

3.5. CORTE DE AGUA, SALINIDAD Y BSW EN CAMPO COLORADO

La cantidad de agua emulsionada representada por el BSW para los años 2012 y 2013 también ha sido baja, en la figura 22 se presenta el % de BSW de campo Colorado en estos años, siendo su promedio de 0.21. En la figura 23 se muestra el

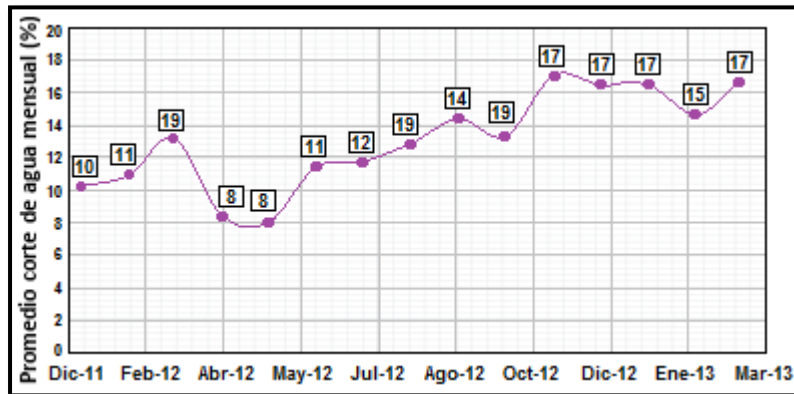
comportamiento del corte de agua del campo y en la tabla 4 se presentan los valores de salinidad promedio por bloque, el cual tuvo un promedio aproximado de 20000 ppm.

Figura 22. Porcentaje BSW campo Colorado (2012-2013)



Modificada de: Informes operativos de producción, oficinas campo Colorado. UIS

Figura 23. Corte de agua campo Colorado (2012-2013)



Modificada de: Informes operativos de producción, oficinas campo Colorado. UIS

Tabla 4. Saturación de agua promedio por bloque campo Colorado

Formación	Bloque 1	Bloque 2	Bloque 3
	Salinidad	Salinidad	Salinidad
Mugrosa B	34800 ppm NaCl	240000 ppm NaCl	240000 ppm de NaCl
Mugrosa C	53500 ppm NaCl	46000 ppm NaCl	46000 ppm de NaCl

Modificada de: RAMÍREZ, Jeny y MENESES, Johanna. Desarrollo de una metodología para la caracterización de atributos petrofísicos básicos de la formación Mugrosa: caso de estudio campo Colorado. Tesis de grado. UIS. 2008

Los pozos COL-37 y COL-69 se ubican en la misma zona pero el primero presenta concentraciones de iones más altas respecto al segundo. De acuerdo con la información de los intervalos cañoneados, se conoce que COL-69 tiene mayor influencia de acuífero, lo que permite inferir que hay un aporte adicional de agua que genera algún tipo de dilución, esto explicaría tal diferencia. Para los demás pozos, las concentraciones de los parámetros medidos presentan diferencias que son debidas a la ubicación de cada pozo, por tanto no es posible caracterizar el agua que aporta cada zona.

Los iones cloruros se encuentran en gran cantidad (9000-26000 mg/L). La salinidad del agua de formación es un indicativo de cloruro de sodio (NaCl) disuelto en el agua. La mayor fuente del ion cloruro es el NaCl, cabe destacar que a mayor salinidad más corrosiva es el agua. Generalmente se debe presentar un equilibrio entre los iones cloruros y sodio, debido a la diferencia significativa en las cantidades encontradas de NaCl.

Los iones calcio que se encuentran presentes en los pozos COL-37, COL-69, COL-52, COL-42, COL-40 y COL-49, en un rango de 240-630 mg/L, son de gran importancia ya que se combinan con iones bicarbonatos, carbonatos, sulfatos formando escamas adherentes o sólidos en suspensión. Se muestran variaciones

significativas para el calcio y magnesio, tal variación puede obedecer a que estos elementos presentes en las aguas naturales tienen amplia difusión en rocas ígneas y sedimentarias, por lo que su aporte puede ser variable.

Los iones magnesio también están presentes, generalmente se encuentran en concentraciones más bajas que las de calcio y se suman a problemas de escamas de CaCO_3 .³⁶

3.6. ANTECEDENTES DE CaCO_3 EN CAMPO COLORADO

En la tabla 5 se presenta la cantidad de carbonato de calcio precipitado en los pozos.

Tabla 5. Carbonato de calcio precipitado en pozos de campo Colorado

Pozo	P (psi)	T (F)	ST CaCO_3	Mg/L CaCO_3	Lb/KBbls CaCO_3
COL 37	25	86	1.71	35.27	12.35
COL 37	1335	174	7.77	177.19	62.05
COL 69	25	86	0.47	0.000	0.000
COL 69	1335	174	2.12	27.13	9.50
COL 42	25	86	0.40	0.000	0.000
COL 42	1335	174	1.90	32.64	11.43
COL 52	25	86	2.79	61.34	21.48
COL 52	1335	174	11.48	184.08	64.46
COL 49	25	86	1.36	8.13	2.85
COL 49	1335	174	5.91	1055.93	37.09
COL 40	25	86	1.64	14.46	5.06
COL 40	1335	174	7.11	86.49	30.29

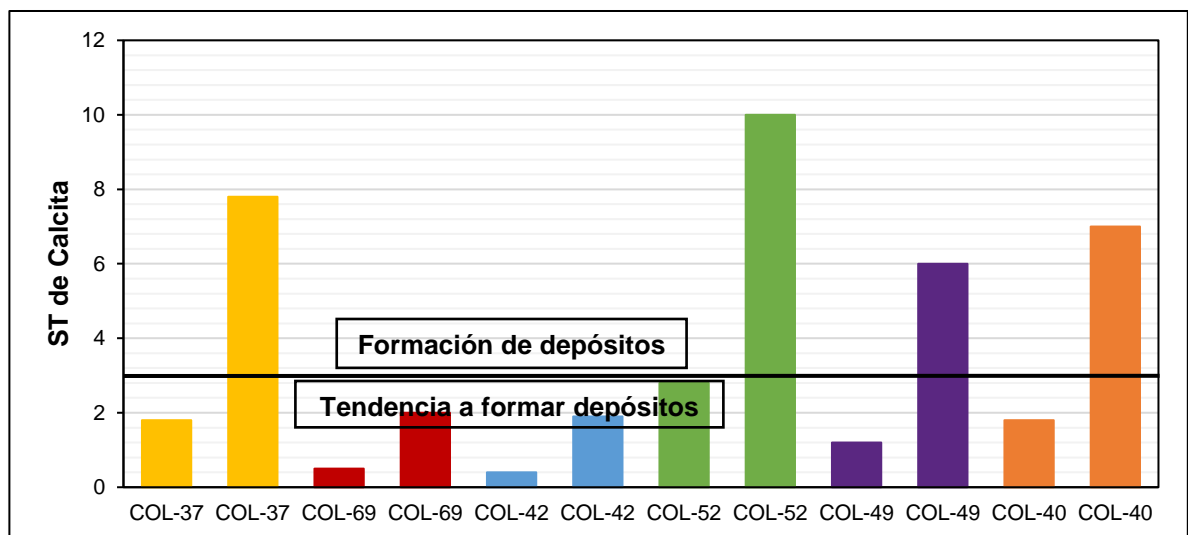
Modificada de: OliSystems, Scale Chem Version 3.0

Se muestra la cantidad de masa acumulada (mg/L o lb/KBbls) de CaCO_3 a presión y temperatura de fondo Mugrosa C (1335 psi, 174°F) y superficie (25 psi, 86°F).

³⁶ SIMANCAS C, Diana y VILLABONA D, Cindy. Diseño y evaluación de un fluido para la remoción de escamas de carbonato de calcio a partir de una solución de EDTA. Caso aplicado campo Colorado. 2012. Pág. 71.

Se asegura la formación de depósitos de carbonato de calcio en fondo de pozo para todos los pozos: COL-52 (64.455 lb/KBbls de masa precipitada), COL-37 (con 62.045 lb/KBbls de masa precipitada), COL-49 (37.091 lb/KBbls de masa precipitada), COL-40 (30.288 lb/KBbls de masa precipitada). Para los pozos COL-69 y COL-42 se tiene certeza acerca de su tendencia a formar depósitos de CaCO_3 en condiciones de fondo. En la figura 24 se presenta el índice de estabilidad para carbonato de calcio en el campo Colorado.

Figura 24. Índice de estabilidad para CaCO_3



Modificada de: SIMANCAS, Diana y VILLABONA, Cindy. Diseño y evaluación de un fluido para la remoción de escamas de carbonato de calcio a partir de una solución de EDTA: caso aplicado campo Colorado. Tesis de Grado. UIS. 2012

El pozo COL-52 muestra el mayor potencial para la formación de escamas de carbonato de calcio seguido por el pozo COL-37, COL-40 Y COL-49.

3.7. SELECCIÓN DEL POZO DE ESTUDIO

Después de analizar los posibles candidatos que presentan escamas de carbonato de calcio, se seleccionó el pozo COL-69 teniendo en cuenta que se encontraba en estado activo de producción, siendo este uno de los parámetros principales a la hora de recoger la muestra de crudo. Éste presentó una mayor favorabilidad debido a que fue el pozo al cual Ecopetrol permitió la toma de las muestras significativas.

En cuanto al núcleo seleccionado para determinar la prueba de interacción fluido-roca, se utilizó la muestra Berea 112 por las propiedades uniformes que presenta la formación, cabe mencionar que no se emplearon muestras del campo Colorado debido a que no se disponía de núcleos del pozo en estudio ni con propiedades similares a este para poder llevar a cabo el desarrollo de la prueba.

Con la información brindada por campo Colorado acerca de las permeabilidades y porosidades del mismo, se tomaron los valores promedio que se presentan en los anexos D y E para así escoger la muestra Berea más adecuada para realizar el análisis pertinente de estimulación química y poder llevar a cabo la remediación de daño.

En la figura 25 se presenta la recolección de crudo en el pozo COL-69.

Figura 25. Recolección de crudo COL-69



Fuente: Autores

4. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA LA EVALUACIÓN DEL GLDA

4.1. CARACTERIZACIÓN BÁSICA DEL FLUIDO

4.1.1. Solubilidad. En tubos de ensayo se mide una proporción de 75:25 (12 ml de producto y 4 ml de agua desionizada), esto se lleva a cabo para producto puro (GLDA@47%, pH =13) y producto formulado (GLDA@20%, pH=3). Se determina por medio visual la solubilidad del producto. Esta prueba se realiza en los laboratorios de Análisis Petrofísicos y Daño a la Formación (Guatiguará).

En la figura 26 se presenta la prueba de solubilidad realizada al producto puro y formulado.

Figura 26. Prueba de solubilidad en agua desionizada

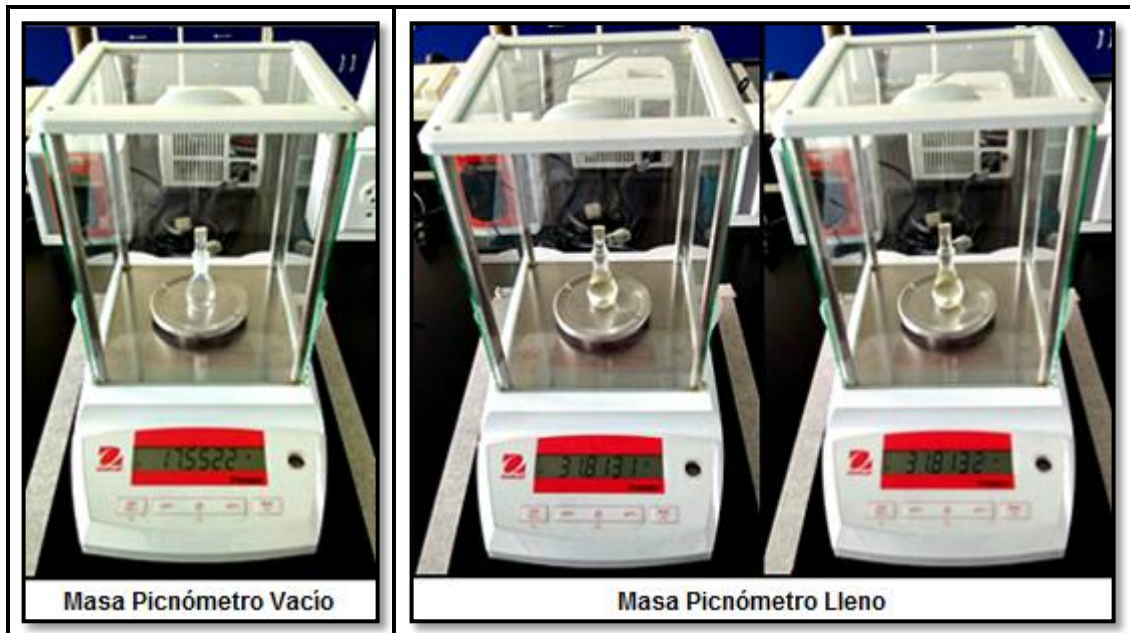


Fuente: Autores

4.1.2. Densidad. Se realiza la calibración de la balanza para asegurar la exactitud en los datos tomados, para el procedimiento correspondiente se utiliza un picnómetro de volumen debidamente calibrado, se llevan a cabo los cálculos para determinar la densidad del producto puro (GLDA). Esta prueba se determina en los laboratorios de Análisis Petrofísicos y Daño a la Formación (Guatiguará).

En la figura 27 se presenta la determinación de la densidad del GLDA y la tabla 6 muestra los datos de densidad medida con respecto a la ρ dada en la MSDS.

Figura 27. Determinación de la densidad del GLDA



Fuente: Autores

Masa Picnómetro Vacío

$$m_1 = 17.5522 \text{ g}$$

Masa Picnómetro Lleno

$$\bar{m} = 31.8131 \text{ g}$$

Masa Total

$$m_T = 14.2611 \text{ g}$$

Densidad

$$\text{Vol Picnómetro} = 10.141 \text{ cm}^3$$

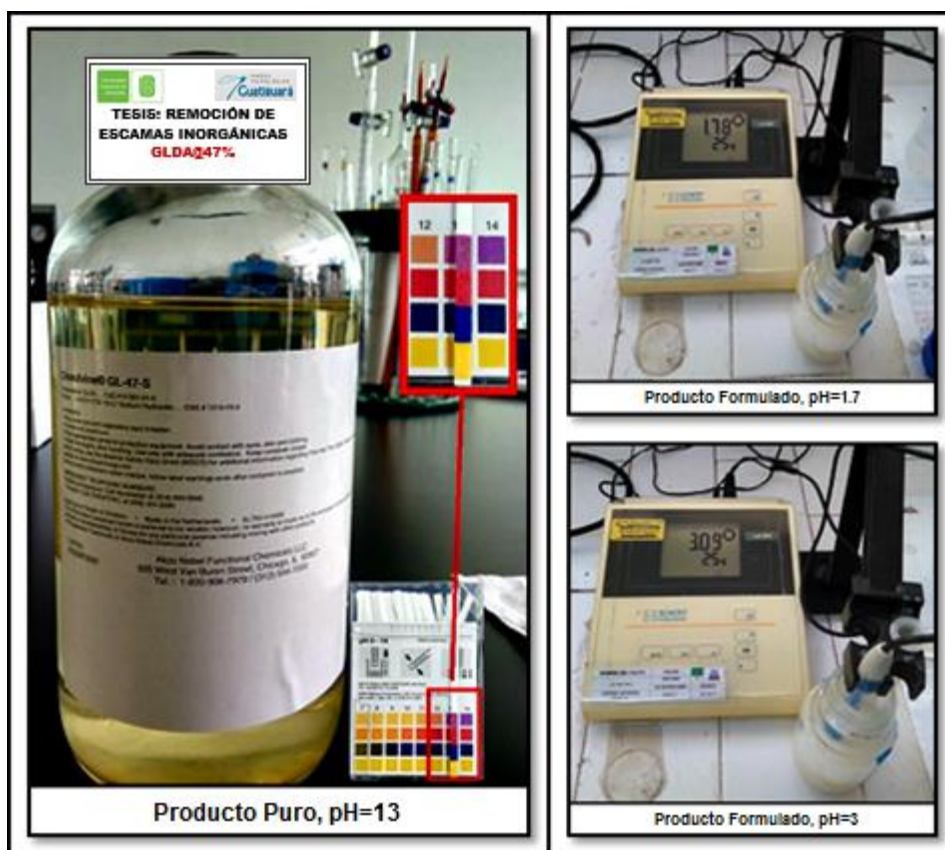
$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{14.2611 \text{ g}}{10.141 \text{ cm}^3}$$

$$\rho = 1.40628 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \text{ GLDA}$$

4.1.3. pH. Se le determina el pH al producto puro a través de la aplicación de tiras de pH. El producto cuenta con un pH inicial básico que por medio de la adición de HCl se lleva a un pH ácido de 1.7 y 3 debido a que el GLDA presenta mayor remoción de escamas de CaCO_3 en estas condiciones, estas mediciones de pH ácido se comprobaron en un pH metro en las instalaciones del ‘Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente - GIMBA’ (Guatiguará).

