

**DESARROLLO DE UN MODELO DE PREDICCIÓN DE LA EFICACIA DE
TRATAMIENTOS QUÍMICOS DE REMOCIÓN DE ORGÁNICOS DE LA
FORMACIÓN MEDIANTE MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS Y RMN-¹H.
APLICACIÓN CAMPO COLORADO**

EDISON ODILIO GARCÍA NAVAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
MAESTRIA EN INGENIERIA DE HIDROCARBUROS
BUCARAMANGA**

2013

**DESARROLLO DE UN MODELO DE PREDICCIÓN DE LA EFICACIA DE
TRATAMIENTOS QUÍMICOS DE REMOCIÓN DE ORGÁNICOS DE LA
FORMACIÓN MEDIANTE MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS Y RMN-¹H.
APLICACIÓN CAMPO COLORADO**

EDISON ODILIO GARCÍA NAVAS

Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de Magíster en
Ingeniería de Hidrocarburos

**Ph.D. DANIEL RICARDO MOLINA VELASCO
DIRECTOR**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
MAESTRIA EN INGENIERIA DE HIDROCARBUROS
BUCARAMANGA**

2013

DEDICATORIA

*A Dios por bendecirme cada día, por darme la vida y todo cuanto tengo en ella,
por guiarme y ser compañía permanente en mi camino... Gracias Diosito!*

*A mis padres por todo el amor, confianza, apoyo y enseñanzas brindadas, por
enseñarme el valor de los sacrificios que se deben hacer en la vida para
alcanzar nuestros sueños.*

*A mis hermanos Duban Fabián, Karol Andrey y Camila Andrea, por su apoyo,
compañía y por darme la energía y optimismo en todo lo que emprendo.*

*A Coralín por todo su amor y comprensión, por estar siempre ahí en los
momentos difíciles, alentándome, apoyándome y alegrando mi vida.*

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander por permitirme adquirir nuevos conocimientos y por brindarme la oportunidad de pertenecer a tan prestigiosa Alma Mater.

A mis Directores, Dr. Daniel Molina, M.Sc. Emiliano Ariza y M.Sc. Fernando Calvete, por su apoyo, consejos y permanente orientación para el cumplimiento de los objetivos de este trabajo de Investigación.

A mi tesista, Qco. Mario Quintero, por su dedicación, colaboración y compromiso en el desarrollo de las actividades propuestas en el desarrollo de este trabajo.

Al Grupo de Investigación Modelamiento de Procesos Hidrocarburos y a su Directora M.Sc. Olga Patricia Ortiz, por su apoyo e incondicional asesoría y por el espacio brindado para compartir conocimientos.

Al Campo Escuela Colorado y a todas las personas que han hecho parte de tan bonito proyecto, por su constante colaboración.

A mis compañeros de maestría Carlos Díaz, John León, Oscar Vanegas, Helena Margarita, Elizabeth Quiroga y especialmente a Jorge Palma; por el apoyo mutuo y la amistad brindada.

A Dios, porque sin Él nada es posible.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	15
1.CONTEXTUALIZACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	17
1.1.PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	17
1.2.JUSTIFICACIÓN	21
1.3.ANTECEDENTES DE INVESTIGACIÓN	22
2.MARCO TEÓRICO.....	26
2.1.CRUDOS PARAFÍNICOS.....	26
2.1.1.Propiedades de las Parafinas.....	28
2.1.2.Factores que Influyen en la Precipitación de Parafinas.....	29
2.2.DAÑO A LA FORMACIÓN	35
2.2.1.Efectos del Daño sobre la Producción.....	37
2.3.RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTONES (RMN- ¹ H) Y APLICACIÓN AL ANÁLISIS QUÍMICO DE MEZCLAS.....	37
2.4.QUIMIOMETRÍA Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS	40
2.4.1.Método por Regresión Lineal Múltiple – RLM.....	44
2.4.2.Métodos de validación.....	45
3.GENERALIDADES DEL CAMPO COLORADO	47
3.1.LOCALIZACIÓN	47
3.2.GEOLOGÍA DEL CAMPO	48
3.3.ACTUALIDAD DEL CAMPO COLORADO	51
4.SELECCIÓN Y MUESTREO DEL MATERIAL DE ESTUDIO	54
4.1.MUESTREO DE CRUDO Y AGUA DE PRODUCCIÓN	55
4.2.MUESTREO DE DEPÓSITOS ORGÁNICOS (FM MUGROSA)	57
4.3.SELECCIÓN DE ARENAS DE FORMACIÓN MUGROSA.....	57

4.4.SELECCIÓN TRATAMIENTOS QUÍMICOS A ESTUDIO	59
5.PROCEDIMIENTOS PRUEBAS DE COMPATIBILIDAD ROCA-FLUIDO, FLUIDO-FLUIDO Y CAPACIDAD DE REMOCIÓN	61
5.1.MOJABILIDAD VISUAL.....	62
5.2.DETERGENCIA	64
5.3.SOLUBILIDAD Y COMPATIBILIDAD DE FLUIDOS.....	65
5.4.DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LA CAPACIDAD DE DISOLUCIÓN	68
5.5.PROCEDIMIENTO ESPECTROSCOPÍA RMN- ¹ H.....	69
5.6.PROCEDIMIENTO GENERACIÓN Y VALIDACIÓN DE LOS MODELOS DE PREDICCIÓN.....	73
6.RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	74
6.1.ESPECTROS RMN- ¹ H DE LOS TRATAMIENTOS QUÍMICOS	74
6.2.DETERMINACIÓN DE COMPATIBILIDADES	75
6.3.GENERACIÓN Y VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS – RLM	83
6.3.1.Modelo de Predicción de Compatibilidad entre el Agua de Formación y Tratamiento Químico.....	84
6.3.2.Modelo de Predicción Sistema crudo, agua de formación y tratamiento químico.....	85
6.3.3.Modelo de Predicción Capacidad de Detergencia.....	85
6.3.4.Modelo de Predicción Compatibilidad por Mojabilidad.	87
6.3.5.Modelo de Predicción Capacidad de Remoción.....	88
CONCLUSIONES.....	97
RECOMENDACIONES	98
BIBLIOGRAFÍA	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Formación Virgen y Formación Dañada por Depósitos Orgánicos. ..	17
Figura 2. Inyección de Aceite Caliente en el campo Colorado.	18
Figura 3. Espectro de Protones Tratamiento Químico Característico	20
Figura 4. Envolvente Vapor-Líquido. Fluidos de Yacimiento.	31
Figura 5. Apantallamiento del núcleo provocado por un campo magnético inducido que se opone al campo magnético aplicado B°	39
Figura 6. Validación Cruzada.	46
Figura 7. Ubicación del Campo Escuela Colorado.	47
Figura 8. Columna Estratigráfica Generalizada. Cuenca VMM.	49
Figura 9. Producción Histórica. Campo Colorado	51
Figura 10. Reactivación de Pozos Campo Colorado	52
Figura 11. Estación de Recolección Campo Colorado.	53
Figura 12. Selección de Muestras para Análisis.	54
Figura 13. Curva de Producción de Fluidos pozo COL-58.	56
Figura 14. Curva de Producción de Fluidos pozo COL-03.	56
Figura 15. Material Orgánico Depositado en las Sartas de Producción. Pozos Campo Colorado.	57
Figura 16. Muestras de Formación Pozo COL-03. Litoteca Nacional.	58
Figura 17. Tratamiento Químico No Compatible con los Fluidos de Formación Productora.	61
Figura 18. Observación y Análisis Prueba de Mojabilidad Visual	63
Figura 19. Determinación Detergencia.	64
Figura 20. Pruebas de Solubilidad y Compatibilidad de Fluidos.	66
Figura 21. Calentamiento de las Muestras a T de Yacimiento.	66
Figura 22. Pruebas de Compatibilidad a T de Yacimiento.	67
Figura 23. Pruebas para Determinar la Capacidad de Disolución	68
Figura 24. Equipo RMN- ^1H Nuclear Bruker Avance III. UIS Guatiguará.	70
Figura 25. Espectro Característico con las Respectivas Áreas de Integración.	71
Figura 26. Representación esquemática de los grupos funcionales Metino, metileno y metil.	74
Figura 27. Compatibilidad Tratamiento Químico Vs Crudo Pozo COL-58.	75

Figura 28. Porcentajes Áreas de Integración Espectros Compatibles – Crudo Vs Tratamiento Químico.....	76
Figura 29. Compatibilidad Tratamiento Químico Vs Agua Pozo COL-52.	76
Figura 30. Porcentajes Áreas de Integración Espectros Compatibles – Agua de Formación Vs Tratamiento Químico.....	77
Figura 31. Compatibilidad Tratamiento Químico Vs el Sistema Agua / Crudo .	78
Figura 32. Porcentajes Áreas de Integración Espectros Compatibles – Sistema Crudo - Agua de Formación Vs Tratamiento Químico.....	79
Figura 33. Prueba Visual de Detergencia Positiva.	79
Figura 34. Porcentajes Áreas de Integración Espectros Compatibles – Detergencia.	80
Figura 35. Prueba Visual de Mojabilidad / Humectabilidad.	81
Figura 36. Porcentajes Áreas de Integración Espectros Compatibles – Mojabilidad.	81
Figura 37. Pruebas de Capacidad de Remoción.....	82
Figura 38. Porcentajes Áreas de Integración Espectros Compatibles – Tratamientos con Alta Capacidad de Remoción.	83
Figura 39. Valor de Compatibilidad de Agua Predicho por algoritmo RLM Vs Valor Experimental.....	84
Figura 40. Valor de Compatibilidad del Sistema Agua/Crudo Predicho por Algoritmo RLM Vs Valor Experimental.	85
Figura 41. Valor de Detergencia Predicho por algoritmo RLM Vs Valor Experimental.	86
Figura 42. Valor de Mojabilidad Predicho por algoritmo RLM Vs Valor Experimental.	87
Figura 43. Valor del % de Remoción Predicho por algoritmo RLM Vs Valor Experimental.	88
Figura 44. Comparación de los Promedios de las Regiones de Integración - Tratamientos Efectivos.	90
Figura 45. Valores de Integración para las Regiones del Espectro RMN- ¹ H - Tratamiento Químico 3X.....	92
Figura 46. Esquema Paso a Paso Técnica ECO-STIM.....	95

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Antecedentes de Investigación.....	23
Tabla 2. Causas de daño a la formación por depósitos de parafinas.....	36
Tabla 3. Propiedades Petrofísicas Formación Mugrosa. Campo Colorado.	55
Tabla 4. Datos Generales Pozos COL03 y COL58.	57
Tabla 5. Listado de Tratamientos Químicos Evaluados.	59
Tabla 6. Condiciones de Operación Equipo RMN- ¹ H – UIS.....	70
Tabla 7. Regiones de Integración de los Espectros Obtenidos.	72
Tabla 8. Regiones de Integración de los Espectros Compatibles Crudo Vs Tratamiento Químico.....	75
Tabla 9. Regiones de Integración de los Espectros Compatibles Agua de Formación Vs Tratamiento Químico.....	77
Tabla 10. Regiones de Integración de los Espectros Compatibles Sistema Crudo - Agua de Formación Vs Tratamiento Químico.....	78
Tabla 11. Regiones de Integración de los Espectros Compatibles – Detergencia.....	80
Tabla 12. Regiones de Integración de los Espectros Compatibles – Mojabilidad.	81
Tabla 13. Regiones de Integración de los Espectros Compatibles – Tratamientos con Alta Capacidad de Remoción.	83
Tabla 14. Parámetros Estadísticos del Modelo de Predicción de Compatibilidad Agua de Formación Vs Tratamiento Químico.....	84
Tabla 15. Parámetros Estadísticos del Modelo de Predicción de Compatibilidad Sistema Crudo/Agua de Formación Vs Tratamiento Químico.	85
Tabla 16. Parámetros Estadísticos del Modelo de Predicción Capacidad de Detergencia Vs Tratamiento Químico.	86
Tabla 17. Parámetros Estadísticos del Modelo de Predicción de Compatibilidad por Mojabilidad Vs Tratamiento Químico.	87
Tabla 18. Parámetros Estadísticos del Modelo de Predicción de % de Remoción Vs Tratamiento Químico.....	88
Tabla 19. Variables del Modelo de Predicción de la Eficacia de Tratamientos Químicos para la Remoción de Material Orgánico de la Formación del Campo Colorado.....	89

Tabla 20. Resultados Pruebas de Remoción de Material Orgánico y Compatibilidad entre los Fluidos.	91
---	----

RESUMEN

TITULO: DESARROLLO DE UN MODELO DE PREDICCIÓN DE LA EFICACIA DE TRATAMIENTOS QUÍMICOS DE REMOCIÓN DE ORGÁNICOS DE LA FORMACIÓN MEDIANTE MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS Y RMN-¹H. APLICACIÓN CAMPO COLORADO.*

AUTOR: EDISON ODILIO GARCÍA NAVAS. **

PALABRAS CLAVE: Predicción, Daño a la Formación, RMN-¹H, Quimiometría, Grupos Funcionales, Tratamientos Químicos, Depósitos de Parafina.

Uno de los problemas presentados en la producción de petróleo a nivel mundial son los depósitos parafínicos, los cuales ocurren por cambios en las condiciones termodinámicas originales del crudo. Este material al ser depositado en la formación, ocasiona una disminución en la permeabilidad de los canales de flujo causando taponamiento en las perforaciones aumentando el daño a la formación y disminuyendo el flujo de fluidos.

La dificultad en el descubrimiento de nuevas reservas, ha llevado a la industria a centrar su atención en los yacimientos maduros con el fin de aumentar el factor de recobro. Históricamente el Campo Colorado, operado por la UIS desde junio del 2006, ha presentado precipitación y deposición de parafinas, esto se puede evidenciar en la caída drástica en su producción y en los periódicos trabajos de limpieza y cierre de pozos.

Uno de los métodos más utilizados para la remoción de parafinas es el tratamiento químico, el cual requiere previamente de una serie de análisis y pruebas de compatibilidad para determinar la factibilidad de ser inyectado. Esta investigación se encaminó al desarrollo de un modelo de predicción de la efectividad resultados de tratamientos químicos para remoción de parafinas a partir de los resultados obtenidos mediante la técnica RMN-¹H, Quimiometría y pruebas de compatibilidad.

El desarrollo de esta investigación permitió definir los grupos funcionales más significativos presentes en los tratamientos químicos factibles para aplicar en la remoción de depósitos de parafina de la formación Mugrosa del campo Colorado y deja bases para la formulación de nuevos productos; además plantea una metodología para la selección de nuevos tratamientos químicos por medio de un modelo estadístico de predicción, evitando realizar las pruebas rutinarias con roca y fluidos, ahorrando tiempo y recursos, la cual puede ser replicada a otros campos con problemas similares.

* Trabajo de Investigación

** Facultad de Ingeniería Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería de Petróleos, Maestría en Ingeniería de Hidrocarburos. Directores: Ph.D. Daniel Molina Velazco – Escuela de Química; M.Sc. Emiliano Ariza León y M.Sc. Fernando Calvete – Escuela de Ingeniería de Petróleos.

SUMMARY

TITLE: DEVELOPMENT OF A MODEL FOR PREDICTING THE EFFECTIVENESS OF TREATMENTS ORGANIC CHEMICAL REMOVAL THROUGH TRAINING AND ¹H-NMR CHEMOMETRIC METHODS. COLORADO'S FIELD APPLICATION.*

AUTHOR: EDISON ODILIO GARCIA NAVAS. **

KEYWORDS: Reservoir Damage, ¹H-NMR, Chemometrics, functional groups, chemical treatments, organics deposits, paraffin.

One of the most common problems presented in oil production worldwide are paraffinic deposits, which occur due to changes in the thermodynamic conditions of the original oil. When this material is deposited in the formation, causes a permeability reduction of the flow channels causing a tamponade in the perforations, increasing damage to the formation and decreasing the fluid flow.