La figura 28 presenta la medición de pH del producto y la tabla 6 muestra los datos de pH medido con respecto al pH dado en la MSDS.

Figura 28. Medición de pH del GLDA



Fuente: Autores

4.1.4. Índice de refracción. El índice de refracción determina la reducción de la velocidad de la luz al propagarse por un medio homogéneo y a su vez, es un parámetro importante en cuanto al control de calidad de los productos. Su medida se lleva a cabo en el producto puro por medio de un refractómetro Bellingham + Stanley Serie RFM960 en los laboratorios de Análisis Petrofísicos y Daño a la Formación (Guatiguará).

En la figura 29 se presenta la medición del índice de refracción del producto y en la tabla 6 muestra los datos del índice de refracción medido.

Figura 29. Medición del índice de refracción del GLDA



Fuente: Autores

Tabla 6. Resultados caracterización básica del fluido

Producto	Solubilidad en H ₂ O		ρ Medida (g/ml)	ρ MSDS (g/ml)	pH Medido			pH MSDS
	Puro	Formulado	Puro		Puro	Formulado 1	Formulado 2	
GLDA	Soluble	Soluble	1.41	1.15-1.45	13	1.7	3	11-12
Producto	IR @22°C							
	Puro							
GLDA	1.44							

Fuente: Autores

4.1.5. Espectro infrarrojo. Esta prueba se realiza en las instalaciones del laboratorio de ‘Espectrometría de Masa’ teniendo como objetivo obtener la huella digital del producto como control de calidad de este.

En la figura 30 se muestra el espectrofotómetro infrarrojo BRUKER donde se realizó la prueba de espectro infrarrojo del producto y en el anexo A se presenta el espectro del producto puro y la caracterización correspondiente.

Figura 30. Espectrofotómetro infrarrojo



Fuente: Autores

4.2. PRUEBAS TÉCNICAS

4.2.1. Viscosidad del crudo. Para esta prueba se utiliza el crudo COL-69 y se lleva a cabo a condiciones de yacimiento ($T=80^{\circ}\text{C}$) empleando el método cinemático y la norma ASTM D88. La viscosidad es de 2.36 cP y se analiza en un viscosímetro DV2T Touch Screen Viscometer. En la figura 31 se muestra la determinación de la viscosidad del crudo.

Figura 31. Determinación de la viscosidad



Fuente: Autores

4.2.2. Gravedad API del crudo. De acuerdo a la norma ASTM D287-12b, se toma una muestra de 1000 ml de crudo COL-69 y se vierte en una probeta en la cual se deja suspendido un hidrómetro evitando que toque las paredes para poder tomar su registro. A su vez, se determina la temperatura a la que se encuentra el crudo de acuerdo con los grados API obtenidos. En la figura 32 se muestra la determinación de la gravedad API del crudo.

$^{\circ}\text{API observados} = 38.7 @ 76^{\circ}\text{F}$

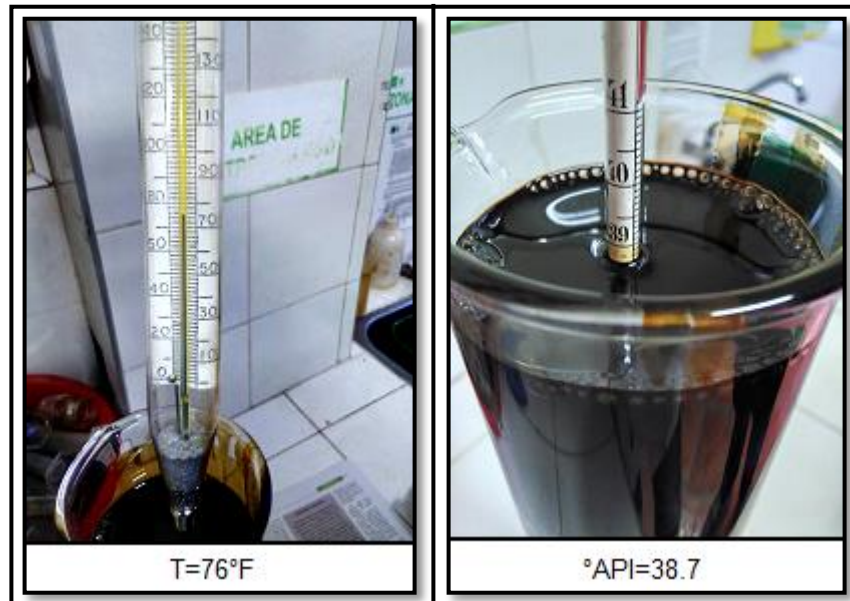
CORRECCIÓN $^{\circ}\text{API} @ 60^{\circ}\text{F}$

Factor de Conversión = 0.99

$^{\circ}\text{API corregido} = (38.7)(0.99)$

$^{\circ}\text{API corregido} = 38.692 @ 60^{\circ}\text{F}$

Figura 32. Gravedad API del crudo COL-69



Fuente: Autores

4.2.3. Pureza de la calcita. Por medio de un análisis cuantitativo con amorfo que se realiza en las instalaciones del Laboratorio de Rayos X (Guatigará), se determina las fases cristalinas contenidas en la muestra de calcita utilizada para la prueba de disolución. En la tabla 7 se muestran los porcentajes y los respectivos minerales identificados en el espécimen analizado.

En el anexo B se detalla la gráfica de un análisis comparativo de las fases identificadas por medio de Difracción de Rayos X.

Tabla 7. Fases cristalinas identificadas en la muestra

Fase		Nombre	%
Cristalino	$CaMg(CO_3)_2$	Dolomita	17.9
	SiO_2	Cuarzo	0.5
	$Mg_{2.5}Fe_{1.65}Al_{1.5}Si_{2.2}Al_{1.8}O_{10}(OH)_8$	Clinocloro 1 Mla	1.2
	$Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$	Talco-1 A	1.8
	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	Moscovita-2M 1	N.C.
	$(Mn_{1.44}Fe_{0.56})(Fe_{3.92}Mg_{1.08})Si_8O_{22}(OH)_2$	Óxido Hidróxido de Magnesio Manganeso Hierro y Silicio	0.2
	$(Mg_{0.03}Ca_{0.97})(CO_3)$	Calcita Magnesiana	54.5
Total Cristalino			76.1
Amorfos y otros			23.9

***N.C. = No Cuantificable.** No fue posible realizar su respectivo porcentaje debido a la mínima proporción contenida en la muestra.

Modificada de: Informe de resultados difracción de rayos-X. Laboratorio de Rayos-X. UIS

4.2.4. Capacidad de disolución de calcita. Esta prueba se realiza para determinar la capacidad de disolución de $CaCO_3$ que posee el disolvente a temperatura de yacimiento, teniendo en cuenta las variables que influyen dentro del proceso de disolución tales como pH de trabajo, concentración y tiempo de exposición, se tiene como propósito llevar a cabo un estudio estadístico para evaluar el desempeño del GLDA al entrar en contacto con el $CaCO_3$. Con esto, se determina un modelo que delimita los rangos de aplicación de dichas variables teniendo en cuenta que sólo puede ser empleado en la muestra de calcita trabajada.

Mediante un diseño factorial se establecen las variables independientes relacionadas con la termodinámica de la disolución (T_{yac}), y la fisicoquímica del producto (GLDA-calcita) que proporciona la disolución del CaCO_3 . Haciendo énfasis en reportes, artículos e investigaciones realizadas al GLDA, se trabajan todas las disoluciones a una misma temperatura simulando condiciones de yacimiento de 80°C . Se tienen en cuenta tres rangos correspondientes a las concentraciones del producto que se emplean en la prueba, estos son: rango inferior (10% wt), rango medio (20% wt) y rango superior (30% wt). Para los rangos de pH sólo se estudian dos datos (pH=1.7 y pH=3) y se establecen cuatro tiempos para la toma de observaciones en cada muestra (2, 6, 12 y 24 horas).

En la tabla 8 se muestran los resultados de la prueba de disolución y en las figuras 33 y 34 se observa la tendencia de la disolución a medida que transcurre el tiempo en los pH correspondientes.

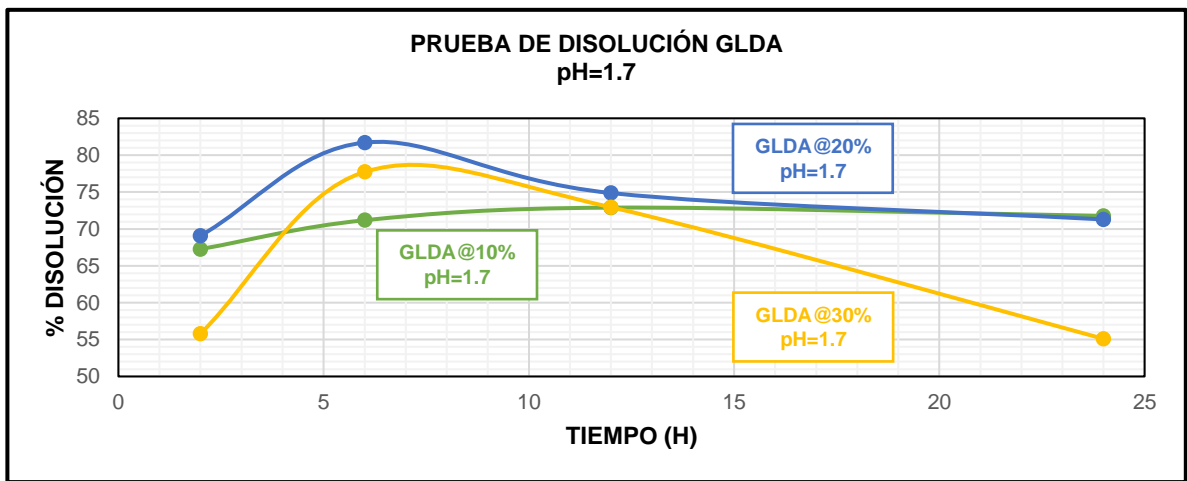
Tabla 8. Resultados prueba de disolución CaCO_3

pH=1.7					
CONCENTRACIÓN (%)	DESCRIPCIÓN	TIEMPO			
		2 Horas	6 Horas	12 Horas	24 Horas
10	M Calcita (g)	2.50	2.50	2.50	2.50
	M Papel Filtro (g)	1.11	1.80	1.76	1.85
	M Cal + M PF (g)	1.92	1.08	2.44	2.56
	M Remanente Cal (g)	0.82	0.72	0.68	0.71
	% Disolución	67.27	71.18	72.89	71.77
20	M Calcita (g)	2.50	2.50	2.50	2.50
	M Papel Filtro (g)	1.09	1.11	1.70	1.81
	M Cal + M PF (g)	1.87	1.57	2.33	2.53
	M Remanente Cal (g)	0.77	0.46	0.63	0.72
	% Disolución	69.08	81.71	74.87	71.29
30	M Calcita (g)	2.50	2.51	2.50	2.50
	M Papel Filtro (g)	1.09	1.11	1.87	1.86
	M Cal + M PF (g)	2.20	1.67	2.55	2.98
	M Remanente Cal (g)	1.11	0.56	0.68	1.12
	% Disolución	55.80	77.73	72.94	55.10

pH=3					
CONCENTRACIÓN (%)	DESCRIPCIÓN	TIEMPO			
		2 Horas	6 Horas	12 Horas	24 Horas
10	M Calcita (g)	2.50	2.50	2.50	2.50
	M Papel Filtro (g)	1.89	1.89	1.88	1.83
	M Cal + M PF (g)	3.74	3.26	3.32	3.38
	M Remanente Cal (g)	1.85	1.37	1.45	1.55
	% Disolución	26.14	45.49	42.15	38.05
20	M Calcita (g)	2.50	2.50	2.50	2.49
	M Papel Filtro (g)	1.87	1.88	1.84	1.82
	M Cal + M PF (g)	4.15	2.61	2.88	2.92
	M Remanente Cal (g)	2.28	0.73	1.04	1.09
	% Disolución	9.02	70.84	62.28	56.05
30	M Calcita (g)	2.50	2.50	2.51	2.50
	M Papel Filtro (g)	1.82	1.76	1.81	1.82
	M Cal + M PF (g)	4.49	2.58	2.81	3.48
	M Remanente Cal (g)	2.68	0.82	1.00	1.66
	% Disolución	40.09	67.29	59.93	33.68

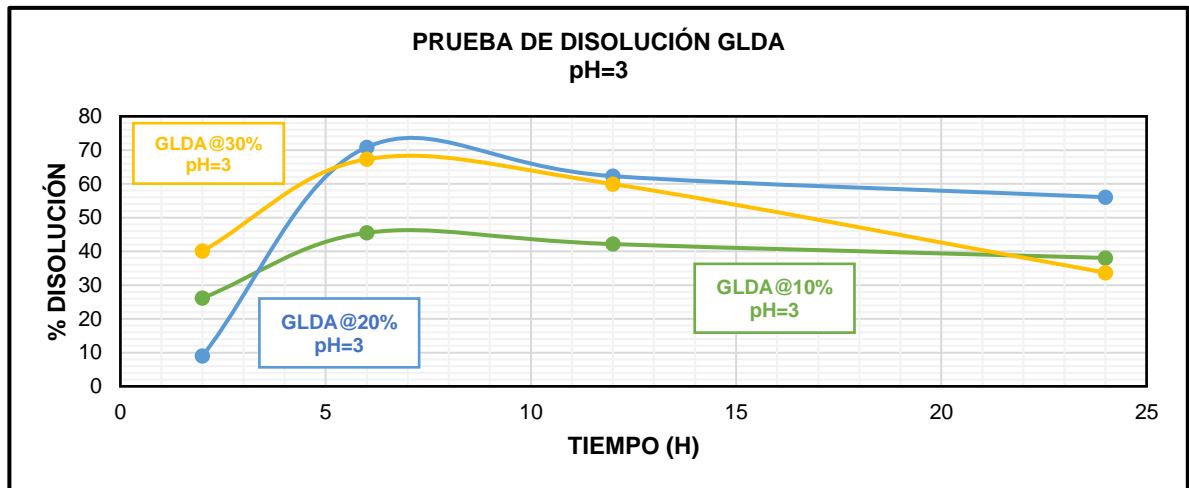
Fuente: Autores

Figura 33. Capacidad de disolución, pH=1.7



Fuente: Autores

Figura 34. Capacidad de disolución, pH=3



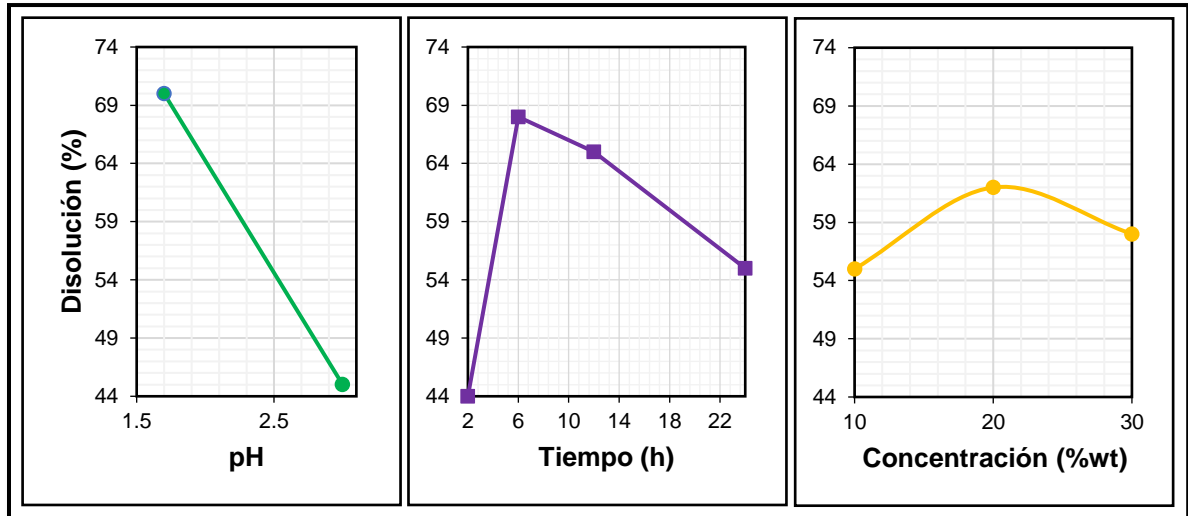
Fuente: Autores

Tanto en la gráfica 1 como en la gráfica 2 se puede constatar que la concentración de GLDA a la que se remueve la mayor cantidad de calcita es 20%. Basado en los 4 tiempos empleados en la prueba, se observa que entre T=5 y T=8 horas es donde hay mayor porcentaje de disolución.

Con los datos obtenidos se lleva a cabo un modelo aproximado por medio del software Statgraphics Centurion XVII, el cual determina la correlación del diseño experimental que mejor se adecúa a las condiciones de pH estudiados y a su vez, establece el intervalo de confianza en el que se encuentra la media verdadera de disolución.

En la figura 35 se muestra la relación entre las variables y la disolución.

Figura 35. Efectos principales de la disolución, pH=3



Fuente: Autores

$$R \text{ cuadrada} = 93.36\%$$

$$R \text{ cuadrada (ajustada por g.l.)} = 74.55\%$$

$$\text{Error estándar del est.} = 9.308$$

$$\text{Error absoluto medio} = 3.73$$

Intervalos de confianza del 95,0% para la media

$$57.86 \pm 7.79 [50.07; 65.66]$$

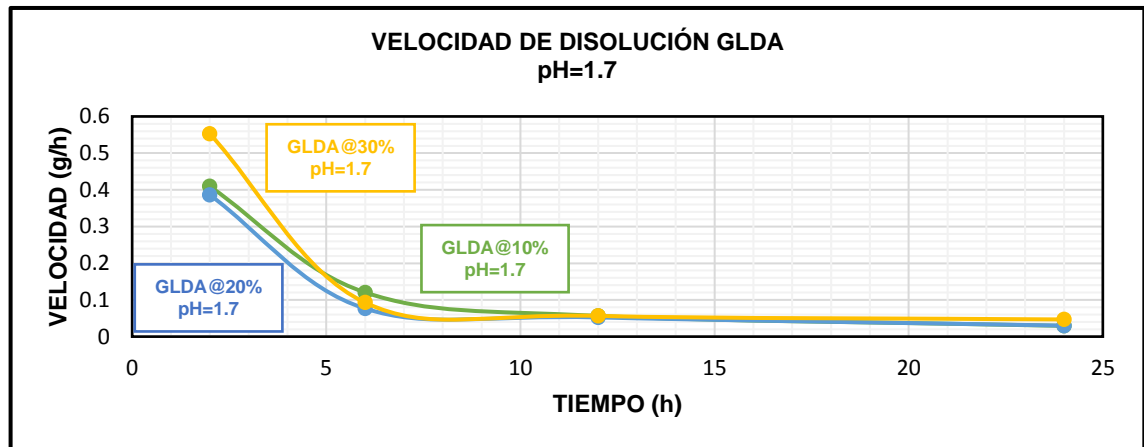
Intervalos de confianza del 95,0% para la desviación estándar

$$[14.34; 25.89]$$

4.2.4.1. Velocidad de disolución. Por medio de este parámetro se puede determinar la concentración donde hay mayor capacidad de disolución de calcita de acuerdo a los tiempos establecidos, esto se calcula con una ecuación diferencial que involucra el cambio de la concentración del calcio en un $\Delta T = 1 \text{ hora}$, se estima la eficiencia de disolución que posee el producto, el tiempo en el cual alcanza la tasa más alta y la tasa en la que deja de disolver el mineral.

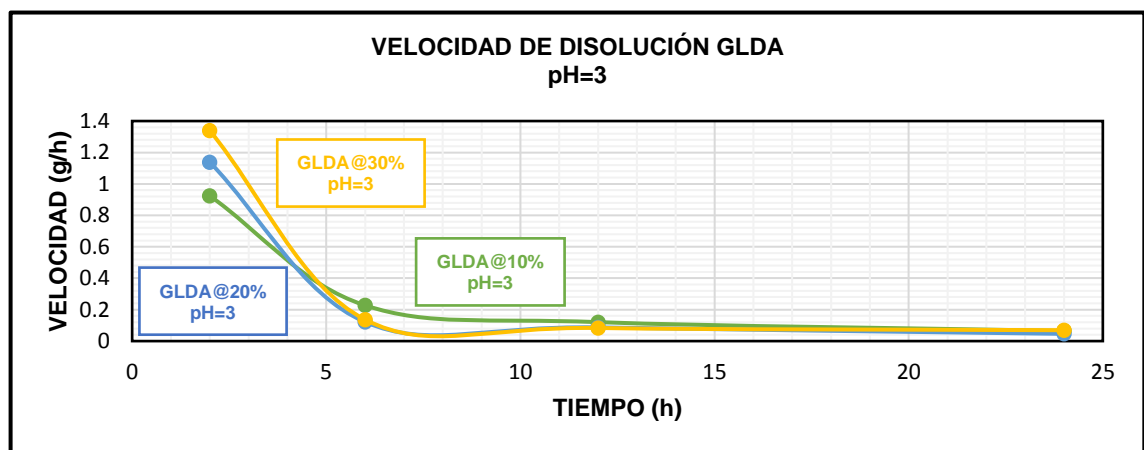
Para llevar a cabo el cálculo se toman valores de concentración de calcio obtenidos en la prueba de capacidad de disolución a tiempo de 2, 6, 12 y 24 horas. En las figuras 36 y 37 se muestra el comportamiento de la disolución respecto al tiempo.

Figura 36. Velocidad de disolución de calcita, pH=1.7



Fuente: Autores

Figura 37. Velocidad de disolución de calcita, pH=3



Fuente: Autores

Se observa que la tasa máxima de velocidad de reacción para pH=1.7 y pH=3 se da en el tiempo de 2 horas. En la tabla 9 se muestran los valores de velocidad obtenidos en cada pH en sus respectivos tiempos.

Tabla 9. Velocidad de disolución de calcita

Tiempo (h)	pH=1.7			pH=3		
	Velocidad de Disolución (g/h)			Velocidad de Disolución (g/h)		
	10%	20%	30%	10%	20%	30%
2 horas	0.39	0.39	0.55	0.92	1.14	1.34
6 horas	0.20	0.08	0.09	0.23	0.12	0.14
12 horas	0.06	0.05	0.06	0.12	0.09	0.08
24 horas	0.03	0.03	0.05	0.06	0.05	0.07

Fuente: Autores

Se decide trabajar el producto (GLDA) a una concentración de 20%wt debido a que presenta la mayor capacidad de disolución de calcita y a un pH=3 ya que se requiere menor costo de preparación. En las disoluciones que se presentan en los pHs trabajados no se registra una diferencia significativa, por tanto se considera que a mayor pH se puede evitar en mayor grado la tasa de corrosión.

4.3. INTERACCIÓN FLUIDO-FLUIDO

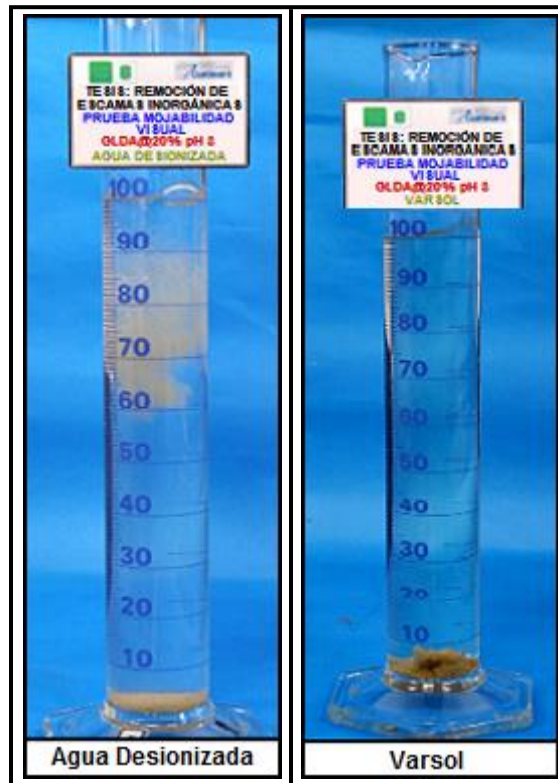
Las pruebas que se llevan a cabo en la interacción fluido-fluido son regidas bajo la norma API RP-42 y se realizan en las instalaciones de los laboratorios de Análisis Petrofísicos y Daño a la Formación (Guatiguará). El producto que se utiliza contaba con la siguiente formulación:

GLDA@20%, pH=3

4.3.1. Mojabilidad visual. En esta prueba se determina la humectabilidad que posee el disolvente evaluándolo visualmente, para llevar a cabo este procedimiento se utiliza arena Ottawa en presencia del producto formulado considerando que no se contaba con la arena de formación original. Se toman como referentes de análisis el agua desionizada y el varsol, en los cuales el producto mostró tendencia a ser mojado por agua.

En la figura 38 se muestra la prueba de mojabilidad del GLDA.

Figura 38. Prueba de mojabilidad



Fuente: Autores

4.3.2. Sludge. Se lleva a cabo con el fin de evaluar la tendencia que presentan los crudos de precipitar sólidos al entrar en contacto con sustancias que por lo general son ácidas. Los resultados se pueden clasificar así:

1. Sin sludge: No presenta partículas sólidas retenidas en la malla.
2. Trazas: Presenta pocas partículas sólidas en la malla.
3. Cantidad moderada: Presenta partículas que se encuentran obviamente presentes.
4. Abundante: Presenta muchas partículas grandes.

Se utiliza una proporción 1:1 (50 ml de GLDA y 50 ml de crudo COL-69 debidamente filtrado), esta mezcla se agitó durante 60 seg a 14000 RPM, luego se lleva al horno durante 24 horas a temperatura de yacimiento (80°C). Esto se pasa por una malla Mesh#100 en presencia de agua tibia y aceite mineral con el fin de eliminar emulsiones y parafinas, el producto evaluado registra buena detergencia y no hay presencia de precipitados ni partículas suspendidas en la malla. En la figura 39 se presenta la prueba de sludge realizada al crudo COL-69.

Figura 39. Prueba de sludge



Fuente: Autores

4.3.3. Rompimiento de emulsiones. Esta prueba determina la tendencia que tiene un agente tensoactivo de disminuir o aumentar la formación de emulsiones en un sistema crudo-salmuera, así como también la capacidad de rompimiento.

Se preparan 100 ml de una mezcla que contiene crudo COL-69 y producto formulado, realizadas en las siguientes proporciones: 25:75 (25% producto, 75% crudo), 50:50 (50% producto, 50% crudo) y 75:25 (75% producto, 25% crudo), luego se adicionan 2.5 g de arena Ottawa ya que no posee arena de formación, además la estabilidad de las emulsiones mejora con la presencia de finos. Todo esto se trabaja a 14000 RPM en un agitador Hamilton Beach Modelo HMD200 durante 30 seg a temperatura ambiente.

Se realizan observaciones en tiempos iguales a 0, 15 min, 1 hora y 24 horas. En cada tiempo se registra el aspecto de la solución, el volumen de la fase acuosa separada se determina si hay sólidos suspendidos en la interface o si los sólidos se sedimentaron.

En la tabla 10 se registran los resultados que se obtienen en cada proporción en los respectivos tiempos.

De acuerdo a la proporción que se trabaje se determina cuándo ocurre el 100% de rompimiento, es decir, en la proporción 25:75 (25% producto, 75% crudo) el volumen de solución acuosa que se debe separar es 25 ml que corresponden al producto formulado, por lo tanto, el 100% de rompimiento se da cuando se separan 25 ml de solución acuosa. Para la proporción 50:50, el 100% de rompimiento se da cuando se separan 50 ml de solución acuosa y para la proporción 75:25, el 100% de rompimiento se da cuando se separan 75 ml de solución acuosa.

En las figuras 40, 41 y 42 se muestra el volumen de rompimiento que se logró en cada proporción.

Tabla 10. Resultados prueba de emulsiones

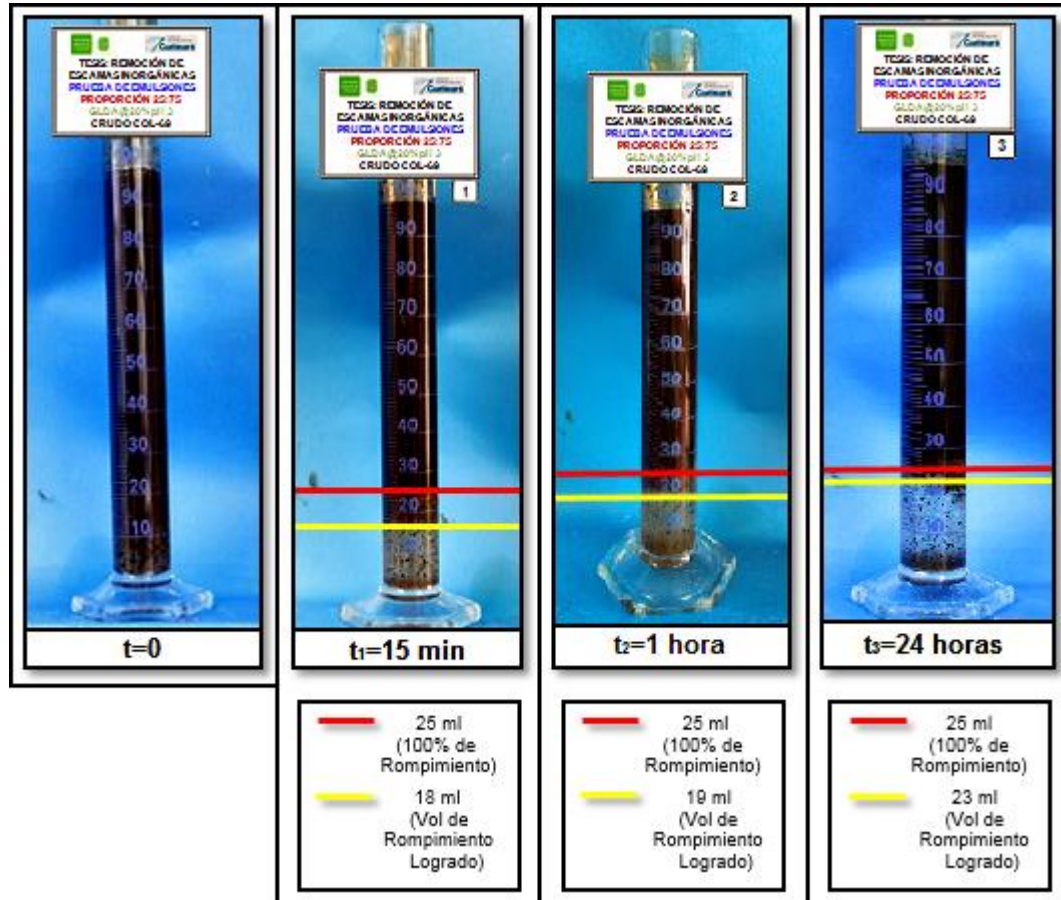
PRUEBA DE EMULSIONES															
Proporción 25:75				Proporción 50:50				Proporción 75:25							
	t ₀	t ₁ 15 min	t ₂ 1 hora	t ₃ 24 horas	t ₀	t ₁ 15 min	t ₂ 1 hora	t ₃ 24 horas	t ₀	t ₁ 15 min	t ₂ 1 hora	t ₃ 24 horas			
% Rompimiento		72	76	92		96	98	98		97.3	98.7	98.7			
V _{fa} (ml)		18	19	23		48	49	49		73	74	74			
V _{fo} (ml)		76	75	70		47	45	44		<15	<15	<15			
Sólidos (ml)		<1	<1	<1		<1	<1	<1		<1	<1	<1			
Interface	Solución Emulsionada	Finos en el fondo	Finos en el fondo	Finos en el fondo	Solución Emulsionada	Finos en el fondo	Finos en el fondo	Finos en el fondo	Solución Emulsionada	Finos en el fondo	Finos en el fondo	Finos en el fondo			
Detergencia		Emulsionada	Emulsionada	Emulsionada		Emulsionada	Emulsionada	Emulsionada		Emulsionada	Emulsionada	Emulsionada	Emulsionada	Emulsionada	
Emulsión		Regular	Regular	Regular		Regular	Regular	Regular		Regular	Regular	Regular	Regular	Regular	
V _{Total} (ml)		Interface (4ml)	Interface (4ml)	Interface (4ml)		Interface (4ml)	Interface (4ml)	Interface (4ml)		Interface (4ml)	Interface (4ml)	Interface (4ml)	Interface (4ml)	Interface (4ml)	
Observaciones		98	98	97		99	98	97		99	102	100	99	99	
		Fase Acuosa Turbia	Fase Acuosa Turbia	Fase Acuosa Turbia		Fase Acuosa Turbia	Fase Acuosa Turbia	Fase Acuosa Turbia		Fase Acuosa Turbia	Fase Acuosa Turbia	Fase Acuosa Turbia Espuma en Superficie (15 ml)	Fase Acuosa Turbia Espuma en Superficie (13 ml)	Fase Acuosa Turbia Espuma en Superficie (<12 ml)	Fase Acuosa Turbia Espuma en Superficie (<12 ml)