The difficulty in finding new reserves, has led the industry to focus on mature fields in order to increase the recovery factor. Historically the Colorado Field, operated by the Industrial University of Santander (UIS) since June 2006, has presented precipitation and deposition of paraffin, this is evidenced by the drastic fall of the production and in the periodical cleaning processes and closure of wells. One of the most common used methods for the removal of paraffin is the chemical treatment, which requires a previous analysis and compatibility tests to determine the feasibility of the chemical being injected. This research headed to the developing a prediction model for the effectiveness results of chemical treatments for removal of paraffin from the results obtained by the ¹H-NMR technique, Chemometrics and compatibility testing.

The development of this research helped to define the most significant functional groups presented in the chemical treatments feasible to apply for the removal of paraffin deposits of the Mugrosa formation of the Colorado Field and leaves a base for development of new products; also poses a methodology for the selection of new chemical treatments using a statistical model for predicting, preventing routine testing with rock and fluids, saving time and resources, this can be replicated to other fields with similar problems.

* Thesis

**Faculty of Physico-chemical Engineering's, School of Petroleum Engineering. Masters in Hydrocarbons Engineering. Directors: Ph.D. Daniel Molina Velazco – Chemical School; M.Sc. Emiliano Ariza León and M.Sc. Fernando Calvete - School of Petroleum Engineering, Industrial University of Santander.

INTRODUCCIÓN

Los bajos hallazgos de nuevas reservas de hidrocarburos han volcado la mirada de la industria petrolera a los campos maduros con el fin aumentar su factor de recobro con prácticas eficientes. En la producción de hidrocarburos a nivel mundial es frecuente encontrar campos con problemas por precipitación de material orgánico en la cadena productiva de sus pozos, es decir, taponamientos en los canales de flujo que comunican el yacimiento con los pozos productores aumentando el factor de daño a la formación o *skin*, la disminución en los diámetros efectivos en las líneas de conducción de fluidos y el daño en los equipos de subsuelo y superficie. Este problema no es ajeno a los campos colombianos, especialmente a los ubicados en el Valle Medio del Magdalena.

El Campo Colorado, operado por la UIS desde junio del 2006 mediante el convenio de colaboración empresarial firmado con Ecopetrol con fines científicos y tecnológicos, ha presentado este problema históricamente, lo cual se puede evidenciar en las curvas de producción, en las continuas intervenciones de servicio a pozos y cierre de los mismos.

Por medio de diversas prácticas e investigaciones se han tratado de buscar soluciones para controlar o mitigar los efectos de la precipitación del material orgánico, utilizando técnicas mecánicas, químicas, térmicas y magnéticas, en la mayoría de los casos sin resultados exitosos. La caracterización de cada tipo de depósito es importante para poder definir el tratamiento óptimo a usar en cada caso, lo que permitiría mejorar las tasas de producción en los pozos y campos que presentan este tipo de problema.

Las pruebas de compatibilidad entre los fluidos o aditivos químicos y los fluidos y arenas de formación, son esenciales para determinar el tratamiento a utilizar, ya que de ello depende en gran medida el éxito de su aplicación. Todas estas pruebas se deben realizar cada vez que se desee aplicar un nuevo tratamiento,

por lo que se debe invertir tiempo y dinero, ya que actualmente no existen métodos de predicción de compatibilidad entre estos.

Esta investigación se enfocó en la búsqueda de asociaciones de diferentes variables tomando como base la observación de fenómenos físicos y datos experimentales, partiendo de la caracterización de los grupos funcionales presentes en los aditivos que componen los tratamientos químicos que han sido diseñados para remover el material orgánico depositado en la formación productora, utilizando la técnica de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN- ^1H), y los resultados de pruebas de remoción y compatibilidades obtenidas de laboratorio.

En la caracterización de estos tratamientos químicos, se involucraron elementos estadísticos que relacionaron los resultados de las pruebas realizadas a nivel de laboratorio con los grupos funcionales identificados por RMN- ^1H en los diferentes tratamientos químicos evaluados. Con métodos quimiométricos se construyeron modelos de predicción del comportamiento de los tratamientos químicos a utilizar.

Finalmente, se escogió el mejor modelo de predicción que permite evaluar la eficacia de remoción de los tratamientos químicos integrando los resultados de las pruebas de laboratorio y los datos estadísticos; con este modelo, se podrá predecir el comportamiento de un nuevo tratamiento químico evitando las pruebas rutinarias y plantea las bases para la formulación de nuevos tratamientos químicos enfocados a la remoción del material orgánico depositado en la formación.

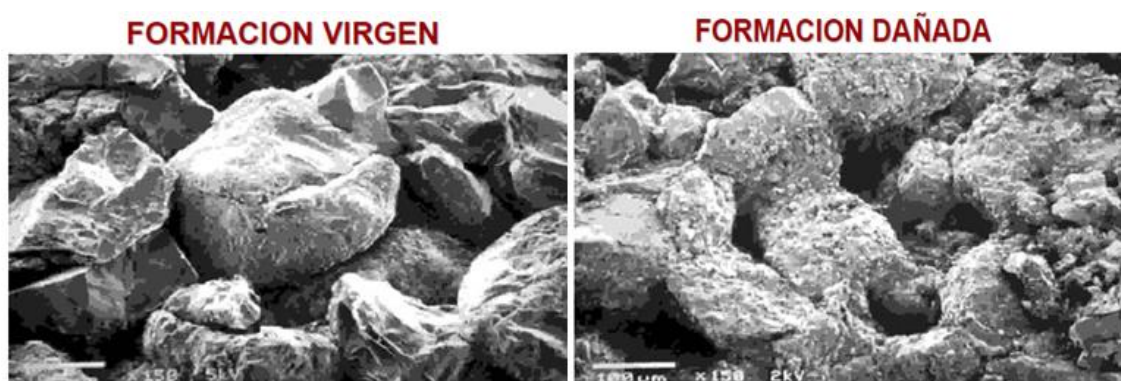
1. CONTEXTUALIZACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

El control y manejo de los depósitos orgánicos en campos con producción de crudos parafínicos es muy importante tanto para mantener la tasa de producción como para disminuir el número de intervenciones para servicio de pozo o *Well Service*. La rápida selección de un tratamiento químico efectivo es muy importante, por esto, se hace necesario disponer de herramientas que puedan ayudar a agilizar esta selección.

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La precipitación de material orgánico en la formación y cara de la formación se presenta por la alteración del equilibrio termodinámico de los fluidos de formación, debido a cambios en la composición química del aceite, de las mezclas con diluyentes u otros aceites y a las estimulaciones ácidas o fracturamientos hidráulicos¹.

Figura 1. Formación Virgen y Formación Dañada por Depósitos Orgánicos.



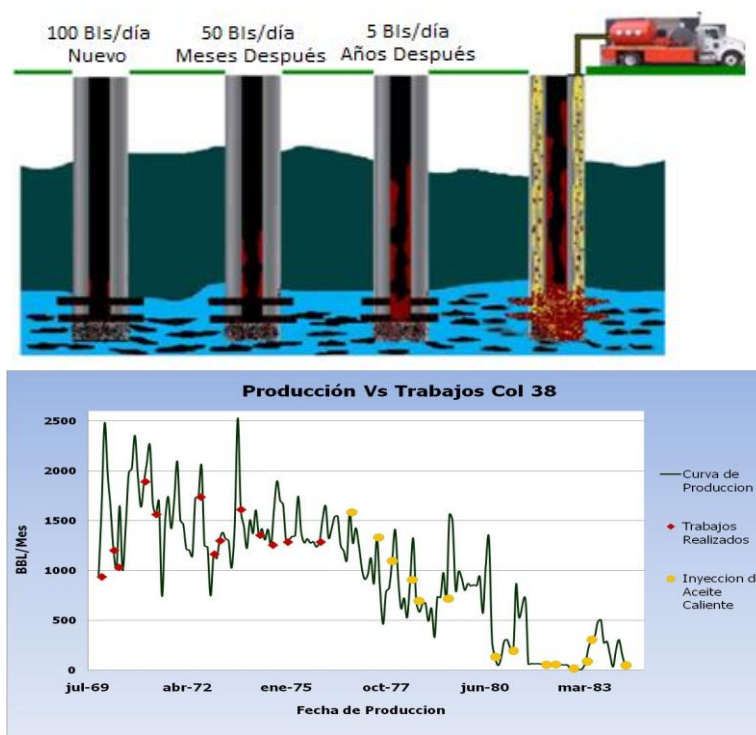
Fuente: RODRIGUEZ, L. Daño a la Formación y Estimulación de Pozos.

¹ YOUNG, Fan. Chemical Removal of Formation Damage from Paraffin Deposition. Part I, Solubility and Dissolution Rate. SPE 31128 – MS. 1996.

Este material orgánico al ser depositado dentro de la formación y, principalmente en la cara de la formación, ocasiona una disminución en la permeabilidad de los canales de flujo causando taponamiento en las perforaciones que comunican el yacimiento con el pozo productor aumentando el daño en la formación y disminuyendo el flujo de fluidos como se representa en la Figura 1.

Para el caso específico del campo Colorado, se han realizado dos estudios que demuestran que la precipitación de material orgánico ha sucedido desde que inició la producción primaria de crudo² y aún se presenta en la formación y en la cara de la formación. El material orgánico que se ha venido depositando está compuesto por las parafinas y los asfaltenos contenidas en los fluidos de producción.^{3,4}

Figura 2. Inyección de Aceite Caliente en el campo Colorado.



Fuente: Modificado. GUTIERREZ, H. SANCHEZ, A. Estudio de Factibilidad del uso del Aceite Liviano de Ciclo para el Control de Parafinas en el Campo Colorado. Tesis de Pregrado. UIS. 2011.

² ARIZA, Emiliano. Determinación del Umbral de Cristalización de las Parafinas en el Campo Colorado. Tesis de Maestría. UIS. 2008.

³ GARCÍA, María del Carmen. SPE, PDVSA-Intevep. Paraffin Deposition in Oil Production. SPE 64992. 2001.

⁴ CHAVARRIA, S. NIÑO, A. Evaluación del Daño a la Formación por Precipitación de Parafinas y Asfaltenos en el Campo Colorado. Tesis de Pregrado. UIS. 2010.

Por otra parte, la inyección de aceite caliente en los pozos productores, fue una práctica utilizada por años en los trabajos de varilleo como método de limpieza y remoción de ceras parafínicas depositadas en las sartas de producción⁵, lo cual complicó el problema ya que utilizaba aceite muerto con alto contenido de ceras parafínicas con diferentes puntos de nube y material orgánico no disuelto el cual al ser inyectado en los pozos pudo llegar a penetrar los túneles de las perforaciones por la baja presión del yacimiento y las altas presiones en las columnas hidrostáticas del aceite inyectado, convirtiéndose en una de las posibles causas de daño inducido a la formación⁶, tal como se puede observar en la Figura 2, que corresponde a la curva histórica de producción del pozo Colorado 38, en el cual se incluye el histórico de inyección de aceite caliente, trabajos realizados y declinación aumentada en su curva de producción⁷.

En la búsqueda de la posible solución para la remediación de este problema, se han realizado estudios de tratamientos químicos para la remoción de los depósitos de material orgánico de la cara de la formación⁸, para el caso del Campo Colorado, se desarrolló como trabajo de maestría a nivel de laboratorio el diseño de un tratamiento químico para la remoción de este material⁹. Para este tratamiento, al igual que para los demás tratamientos evaluados tanto en éste como en otros campos Colombianos, no se tiene conocimiento de los grupos funcionales o compuestos químicos más significativos presentes y relacionados con la remoción de los depósitos orgánicos.

En la Figura 3 se presenta un espectro de protones característico de un tratamiento químico para la remoción de orgánicos de la formación, en donde el eje Y representa la Intensidad de la señal (relación entre los picos de los

⁵ JAIMES, Manuel. MEDINA, Carlos. ORDOÑEZ, Aníbal. Et al. Evaluación del Proceso de Bombeo de Aceite Caliente como Mecanismo de Remoción de Parafinas en los Sistemas de Producción del Campo Lisama. 2004.

⁶ GUTIERREZ, H. SANCHEZ, A. Estudio de Factibilidad del uso del Aceite Liviano de Ciclo para el Control de Parafinas en el Campo Colorado. Tesis de Pregrado. UIS. 2011.

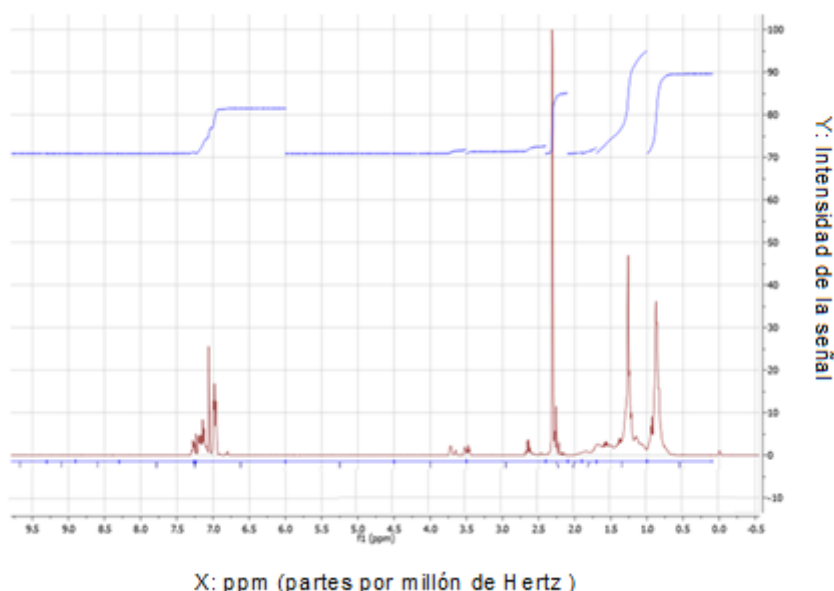
⁷ Archivo Histórico Pozo Colorado 38. Base de Datos Campo Escuela Colorado. Universidad Industrial de Santander.

⁸ JAIMES, M. MEDINA, C. ZAPATA, J. HERNANDEZ, S. Control de Parafinas Campo Lisama. Gerencia Regional del Magdalena Medio – ICP. 2005.

⁹ POVEDA, Diana. 2009. Diseño de un Tratamiento Químico para Remover Depósitos Orgánicos a Nivel de la Cara de la Formación. Aplicación Campo Colorado. Tesis de Maestría. UIS. Bucaramanga.

grupos funcionales normalizados a 100) y el eje en X representa la ppm de Hertz.

Figura 3. Espectro de Protones Tratamiento Químico Característico



Fuente: Autor.

Las dificultades más frecuentes en los campos con problemas de depósitos orgánicos, son la definición y caracterización de tratamientos confiables para la remoción de estos depósitos, ya que no todos los tratamientos son compatibles con la roca y los fluidos de la formación y no se tiene conocimiento de cuales compuestos químicos o grupos funcionales pueden contribuir en una eficaz remoción del material depositado.

Con espectrometrías como la Resonancia Magnética Nuclear de protones $\text{RMN-}^1\text{H}$, se obtienen espectros que permiten identificar los compuestos y grupos funcionales de los tratamientos químicos, y con técnicas estadísticas como la Quimiometría se puede correlacionar estos datos químicos con el comportamiento del tratamiento y llegar a predecir su eficacia en la remoción de parafinas, resaltando que la $\text{RMN-}^1\text{H}$ junto a la Quimiometría no se han aplicado para realizar este tipo de aplicaciones.

1.2. JUSTIFICACIÓN

La precipitación de material orgánico en la formación y cara de la formación ha estado asociada a producción de crudo parafínico desde la producción primaria del campo Colorado¹⁰. En la actualidad, y después de la campaña de reactivación de pozos, el campo ha venido presentando continuos problemas operativos y caídas en la producción debido al material orgánico que se deposita tanto en la sarta de producción como en la cara de la formación de las arenas productoras lo que causa bajo aporte del yacimiento, y además, como se mencionó anteriormente, existe posiblemente un daño inducido a la formación causado por la inyección de aceite caliente.

Es necesario encontrar tratamientos efectivos que permitan determinar la eficacia y así incrementar y/o estabilizar la producción de los pozos del campo, en este caso, se pretende desarrollar un modelo de predicción de la eficacia de los tratamientos químicos utilizados en la industria para la remoción de los depósitos de material orgánico de la cara de la formación, utilizando para ello análisis de compatibilidad entre fluidos y roca, determinación de los grupos funcionales determinados por RMN-¹H y los métodos quimiométricos que más se ajusten a las condiciones planteadas.

El presente trabajo de investigación permitirá determinar los grupos funcionales más significativos presentes en los tratamientos químicos evaluados para la remoción del material orgánico depositado en la cara de la formación del Campo Colorado y de esta manera seleccionar el tratamiento más efectivo.

Para nuevos tratamientos químicos de remoción de orgánicos se podrá determinar su eficacia en la formación mugrosa del Campo Colorado por medio de un modelo estadístico de predicción utilizando los resultados de compatibilidades, capacidad de remoción y análisis de espectrometría, evitando realizar las pruebas rutinarias con roca y fluidos de la formación del campo ahorrando tiempo y recursos.

¹⁰ ARIZA, Op.cit. p. 33.

Se darán las bases para la formulación de nuevos tratamientos químicos que remuevan eficazmente los depósitos orgánicos que se encuentran en la cara de la Formación Mugrosa del Campo Colorado y de otros campos con daño similar por este tipo de depósitos.

Se plantearán los lineamientos para la aplicación del tratamiento químico seleccionado como efectivo para la remoción del material orgánico de la Formación Mugrosa en el Campo Colorado.

1.3. ANTECEDENTES DE INVESTIGACIÓN

Los trabajos de investigación en la búsqueda del mejor tratamiento para la remoción de depósitos orgánicos de la formación productora de hidrocarburos del Campo Colorado, se han enfocado en la formulación de tratamientos químicos a nivel de laboratorio dirigidos a remover el daño. En cuanto a la definición de tratamientos químicos efectivos para la formación Mugrosa del campo, la cual es la de mayor aporte en la producción de Hidrocarburos, no se han logrado avances significativos en la caracterización e identificación de los grupos funcionales que deben estar presentes para obtener mejores resultados de remoción de depósitos orgánicos durante su aplicación.

Dentro de los métodos para caracterizar e identificar estos grupos funcionales se cuenta con la Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN-¹H) y los métodos Quimiométricos con los cuales se han desarrollado estudios a nivel mundial en la industria de los hidrocarburos; algunas de estas investigaciones se han venido desarrollando en la Universidad Industrial de Santander – UIS, Colombia.

En la Tabla 1 se resumen los trabajos de investigación que tratan temas de precipitación de material orgánico en la formación trabajos que incluyen métodos quimiométricos y análisis de espectros obtenidos mediante la técnica de RMN-¹H.

Tabla 1. Antecedentes de Investigación

AUTOR	TÍTULO	SÍNTESIS	AÑO DE PUBLICACIÓN
Romeu, K. G. Nagib Khalil, C. Rabinovitz, A.	Paraffin Precipitation in the formation in Dom Joao Field, Brazil	Describe el caso de precipitación de parafinas en la cuenca Reconcavo, campo Dom Joao en Brazil. Describe las técnicas de estimulación utilizadas y una comparación entre las tasas de producción y la composición del crudo antes y después de las estimulaciones.	1990
S. De Vries, Cajo J. F. Ter Braak	Prediction error in partial least squares regression (PLS): a critique on the deviation used in The Unscrambler	Describe la calibración Multivariable en el Software The Unscrambler para determinar el error e incertidumbre.	1995
Grupo de Quimiometría y Cualimetría de Tarragona. Universitat Rovira i Virgili	Quimiometría, Una disciplina útil para el análisis químico.	Describe las principales características de la Quimiometría, detallando su finalidad y técnicas más utilizadas.	2005
Nouna Kettaneh, Anders Berglund, Svante Wold	PCA and PLS with very large data sets	Estudio de métodos de solución multivariable. Criterios de escalabilidad, incrementos de tamaño en problemas y datos, interpretación de resultados y procesamientos de datos.	2005
Ferré, Joan. Grupo de Quimiometría y Cualimetría de Tarragona. Universitat Rovira i Virgili	Calibración Multivariante en Análisis Cuantitativo. El Modelo Inverso.	Presenta las ventajas de la calibración multivariante frente a la univariante y una comparación entre los resultados de aplicar PCR y PLSR.	2005
Molina, Daniel. Navarro, Uriel. Murgich, Juan.	Partial Least-Squares (PLS) Correlation between Refined Product Yields and Physicochemical Properties with the ^1H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectra of Colombian Crude Oils	Desarrollo de un método que integra las señales de resonancia obtenidas por $\text{RMN-}^1\text{H}$ con las propiedades fisicoquímicas de 5 campos Colombianos. La relación entre los espectros de $\text{RMN-}^1\text{H}$ y las propiedades de interés fueron obtenidas con el algoritmo de Mínimos Cuadrados Parciales PLS.	2007

Tabla 1. (Continuación)

Ferré, Joan. Grupo de Quimiometría y Cualimetría de Tarragona. Universitat Rovira i Virgili	Calibración Multivariante en Análisis Cuantitativo. El Modelo Directo.	Se presentan las ventajas de la calibración Multivariante frente a la univariante y se muestra uno de los modelos más sencillos, el modelo clásico directo solucionado por el criterio de mínimos cuadrados.	2007
ARIZA, Emiliano	Determinación del Umbral de Cristalización de las Parafinas en el Crudo del Campo Colorado. Trabajo de Maestría. UIS	Se determinó a nivel experimental la envolvente de precipitación de parafinas del crudo del Col-25 perteneciente a las arenas B del Campo Colorado. Además, se hace un pronóstico del inicio de cristalización de parafinas a las condiciones originales y actuales de las arenas B y de su incidencia en el aseguramiento de flujo.	2008
BUENO, Aléxis.	Caracterización de Corrientes de la Planta de Aromáticos de la GCB Mediante Espectroscopia NIR y Métodos Quimiométricos de Análisis. Trabajo de Maestría. UIS.	Desarrolló de un método analítico, las muestras fueron caracterizadas por espectroscopia NIR y su señal espectral fue correlacionada mediante PCA y regresión por PLS. Su validación mostró resultados satisfactorios.	2008
Molina, Daniel. Navarro, Uriel. Murgich, Juan.	Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ^1H NMR spectral of vacuum residues from Colombian crude oils.	Presenta las correlaciones entre los espectros obtenidos por RMN- ^1H y los componentes químicos y propiedades SARA para muestras de fondo de vacío de 5 campos Colombianos, obtenidos por Mínimos Cuadrados Parciales - PLS y Regresión Lineal Múltiple - RLM.	2009
POVEDA, Diana.	Diseño de un Tratamiento Químico para Remover Depósitos Orgánicos a Nivel de la Cara de la Formación. Trabajo de Maestría. Aplicación Campo Colorado. UIS. Bucaramanga.	Desarrollo de pruebas de compatibilidad entre fluidos y roca y capacidad de remoción de orgánicos de la formación, para diseñar un tratamiento adecuado para el Campo Colorado.	2009

Tabla 1. (Continuación)

CHAVARRÍA, Sandra. NIÑO, Angélica.	Evaluación del Daño a la Formación por Precipitación de Parafinas y Asfaltenos en el Campo Colorado.	Se evaluó el daño a la formación a nivel experimental con muestra de crudo muerto del pozo Col-25. Se realizaron pruebas de desplazamiento en el Laboratorio de Petrofísicos de la Escuela de Ingeniería de Petróleos en la sede UIS-GUATIGUARA a condiciones termodinámicas, tomando como referencia el umbral de cristalización de las parafinas del campo Colorado. Se realizaron cálculos de permeabilidades efectivas y se realizó un estimado del daño a la formación a nivel global.	2010
Jaimes, M. Ecopetrol. SPE 138814	Field Application of a Rig Less Practical Method for Stimulation of Beam Pumping Wells.	Presenta un método práctico de estimulación de pozos activos bajo bombeo mecánico sin equipo de servicio a pozos usando la energía del gas. Caso Casabe donde se presenta daño en la cara de la formación Mugrosa por precipitación de material orgánico.	2010
LAMUS, Cesar	Uso Multivariado en la Determinación SARA de Crudos Mediante la Espectroscopia NIR. Trabajo de Maestría. UIS.	Se desarrolló una metodología que permite obtener el análisis composicional SARA de los crudos con el uso de la espectroscopia NIR y el análisis multivariado, usando 35 crudos colombianos, usando la regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS).	2010

Fuente: Autor.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. CRUDOS PARAFÍNICOS

El petróleo crudo está compuesto de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA). Los compuestos saturados son flexibles por naturaleza, por lo tanto las parafinas normales permiten la formación de conglomerados que facilitan su agrupamiento y cristalización. Las iso-parafinas, poseen un alto nivel de flexibilidad pero forman un conglomerado de ceras más inestable. Las ciclo-parafinas o naftenos son menos flexibles que las anteriores debido a su naturaleza cíclica y contribuyen en menor escala en los depósitos de ceras parafínicas.

La precipitación de parafina disuelta en el crudo se considera un fenómeno termodinámico de saturación molecular. Las moléculas de parafina se disuelven inicialmente en un estado caótico molecular en el fluido. En este estado termodinámico, el fluido se satura de moléculas parafínicas las cuales luego empiezan a precipitar. Este estado termodinámico se denomina como inicio de precipitación o solidificación de la parafina.

En la precipitación de la parafina, las resinas y los asfaltenos se comportan como moléculas pesadas. Cuando su energía cinética se reduce lo suficiente, a causa del enfriamiento del sistema, se precipitan fuera de la solución pero no se destruyen. Si la energía cinética es suministrada en forma de calor de nuevo al sistema, se elimina la segregación de los cristales de parafina y entran de nuevo en suspensión estable en movimiento browniano. Las fuerzas de interacción de las moléculas son claramente apolares, esto se manifiesta por el hecho de que la cristalización de la parafina es siempre un fenómeno termodinámicamente reversible¹¹.

¹¹ LEONTARITIS, Kosta. The Wax Deposition Envelope of Gas Condensates. AsphWax, Inc. OTC 8776. Houston. 1998

Estos componentes están en equilibrio termodinámico a condiciones iniciales de yacimiento. Es conocido que los compuestos aromáticos sirven como disolventes para saturados de alto peso molecular, que son fuentes de ceras de parafínicas en el petróleo crudo, mientras que los componentes polares, especialmente los asfaltenos, pueden inducir a la nucleación o cristalización de las ceras.

La pérdida de componentes ligeros o volátiles durante el proceso de producción del crudo altera la composición original del sistema, lo que conlleva a una disminución en la solubilidad del material orgánico presente en el crudo, esta pérdida de solubilidad podría conducir a la precipitación y deposición de las ceras parafínicas.

En general, el porcentaje en peso de saturados en el aceite crudo, la distribución estructural de los componentes de parafina y la aparición de otros sólidos como finos de formación, materiales de corrosión y/o la presencia de asfaltenos que podrían formar la nucleación y cristalización de ceras, contribuyen en la precipitación y deposición de las ceras parafínicas. Los aceites que contienen altos contenidos de C30 + (parafina especial normal de 30 carbonos y superiores) presentan altas temperaturas en el punto de nube. Por lo tanto, el conocimiento de la composición del aceite (SARA) da una idea clara del potencial del depósito y, por ende, da una idea de la estabilidad del aceite, la cual depende de su contenido de sólidos y el equilibrio entre ácidos grasos saturados y aromáticos¹².

En un análisis SARA, la distribución en porcentaje de peso de saturados, aromático, resinas, y componentes de asfaltenos, para los aceites crudos estable e inestable, se muestra a continuación:

Crudo inestable: Saturados> Aromáticos> Resinas> Asfaltenos

Crudo estable: Aromáticos> Saturados> Resinas> Asfaltenos

¹² ZHU, Thao. WALKER, Jack. LIANG, J. Evaluation of Wax Deposition and Its Control during Production of Alaska North Slope Oils. Petroleum Development Laboratory Institute of Northern Engineering University of Alaska Fairbanks. 2008

Esta distribución es de esperar ya que los compuestos aromáticos mantienen las ceras parafínicas pesadas en solución, mientras que un sistema de aceite crudo que muestra una gran cantidad de saturados (parafina) es probable que sea inestable y por lo tanto haya precipitación y depósitos de ceras parafínicas¹³.

2.1.1. Propiedades de las Parafinas

Los puntos de ebullición y fluidez en las parafinas y en general los alcanos aumentan con el peso molecular. Las propiedades más importantes que se deben tener en cuenta en el momento de escoger algún tipo de tratamiento para la inhibición o control de precipitación de parafinas son el punto de nube o cristalización y el punto de fluidez. Estos dos puntos dependen de la temperatura de saturación de sus componentes y de la tasa de enfriamiento a la que se somete la mezcla de hidrocarburo.

Punto de fluidez (*Pour Point*). Es la temperatura más baja a la cual el petróleo no fluirá bajo condiciones normales debido al aumento de la viscosidad producto de la parafina precipitada a medida que se enfría. El carácter de la cristalización de las parafinas al enfriarse, depende de la velocidad de la formación de los núcleos de cristalización y del crecimiento de los mismos. Cuanto más baja sea la temperatura, mayor será la velocidad de la formación de los núcleos de los cristales pero menor la velocidad del crecimiento de los mismos. Por eso, algunas veces a temperaturas relativamente altas se forma un pequeño número de cristales grandes y a baja temperatura gran cantidad de cristales pequeños.

Punto de fusión (*Melting Point*). Es la temperatura a la cual una sustancia pura sólida se funde o se convierte en líquido. Para una sustancia pura el punto de fusión y de cristalización o de nube es igual, pero para una mezcla como los hidrocarburos son diferentes.

¹³ CARBOGNANI, L. CONTRERAS, E. GUIMERANS, R. LEÓN, O. PDVSA. Intevep, Et. Al. Physicochemical Characterization of Crudes and Solid Deposits as Guideline to Optimize Oil Productions. SPE. Society of Petroleum Engineers Inc. February 2001.

Punto de cristalización. Es la temperatura a la cual se forma el primer cristal de soluto a presión determinada; cuando la presión es atmosférica se denomina punto de nube (*cloud point*). El punto de cristalización para cada crudo depende de la temperatura de saturación de sus componentes y de la tasa de enfriamiento a la que se somete la mezcla de hidrocarburos. Es importante resaltar que para estudio de daño a la formación la medición del punto de cristalización se debe realizar en crudos vivos (con gas en solución)

Punto de Gel. Es la temperatura a la cual se inicia la formación de una red cristalina, cuando el fluido está en reposo y se enfría por debajo del punto de nube.

2.1.2. Factores que Influyen en la Precipitación de Parafinas

En el proceso de producción, los hidrocarburos experimentan una serie de fenómenos fisicoquímicos y termodinámicos complejos debido a los cambios en las condiciones de operación. Estas alteraciones generan cambios de fase (paso de líquido a sólido y a gas), con las correspondientes segregación y depositación de sus partículas (parafinas, asfaltenos y resinas) causando obstrucción del flujo y pérdidas de producción.