* V_{fa} = Volumen fase acuosa

* V_{fo} = Volumen fase oleosa

Fuente: Autores

Figura 40. Prueba de emulsiones proporción 25:75

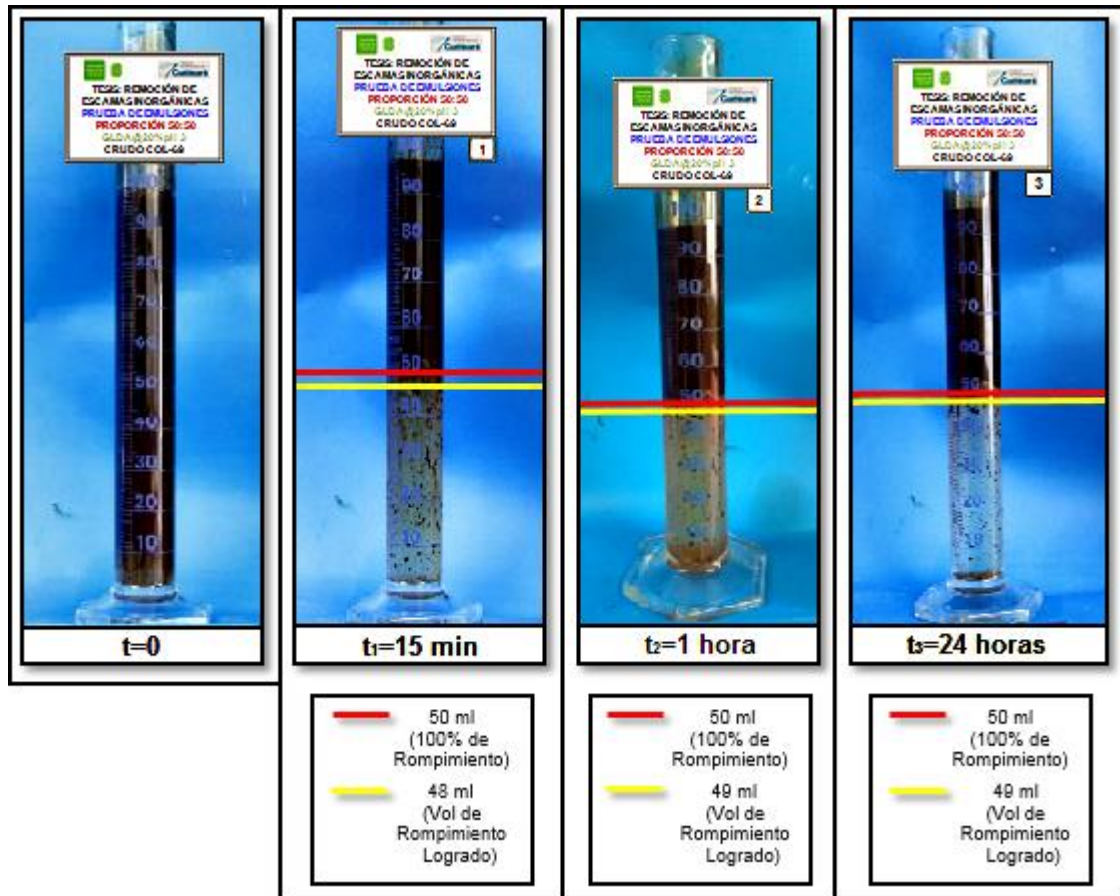


Fuente: Autores

A medida que aumenta el tiempo va aumentando el porcentaje de rompimiento aproximándose cada vez más al 100% (25 ml). En el tiempo 1 (15 min) se logra un volumen de rompimiento de 18 ml que corresponden al 72% de rompimiento, en el tiempo 2 (1 hora) un volumen de rompimiento de 19 ml que corresponden al 76% de rompimiento y en el tiempo 3 (24 horas) un volumen de rompimiento de 23 ml que corresponden al 92% de rompimiento.

Se presenta una solución emulsionada en el tiempo 0; los tiempos 1, 2 y 3 presentan una detergencia regular, una interface emulsionada y una fase acuosa turbia, los sólidos se encuentran en la fase acuosa.

Figura 41. Prueba de emulsiones proporción 50:50

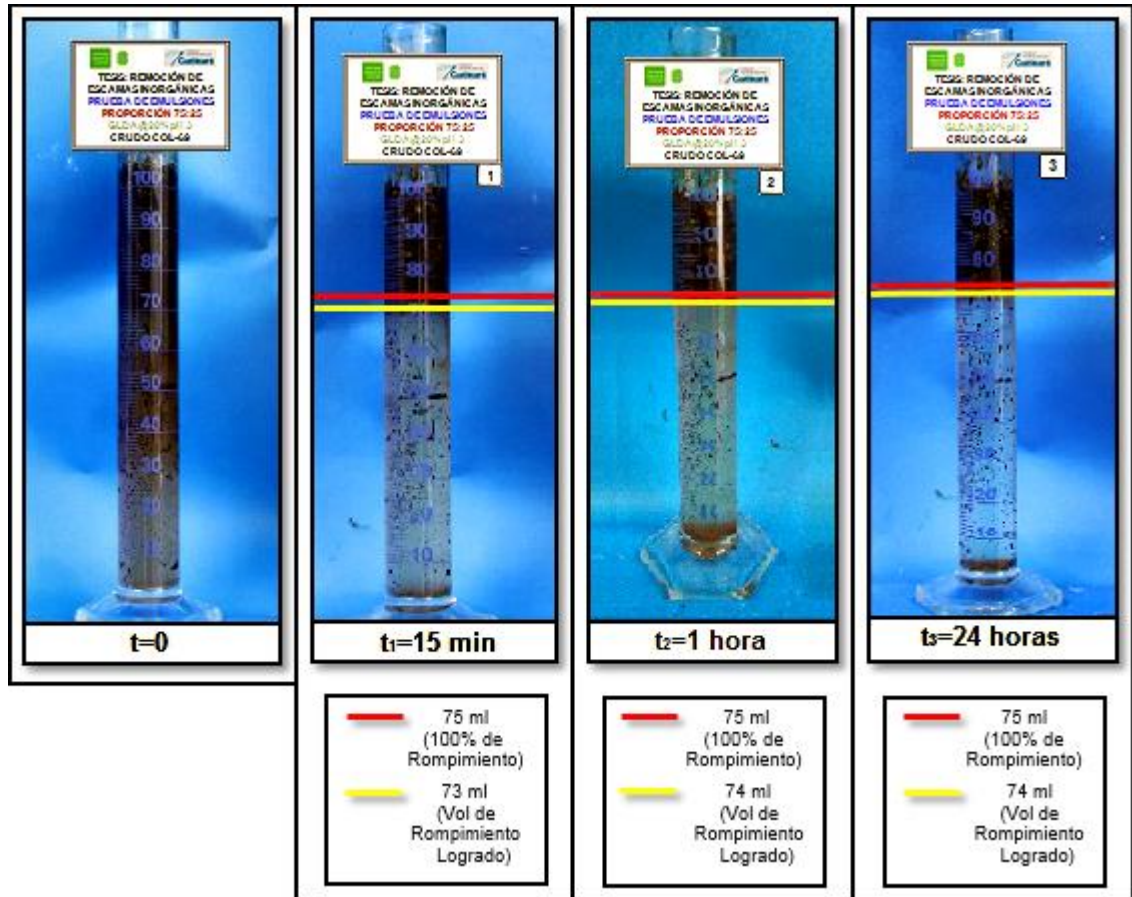


Fuente: Autores

A medida que aumenta el tiempo el porcentaje de rompimiento va incrementándose cercano al 100% (50 ml). En el tiempo 1 (15 min) se logra un volumen de rompimiento de 48 ml que corresponden al 96% de rompimiento, mientras que en los tiempos 2 (1 hora) y 3 (24 horas) un volumen de rompimiento de 49 ml que corresponden al 98% de rompimiento.

Se presentó una solución emulsionada en el tiempo 0; los tiempos 1, 2 y 3 presentaron una detergencia regular, una interface emulsionada y una fase acuosa turbia, los sólidos se encontraban en el fondo de la fase acuosa.

Figura 42. Prueba de emulsiones proporción 75:25



Fuente: Autores

A medida que el tiempo transcurría el aumento en el porcentaje de rompimiento se aproximaba cada vez más al 100% (75 ml). En el tiempo 1 (15 min) se logró un volumen de rompimiento de 73 ml que corresponden al 97.3% de rompimiento, mientras que en los tiempos 2 (1 hora) y 3 (24 horas) se logró un volumen de rompimiento de 74 ml que corresponden al 98.7% de rompimiento.

Presentándose una solución emulsionada en el tiempo 0; los tiempos 1, 2 y 3 presentaron una detergencia regular, una interface emulsionada, una fase acuosa turbia y espuma en la superficie, los sólidos se encontraban en el fondo del agua.

4.3.4. Compatibilidad. Por medio de esta prueba se puede determinar si hay presencia de sólidos en la interface y en la fase acuosa, además de la apariencia de la mezcla y la eficiencia en el rompimiento de emulsiones; gracias a esto se puede definir si se presentan incompatibilidades entre el producto evaluado y los fluidos que se encuentran presentes en el yacimiento (salmuera/crudo).

Se preparó salmuera sintética que contenía las mismas concentraciones que el análisis fisicoquímico del agua de formación del Pozo COL-69. En la tabla 11 se muestra este análisis y en la tabla 12 se muestran las concentraciones que se utilizaron para la preparación de 8 litros de salmuera.

Tabla 11. Análisis fisicoquímico del agua de formación COL-69

Análisis Fisicoquímico COL-69						
Muestra		1	2	3	4	Promedio
Cationes	Calcio	264.00	495.50	722.50	684.50	541.63
	Bario	0.29	0.26	0.29	0.15	0.25
	Hierro	3.56	1.89	1.79	3.24	2.62
	Magnesio	28.60	22.40	30.60	32.80	28.60
	Potasio	18.08	72.33	36.17	27.12	38.43
Aniones	Bicarbonatos	226.19	219.91	276.45	251.32	243.47
	Sulfatos	4.30	4.80	2.00	2.30	3.35
	Cloruros	9840.78	9735.49	9489.82	9805.68	9717.94
Dureza Total mg CaCO₃/L		1548.80	1509.20	1518.00	1601.60	1544.40
Alcalinidad Total mg CaCO₃/L		185.40	180.25	226.60	206.00	199.56
Conductividad mS/cm		29.60	29.60	28.90	30.10	29.55
Resistividad Ωm		0.34	0.34	0.35	0.33	0.34

pH	6.65	6.89	6.96	6.86	6.84
----	------	------	------	------	------

Modificada de: SIMANCAS C, Diana y VILLABONA D, Cindy. Diseño y evaluación de un fluido para la remoción de escamas de carbonato de calcio a partir de una solución de EDTA. Caso aplicado campo Colorado. 2012. Pág. 113

Tabla 12. Concentraciones salmuera sintética pozo COL-69

Sal	Nomenclatura	Concentración (g/L)
Cloruro de Sodio	NaCl	14.48
Cloruro de Calcio Dihidratado	CaCl ₂ .2H ₂ O	1.99
Cloruro de Magnesio Hexahidratado	MgCl ₂ .6H ₂ O	0.25
Cloruro de Potasio	KCl	0.07

Fuente: Autores

Se prepara una mezcla producto-salmuera en las siguientes proporciones: 25:75, 50:50 y 75:25. Esta mezcla se agita a 14000 rpm durante 60 segundos, luego se vierte en un frasco schott de 100 ml y se toma la observación inicial. Al finalizar la descripción, se lleva la muestra al horno a temperatura de yacimiento, en este caso 80°C (176°F). Se continúa evaluando la compatibilidad de la solución a tiempos de 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h y 24 horas. Algunos de los aspectos que se analizaron fueron el color, la homogeneidad, formación de cristales y partículas no solubles.

La tabla 13 se muestran los resultados obtenidos en cada proporción en sus respectivos tiempos y en la figura 43 se observa que no se presentaron incompatibilidades entre el producto y la salmuera en ninguna proporción en t=24 horas.

Tabla 13. Resultados prueba de compatibilidad con salmuera COL-69

COMPATIBILIDAD SALMUERA																				
Proporción 25:75							Proporción 50:50							Proporción 75:25						
t ₀	t ₁ 30 min	t ₂ 1h	t ₃ 2h	t ₄ 4h	t ₅ 6h	t ₆ 24h	t ₀	t ₁ 30 min	t ₂ 1h	t ₃ 2h	t ₄ 4h	t ₅ 6h	t ₆ 24h	t ₀	t ₁ 30 min	t ₂ 1h	t ₃ 2h	t ₄ 4h	t ₅ 6h	t ₆ 24h
Solución cristalina Compatible	Solución cristalina Compatible	Solución cristalina Compatible	Solución cristalina Compatible	Solución cristalina Compatible	Solución cristalina Compatible	Solución cristalina Compatible	Solución cristalina Ligeramente amarilla Compatible	Solución cristalina Ligeramente amarilla Compatible	Solución cristalina Ligeramente amarilla Compatible	Solución cristalina Ligeramente amarilla Compatible	Solución cristalina Ligeramente amarilla Compatible	Solución cristalina Ligeramente amarilla Compatible	Solución cristalina Ligeramente amarilla Compatible	Solución cristalina Ligeramente amarilla Compatible	Solución cristalina Ligeramente amarilla Compatible	Solución cristalina Ligeramente amarilla Compatible	Solución cristalina Ligeramente amarilla Compatible	Solución cristalina Ligeramente amarilla Compatible	Solución cristalina Ligeramente amarilla Compatible	Solución cristalina Ligeramente amarilla Compatible

Fuente: Autores

Figura 43. Prueba de compatibilidad producto-salmuera, t=24 horas



Fuente: Autores

Luego de las 24 horas, se agita la solución y se tomó una alícuota de 50 ml adicionándole 50 ml de crudo COL-69. A esta nueva mezcla se le aplica el procedimiento anterior. En esta prueba con crudo se describe el % de rompimiento de las fases, la detergencia y la presencia de precipitados.

La tabla 14 se muestran los resultados obtenidos en cada proporción en sus respectivos tiempos y en la figura 44 se observa que no se presentaron incompatibilidades entre el producto y el crudo en ninguna proporción en t=24 horas.

Tabla 14. Resultados prueba de compatibilidad con crudo COL-69

COMPATIBILIDAD CRUDO																				
Proporción 25:75							Proporción 50:50							Proporción 75:25						
t ₀	t ₁ 30 min	t ₂ 1h	t ₃ 2h	t ₄ 4h	t ₅ 6h	t ₆ 24h	t ₀	t ₁ 30 min	t ₂ 1h	t ₃ 2h	t ₄ 4h	t ₅ 6h	t ₆ 24h	t ₀	t ₁ 30 min	t ₂ 1h	t ₃ 2h	t ₄ 4h	t ₅ 6h	t ₆ 24h
Solución homogénea Compatible	Solución homogénea Compatible	Solución homogénea Compatible	Presenta interface de agua de 10 ml Emulsión en la interface Buena detergencia Compatible	Presenta interface de agua de 15 ml Emulsión en la interface Buena detergencia Compatible	Presenta interface de agua de 15 ml Emulsión en la interface Buena detergencia Compatible	Presenta interface de agua de 40 ml Emulsión en la interface Buena detergencia Compatible	Solución homogénea Compatible	Solución homogénea Compatible	Solución homogénea Compatible	Presenta interface de agua de 10 ml Emulsión en la interface Buena detergencia Compatible	Presenta interface de agua de 15 ml Emulsión en la interface Buena detergencia Compatible	Presenta interface de agua de 15 ml Emulsión en la interface Buena detergencia Compatible	Presenta interface de agua de 40 ml Emulsión en la interface Buena detergencia Compatible	Solución homogénea Compatible	Solución homogénea Compatible	Solución homogénea Compatible	Presenta interface de agua de 5 ml Emulsión en la interface Buena detergencia Compatible	Presenta interface de agua de 10 ml Emulsión en la interface Buena detergencia Compatible	Presenta interface de agua de 10 ml Emulsión en la interface Buena detergencia Compatible	Presenta interface de agua de 40 ml Emulsión en la interface Buena detergencia Compatible

Fuente: Autores

Figura 44. Prueba de compatibilidad producto-crudo, t=24 horas



Fuente: Autores

4.3.5. Compatibilidad con envenenamiento de Fe. Esta prueba se realiza con el fin de evaluar la compatibilidad del producto con la salmuera y el crudo cuando se encuentra en presencia de Fe, ya que éste al entrar en contacto con el producto podría ocasionar contaminación y reducir la eficiencia de este.