El comportamiento ideal en la producción de un crudo con contenido de parafinas, debería ser aquel en que el fluido del pozo llegará a las facilidades de superficie a una temperatura superior al punto de cristalización; sin embargo, muchos factores impiden que esto siempre suceda, por lo cual se requiere hacer el estudio para caracterizar el fluido con el fin de determinar e impedir los métodos de control de depositación de parafinas para asegurar el flujo hasta superficie.

Temperatura. Los hidrocarburos a condiciones de yacimiento se encuentran a una cierta temperatura que depende de la profundidad. A medida que los fluidos durante la producción viajan a superficie se van enfriando. La temperatura tiene gran influencia sobre la solubilidad de la parafina (soluto)

dentro del solvente (crudo sin parafina), por tanto cuando se incrementa la temperatura la solubilidad de la parafina se aumenta y viceversa.

La depositación de parafinas está caracterizada por cuatro temperaturas: Punto de nube o cristalización, punto de gel, punto de fluidez y temperatura de fusión.

Los cambios de temperatura se pueden dar por:

- Liberación del gas en el yacimiento, disminución de la solubilidad.
- Radiación de calor del yacimiento a las formaciones vecinas.
- Liberación del gas y compuestos livianos del crudo.
- Cambio de la temperatura por intrusión de agua u otro por temperaturas externas bajas (en cabeza de pozo).

Peso molecular y del Punto de fusión de la parafina. A temperatura constante, cuando el peso molecular de la parafina se incrementa, el punto de fusión se aumenta, disminuyendo la solubilidad en los solventes. Esto quiere decir, que la concentración de parafinas en el crudo, tiene gran influencia sobre la temperatura del punto de fusión y por tanto sobre la temperatura del punto de cristalización. Por otra parte cuando el peso molecular aparente de la solución disminuye, la temperatura del punto de cristalización disminuye, lo cual retarda la precipitación de las parafinas. Por tanto la precipitación de parafinas depende de la composición.

Presión. La precipitación de parafinas es a menudo estudiada para crudos muertos, pero el efecto de presión y la composición del crudo no son muy claros. La solubilidad de la parafina disminuye con el incremento de presión en la solución (parafina-crudo muerto), debido a que las fuerzas intermoleculares entre moléculas del mismo tipo son mayores que entre moléculas no similares, causando incremento en el punto de cristalización. Benavides, Barrufet y Saint Marcoux¹⁴ concluyen de un estudio (usando el software PVTsim) que para crudos con bajo contenido de gas en solución (menor al 50% en mol) sometidos a bajas presiones, generalmente se logra una disminución en el punto de cristalización pero al aumentar la presión por encima del punto de

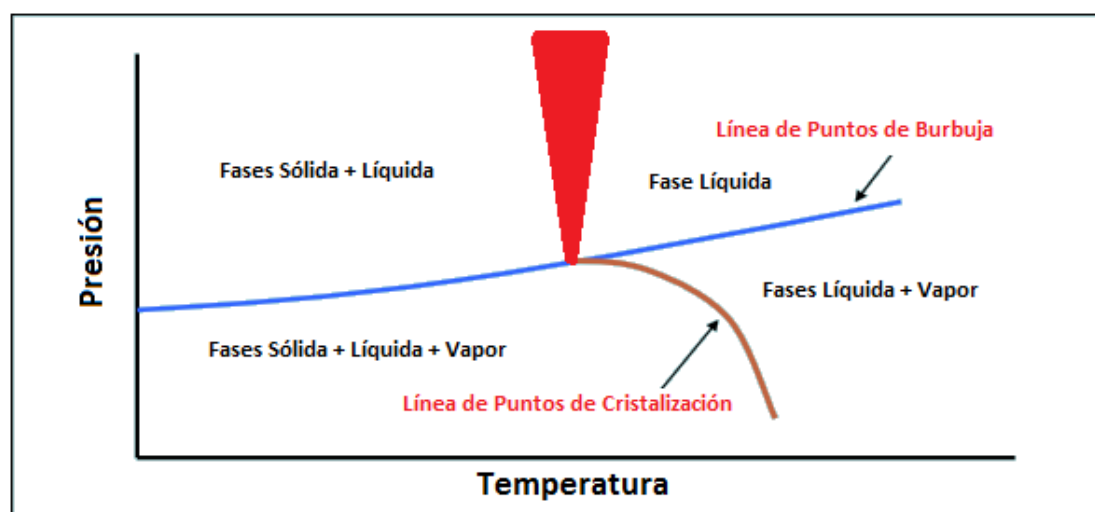
¹⁴ BENAVIDES, Maria, SAINT MARCOUX Jean Francois and BARRUFET Maria. Dilution Strategies for Wax and Control for Deepwater Development from a Flow Assurance Perspective: Part I-Current Practice and Perspective. SPE 90688, Sept 2004.

burbuja, luego esta temperatura se incrementa. Sin embargo aclaran que el comportamiento del punto de cristalización con presión es específico para cada fluido, por lo cual se debe hacer evaluación individual.

Envolvente de Precipitación de Parafinas. Muchos de los fluidos de yacimiento frecuentemente precipitan sólidos orgánicos a condiciones de yacimiento. Es importante diferenciar las parafinas de campo de las parafinas de las ceras parafínicas. Las ceras de campo por lo general consisten en una mezcla pesada de hidrocarburos tales como asfaltenos, resinas, parafinas (o ceras parafínicas) cicloparafinas y compuestos aromáticos pesados. La precipitación de la cera parafínica depende principalmente de la temperatura y composición del fluido que está dominado por las fuerzas de London y de Van der Waals y del tipo de dispersión de las interacciones moleculares.

La presión tiene un efecto menor en la precipitación de las ceras parafínicas. Al igual que con los asfaltenos, el hecho de que las ceras precipiten en alguno de los estados termodinámicos para un fluido y en otros no, indica que hay una porción del estado termodinámico que está encerrado por algunos límites dentro de los cuales las ceras parafínicas precipitan

Figura 4. Envolverte Vapor-Líquido. Fluidos de Yacimiento.



Fuente: LEONTARITIS, Kosta. The Wax Deposition Envelope of Gas Condensates. AsphWax, Inc. OTC 8776. Houston. 1998.

Esta limitación termodinámica ha recibido el nombre de envolvente de depositación de parafina. Una envolvente típica es como la mostrada en la Figura 4, en donde el límite superior puede tener una pendiente ya sea positiva o negativa. En la mayoría de los casos la envolvente obtenida experimentalmente la parte superior de la envolvente está muy cerca de la línea vertical. Una manera de disminuir el punto de cristalización, es incrementando la presión en la tubería mediante el aumento de la presión de operación del separador; este tema es actualmente objeto de investigación.

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

Habitualmente los crudos que contienen ceras parafínicas por encima del punto de cristalización tienen un comportamiento newtoniano, a temperaturas entre el punto de cristalización y el de fluidez, muestran un comportamiento pseudoplástico y por debajo del punto de fluidez el comportamiento es pseudoplástico pero con esfuerzo inicial.

Agua de formación. Por ser inmiscibles en el crudo, el agua no afecta la solubilidad de la parafina. Aunque se ha comprobado que en casos con problemas de depositación de parafina, es común lograr la eliminación del problema, cuando el pozo comienza a producir una cantidad de agua importante. Aunque el agua ayuda a prevenir la acumulación de parafina en algunos pozos no se debería tener en cuenta como medida correctiva para

prevenir la depositación de parafina debido a algunas dificultades presentes en la producción de agua con petróleo.

Proporción relativa de solvente-soluto. Si la concentración de soluto en la solución se incrementa, el punto de cristalización también. El soluto es la parafina que se precipita, se cristaliza y forma una fase sólida y el solvente son los demás componentes del crudo que no cristalizan. Si hay presencia de gas este actúa como solvente y en el crudo disminuye el punto de cristalización, también el gas libre reduce el esfuerzo de gel del crudo muerto, debido a que crea una barrera que ayuda a evitar la atracción entre moléculas durante la etapa de cristalización de la parafina. Al igual, las moléculas de gas en solución ocupan un espacio entre las moléculas de parafina evitando su unión, cuando disminuye la presión o el flujo es restaurado¹⁵.

Los parámetros que afectan la solubilidad de las parafinas en el crudo son la temperatura, la presión y la composición del crudo. Sin embargo, se ha analizado que principalmente es función del número de carbonos y de la temperatura del sistema (Nenniger y Nenniger 1990), quienes demostraron que la solubilidad del C₄₀ en un crudo disminuyó en más de dos órdenes de magnitud cuando la temperatura pasó de 50 °C a 20 °C.

2.1.3. Mecanismos de Depositación de Parafina

En los yacimientos en los que la temperatura está por encima del punto de cristalización, el punto crítico en donde puede iniciarse la precipitación y acumulación de parafina es en la tubería de producción, en el que se presenta una fuerte liberación de presión y caída de temperatura también en las instalaciones de tratamiento y almacenaje del crudo, no existen muchas publicaciones de estudios referentes a la depositación de ceras a nivel de yacimiento¹⁶. La depositación de parafinas ocurre debido a fuerzas o mecanismos entre los cuales están la difusión molecular, corte y movimiento Browniano. A medida que el crudo se enfría, un gradiente de concentración

¹⁵ RAI R.; SARKAR B and KEPT Dalal. Multiphase Transportation of High Waxy Crudes. SPE 27061. 1995.

¹⁶ MISRA Sanjay, BARUAN Simanta and SINGH Kulwant. Paraffin Problems in crude Oil Production and transportation: A Review. SPE, February 1995.

conlleva al transporte y deposición de las parafinas sobre la superficie por difusión molecular. Los cristales de parafina que previamente se han depositado son transportados lateralmente por difusión Browniana y dispersión por corte¹⁷.

Difusión molecular. Es el mecanismo que predomina mientras el crudo está por encima del punto de cristalización. Esto se presenta con mayor énfasis dentro de la tubería de producción debido al cambio de temperatura que presenta el crudo a medida que asciende por la misma; sometiéndose a una transferencia de calor con las paredes de la tubería, formando un perfil de temperatura en el cual cuando la temperatura disminuye y alcanza la temperatura de equilibrio entre la fase sólida y líquida, comienzan a precipitarse los cristales de parafina formando partículas sólidas que dan lugar a la difusión.

Dispersión por corte o esfuerzo de cizalla. El movimiento de pequeñas partículas suspendidas en un fluido en flujo laminar, tiende a seguir la dirección del fluido que las rodea y a una velocidad media. Este movimiento ejerce una fuerza de arrastre sobre la capa próxima debido a la viscosidad del fluido. La dispersión por esfuerzos de corte se presenta cuando grandes concentraciones de partículas, producen múltiples colisiones entre sí, originando un transporte lateral neto y por consiguiente una dispersión de las partículas. Se presenta cuando el crudo tiene temperatura inferior al punto de cristalización. Los cristales dispersos en el crudo son llevados por esfuerzos de corte a las paredes de la tubería en donde se agrupan con las capas de cristales ya formadas por difusión molecular. Dependiendo del tamaño de los cristales formados, se depositará sobre la superficie del poro, o continuarán suspendidas en el crudo, con un aumento en la viscosidad.

Movimiento Browniano. Cuando comienzan a precipitarse los cristales de parafina, se genera un transporte lateral de estas partículas. Dependiendo de la velocidad de enfriamiento y de la velocidad de flujo, se forman pequeños

¹⁷ MONGER T.G, TACKETT J.E. Comparisons of cloud Point Measurment and paraffin Prediction Methods. SPE Prod. And Facilities Vol. 14, No 1 February 1999.

cristales de determinada forma, que se desplazan al azar y forman depósitos que presentan un grado de consistencia específico.

2.2. DAÑO A LA FORMACIÓN

Es la reducción de la capacidad original de flujo entre el yacimiento y el pozo debido a la disminución de la permeabilidad relativa a los hidrocarburos en el yacimiento. Se presenta como un deterioro en la permeabilidad original del yacimiento por procesos adversos¹⁸. Se cree que los depósitos de material orgánico ocurren como resultado del transporte lateral por difusión, por dispersión y por difusión Browniana. La sedimentación por gravedad también puede ser un mecanismo de transporte de material orgánico precipitado¹⁹. Los depósitos orgánicos se pueden presentar tanto en las superficies de la tubería dentro del pozo como en los poros de la formación causando disminución en los canales de comunicación entre el yacimiento y el pozo afectando la eficiencia del flujo y finalmente obstruir las vías de flujo completamente.

Existen fuentes potenciales y mecanismos de daño a la formación, los cuales pueden presentarse durante la historia de un pozo, los cuales pueden darse por diversos factores²⁰, como por ejemplo durante la perforación (bloqueo por emulsión, cambio en la mojabilidad, daño por el lodo de perforación, daño mecánico), en la cementación (cambio de pH, formación de *scale*), en el cañoneo, completamiento, reacondicionamiento – *workover*, empaquetamiento con grava, producción, estimulación e inyección de fluidos.

Otras fuentes o mecanismos comunes de Daño a la Formación que se pueden presentar son la Incompatibilidad líquido-líquido (generación de emulsiones, etc.), Incompatibilidad roca-fluido (hinchamiento de arcillas, etc.), Invasión y migración de finos (partículas, etc.), Adsorción y alteración de la mojabilidad y

¹⁸ CIVAN, FARUK. Reservoir Formation Damage. Fundamentals, Modeling, Assessment, and Mitigation. Second Edition. Chapter 14. 2007.

¹⁹ Oil & Natural Gas Technology. Evaluation of Wax Deposition and Its Control during Production of Alaska North Slope Oils Petroleum Development Laboratory Institute of Northern Engineering University of Alaska Fairbanks. Prepared for: United States Department of Energy National Energy Technology Laboratory. December 2008. Pag. 8 – 10.

²⁰ CIVAN, FARUK. Formation Damage Mechanisms. Mewbourne School of Petroleum and Geological Engineering the University of Oklahoma. 2006.

actividad biológica (bacterias, limo, producción). La presencia de fluidos externos en la formación (Interacción Roca-Fluido), pueden causar problemas como son la movilización, migración y deposición de partículas finas (internas o externas), la alteración del medio poroso (absorción, adsorción, cambio humectabilidad e hinchazón) y otros procesos (imbibición del fluido de perforación, desintegración de sólidos, cristalización en superficie).

En la interacción Fluido-Fluido pueden presentarse otros tipos de problemas que también pueden causar daño a la formación como por ejemplo: bloqueo por emulsiones, depósitos inorgánicos, depósitos orgánicos, precipitación y deposición de parafinas (disueltas en aceite), precipitación de asfaltenos, precipitación de ceras (depósito combinado de parafinas, asfaltenos, resinas, mezclado con arcillas, arena y escombros) disueltos en aceite.

Tabla 2. Causas de daño a la formación por depósitos de parafinas.

CAUSAS	OPERACIONES
Inyección de fluidos fríos	Trabajos de acidificación
	Trabajos de fracturamientos
	Inyección de agua
	Trabajos de bombeo de fluido
Enfriamiento por de expansión de gas	Pozos con alta RGP
	Inyección de CO ₂
	Inyección de GNL
Invasión de fluidos incompresibles/ contaminantes	Trabajos de aceite caliente
	Trabajos de acidificación
	Inyección de CO ₂
	Inyección de GNL
Altas tasas de flujo a través de la formación	Pozos fluyendo
	Inyecciones de CO ₂ / GNL
	Inyección de vapor

Fuente: DOS SANTOS, Paulo Cesar. "Removal of near bore Formation Damage from Paraffin is Better Achivied Using Solvents". SPE 38965.

RGP: Relación Gas Petróleo / **GNL:** Gas Natural Licuado

A una presión y temperatura por debajo del punto de cristalización, los fluidos del yacimiento precipitan causando que las partículas sólidas parafínicas fluyan a través del yacimiento adhiriéndose o tapando los canales del poro los cuales originan depósitos de parafina. La magnitud del daño a la formación depende de la permeabilidad de la formación, la cantidad de parafina depositada y la temperatura del yacimiento²¹. En la Tabla 2 se presentan algunas de las causas más comunes de daño a la formación por precipitación de parafinas.