Se tomó un cupón de acero P110 con las siguientes dimensiones: 2cm * 3cm * 1/8". Éste se puso en contacto con el producto puro cumpliendo la relación 6ml/cm² durante 12 horas a condiciones estáticas y temperatura de yacimiento (80°C). Con esto se simula la capacidad de disolución de Fe que tiene el producto al ponerse en contacto con la tubería de producción.

Se determinó la concentración de Fe con la cual se debía llevar a cabo el envenenado, por medio de una prueba de adsorción atómica que se realizó en las

instalaciones del 'Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente – GIMBA' (Guatiguará), dando una concentración de 25555 ppm. Se preparó una solución con la salmuera y los 25555 ppm de Fe, luego se evaluó la compatibilidad teniendo en cuenta el procedimiento descrito en el inciso anterior, resultando que se utilizó en esta ocasión la salmuera envenenada.

En la tabla 15 se muestran los resultados obtenidos en la proporción 25:75 en sus respectivos tiempos y en la figura 45 se observa que no se presentaron incompatibilidades entre el producto y la salmuera envenenada en dicha proporción en t=24 horas.

Tabla 15. Resultados prueba de compatibilidad con envenenado Fe

COMPATIBILIDAD SALMUERA					
Proporción 25:75					
t ₀	t ₁ 1 min	t ₂ 2h	t ₃ 4h	t ₄ 6h	t ₅ 24h
Solución turbia color ámbar Compatible	Solución turbia color ámbar Compatible	Solución turbia color ámbar Compatible	Solución cristalina color ámbar Compatible	Solución turbia color ámbar Compatible	Solución cristalina color ámbar Compatible

Fuente: Autores

Figura 45. Prueba de compatibilidad producto-salmuera envenenada



Fuente: Autores

En la tabla 16 se muestran los resultados obtenidos en la proporción 25:75 en sus respectivos tiempos y en la figura 46 se observa que no se presentaron incompatibilidades entre el producto, la salmuera envenenada y el crudo en dicha proporción en t=24 horas.

Tabla 16. Resultados prueba de compatibilidad con envenenado

COMPATIBILIDAD CRUDO					
Proporción 25:75					
t ₀	t ₁ 1 min	t ₂ 2h	t ₃ 4h	t ₄ 6h	t ₅ 24h
Solución turbia Compatible Mezcla homogénea	Solución turbia Mezcla homogénea	Solución turbia Emulsión en la interface Pequeña interface de mezcla y solución acuosa	Solución turba Emulsión en la interface Aumento en interface de solución acuosa	Solución turbia Emulsión en la interface Aumento en interface de solución acuosa	Solución turbia Emulsión en la interface Aumento en interface de solución acuosa

Fuente: Autores

Figura 46. Prueba de compatibilidad crudo-producto-salmuera envenenada



Fuente: Autores

4.4. PRUEBA DE CORROSIÓN

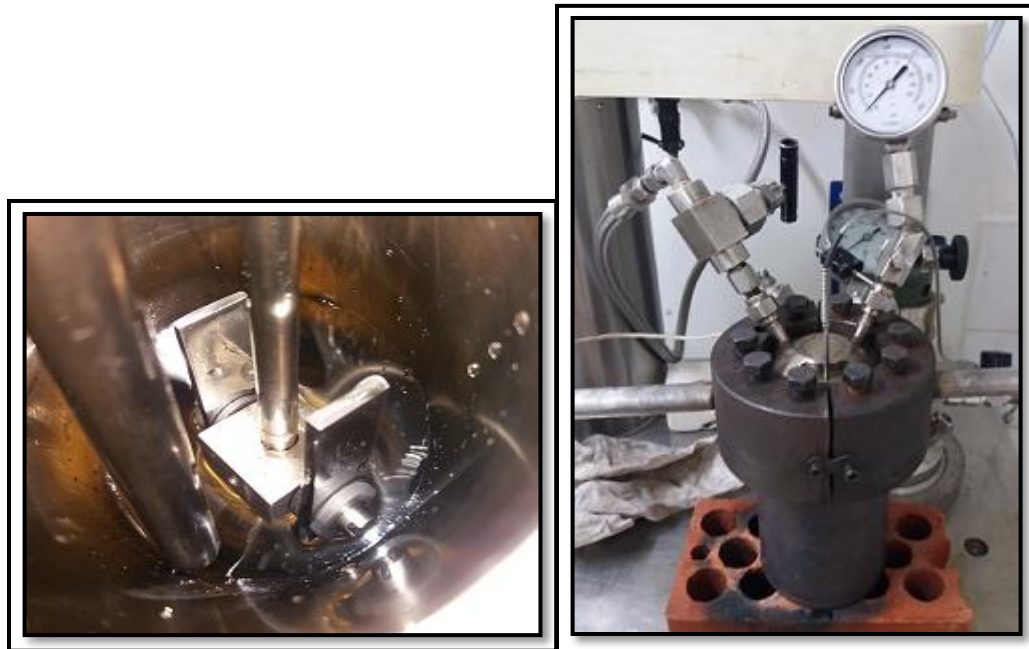
La corrosión se define como la pérdida de peso del cupón después de 8 horas de exposición ante un ácido, esto es debido a que la mayoría de los tratamientos requieren alrededor de 6-8 horas de protección. Esta prueba se lleva a cabo en las instalaciones del Grupo de Investigación de Corrosión, GIC (Guatiguará) y se rige bajo las normas NACE RP 077505 y ASTM G1-90; simula las condiciones de fondo de pozo estáticamente por medio de un autoclave de 1 litro (a presión de 1100 psi) que está compuesto por una termocupla y dos sellos de grafito.

Se utiliza un cupón de Cr-16 con dimensiones de 3.76 cm de largo, 1.23 cm de ancho y 0.27 cm de alto, con una superficie de contacto de 1.13 cm². Su peso y tamaño debe ser medido antes y después de la prueba, así como también limpiado con alcohol isopropilo. El cupón es sumergido en GLDA a una concentración de 20%, y analizado a dos pHs diferentes (1.7 y 3). El sistema del equipo es purgado 3 veces con una pequeña cantidad de nitrógeno (N₂) y se calienta en un baño de aceite a la temperatura deseada. Luego de haberse estabilizado la temperatura (80°C) se inicia el proceso de exposición al ácido manteniendo una presión de 1000 psi durante toda la prueba. Pasadas las 8 horas se enfría el autoclave con agua a condiciones ambientales durante 20 minutos. La presión es aliviada y la unidad purgada nuevamente con nitrógeno para luego recuperar el cupón.

Una vez finalizado el ataque, se determina el cambio de peso que el material experimenta con el fin de obtener la velocidad de corrosión en milésimas de pulgadas de material perdido por año transcurrido en un área de material expuesto. El volumen total de ácido fue de 0.250 litros, para los dos análisis.

La figura 47 presenta la prueba de corrosión realizada a un cupón de Cr-16 en presencia de GLDA.

Figura 47. Prueba de corrosión



Fuente: Autores

En la tabla 17 se muestra la pérdida de masa obtenida en cada análisis y su velocidad de corrosión.

Tabla 17. Prueba de corrosión

Prueba	T (°C)	Tiempo de exposición (h)	Constante k (mpy)	Pérdida de masa (g)	Área del cupón (cm ²)	Densidad del acero AISI 316 (g/cm ³)	Velocidad de corrosión (mpy)
pH=1.7	80	8	3.45*10 ⁶	1.43X10 ⁻⁷	4.16	8.07	1.83x10 ⁻³
pH=3				1.02x10 ⁻⁷	4.22		1.29x10 ⁻³

*mpy = Milésimas por año

Modificada de: Informe de resultados prueba de corrosión. GIC. UIS

4.5. INTERACCIÓN ROCA-FLUIDO

La evaluación de compatibilidad fluido-roca se realiza mediante el desplazamiento de una serie de fluidos a una muestra de roca con el fin de simular la producción de crudo, inducción de daño y la inyección del tratamiento. Su fin es registrar los cambios en la permeabilidad, el diferencial de presión y la recolección de efluentes.

Con base en los registros obtenidos del campo Colorado se obtiene el rango promedio de porosidad y permeabilidad que maneja la formación. En el anexo D se muestran los datos con mayor relevancia y partiendo de esta información se escoge una muestra Berea significativa que se encuentre en el rango seleccionado. A la Berea 112 se le miden las propiedades petrofísicas empleando el permeámetro y porosímetro completamente automático (KEYPHI).

En la figura 48 se presenta el equipo Keyphi en donde se miden las propiedades petrofísicas de la muestra Berea y en la tabla 18 se muestran los resultados obtenidos por el equipo.

Figura 48. Equipo Keyphi



Fuente: Autores

Tabla 18. Propiedades petrofísicas de la muestra Berea

	Longitud (mm)	Diámetro (mm)	Peso (g)	K Klinkenberg (mD)	Vp (cc)	∅ (%)	Vg (cc)	Densidad (g/cm ³)
Berea 112	76.16	38.01	185.91	107.89	15.78	18.32	70.39	2.64

Fuente: Autores

La muestra Berea 112 es sometida a procesos de limpieza usando el método Soxhlet siguiendo la norma API RP 40. La muestra es llevada al horno, secada y preparada para la etapa de saturación con la salmuera sintética COL-69. Luego de cinco días, se evalúa por diferencia de peso la saturación de la muestra. En la figura 49 se observa el proceso de limpieza y saturación.

Figura 49. Proceso de limpieza y saturación muestra Berea



Fuente: Autores

En el anexo E se describe el protocolo seguido en la prueba de desplazamiento llevada a cabo en el equipo CorePet.

Se realiza el montaje de la Berea en el CoreHolder y se lleva al equipo de desplazamiento a condiciones de yacimiento para así proceder al desplazamiento de salmuera con el fin de establecer la permeabilidad absoluta al agua a caudales de 0.5, 1 y 1.5 cc/min, con esto se determina el caudal de desplazamiento óptimo, obteniendo así un ΔP de 1.75 para $Q = 1.5 \text{ cc/min}$. En la tabla 19 se muestran las 3 permeabilidades absolutas con sus respectivos caudales y ΔP .

Tabla 19. Datos de ΔP obtenidos en los caudales analizados

	Q (cc/min)	Promedio (psi)
Kabs w 1	0.5	0.57
Kabs w 2	1	1.15
Kabs w 3	1.5	1.75

Fuente: Autores

Se realizan cuatro ciclos de inyección de crudo y salmuera sintética COL-69 hasta encontrar diferenciales de presión (ΔP) cercanos o similares, sin variar en menos del 5%. En la tabla 20 se observan los resultados de cada ciclo.

Tabla 20. Datos de ΔP obtenidos en cada ciclo inyectado salmuera-crudo

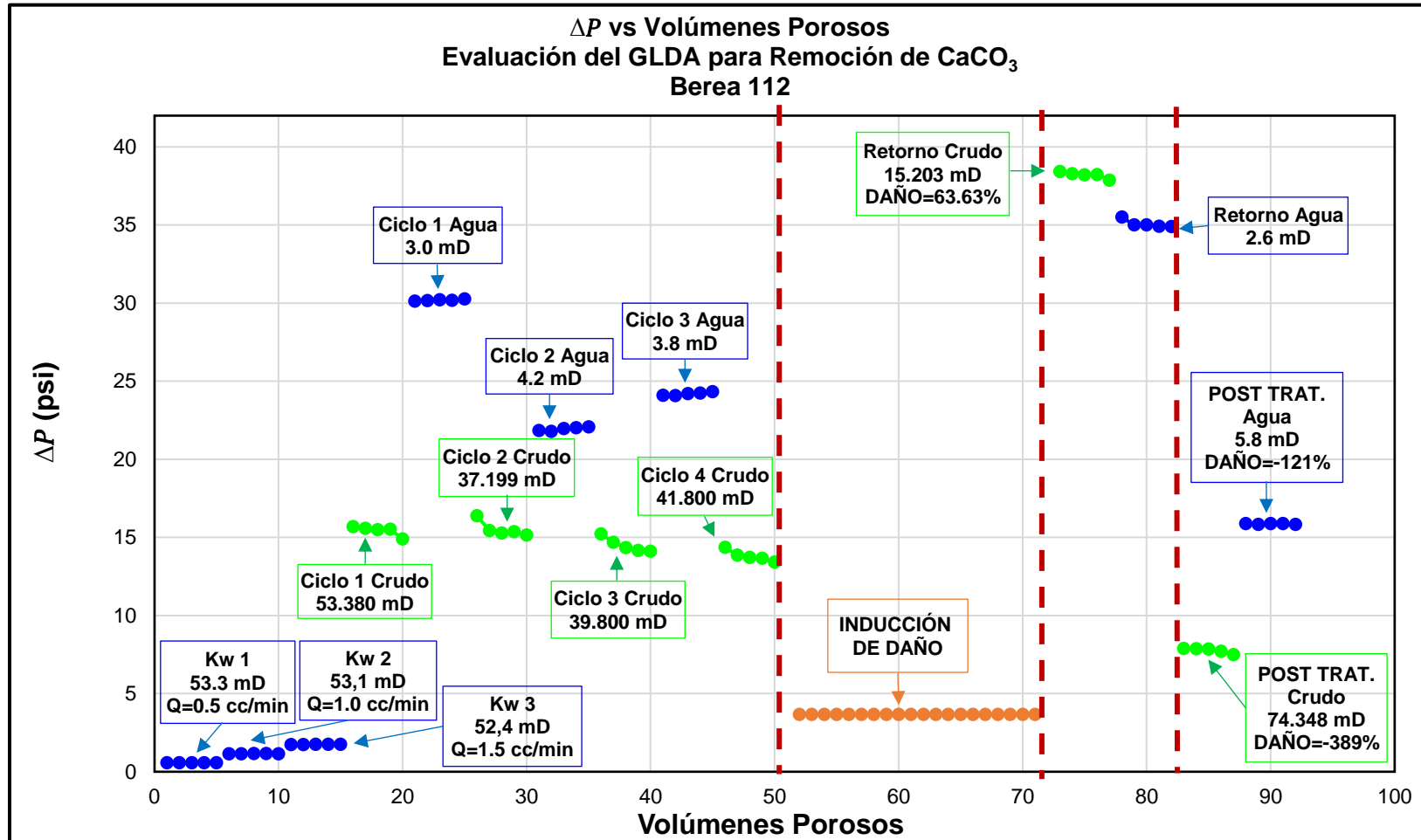
	Q (cc/min)	ΔP promedio (psi)
Ciclo 1 Keo	1.5	15.44
Ciclo 1 Kew		30.19
Ciclo 2 Keo		15.52
Ciclo 2 Kew		21.94
Ciclo 3 Keo		14.51
Ciclo 3 Kew		24.19
Ciclo 4 Keo		13.81

Fuente: Autores

Después del cuarto ciclo de crudo se obtuvo el ΔP de referencia (antes de inducir el daño) con un valor de 13.8 psi. Después de la inducción del daño se desplaza el crudo para conocer el nuevo ΔP el cual fue de 38.2 (ver tabla 21), este último refleja la depositación de carbonato de calcio (CaCO_3) en la roca, ya que el ΔP después del daño es mayor que el ΔP de referencia.

En la figura 50 se muestra el comportamiento del ΔP en cada ciclo de salmuera-crudo antes y después de la inducción del daño.

Figura 50. Comportamiento ΔP en cada ciclo antes y después de la inducción de daño



Fuente: Autores

Después de 8 horas de remojo de la inyección de 10 VP de GLDA al 20%wt@pH=3, se continúa con el desplazamiento de crudo mostrando una disminución en el ΔP en comparación con el ΔP del daño, de 38.2 psi a 7.8 psi, siendo este último mucho menor que el ΔP de referencia de 13.8 psi. En la tabla 21 se muestra el ΔP del crudo después de la inducción de daño.

Tabla 21. ΔP posterior a la inducción de daño y anterior al tratamiento con GLDA

	Fluido	Caudal (cc/min)	ΔP (psi)
ΔP de Referencia	Crudo	1.5	13.8
ΔP del daño	Crudo		38.2
ΔP GLDA	Crudo		7.8

Fuente: Autores

Esta última etapa muestra el rompimiento de emulsiones formada dentro del núcleo y la disolución de la calcita precipitada en el medio poroso.

En el laboratorio GIMBA se realiza el estudio de concentración de calcio obtenido de los efluentes, en la tabla 22 se presentan los datos de concentración de calcita antes y después del tratamiento con GLDA.