2.2.1. Efectos del Daño sobre la Producción.

- Dentro del yacimiento se generan bloqueos en los canales de flujo incidiendo en el daño a la formación.
- Reducción de la producción de hidrocarburos por obstrucción del área efectiva de flujo dentro de la tubería de producción y en la superficie.
- Cambios en las características reológicas del crudo.
- Requerimientos de potencia extra para asegurar el flujo de los fluidos.
- Falla en equipos de subsuelo y superficie, aumento de costo en intervenciones a pozos.
- Personal especializado para investigación y manejo del problema.
- Perforaciones o cañoneos de poca penetración o tapadas.
- Baja permeabilidad relativa a los hidrocarburos.
- Cierre de los pozos.
- Incremento en el mantenimiento de los equipos.
- Aumento en los costos de prevención y tratamiento del problema.

2.3. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTONES (RMN-¹H) Y APLICACIÓN AL ANÁLISIS QUÍMICO DE MEZCLAS

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN-¹H) aplicada a la química fue desarrollada a finales de la década de 1940 y

²¹ ARIZA, Op.cit., p. 53-54

principios de 1950 y se fundamenta en la absorción de energía en la región de radiofrecuencia por parte de ciertos núcleos cuando son colocados en un campo magnético intenso y es utilizada principalmente para determinación y cuantificación de estructuras a partir de espectros y datos como lo son los desplazamientos químicos, las constantes de acoplamiento y mediciones de área bajo la señal (integración). Además es ampliamente usada para la identificación de grupos funcionales, propiedades físicas y químicas en sustancias puras o mezclas muy complejas.

Este fenómeno de movimiento químico solo ocurre para ciertas especies isotópicas las cuales deben presentar espín nuclear y por lo tanto un momento magnético nuclear. Los isotopos cuyos números de masa y de carga sean pares no tienen espín nuclear, en consecuencia no son susceptibles al fenómeno. Aquellos que si son susceptibles al fenómeno pueden ser de dos tipos: isótopos con número de masa impar e isotopos con número de masa par y carga impar. Entre los isótopos más comunes que presentan el fenómeno de resonancia se encuentran el ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F y ^{31}P ²².

Esta técnica presenta grandes ventajas en comparación con otras técnicas debido a que la muestra no requiere derivatización, no requiere curvas de calibrado para efectuar análisis cuantitativos, además no necesariamente el compuesto debe estar puro, ya que solo basta con identificar las señales de una porción específica de la molécula.

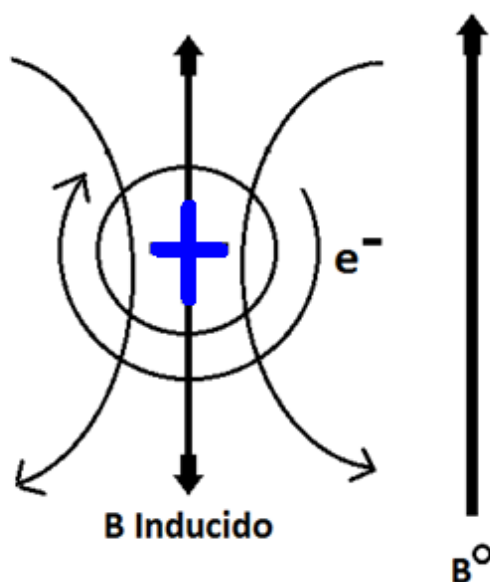
Entre las técnicas de RMN, la de protones (^1H) es la más utilizada y la más sensible debido a que el protón presenta el mayor momento magnético nuclear y casi un 100 % de abundancia isotópica. Ahora bien, la RMN- ^1H puede ser implementada para obtener una identificación pormenorizada de las fracciones aromáticas, alifáticas, entre otras, permitiendo así obtener una correlación entre los átomos de hidrógeno y su respectivo esqueleto de carbonado o demás átomos en los cuales puede estar enlazado.

²² NATHAN P. J. Resonancia Magnética Nuclear de Hidrogeno-1 y de Carbono-13. Departamento de Química. Centro de investigación y de estudios avanzados. Instituto Politécnico Nacional. Secretaria general OEA. México. Año 1982. Pág. 2-71.

En las moléculas orgánicas, los protones no se encuentran aislados sino que se encuentran enlazados a diversos tipos de átomos especialmente el carbono que debido a sus electrones le brinda al protón una protección o una desprotección ante el campo magnético externo dependiendo del tipo de grupo funcional en que se encuentra el hidrógeno. Los electrones de los enlaces al ser sometidos al campo magnético externo B^0 giran constantemente alrededor del protón en un plano perpendicular al de dicho campo.

Cualquier carga eléctrica en movimiento genera un campo magnético inducido que puede oponerse o alinearse al campo externo como se muestra en la Figura 5. Los electrones que rodean al protón lo protegen (apantallan) si el campo inducido se opone al externo, es decir, los electrones protegen al núcleo de los efectos del campo externo. Cuando el campo inducido se adhiere al campo externo, se dice que los electrones desprotegen (des apantallan) el núcleo.

Figura 5. Apantallamiento del núcleo provocado por un campo magnético inducido que se opone al campo magnético aplicado B^0 .



Fuente: NATHAN P. J. Resonancia Magnética Nuclear de Hidrogeno-1 y de Carbono-13. Departamento de Química. Centro de investigación y de estudios avanzados. Instituto Politécnico Nacional. Secretaría general OEA. México. Año 1982. Pág. 2-71.

Por lo tanto la posición de las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno en el espectro de resonancia depende de la protección / desprotección que le brindan los grupos funcionales en los que se encuentra.

La frecuencia aplicada sobre los núcleos es del orden de los Mega Hertz (MHz), por lo tanto la escala del espectro debería estar en estas mismas unidades. Actualmente para describir los desplazamientos químicos se utiliza la escala delta (δ) que se obtiene dividiendo el desplazamiento químico observado en MHz por la frecuencia del espectro utilizado en MHz obteniendo así la nueva escala (δ) en partes por millón (ppm) de MHz.

El desplazamiento químico de un núcleo de hidrógeno específico es la diferencia entre la fuerza del campo magnético que absorbe el núcleo y la fuerza del campo magnético que absorben los núcleos de hidrógeno del patrón Tetrametilsilano (TMS). Por lo tanto las distintas señales representan un cierto desplazamiento químico respecto a la patrón interno. Por convención, la señal correspondiente a los hidrógenos del TMS está ubicada en 0,0 ppm²³.

Con respecto a la información que se puede llegar a obtener de un espectro de RMN1-H es muy variada y de gran utilidad. Cada paquete de picos corresponderá a determinado hidrógeno que refleja su ambiente químico, es decir refleja en qué grupo funcional se encuentra ubicado y esto se verá reflejado en la posición del espectro. También se puede aprovechar el fenómeno conocido como desdoblamiento, con el cual se pueden conocer las constantes de acoplamiento y así determinar cuáles son los hidrógenos vecinos lo cual es muy valioso cuando se desea conocer la estructura molecular. Pero es quizás la integración del área bajo la curva el dato más revelador referente de la cantidad de hidrógenos que presenta dicho compuesto o según el caso, mezcla de compuestos²⁴.

2.4. QUIMIOMETRÍA Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS

La palabra Quimiometría resume el concepto que abarca la medida en química. La Quimiometría trata, específicamente, de todos aquellos procesos que transforman señales analíticas y datos más o menos complejos en información,

²³ Breitmaier E. Structure Elucidation by NMR in Organic Chemistry. Ed. John Wiley & Sons, LTD. Third Edition. Chichester, England, 2002.

²⁴ Roberts John. Nuclear Magnetic Resonance. Applications to Organic Chemistry. Mc Graw Hill. California, United States. 2006.

es una disciplina metrológica que aplica conocimientos matemáticos especialmente estadísticos a procesos químicos para extraer de los datos experimentales la mayor cantidad posible de información y así extender el conocimiento del sistema químico. Para que este conocimiento sea óptimo, se deberá discriminar entre la información relevante y la de menos interés siendo esta otra faceta de la Quimiometría²⁵.

En el campo de la química analítica su objeto es optimizar cada fase del análisis para potenciar e incrementar el conocimiento de todo proceso analítico en su conjunto. En este campo la Quimiometría nace como disciplina científica en la década de los 70's del siglo pasado con el desarrollo de la instrumentación y el auge de la microinformática que permite almacenar y tratar a altas velocidades un elevado número de datos analíticos. Por lo anterior, la Quimiometría se sitúa en un campo interdisciplinar y aunque sus métodos y herramientas provienen de otras disciplinas, claramente sus fines están ligados a la química y su éxito depende de los problemas químicos que sea capaz de resolver²⁶.

La base conceptual de la Quimiometría se sustenta en modelos matemáticos, en donde existen dos tipos de variables; las discretas que solo pueden adquirir un número finito de valores y las continuas que pueden adquirir cualquier valor cuando menos dentro de un intervalo²⁷. La característica fundamental de toda variable es suministrar un cierto nivel de información que pueda expresarse o no en términos numéricos. Consiste en relacionar una o más variables con una serie de datos que describen la composición mediante la generación de una ecuación o modelo matemático único para cada problema debido a que para estos casos no existen modelos que relacionen estas variables. Esta relación ayuda a conocer variables dependientes difíciles y/o costosas de medir a través

²⁵ QUIMIOMETRÍA. Una disciplina útil para el análisis químico. Grupo de Quimiometría y Cualimetría de Tarragona. Departamento de Química Analítica y Química Orgánica. Universitat Rovira i Virgili. Pl. Imperial Tàrraco, 1 43005-Tarragona España.

²⁶ Smilde A., Bro R., Geladi P. Multi-way analysis with applications in the chemical sciences. Ed. John Wiley & Sons, LTD. Chichester, England, 2004.

²⁷ MONGAY FERNÁNDEZ, C. QUIMIOMETRÍA. PUV. Universidad de Valencia. España. 2005. Capítulo I.

de unas variables independientes que comúnmente son datos espectroscópicos lo cuales son de fácil obtención.

El conjunto de técnicas que se pueden llegar a utilizar para lograr esta relación se conocen como métodos multivariantes, entre los que se encuentran regresión de mínimos cuadrados parciales (MCP), regresión por componentes principales (RCP) o regresión lineal múltiple (RLM)²⁸.

El objetivo principal de los métodos multivariantes es establecer modelos matemáticos que sean capaces de predecir alguna propiedad específica. Para que dichas predicciones presenten una buena confiabilidad se deben seguir las siguientes etapas²⁹:

- Selección de muestras base de estudio: las muestras para calibración deben presentar la máxima variabilidad tanto química como física para así hacer el modelo de predicción lo más representativo posible.
- Métodos de referencia: por medio de estos se determina la propiedad que se desea predecir. Estos métodos deben proporcionar valores confiables y reproducibles ya que de ellos dependerá en parte la consecución de un buen modelo.
- Obtención de señales analíticas: estas señales brindan la información química necesaria para la obtención del modelo predictivo.
- Pre-tratamiento de los datos analíticos: consiste en minimizar al máximo posible contribuciones no deseadas que se encuentran presentes en las señales analíticas. Si no se realiza un pre-tratamiento de estas señales la reproducibilidad así como también el modelo presentarán errores.

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

²⁹ Aparicio S. Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante. Aplicación a la industria petroquímica. Departamento de Química Analítica y Química Orgánica. Universitat Rovira i Virgili. España. Año 2002.

- Establecimiento de matrices de datos: la matriz de variables independientes estará conformada por los elementos H_{An} , los cuales constituyen el valor del área de integración en el espectro del aditivo y el valor del desplazamiento químico.

$$X = \begin{bmatrix} H_{A1} & H_{A2} & H_{A3} & \cdots & H_{AN} \\ & \vdots & & \ddots & \vdots \\ H_{M1} & H_{M2} & H_{M3} & \cdots & H_{MN} \end{bmatrix}$$

Ecuación 1. Matriz de variables independientes

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

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

Ecuación 2. Matriz de Variables Dependientes

- Construcción de modelos de predicción: Para la obtención de modelos de predicción lo primero que se debe realizar es el proceso de calibración, donde se manejarán las matrices descritas anteriormente ajustándolas por medio de un modelo de regresión multivariable. La matriz llamada X estará conformada por el valor del área de integración en el espectro del aditivo y desplazamiento químico, mientras que la matriz Y estará conformada por el grado de remoción de parafinas de dichos aditivos.
- Validación del modelo de predicción: Consiste en aprovechar el modelo ya propuesto para conocer la variable dependiente en muestras donde ya se

conoce experimentalmente dicha variable, de modo que se verifica si el modelo arroja un correcto valor que debe ser cercano al experimental.

2.4.1. Método por Regresión Lineal Múltiple – RLM

Este método se emplea cuando existen varias variables predictorias y su objetivo es estimar valores particulares como los coeficientes de correlación a partir de variables independientes y dependientes construyendo así un modelo global de predicción. Algunas áreas de interés de la regresión lineal múltiple son relacionar conjuntos de datos espectroscópicos (X), con la composición de las muestras, con su calidad o alguna propiedad específica (Y). Pueden existir una o más variables que quieran relacionarse con las variables que describen la composición, es decir, encontrar una relación entre las matrices de datos X e Y. La relación entre estas matrices se establece mediante una ecuación o modelo matemático, estos modelos que se construyen son específicos al problema a resolver y se adaptan solo al tipo de estructura de los datos³⁰.

X							Y				
H _{A1}	H _{A2}	H _{A3}	. . .	H _{An}			R _A				
H _{B1}	H _{B2}	H _{B3}	. . .	H _{Bn}			R _B				
H _{C1}	H _{C2}	H _{C3}	. . .	H _{Cn}	B		R _C				
.	.	.		.	?	=	.				
.	.	.		.			.				
.	.	.		.			.				
H _{M1}	H _{M2}	H _{M3}	. . .	H _{Mn}			R _M				

$$Y = XB + E$$

Ecuación 3. Representación de la relación entre matrices de datos diferentes

Estas ecuaciones representan un modelo en que las variables dependientes Y se relacionan con las variables independientes X mediante una matriz de coeficientes B. El valor de los coeficientes B expresan la importancia de la

³⁰ Poveda J. C. Caracterización estructural de fracciones pesadas del petróleo mediante técnicas espectroscópicas. Trabajo de grado Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Año 2003. Pág. 4-5, 25-29.

relación entre las variables y en muchos casos explican el comportamiento de la variación existente en los datos³¹.

$$Y = X_1B_1 + X_2B_2 + X_3B_3 + \dots X_nB_n$$

Ecuación 4. Relación de Variables y Coeficientes

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

2.4.2. Métodos de validación

Consiste en comparar estadísticamente los valores de referencia y los valores predichos. Si se cuenta con muestras distintas a las empleadas en la generación del modelo se sugiere emplear el método de validación externa, mientras que si se no se cuentan con muestras diferentes a las empleadas en la generación del modelo se debe emplear validación cruzada. Con cualquiera de los dos tipos de validación se comprueba que el modelo construido presenta una correcta descripción del conjunto de datos experimentales³².

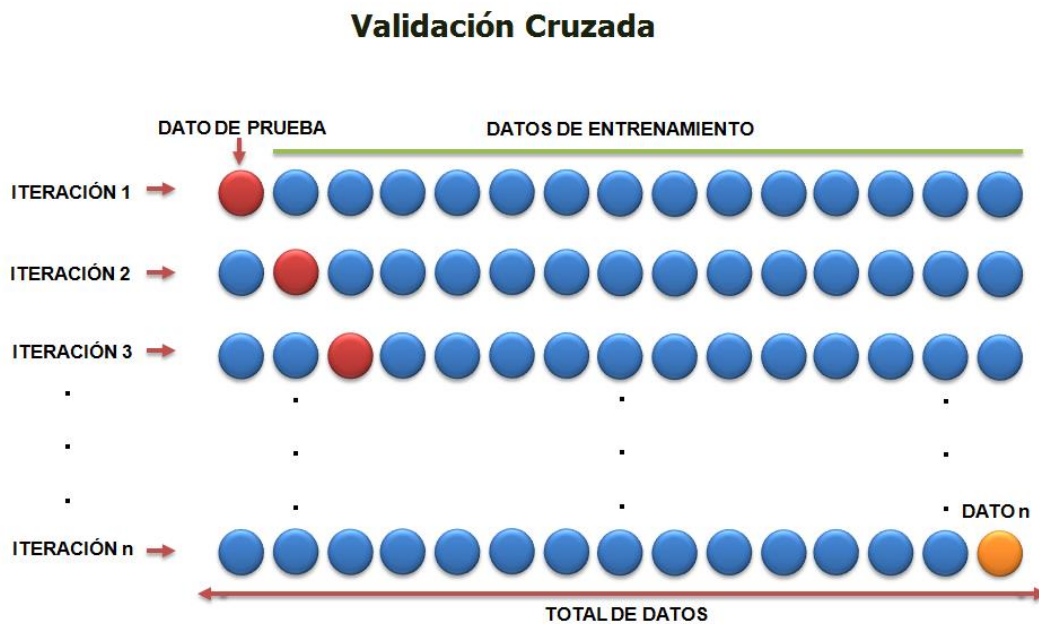
La validación cruzada *Leave One Out* consiste en ir dejando fuera sucesivamente una de las muestras del conjunto de calibración, realizar el modelo con las muestras restantes, predecir la respuesta de la muestra descartada; como se muestra en la Figura 6, lo anterior para todas las muestras empleadas en la generación del modelo³³.

³¹ Smilde A., Bro R., Geladi P. Multi-way analysis with applications in the chemical sciences. Ed. John Wiley & Sons, LTD. Chichester, England, 2004.

³² Molina D., Navarro U., Murgich J. Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ¹H spectra of vacuum residues from Colombian crude oils. Fuel. Año 2010. 89, 185-192.

³³ A, Quintela., JM Villar F. Técnicas de validación cruzada en la estimación de la densidad bajo condiciones de dependencia. Departamento de matemáticas. Facultad de informática. Universidad de la Coruña. España. Año 1991. Qüestiió, volumen 15, 1. pp. 21-25.

Figura 6. Validación Cruzada.



Fuente: JOANNEUM, F. Cross-Validation Explained, *Institute for Genomics and Bioinformatics*, 2005-2006.

Esta técnica nos permite evaluar los resultados de un análisis estadístico y así garantizar que son independientes de la partición entre datos de entrenamiento y los datos de prueba.

3.2. GEOLOGÍA DEL CAMPO

El petróleo del Campo Colorado se extrae principalmente de la Formación Mugrosa (Zonas B y C) y Esmeraldas (Zona D) de edad Oligoceno – Mioceno inferior, depositada en un sistema fluvial meándrico. La trampa está conformada por un anticlinal elongado en dirección norte-sur limitado por una falla inversa al oeste en sentido N-S y que buza hacia el este y dividido en siete bloques por fallas satélites SW-NE.

Las areniscas de la Formación Mugrosa se dividen en cuatro unidades operacionales en el Campo Colorado con una porosidad promedio de 12.9 % para la Zona B1, 13.5% para B2, 15.7% para C1 y 19.6% para C2, con un espesor promedio de arena neta petrolífera de 21.8, 23.2, 24.9 y 42.3 pies, respectivamente. El yacimiento presenta poca continuidad lateral en los cuerpos arenosos, que unido a la baja energía del yacimiento y sus arenas delgadas (por debajo de los 20 pies de espesor) hace que la producción acumulada de los pozos este muy por debajo de los 300.000 Bls.

Estratigrafía cuenca Valle Medio del Magdalena

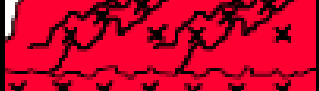
La secuencia estratigráfica del VMM fue inicialmente descrita por Morales et al. (1958) y modificada por Etayo et al. (1958). Abarca edades desde el Jurásico tardío hasta el Reciente como podemos observar en la F. Los alcances de este estudio son específicamente las unidades productoras correspondientes a la sección del Terciario.

Columna Estratigráfica Generalizada Cuenca Valle del Magdalena Medio (VMM).

Hacia la base de la Formación Tambor se encuentra un conjunto rudítico, suprayacido por un intervalo lutítico arenoso seguido por un conjunto arenoso. Los ambientes de depositación corresponden a abanicos aluviales, ambientes estuarinos a mareales y ríos de baja sinuosidad en llanuras aluviales. Los análisis petrográficos y petrofísicos en muestras de superficie reportan porosidad del orden de 2,0% y permeabilidad de 0,08 mD. El espesor medido

en el área de estudio alcanza los 620 metros, sin determinar su contacto a la base (Figura 8).

Figura 8. Columna Estratigráfica Generalizada. Cuenca VMM.

PERIODO	EPOCA	FORMACION	LITOLOGIA
CUATERN.	PLEISTOCENO	MESA	
	PLIOCENO		
TERCIARIO	MIOCENO	REAL	
		COLORADO	
	OLIGOCENO	MUGROSA	
		ESMERALDAS	
	EOCENO	LA PAZ	
		DISCORDANCIA EOCENO-PALEOCENO	
	PALEOCENO	LISAMA	
	MAESTRICHTIANO	UMIR	
	CAMPANIANO	LA LUNA	
	SANTONIANO		
CRETACEO	CONIACIANO		
	TURONIANO		
	CENOMANIANO		
	ALBIANO	SIMITI	
	APTIANO	TABLAZO	
	BARREMIANO	PAJA	
		ROSABLANCA	
	VALANGINIANO	TAMBOR	
JURASICO		GIRON	
PREMESOZOICO		BASAMENTO	

Fuente: Diagnósticos y Estrategias de Recobro Campo Colorado. Ecopetrol – ICP. 2003.

HISTORIA DE PRODUCCIÓN

La primera etapa de perforación se realizó entre los años 1923 y 1932 por la compañía norte americana TROPICAL OIL COMPANY más conocida como la TROCO. En ese periodo de tiempo se perforaron 7 pozos, de los cuales 6 fueron abandonados por problemas mecánicos. El 11 de febrero de 1932 finalizó la primera fase de exploración en Campo Colorado. Entre 1945 y 1946 se inició la Segunda fase exploratoria con la perforación de 8 pozos adicionales para completar así la suma de 15 pozos perforados por la TROCO.

Entre los años de 1953 a 1964, la Empresa Colombiana de Petróleos – ECOPETROL, desarrolló el campo Colorado con la perforación de 60 nuevos pozos para completar así un total de 75 pozos.

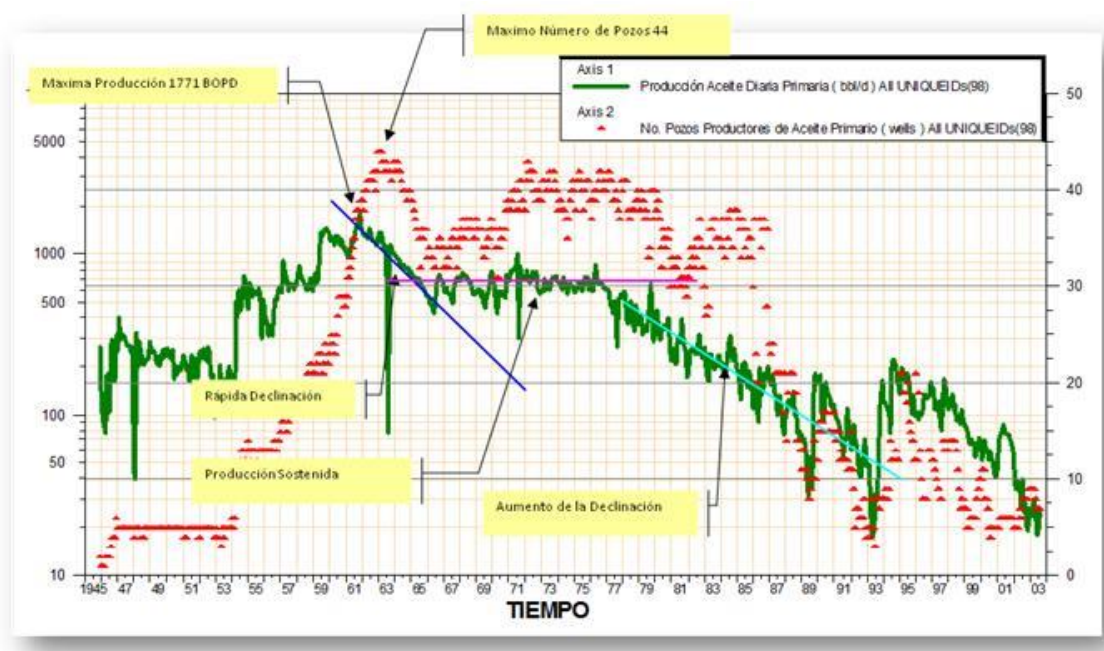
El Campo Colorado inició su producción oficialmente en el año de 1945 con una tasa de 300 BOPD, en 1961 alcanzó su máxima producción, con un caudal de 1771 BOPD y en 1963 la mayor cantidad de pozos en producción (44 pozos activos en total). Para el mes de abril de 1966 la producción decreció rápidamente hasta llegar al orden de los 670 BOPD, provocando una de las etapas más problemáticas en el desarrollo del campo. La precipitación de material orgánico, específicamente parafina, fue y ha sido la principal causa de la pérdida de pozos productores debido a problemas mecánicos como el taponamiento sarta de producción y líneas de superficie.

En el año 1976 la producción pasó de 670 BOPD a tan solo 47 BOPD. Se realizaron campañas de “*Workover*” con el fin de aumentar la producción del área, pero se mantuvo la rápida declinación haciendo poco efectivo los trabajos realizados. La producción de gas ha estado casi constante desde 1989 con un valor promedio de 225 MSCFD (miles de pies cúbicos estandar por día). De los 75 pozos perforados, solo 56 reportan algún tipo de producción.

Las acumulaciones son de aceite liviano y gas con gravedad de 36 a 42 °API. Se tiene reportada una presión inicial de 506 psia en la Zona B @1900 pies MD y 2208 psia en la Zona C. La máxima producción fue de 1765 BOPD @

noviembre de 1961 hasta llegar a un valor de 430 BOPD @ junio de 1966. A diciembre de 2003 se han extraído 8.57 MMBO con un corte de agua mínimo. El mecanismo de producción predominante es empuje por gas en solución. Las reservas de petróleo original estimado de acuerdo al reporte emitido por ECOPETROL en el *Informe de Diagnóstico y Estrategias de Recobro para el Campo Colorado del 2003*, es de 121 MMBls y las reservas primarias producidas son de 8.57 MMBls, para un factor de recobro de 7.024 % ³⁵.

Figura 9. Producción Histórica. Campo Colorado



Fuente: Tomado del Archivo de Producción. Área de Producción y Operaciones. Campo Escuela Colorado, UIS.

3.3. ACTUALIDAD DEL CAMPO COLORADO

El 01 de junio del año 2006 se firmó entre ECOPETROL y la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, el convenio interadministrativo de colaboración empresarial con fines científicos y tecnológicos, el cual tiene como objetivo principal desarrollar conjuntamente el proyecto Campo Escuela, el cual permite a las partes contar con un centro de entrenamiento académico y práctico para la industria en general y en especial para funcionarios y personal de soporte y

³⁵ Ibíd. pág. 42.

apoyo de ECOPETROL y de la UIS. Por la firma de este convenio y bajo los lineamientos legales, la UIS pasa a ser el operador directo del campo Colorado. Actualmente la Universidad Industrial de Santander trabaja en alianza estratégica con la empresa *Worldwide Energy Investments LTD (W.E.I LTD.)*, buscando promover el desarrollo académico, la investigación y la formación de profesionales.

Figura 10. Reactivación de Pozos Campo Colorado



Fuente: Imágenes Archivo Campo Escuela Colorado - UIS.

La producción actual del campo es sostenida por 29 pozos en promedio, los cuales extraen los hidrocarburos bajo sistema de levantamiento artificial por bombeo mecánico. El crudo producido es de alta calidad, se encuentra entre los 38 a 42 ° API, en algunos pozos esta propiedad llega hasta los 45° API, características de un crudo liviano, de naturaleza parafínica que ha llevado a la presencia de problemas operacionales dada su baja inestabilidad. El corte de agua de formación producida en el campo es del 18%. La producción promedio de aceite para el año 2012 fue de 390 BOPD, con una producción promedio de gas de 279 KPCD (gas medido en la estación) y una producción promedio de agua de 55 BOPD para el mismo periodo de tiempo³⁶.

Figura 11. Estación de Recolección Campo Colorado.



Fuente: Imágenes Archivo Campo Escuela Colorado - UIS.

El sistema de recolección de fluidos del Campo Colorado se conforma por dos colectores, uno que recoge la producción de 8 pozos del sector sur, construido en tubería de 4" y otro que recoge la producción de 6 pozos del sector norte del campo construido en tubería de 2 7/8". Los demás pozos producen a tanques ubicados en cabeza de pozo o tanques periféricos.

³⁶ Tomado de Datos Estadísticos ECOPETROL – UIS. Cuadro 4 del Ministerio de Minas y Energía. Resumen Mensual sobre Producción y Movimiento de Petróleo.

4. SELECCIÓN Y MUESTREO DEL MATERIAL DE ESTUDIO

Para el desarrollo de las muestras se utilizaron fluidos de producción del campo Colorado, muestras de arena de la formación Mugrosa C y material orgánico depositado en las sartas de producción obtenido de los trabajos de reactivación de pozos realizados en el campo durante el periodo comprendido entre los meses de febrero de 2011 y mayo de 2012.

Figura 12. Selección de Muestras para Análisis.



Fuente: Autor.

En la Tabla 3 se describen las propiedades petrofísicas de la formación Mugrosa para algunos pozos del campo.

Tabla 3. Propiedades Petrofísicas Formación Mugrosa. Campo Colorado.