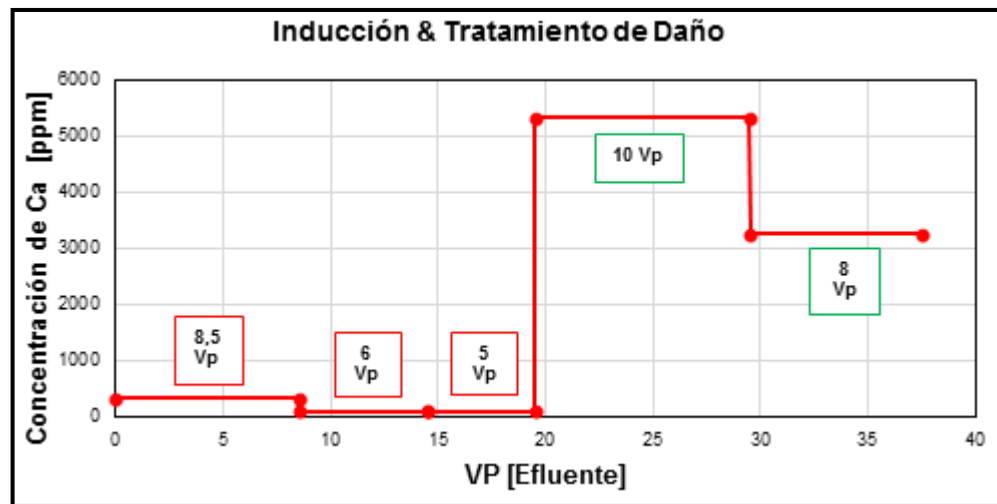
Tabla 22. Concentración de calcio antes y después del tratamiento

ppm Ca ⁺⁺	
Muestra (VP)	Resultado (mg/L)
8.5	340.9
14.5	112.2
17.5	113.9
27.5	5332.85
35.5	3276.00

Fuente: Autores

En la figura 51 se muestra el análisis de la concentración de calcio antes y después de la inducción de daño.

Figura 51. Análisis de la concentración de calcio antes y después de la inducción de daño



Fuente: Autores

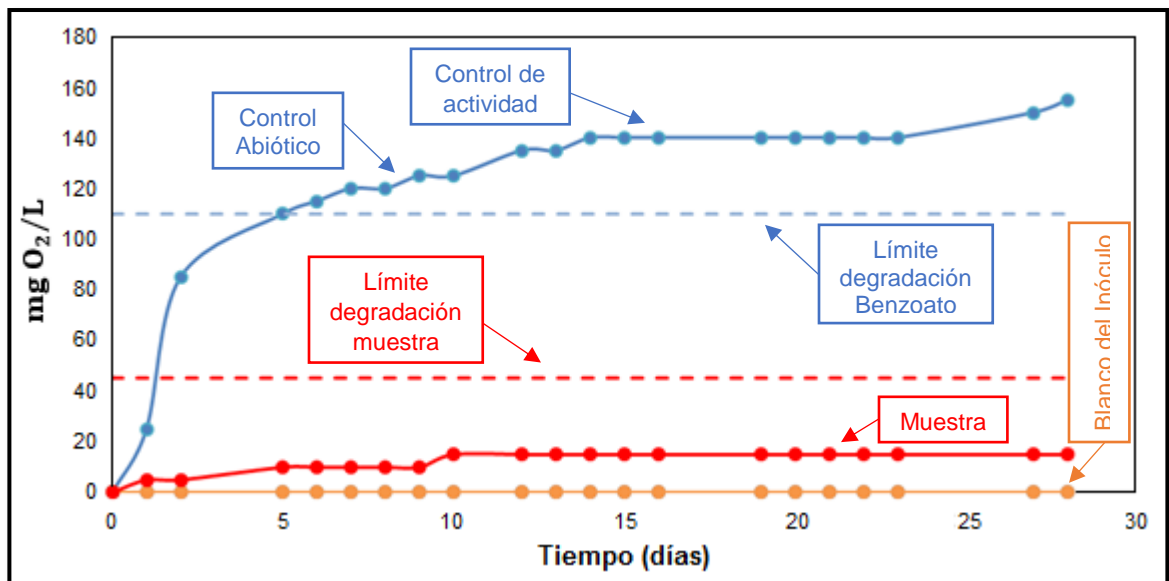
4.6. PRUEBA DE BIODEGRADABILIDAD

Se evalúa la biodegradabilidad rápida para la muestra de GLDA@20%, pH=3; determinando su consumo de oxígeno bajo la acción de microorganismos según lo expresado en la guía OCDE 301C por medio de un respirómetro automático a 20°C. Este procedimiento se lleva a cabo en las instalaciones del Laboratorio de Biotecnología del ICP.

Se presentan los resultados de biodegradabilidad, expresada como el porcentaje de degradación encontrado experimentalmente respecto al esperado teórico. La muestra se degrada un 33.33% con lo cual se concluye que no puede ser clasificada como un producto rápidamente biodegradable.

En la figura 52 se muestra el comportamiento del producto durante el proceso de biodegradabilidad.

Figura 52. Curva de Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)



Modificado de: Informe de resultados prueba de biodegradabilidad. Laboratorio de Biotecnología. ICP

4.7. DATOS ECONÓMICOS

Con base en cálculos del volumen poroso del yacimiento y teniendo en cuenta el poder de disolución de los agentes más usados, se realiza un análisis del costo de cada tratamiento tomando datos promedio de campo como base dicho análisis.

En la tabla 23 se presentan los datos del pozo para realizar la base de cálculos.

Tabla 23. Datos para base de cálculos

Parámetro	Datos de pozo
Porosidad	0.15
Profundidad (ft)	50
rw (ft)	0.36
Fracción Volumétrica de Calcita	0.1
Radio de Invasión (ft)	1.5
MW_{CaCO_3}	100.9
ρ_{CaCO_3} (lb/ft ³)	169

Fuente: Autores

$$\beta = \frac{MW_{CaCO_3} \cdot \alpha_{CaCO_3}}{MW_{producto} \cdot \alpha_{producto}}$$

$$V_{desplazar} = V_{producto} + V_{formación} + V_{CaCO_3}$$

$$X = \beta \cdot \frac{\rho_{producto}}{\rho_{CaCO_3}}$$

$$V_{desplazar} = \frac{V_{CaCO_3}}{X} + [\pi \cdot (r_{penetración}^2 - r_w^2) \phi] + V_{CaCO_3}$$

$$V_{producto} = \frac{V_{CaCO_3}}{X}$$

$$V_{CaCO_3} = \pi \cdot (r_{penetración}^2 - r_w^2) (1 - \phi) (\alpha_{CaCO_3})$$

4.7.1. Sensibilización de costo de los tratamientos. Se realiza con base al cálculo de los volúmenes a desplazar y tomando datos comerciales del valor de inyección de los galones de los productos GLDA, EDTA, HCl y ácido acético. Por medio de información química disponible sobre los productos se detallan los valores de peso molecular y densidad. Los valores proporcionados de los precios están dados de acuerdo con el precio de venta en que se distribuye el producto.

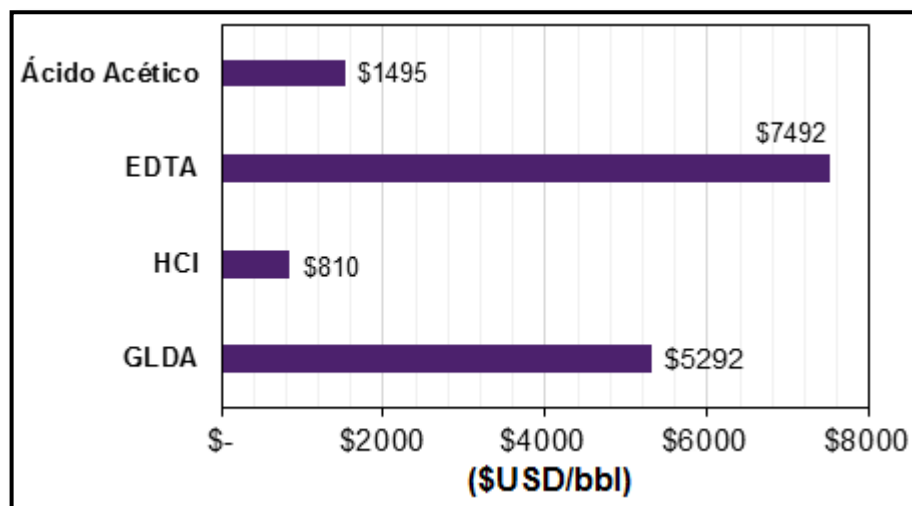
En la tabla 24 se presentan los parámetros de los tratamientos químicos más utilizados para llevar a cabo el análisis de costos y en la figura 53 se muestran los costos de tratamiento.

Tabla 24. Parámetros de productos para análisis de costos

Parámetro	Producto			
	GLDA	HCl	EDTA	Ácido Acético
MW	351.1	36.49	343	60.2
ρ (lb/ft^3)	87.79	66.77	71.79	63.28
β_{10}	0.03	0.21	0.03	0.08
X	0.015	0.08	0.012	0.03
$V_{desplazar}$ (ft^3)	61.77	13.11	73.31	30.60
$V_{desplazar}$ ($bbbl$)	441.51	93.77	524.03	218
$\$USD/bbbl$	12.24 ⁺	9.5 ⁺	14 ⁺	7.14 ⁺

Fuente: Autores

Figura 53. Costos de tratamiento



Fuente: Autores

5. CONCLUSIONES

- El producto presenta alta solubilidad en estado puro y formulado, además de mostrar tendencia a ser mojado por agua.
- La formulación de GLDA elegida para la remediación de daño por CaCO_3 fue 20% de concentración y $\text{pH}=3$, debido a que ésta presentaba mayor capacidad de disolución en un rango de tiempo de 6 a 8 horas.
- En la prueba de disolución de calcita el producto formulado presentó reprecipitación de escamas inorgánicas al ser expuesto a temperatura ambiente (23°C) por un largo periodo de tiempo.
- El GLDA no presentó sludge al entrar en contacto con el crudo COL-69 y tuvo un porcentaje de rompimiento de 92% en la proporción 25:75 y de 98% en las proporciones de 50:50 y 75:25, transcurridas las 24 horas. Además, no mostró incompatibilidades en presencia de Fe.
- La corrosión para el cupón Cr-16 fue de 1.83×10^{-3} mpy al estar expuesto a GLDA a $\text{pH}=1.7$ y de 1.29×10^{-3} mpy para $\text{pH}=3$.
- A partir del primer ciclo de agua, la Kw se mantuvo en un valor entre 3 y 4 mD, posiblemente por la mineralogía, mojabilidad e historial que presenta la muestra Berea.
- La prueba de desplazamiento indujo un porcentaje de daño de 63.63% al aceite y 31% al agua. Al aplicar el tratamiento de GLDA, se presentó una mejoría de 389% al aceite y 121% al agua. Además logró remover 5000 ppm de CaCO_3 en 10 VP y siguió removiendo cerca de 3000 ppm luego del primer ciclo de agua después del tratamiento.

- El GLDA presenta cierto grado de competencia económica en comparación al EDTA, pero los costos siguen siendo altos en comparación a tratamientos de HCl y ácido acético.
- El GLDA es una alternativa de remediación de daño que puede ser aplicada en campo Colorado debido a que la compatibilidad fluido-fluido entre el producto y los fluidos presentes en el yacimiento (agua y crudo) es idónea, así como también los excelentes resultados en el análisis de corrosión y la permeabilidad de retorno, ya que después del tratamiento no presentó problemas con el tipo de fluido ni con la litología al llevar a cabo las pruebas.
- La muestra de GLDA@20%, pH=3 no puede considerarse rápidamente biodegradable bajo las condiciones del ensayo realizado basado en la norma OCDE 301C. La prueba de biodegradabilidad es técnicamente válida de acuerdo a los niveles de biodegradación alcanzados por el control de actividad determinado por el benzoato de sodio.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar una evaluación de desempeño de los tratamientos químicos más implementados para la disolución de calcita en comparación al GLDA teniendo en cuenta también los tiempos de exposición de cada uno.
- Elaborar pruebas con muestras de núcleos de las formaciones de los campos colombianos para analizar la efectividad del producto en distintos tipos de mineralogía, así como también en campos de crudos pesados con temperaturas iguales o mayores a 300°F.
- Evaluar otras formulaciones que sean compatibles y mejoren el desempeño de la emulsión.
- Realizar una evaluación de corrosión en cupones de casing o aleaciones empleadas en la industria para analizar la reacción del producto frente a ellos, además de utilizar inhibidores que ayuden a contrarrestar la acción de dicha corrosión.
- Hacer pruebas de disolución en equipos sofisticados, haciendo seguimiento de todo el proceso y analizando de forma más detallada lo que ocurre con el paso el tiempo. Además de realizar un muestreo minucioso de los efluentes y las concentraciones de los principales iones como el Ca, Fe y Mg.
- El hecho de que la muestra de GLDA no se haya degradado de forma rápida no quiere decir que como tal la sustancia no es biodegradable; por tal razón se recomienda hacer una prueba de biodegradabilidad inherente para confirmar los niveles de degradación de este compuesto bajo las condiciones de dicha prueba.

BIBLIOGRAFÍA

ALMUBARAK, Tariq; HONG NG, Jun, and NASR-EL-DIN, Hisham. A review of the corrosivity and degradability of aminopolycarboxylic acids. OTC-27535-MS. Texas A&M University, 2017.

API recommended practices for core analysis. RP 40. SECOND EDITION, FEBRUARY 1998. Pág. 6-10.

DE WOLF, C. A.; NASR-EL-DIN; H. A., BARRA, E. D. Process to produce oil or gas from a subterranean formation using a chelating agent. US Patent No. US20150107832 A1. 2013

DE WOLF, C.A., NASR-EL-DIN, H.A., BOUWMAN, A., BANG. E.R.A. AND NAYLOR. E. A NEW. Low corrosive fluid to stimulate deep wells completed with Cr based alloys. SPE 152716. 2012. Pág. 7.

FONTANA, M. and GREENE, N. 1967. Corrosion engineering, first edition, New York: Mc-Graw Hill.

FREDD, C.N. and FOGLER, H.S. Alternative stimulation fluids and their impact on carbonate acidizing. SPE 31074. University of Michigan .1996.

HUANG, T., MCELFRISH, P.M., GABRYSCH, A.D. Acid removal of scale and fines at high temperatures T. Huang, SPE, P. M. McElfresh, SPE, and A. D. Gabrysch, SPE, Baker Oil Tools. SPE-74678-MS. 2002. Pág. 1.

JAWWAD AHMED, SYED. Laboratory study on precipitation of calcium sulphate in Berea sandstone core. 2004. Pág. 22.

KALFAYAN, Leonard. Production enhancement with acid stimulation. 2000. Pág. 45-50.

LEPAGE, J.N., DE WOLF, C.A, BEMELAAR, J.H. and NASR-EL-DIN, H.A. An environmentally friendly stimulation fluid for high-temperature applications. SPE-121709-PA. 2010. Pág. 2-3.

Mahmoud, M.A., Nasr-El-Din, H.A, De Wolf, A. and LePage, J.N. Optimum injection rate of a new chelate that can be used to stimulate carbonate reservoirs. SPE 133497. 2010. Pág. 22.

MAHMOUD, M.A., NASR-EL-DIN, H.A. and DE WOLF, C.A. Sandstone acidizing using a new class of chelating agents. SPE 139815. 2011. Pág. 13.

MAHMOUD, M.A., NASR-EL-DIN, H.A., DE WOLF, C.A and ALEX A.K. Effect of reservoir fluid type on the stimulation of carbonate cores using chelating agents. SPE 143086. Pág. 4.

MAHMOUD, M.A., NASR-EL-DIN, H.A., DE WOLF, C.A and ALEX A.K. Stimulation of carbonate reservoirs using GLDA (chelating agent) solutions. SPE 132286.2010. Pág. 12.

MUECKE, Thomas Wayne. Principles of acid stimulation. SPE-10038-MS.1982. Pág. 1-2.

NASR-EL-DIN, H.A. H. Dana and V; and T. STANITZEK, C.A. DE WOLF, and A. Alex. Field treatment to stimulate an oil well in an offshore sandstone reservoir using a novel, low-corrosive, environmentally friendly fluid. SPE 168163. 2015. Pág.1-2.

NASR-EL-DIN, Hisham. HT stimulation fluid based on GLDA meets productivity, environmental need. 2013. Pág. 1.

NASSAR, José e ISIDRO, William. Análisis de los tratamientos de remoción de escamas inorgánicas realizados en campos colombianos. Tesis de grado. 2015.

OBODE, Elizabeth I. The use of Glutamic Diacetic Acid (GLDA) and Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion (BLEVE) in tight gas recovery. SPE-172390-MS. 2014. Pág.1

PARKINSON, M. Stimulation of multilayered high-carbonate-content sandstone formations in West Africa using chelant-based fluids and mechanical diversion. SPE 128043.2010.