POZO	UNIDAD	ARCILLOSIDAD (V/V)	POROSIDAD EFFECTIVA (V/V)	K (md)	Net Pay (pies)
		PROMEDIO	PROMEDIO	Media Geométrica	Promedio
COL03	MUGROSA B	0,32	0,24	85,39	199
	MUGROSA C	0,28	0,21	93,53	88,5
COL19	MUGROSA B	0,128	0,18	93,024	51
	MUGROSA C	0,124	0,206	241,264	87
COL24	MUGROSA B	0,106	0,221	54,182	27
	MUGROSA C	0,127	0,167	30,832	51
COL25	MUGROSA B	0,128	0,203	24,209	44
	MUGROSA B	0,128	0,203	24,209	44
COL26	MUGROSA B	0,171	0,138	20,55	48
	MUGROSA C	0,2	0,137	6,298	41
COL27	MUGROSA B	0,078	0,218	58,716	31
	MUGROSA C	0,07	0,21	213,55	28
COL31	MUGROSA B	0,129	0,202	688,743	42
	MUGROSA C	0,266	0,16	11,286	63,5
COL35	MUGROSA B	0,08	0,217	246,583	26
	MUGROSA C	0,143	0,176	33,134	87
COL38	MUGROSA B	0,163	0,254	434,86	53,5
	MUGROSA C	0,135	0,217	96,414	38
COL70	MUGROSA B	0,176	0,181	14,173	422
	MUGROSA C	0,15	0,149	6,316	67,75

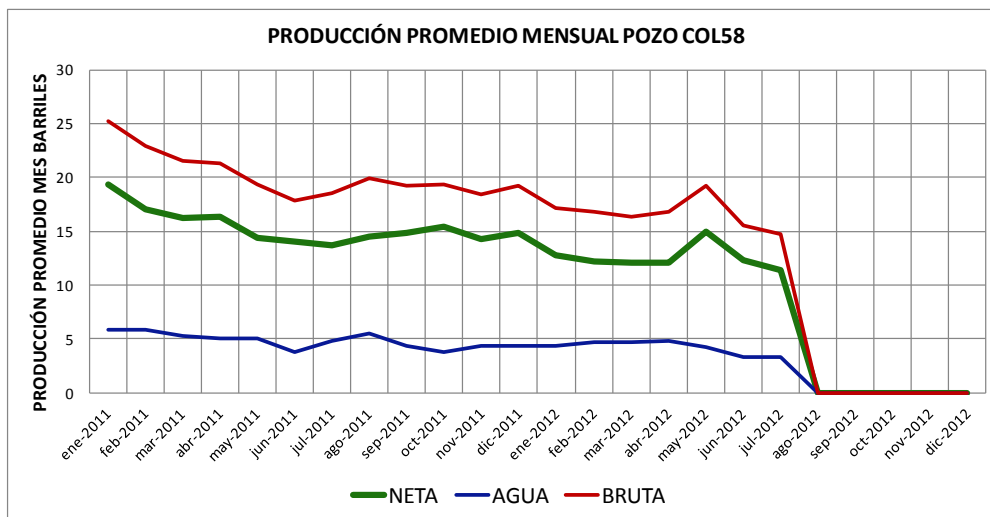
Fuente: RAMIREZ, J. MENESES, J. Desarrollo de una Metodología para la Caracterización de Atributos Petrofísicos Básicos de la Formación Mugrosa: Caso de Estudio Campo Colorado. Tesis de Pregrado. UIS. 2008.

4.1. MUESTREO DE CRUDO Y AGUA DE PRODUCCIÓN

Las muestras de crudo y agua de formación del campo Colorado que fueron utilizadas en el desarrollo de las pruebas de laboratorio que hacen parte de este estudio, se obtuvieron de los pozos COL-58 y COL-03. Para la selección de los pozos a muestrear se revisaron algunos puntos importantes, entre ellos, que estuvieran completados en las arenas C de la formación Mugrosa, también se revisó que los fluidos no estuvieran afectados por agentes externos, para eso se realizó la revisión de los cronogramas de inyección de los tratamientos químicos aplicados en las operaciones de producción del campo, es decir, se utilizaron muestras de fluidos de los pozos que no se vieron afectadas por la

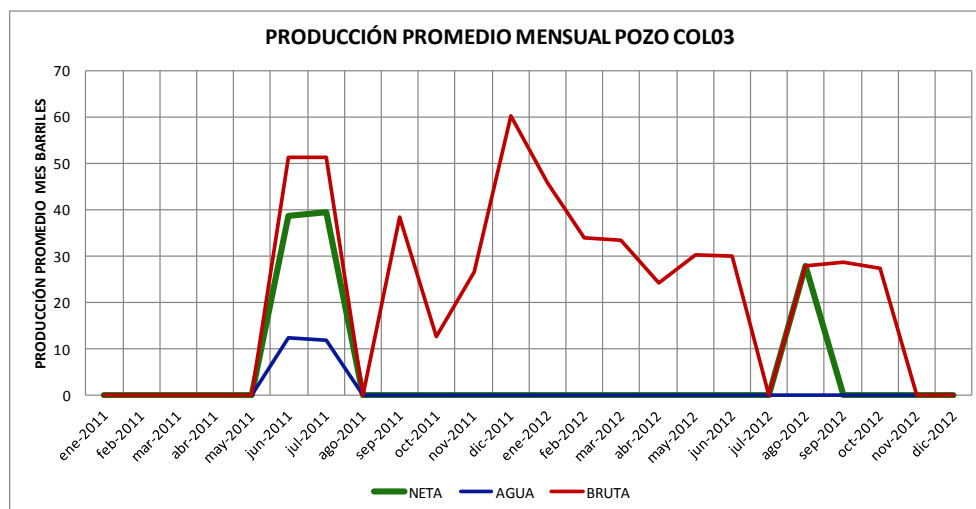
inyección de tratamientos químicos y se revisaron las facilidades para el muestreo, tanto el aporte del pozo como las facilidades en superficie.

Figura 13. Curva de Producción de Fluidos pozo COL-58.



Fuente: Autor.

Figura 14. Curva de Producción de Fluidos pozo COL-03.



Fuente: Autor.

Las muestras de agua de la formación fueron tomadas del pozo COL-58, el cual durante su producción presentó un corte de agua cercano al 15% como se puede ver en la Figura 13. Las muestras de crudo utilizadas en las diferentes pruebas de laboratorio fueron tomadas del pozo COL-03, la curva de producción se puede observar en la Figura 14. Para la realización del muestreo se utilizó el Manual de Estándares de Medición de Petróleo API MPMS,

Capítulo 8.1, (*Manual of Petroleum Measurements Standards and Petroleum Products*) y el capítulo 8 del Manual Único de Medición de Hidrocarburos (MUM) de Ecopetrol S.A. En la Tabla 4 se muestran algunos datos generales de los pozos muestreados.

Tabla 4. Datos Generales Pozos COL03 y COL58.

POZO	Fm MUGROSA ARENA	BLOQUE	PROF. PERFO. Pies	FONDO MEDIDO Pies	TOPE PERF. Pies	BASE PERF. Pies	P MEDIA PERFO. Pies
COL03	C	III	6152	5863	4054	5855	5893
COL58	C	V	5903	5420	2416	5414	5819

Fuente: Archivo de Producción. Área de Producción y Operaciones. Campo Escuela Colorado, UIS.

4.2. MUESTREO DE DEPÓSITOS ORGÁNICOS (FM MUGROSA)

Las muestras del depósito orgánico fueron obtenidas durante los trabajos de reactivación de los pozos del campo Colorado, específicamente de las sartas de producción de los pozos COL-75 y COL-44, verificando que no fueran alteradas por aplicación de agentes externos como tratamientos químicos.

Figura 15. Material Orgánico Depositado en las Sartas de Producción. Pozos Campo Colorado.



Fuente: Autor.

4.3. SELECCIÓN DE ARENAS DE FORMACIÓN MUGROSA

Para el desarrollo de este estudio se seleccionó la Formación Mugrosa, específicamente la Zona conformada por las arenas C, ya que son las de mayor aporte de Hidrocarburos. Las muestras de arena de formación se obtuvieron mediante solicitud formal de la dirección del Campo Escuela Colorado a la Litoteca Nacional. Se revisaron los núcleos disponibles de los pozos del campo Colorado, seleccionando únicamente las muestras del pozo COL-03 como se muestra en la Figura 16, ya que corresponde a la arena de estudio y además fue uno de los pozos muestreados para el desarrollo de esta investigación.

Figura 16. Muestras de Formación Pozo COL-03. Litoteca Nacional.



Fuente: Autor.

Muestras Obtenidas. Después de revisar todas las muestras de núcleo del pozo COL-03 y de correlacionar con la profundidad de la formación Mugrosa C (Determinada por Ecopetrol S.A.), se seleccionó la arena correspondiente a los siguientes intervalos:

4062' – 4063' – 4064' (Formación Mugrosa C – Pozo COL-03)

Estas muestras fueron utilizadas para determinar la compatibilidad entre la arena de formación y los diferentes tratamientos químicos evaluados mediante pruebas de Mojabilidad y Detergencia, para lo cual fue necesario disgregar las muestras mediante la norma ASTM E-11, usando tamiz Nro. 35 micras, y fueron limpiadas en el laboratorio de Petrofísicos Básicos de la UIS sede

Guatiguará, mediante la Técnica de Extracción con solvente Xileno basados en la norma API RP 40.

4.4. SELECCIÓN TRATAMIENTOS QUÍMICOS A ESTUDIO

Para la consecución de los tratamientos químicos utilizados en este estudio, se revisaron los productos utilizados por la industria petrolera para la remoción de material orgánico depositado en la formación y se utilizaron algunos productos químicos evaluados por la UIS en los diferentes trabajos de investigación que se han realizado para el control de los depósitos de material orgánico en campo Colorado.

Tabla 5. Listado de Tratamientos Químicos Evaluados.

Número de Muestra	Referencia
1	AB
2	A1
3	A2
4	A3
5	A4
6	BA
7	C
8	D1
9	D2
10	D3
11	D4
12	EA1
13	EP1
14	EP2
15	F
16	G1
17	G2
18	G3
19	3X

Fuente: Autor.

En total se seleccionaron 19 tratamientos químicos, todos con la cualidad de ser recomendados por sus proveedores como útiles en la remoción del material

orgánico. Para preservar el carácter confidencial de los tratamientos químicos evaluados, en este estudio, se denominarán de acuerdo al listado presentado en la Tabla 5.

5. PROCEDIMIENTOS PRUEBAS DE COMPATIBILIDAD ROCA-FLUIDO, FLUIDO-FLUIDO Y CAPACIDAD DE REMOCIÓN

El éxito de una estimulación matricial o tratamiento químico aplicado dentro de los pozos depende de una respuesta favorable tanto de la formación como de los fluidos de formación al fluido del tratamiento químico. Esto implica que el tratamiento químico inyectado además de remover el daño debe presentar compatibilidad con la roca de la formación y sus fluidos.

Figura 17. Tratamiento Químico No Compatible con los Fluidos de Formación Productora.



Fuente: Autor.

La compatibilidad roca-fluido y fluido-fluido debe considerar todos los efectos que puedan ocurrir al entrar en contacto con el tratamiento químico. Por ejemplo, puede presentarse des-consolidación de la matriz, precipitados secundarios, etc. Los fluidos de formación invariablemente deben considerarse en la selección de un fluido de tratamiento. Para un estudio completo se requieren muestras de núcleos de la formación de estudio, muestras de fluidos provenientes de la misma formación y muestra del material de daño, en este caso muestra de material orgánico o parafina. Las diferentes pruebas a las que se someten las muestras permiten obtener la información necesaria y suficiente

para el diseño, la selección y optimización del tratamiento matricial. A través de estos estudios de laboratorio es posible identificar el daño, caracterizar la roca, analizar los fluidos de la formación y finalmente seleccionar el fluido de estimulación óptimo incluyendo los aditivos necesarios³⁷.

Con el fin de verificar la compatibilidad de los aditivos de los tratamientos químicos seleccionados versus los fluidos producidos por el yacimiento (agua y crudo), se desarrollaron las pruebas de compatibilidad entre los tratamientos químicos evaluados y las muestras de arena y fluidos de formación seleccionados de acuerdo a las normas establecidas y se desarrolló la prueba de capacidad de disolución del material orgánico, para evaluar su aplicabilidad al campo Colorado.

5.1. MOJABILIDAD VISUAL

Se utilizaron las prácticas recomendadas para la evaluación en laboratorio de los agentes activos de superficie para la estimulación de pozos – API RP 42.

Prueba de Mojabilidad Visual. Este método proporciona un procedimiento rápido y sencillo que permite determinar cualitativamente las tendencias de Mojabilidad de soluciones de agentes tensoactivos. Si la tendencia de Mojabilidad por agua o por aceite es grande, se pueden distinguir fácilmente. Los grados intermedios de Mojabilidad no son fácilmente caracterizados.

Equipo y Materiales. Para la realización de la prueba visual de Mojabilidad se utilizaron los siguientes materiales y equipos:

1. Vasos de precipitado de 150 ml.
2. Muestras de Crudo pozo COL-67
3. Agua de formación pozo COL-58
4. Muestra de arena de formación Mugrosa C pozo COL-03.

Procedimiento. Para todos los tratamientos evaluados se realizó el siguiente procedimiento:

³⁷ ISLAS SILVA, C. Manual de Estimulación Matricial de Pozos Petroleros. Colegio de Ingenieros Petroleros de México, A.C. México, 1991.

1. Se dejó en remojo 1 g de arena de formación COL-03 con tratamiento a evaluar durante 1 hora y a la temperatura de yacimiento, 175 °F (79 °C).
2. Posteriormente se decantó la arena de formación y se extrajo el tratamiento.
3. Se prepararon tres vasos de precipitados así: uno con 10 mL de agua de formación, otro con 10 mL de varsol y otro de una mezcla formada de 10 mL de agua de formación y 10 mL de varsol.
4. Seguidamente, con una espátula se recogió una muestra de arena humedecida por el respectivo tratamiento y con el fin de evaluar la mojabilidad en los tres sistemas de evaluación, se dejó caer dentro de cada una de las probetas observando el comportamiento de las partículas de arena al entrar en contacto con cada fase.

Interpretación de las observaciones. La base para la interpretación de las observaciones de Mojabilidad Visual es similar a la utilizada para la determinación del tipo de emulsión por dilución. Aceite interno, agua-externa emulsiones fase dispersa en agua, agua-interna, aceite-externo emulsiones con fase dispersa en el aceite.

Figura 18. Observación y Análisis Prueba de Mojabilidad Visual



Fuente: Autor.

Las emulsiones con el aceite como fase dispersa se conocen como emulsiones de aceite en agua (*oil-in-water*, o/w) y las emulsiones con agua como fase dispersa se conocen como emulsiones de agua en aceite (*water-in-oil*, w/o). Las partículas que son completamente mojadas por agua se dispersan fácilmente en una fase acuosa, pero se aglomeran o se agrupan en una fase

de aceite. Las partículas que son completamente mojadas por aceite, se comportan de una manera opuesta, se dispersan fácilmente en la fase aceite y se aglomeran en la fase acuosa.

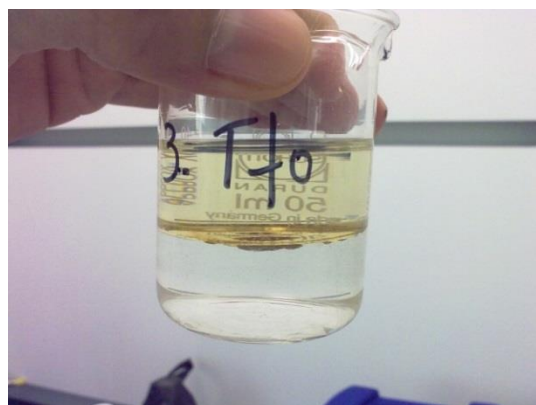
Ya que la Mojabilidad existe en diferentes grados entre los extremos de ser completamente mojado por agua o de ser completamente mojado por aceite, las observaciones de sistemas intermedios son difíciles de distinguir y describir.

Otros factores deben ser considerados en adición a la dispersión o aglomeración. Por ejemplo, cuando es usado un aceite crudo de color oscuro, la arena mojada por debe aproximarse el color del crudo. Si el aceite crudo tiende a formar una emulsión espontáneamente en contacto con soluciones acuosas del tratamiento o agente activo de superficie, la arena puede tener la misma apariencia que si se tratara arena mojada por aceite. Un microscopio puede ser utilizado para detectar emulsiones en algunos casos³⁸.

5.2. DETERGENCIA

La prueba de Detergencia se desarrolló similar a la utilizada para la determinación de la Mojabilidad.

Figura 19. Determinación Detergencia.



Fuente: Autor.

³⁸ Recommended Practices for Laboratory Evaluation of Surface Active Agents for Well Stimulation. API Recommended Practice 42 (RP 42). Second Edition, January 1977, Reaffirmed February 1990. American Petroleum Institute.