RABIE, AHMED I., MAHMOUD, MOHAMED A. and NASR-EL-DIN, HISHAM A. Reaction of GLDA with calcite: Reaction kinetics and transport study. SPE 139816. 2011. Pág. 3-4.

SHAUGHNESSY, C.M., KLINE, W.E. EDTA Removes formation damage at Prudhoe Bay. SPE SPE-11188-PA.1983.

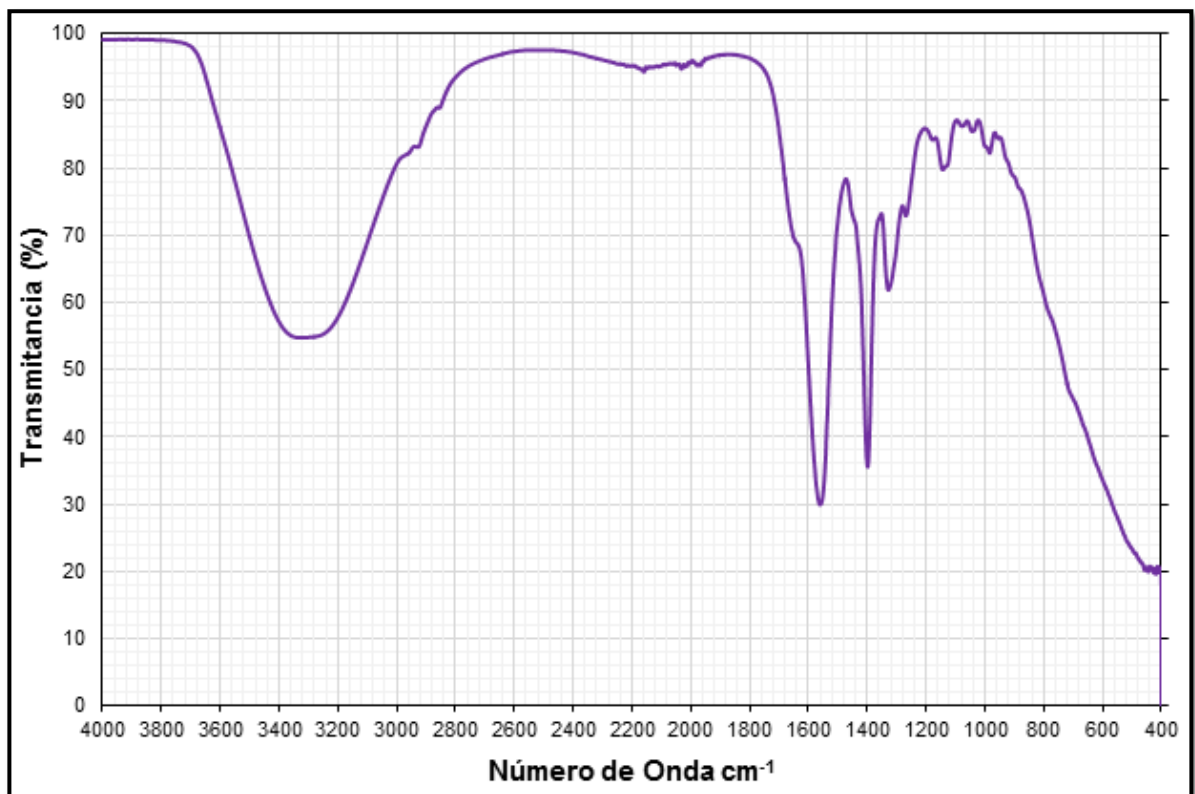
SOKHANVARIAN, K., NASR-EL-DIN, H. A., and DE WOLF, C. A. Thermal stability of oilfield aminopolycarboxylic acids/salts. SPE Production & Operations 31: 12-21. SPE-157426-PA.2015.

VAN GINKEL, C. G. and GEERTS, R. Full-scale biological treatment of industrial effluents containing EDTA. In biogeochemistry of chelating agents, ed. B. Nowack and J. M. VanBriesen. 2005. Chap. 11, 195-203

WANG, Q., ALSAIARI, H., ALDAWOOD, F. and ALDOSSARY M. CaCO₃ scale prevention by additives in the presence of heavy metal ions. Saudi Aramco. Int. J. Corros. Scale Inhib. 2016.

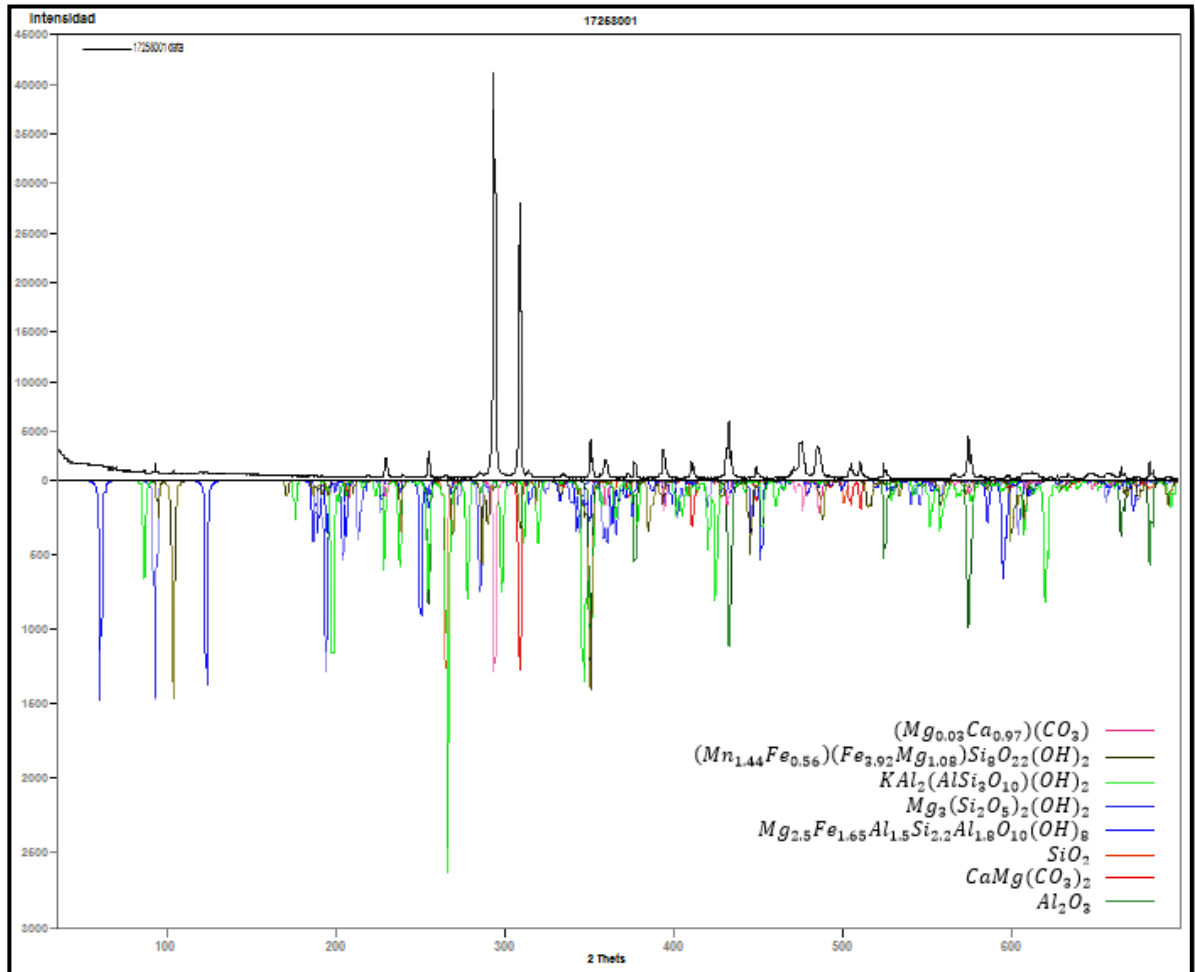
ANEXOS

Anexo A. Espectro infrarrojo GLDA puro



Fuente: Autores

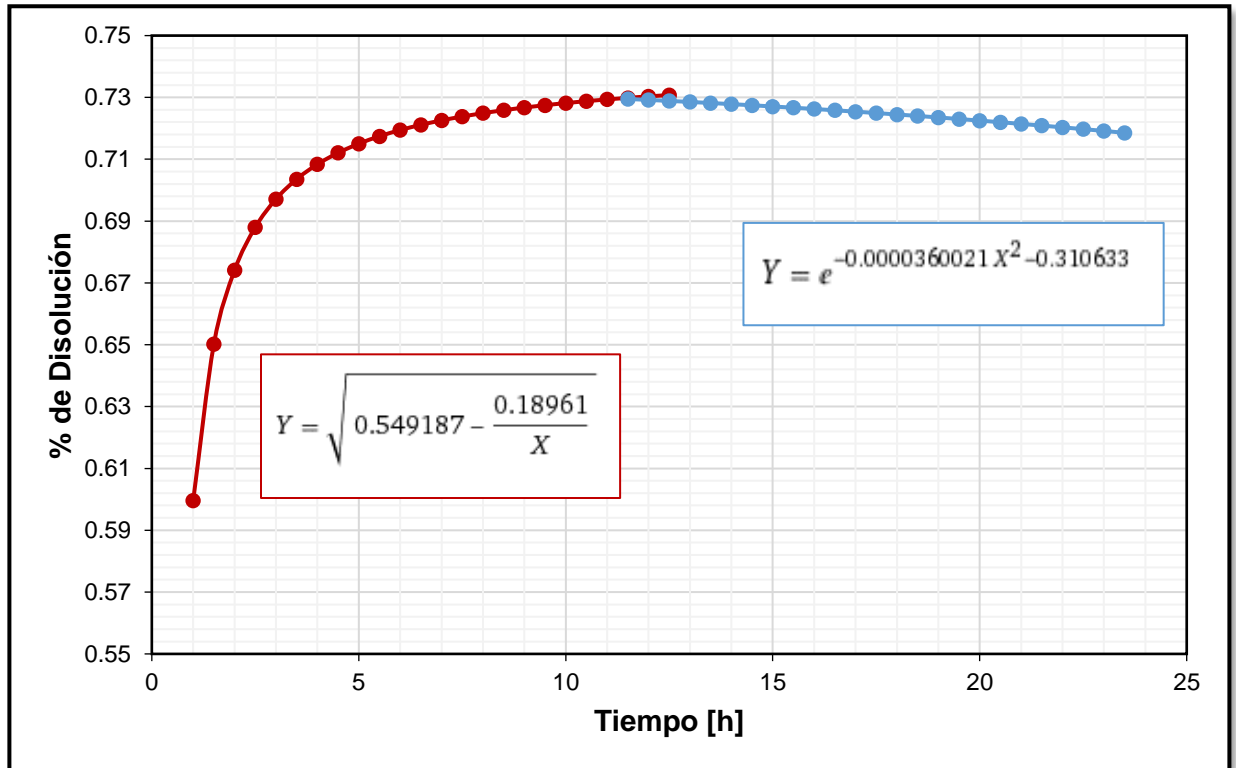
Anexo B. Análisis comparativo fases identificadas. Difracción Rayos X



Modificada de: Informe de resultados difracción de rayos-X. Laboratorio de Rayos-X. UIS

Anexo C. Gráficas de modelos de disolución para pH=1.7 y pH=3

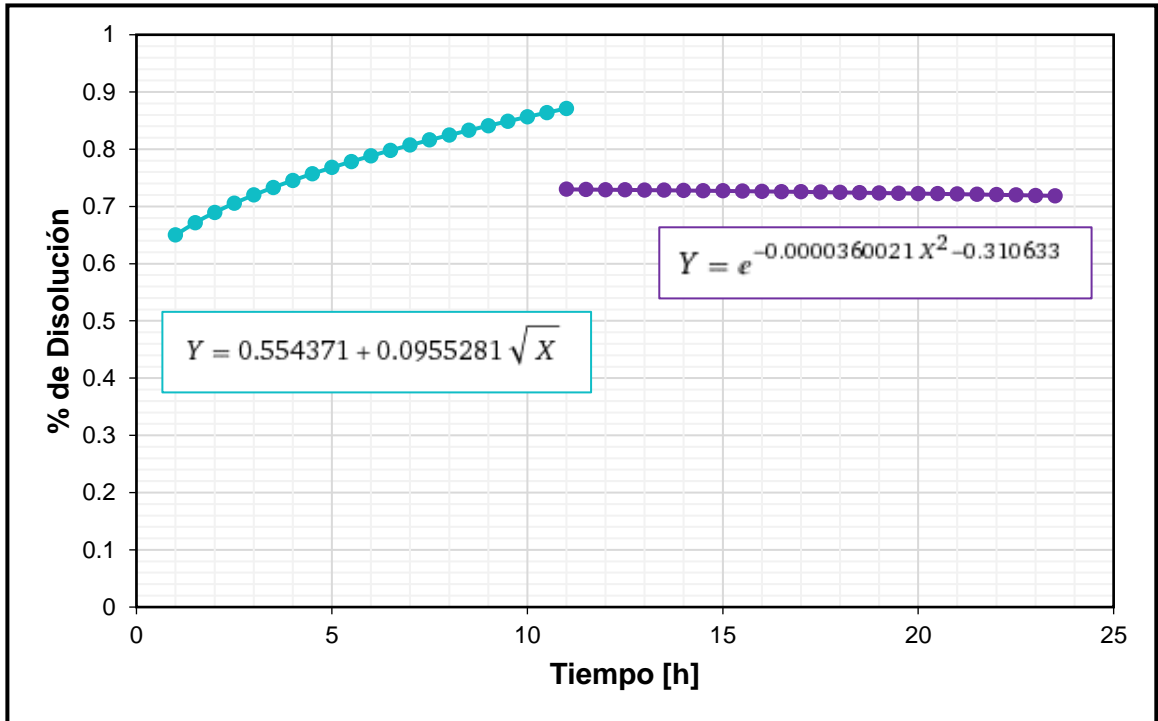
Anexo D-1. Prueba para pH=1.7/10%wt



Parámetro	Valor
Coefficiente de Correlación	0.99
R-cuadrada	99.17%
Error estándar del est.	0.004
Razón-F	237.68
Valor-P	0.004

Fuente: Autores

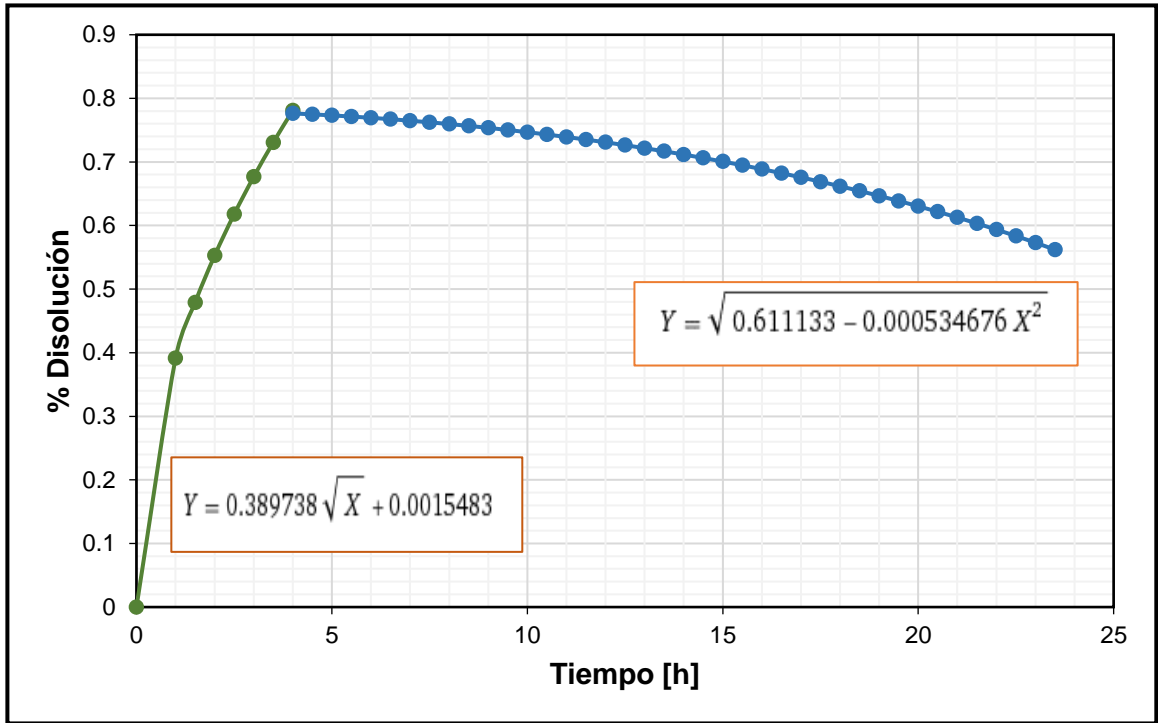
Anexo E-2. Prueba para pH=1.7/20%wt



Parámetro	Valor
Coefficiente de Correlación	0.99
R-cuadrada	99.99%
Error estándar del est	0.004
Razón-F	905.92
Valor-P	0.02

Fuente: Autores

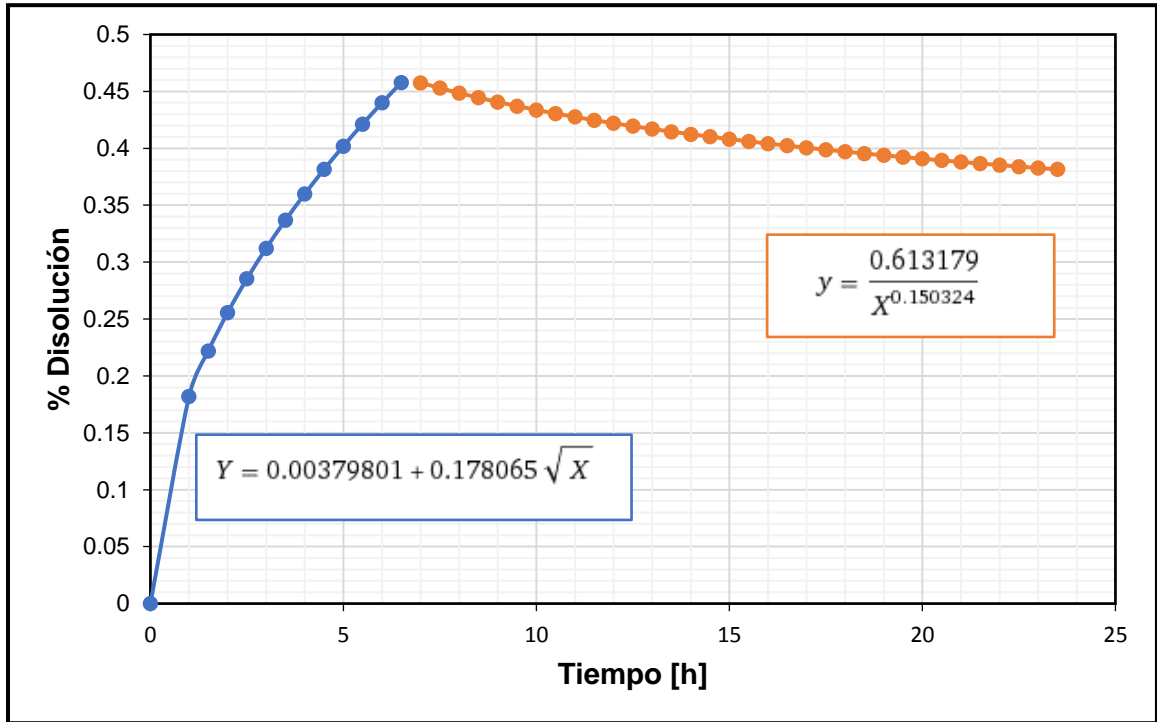
Anexo F-3. Prueba para pH=1.7/30%wt



Parámetro	Valor
Coefficiente de Correlación	0.99
R-cuadrada	99.99%
Error estándar del est.	0.006
Razón-F	0.008
Valor-P	7247.54

Fuente: Autores

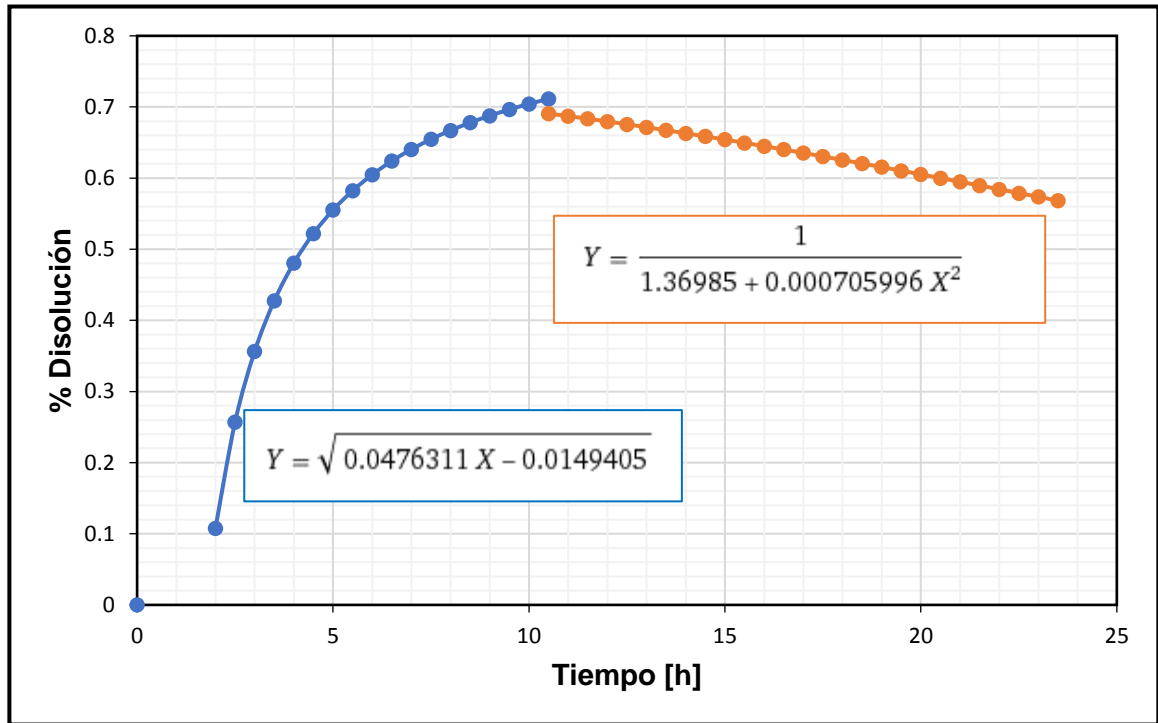
Anexo G-4. Prueba para pH=3/10%wt



Parámetro	Valor
Coefficiente de Correlación	0.99
R-cuadrada	99.6%
Error estándar del est.	0.017
Razón-F	501.78
Valor-P	0.002

Fuente: Autores

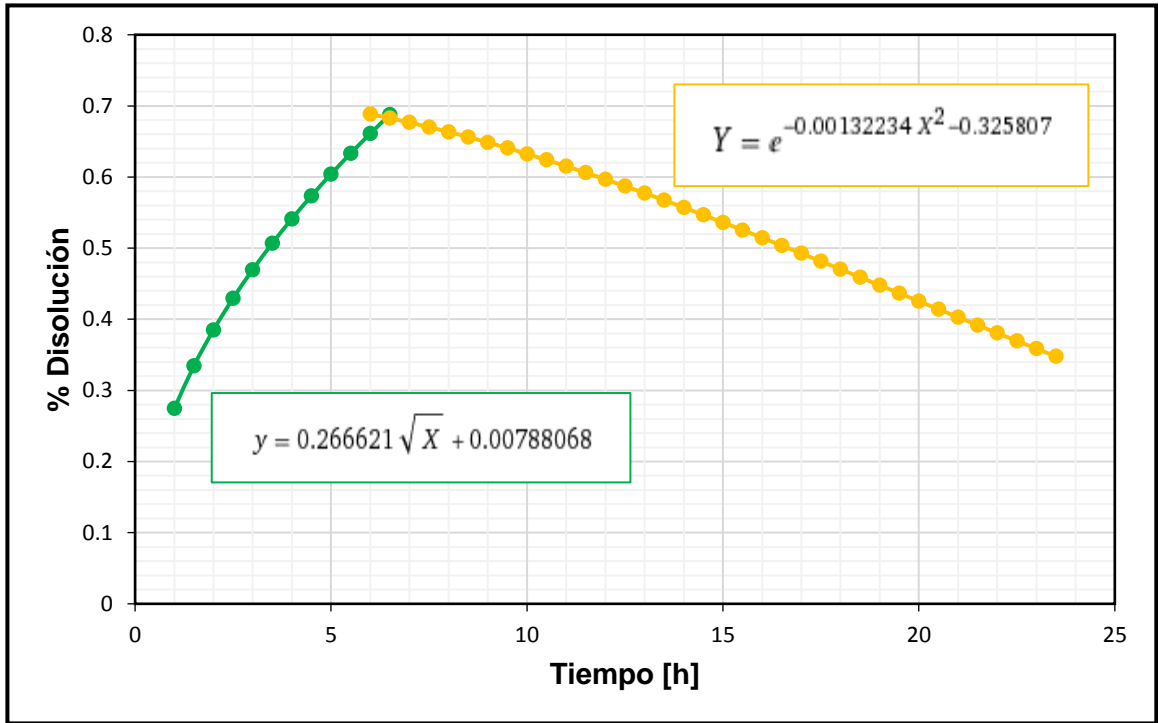
Anexo H-5. Prueba para pH=3/20%wt



Parámetro	Valor
Coefficiente de Correlación	0.97
R-cuadrada	93.59%
Error estándar del est.	0.071
Razón-F	43.8
Valor-P	0.007

Fuente: Autores

Anexo I-6. Prueba para pH=3/30%wt



Parámetro	Valor
Coefficiente de Correlación	0.99
R-cuadrada	99.72%
Error estándar del est.	0.021
Razón-F	709.84
Valor-P	0.001

Fuente: Autores

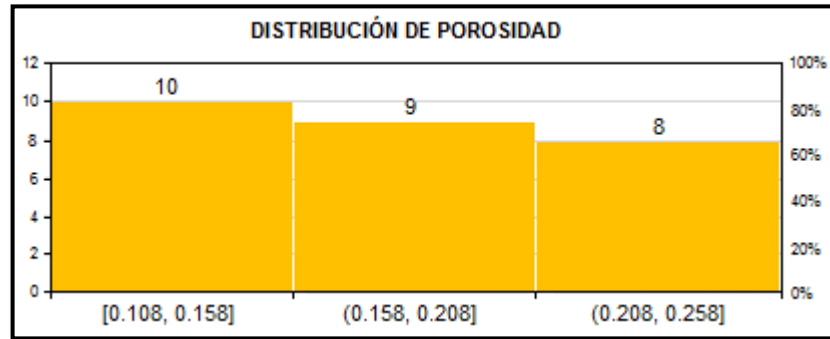
Anexo J. Tabla de porosidad y permeabilidad de pozos de campo Colorado

Pozo	ϕ (%)	K (mD)
COL-03	0.24	85.39
COL-03	0.16	21
COL-19	0.18	93.02
COL-21	0.11	1.1
COL-24	0.22	54.18
COL-25	0.20	24.21
COL-25	0.12	29
COL-25	0.16	14
COL-26	0.14	20.55
COL-26	0.18	671
COL-27	0.22	58.72
COL-27	0.16	22
COL-27	0.13	35
COL-31	0.20	688.74
COL-35	0.22	246.58
COL-35	0.22	65
COL-38	0.25	434.86
COL-38	0.24	12.97
COL-53	0.18	35.26
COL-69	0.13	4
COL-69	0.12	4
COL-69	0.13	5
COL-69	0.13	5
COL-70	0.18	14.17
COL-70	0.15	7.97
COL-72	0.22	32.79
COL-75	0.15	11.84
Porosidad Promedio		0.18
Permeabilidad Promedio		99.90 mD

Modificada de: Informes operativos de producción, oficinas campo Colorado. UIS

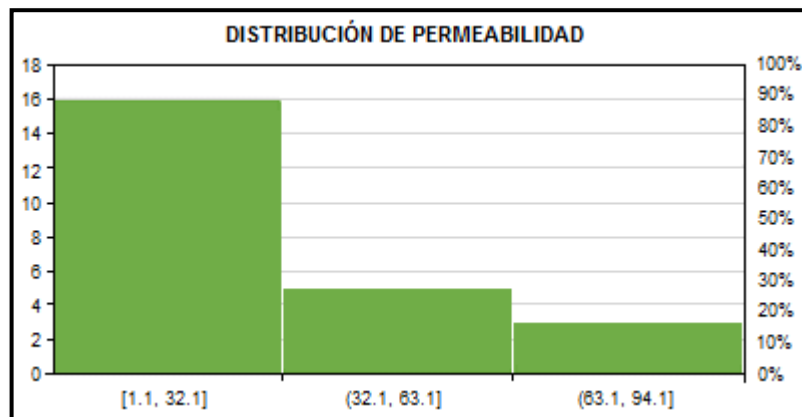
Anexo K. Gráficas de distribución de pozos campo Colorado

Anexo L-1. Distribución de porosidad



Fuente: Autores

Anexo M-2. Distribución de permeabilidad



Fuente: Autores

Anexo N. Equipo de desplazamiento CorePet



Fuente: Autores

Anexo O. Protocolo prueba desplazamiento

EVALUACIÓN DEL GLDA PARA REMOCIÓN DE CaCO_3

1. Limpieza de la muestra, usando el método Soxhlet y secado en humedad controlada (si la muestra lo requiere).
2. Determinación de propiedades petrofísicas básicas de la roca (Porosidad-Permeabilidad).
3. Saturación a vacío de la muestra con salmuera Col-69.
4. Verificación del % de saturación de la muestra por peso.
5. Selección del equipo.
 - ✓ Equipo Vinci.
 - ✓ Equipo CoreFlooding.

- ✓ Equipo CorePet.
6. Verificación del equipo:
 - ✓ Líneas de inyección de fluidos limpias (incluyendo válvulas neumáticas).
 - ✓ Backpressure funcionando correctamente.
 - ✓ Diferenciales de presión Smar purgados con aceite mineral y ajustados en cero.
 - ✓ Ajustar los parámetros de rango del Smar de acuerdo con su referencia.
 - ✓ Cilindros de desplazamiento limpios.
 7. Verificación de variables:
 - ✓ Volumen muerto de líneas.
 - ✓ O-ring del Core Holder en buen estado.
 - ✓ Selección de la Manga (Vitón o Buna-n) para la muestra adecuadamente, de acuerdo con la temperatura de trabajo y fluidos a utilizar.
 8. Montaje del núcleo en el Core Holder y ajuste de condiciones operativas:
 - ✓ $T = 80^{\circ}\text{C}$
 - ✓ P Confinamiento: 1800 psi
 - ✓ P de Poro (BPR): 500 psi
 9. Preparación de la salmuera, del crudo, caracterización básica del fluido, preparación del fluido (GLDA).
 10. Determinación de la permeabilidad absoluta a la salmuera Col-69, a caudales de 0.5 cc/min, 1.0 cc/min y 1.5 cc/min. El criterio de estabilización consiste en una variación inferior al 5% en el diferencial de presión, por 5 VP.
 11. Inyección de crudo Col-69 hasta saturación de agua irreducible "Swirr". El criterio de estabilización consiste en una variación inferior al 5% en el diferencial de presión, por 5 VP. Medir permeabilidad efectiva al crudo Col-69 a mayor caudal de referencia.
 12. Realizar ciclos alternados de agua – aceite hasta lograr la estabilidad.

13. Inyección de 10 VP salmuera catiónica (2000 ppm) y aniónica (4000 ppm) a mayor caudal de referencia, para inducir el daño en la muestra. Se desplaza hasta observar una reducción del 40% de la permeabilidad.
14. Inyección de crudo Col-69 hasta saturación de agua irreducible "Swirr". El criterio de estabilización consiste en una variación inferior al 5% en el diferencial de presión, por 5 VP. Medir permeabilidad efectiva al crudo Col-69 a mayor caudal de referencia.
15. Determinación de la permeabilidad efectiva a la salmuera Col-69, a mayor caudal de referencia hasta saturación de aceite residual. El criterio de estabilización consiste en una variación inferior al 5% en el diferencial de presión, por 5 VP.
16. Inyección de 10 VP de GLDA@20%wt y pH=3 a mayor caudal de referencia. Una vez inyectado el GLDA se aísla la muestra con un tiempo de remojo de 8 horas.
17. Inyección de salmuera Col-69 con monitoreo de los efluentes hasta verificación de ausencia de GLDA.
18. Inyección de crudo Col-69 hasta saturación de agua irreducible "Swirr". El criterio de estabilización consiste en una variación inferior al 5% en el diferencial de presión, por 5 VP. Medir permeabilidad efectiva al crudo Col-69 a mayor caudal de referencia.
19. Determinación de la permeabilidad efectiva a la salmuera Col-69, a mayor caudal de referencia hasta saturación de aceite residual. El criterio de estabilización consiste en una variación inferior al 5% en el diferencial de presión, por 5 VP.
20. Elaborar curva de desplazamiento y reporte.
21. Limpieza del equipo y la muestra.

Fuente: Autores