Procedimiento. Para todos los tratamientos evaluados se realizó el siguiente procedimiento:

1. Se dejó en remojo 1 g de arena de formación COL-03 con el tratamiento a evaluar durante 1 hora y a la temperatura de yacimiento, 175 °F (79 °C). Paralelamente en un frasco con tapa se adicionaron 10 mL de agua de formación y 10 mL de crudo Col 59. Esta mezcla se calentó igualmente 1 hora a la temperatura de yacimiento.
2. Posteriormente se decantó la arena de formación y se extrajo el tratamiento.
3. Se adicionó la arena de formación sobre la mezcla agua de formación/crudo observando el grado de limpieza del tratamiento sobre la arena, así como cualquier otro fenómeno importante.
4. Finalmente, la anterior solución se calentó por un periodo de 1 hora, a la temperatura de yacimiento, observado nuevamente el grado de limpieza del tratamiento sobre la arena.

5.3. SOLUBILIDAD Y COMPATIBILIDAD DE FLUIDOS

Para determinar la compatibilidad de la mezcla entre los tratamientos químicos evaluados y los fluidos de formación, se desarrollaron 3 pruebas en las que se observó el comportamiento de la mezcla entre el agua de formación vs. Tratamiento químico, crudo vs. Tratamiento químico y el sistema agua/crudo vs tratamiento químico.

Procedimiento. Compatibilidad Agua de Formación vs. Tratamiento Químico:

1. Se mezclaron 10 ml de agua de formación con 10 ml de cada tratamiento químico evaluado.
2. La mezcla fue llevada a condiciones de temperatura de yacimiento, a 175°F, durante 2 horas.
3. Posteriormente se observó el comportamiento de la mezcla, revisando la formación de emulsiones, separación de fases y demás condiciones fisicoquímicas.

Figura 20. Pruebas de Solubilidad y Compatibilidad de Fluidos.



Fuente: Autor.

Procedimiento. Compatibilidad Crudo de Formación vs. Tratamiento Químico:

1. Se mezclaron 10 ml de crudo de formación con 10 ml de cada tratamiento químico evaluado.
2. La mezcla fue llevada a condiciones de temperatura de yacimiento, a 175°F (79 °C), durante 2 horas.
3. Posteriormente se observó el comportamiento de la mezcla, revisando la formación de emulsiones, separación de fases y demás condiciones fisicoquímicas.

Figura 21. Calentamiento de las Muestras a T de Yacimiento.

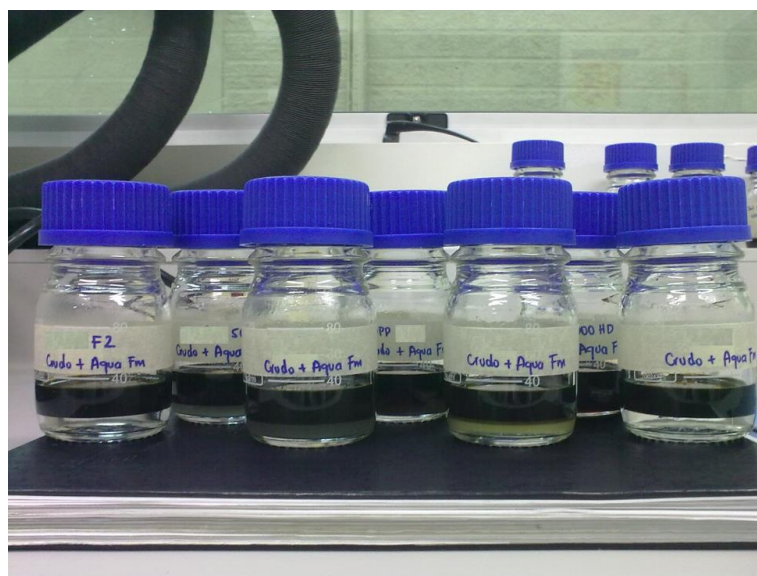
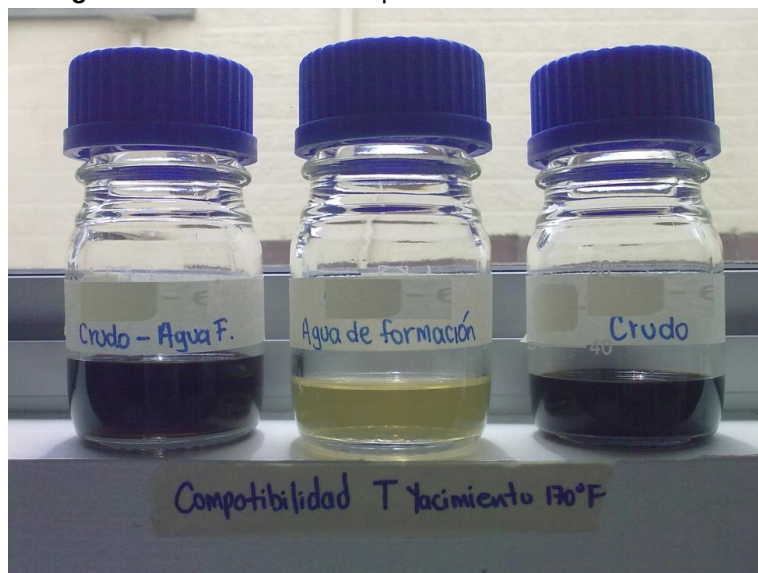


Fuente: Autor.

Procedimiento. Compatibilidad Sistema Crudo / Agua de Formación vs. Tratamiento Químico:

1. Se mezclaron 10 ml de crudo y 10 ml de agua de formación con 10 ml de cada tratamiento químico evaluado.
2. La mezcla fue llevada a condiciones de temperatura de yacimiento a 175°F, durante 2 horas.
3. Posteriormente se observó el comportamiento de la mezcla, revisando la formación de emulsiones, separación de fases y demás condiciones fisicoquímicas.

Figura 22. Pruebas de Compatibilidad a T de Yacimiento.

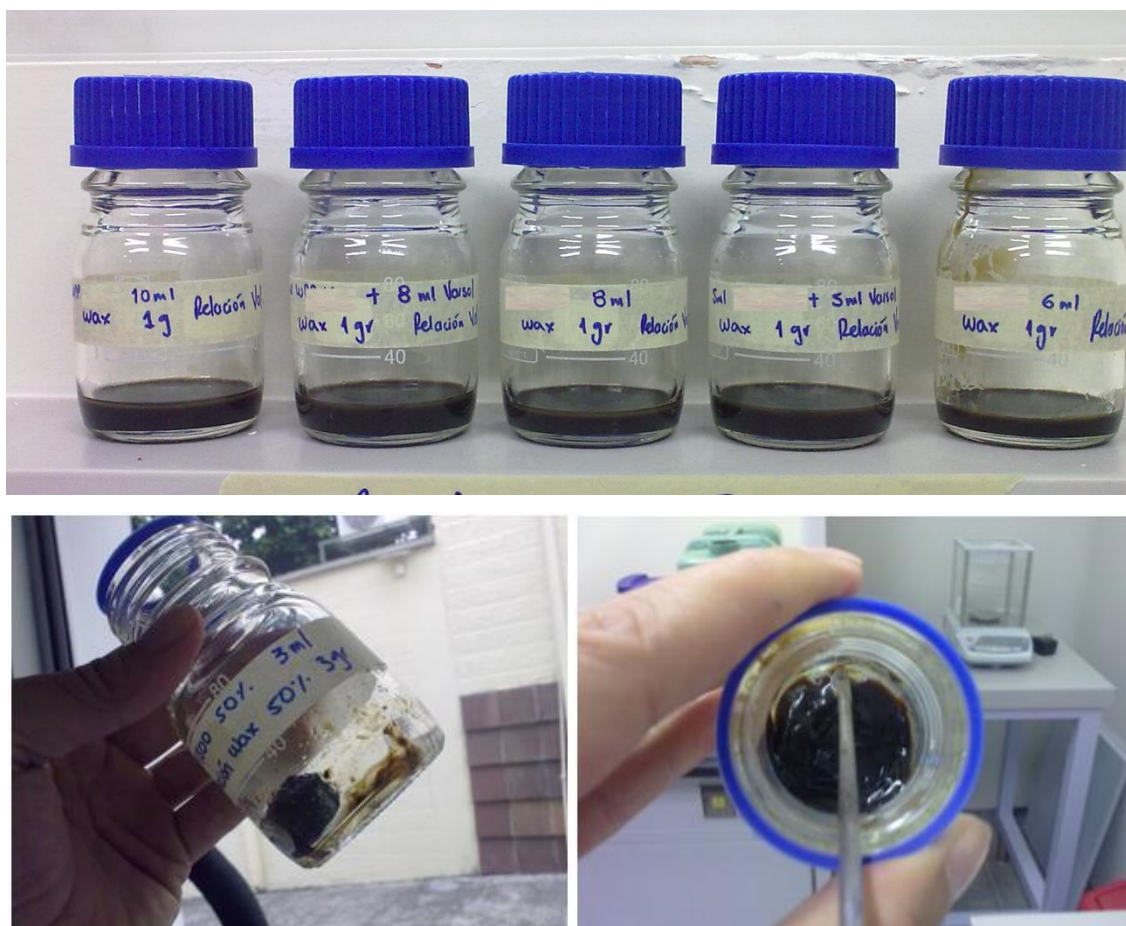


Fuente: Autor.

5.4. DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LA CAPACIDAD DE DISOLUCIÓN

La muestra de material orgánico obtenido del pozo COL-75 fue fundida a una temperatura que no superó los 185 °F (85° C) y solidificada con el fin de homogenizar físicamente las muestras debido a las diferencias de textura, para posteriormente someterla a interacción con el respectivo tratamiento químico empleando un tiempo de contacto de dos horas, simulando la temperatura de formación del yacimiento en un horno 175°F (79 °C).

Figura 23. Pruebas para Determinar la Capacidad de Disolución



Fuente: Autor.

El procedimiento llevado a cabo fue el siguiente:

1. La pastilla de material orgánico cuyo peso fue aproximado a 1,5 gramos se puso sobre un filtro de acero inoxidable previamente pesado.

2. En un frasco con tapa se adicionaron 15 mL del aditivo a evaluar junto con la pastilla de material orgánico puesta en el filtro.
3. El frasco con tapa, aditivo y pastilla de material orgánico se calentaron en un horno a una temperatura de 175°F (79 °C) durante dos horas.
4. Luego de dos horas de residencia, se extrajo el filtro que contiene el material orgánico aún sin disolver, se dejó secar en una cabina de extracción durante una hora.
5. Finalmente se pesó el sistema de filtrado el cual consiste del filtro junto con el material orgánico no disuelto.

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

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

Ecuación 5. Determinación porcentaje de Dilución³⁹.

Donde:

% R: Porcentaje de disolución de material orgánico por parte del aditivo.
Ws: Peso inicial de material orgánico.
Wf: Peso del filtro.
Wfs: Peso del sistema de filtrado después de la disolución (filtro + material orgánico no disuelto).

5.5. PROCEDIMIENTO ESPECTROSCOPIA RMN-¹H

Los espectros fueron adquiridos utilizando un equipo de Resonancia Magnética Nuclear, marca Bruker Avance III de 400 MHz, diluyendo cada aditivo en cloroformo deuterado (CDCl₃) en una relación aditivo / solvente de 1:20, utilizando como patrón interno de referencia Tetrametilsilano (TMS) y la secuencia de pulsos zg30.

³⁹ ICP-PTE-1520002-6. Capacidad de disolución de finos. Instituto Colombiano del Petróleo.

Los parámetros instrumentales del equipo utilizados se muestran en la Tabla 6 (condiciones del equipo RMN-¹H – UIS Guatigará).

Figura 24. Equipo RMN-¹H Nuclear Bruker Avance III. UIS Guatigará.



Fuente: Autor.

Tabla 6. Condiciones de Operación Equipo RMN-¹H – UIS.

PARÁMETRO	VALOR
Frecuencia	400 MHz
Ancho Espectral	15 ppm
Tiempo Entre Pulso y Pulso	1 s
Número de Scans	16
Temperatura	Ambiente

Fuente: QUINTERO GONZÁLEZ, M. Generación de un modelo de predicción de la remoción de depósitos orgánicos del campo colorado a partir de los grupos funcionales presentes en tratamientos químicos determinado por RMN-¹H y métodos quimiométricos. Tesis de pregrado. UIS. 2012.

Número de Scans: Cuantas veces irradia la muestra – Radiofrecuencia – El tiempo que duran entre frecuencia es de 1 segundo. El ancho espectral va entre 0 y 15 ppm - Procesamiento de los espectros de RMN-¹H.

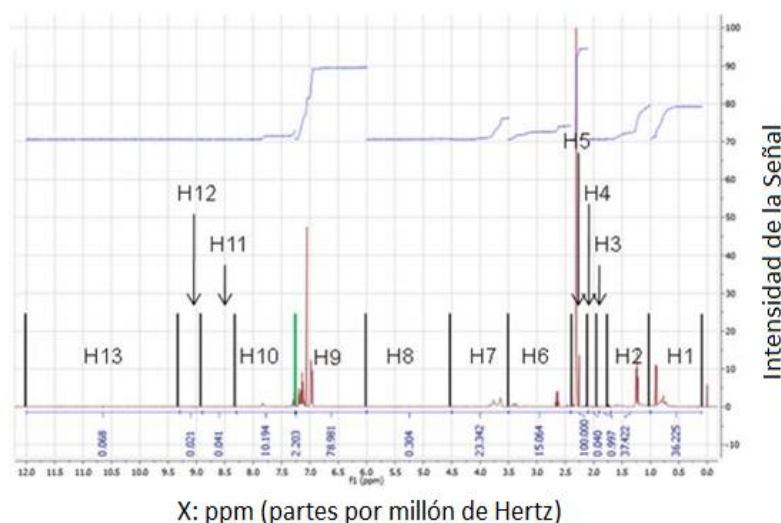
Empleando el programa *MestreNova* versión 6, cada espectro fue procesado cinco veces de manera independiente promediando las áreas de integración

para así disminuir los errores que conlleva el procesamiento de espectros. Los espectros de RMN-¹H fueron procesados de la siguiente manera:

1. Corrección de fase.
2. Corrección de la línea base.
3. Asignación del pico de referencia del TMS.
4. Asignación de picos.
5. Integración de las respectivas regiones.
6. Normalización a 100 de las áreas de integración.

Regiones específicas de integración. Los espectros de RMN-¹H se trabajaron bajo las mismas regiones de integración empleadas en el trabajo de pregrado Generación de un Modelo de Predicción de la Remoción de Depósitos Orgánicos del Campo Colorado⁴⁰, el cual apoya esta investigación y donde cada región representa una asignación estructural específica.

Figura 25. Espectro Característico con las Respectivas Áreas de Integración.



Fuente: QUINTERO GONZÁLEZ, M. Generación de un modelo de predicción de la remoción de depósitos orgánicos del Campo Colorado a partir de los grupos funcionales presentes en tratamientos químicos determinado por RMN-¹H y métodos quimiométricos. Tesis de pregrado. UIS. 2012.

En la Tabla 7 se presentan las regiones en las que fueron divididos los espectros de RMN-¹H de los aditivos.

⁴⁰ QUINTERO, Mario. Generación de un Modelo de Predicción de la Remoción de Depósitos Orgánicos del Campo Colorado a Partir de los Grupos Funcionales presentes en Tratamientos Químicos Determinado por RMN-¹H y Métodos Quimiométricos. Tesis de Pregrado. Química – UIS. 2012.

Tabla 7. Regiones de Integración de los Espectros Obtenidos.

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

 Hidrógenos del grupo – OH unidos a sistemas alifáticos.

 Hidrógenos del grupo – OH unidos a sistemas aromáticos.

Fuente: QUINTERO GONZÁLEZ, M. Generación de un modelo de predicción de la remoción de depósitos orgánicos del campo colorado a partir de los grupos funcionales presentes en tratamientos químicos determinado por RMN-¹H y métodos quimiométricos. Tesis de pregrado. UIS. 2012.

5.6. PROCEDIMIENTO GENERACIÓN Y VALIDACIÓN DE LOS MODELOS DE PREDICCIÓN

Se planteó desarrollar cinco modelos de predicción de las diferentes compatibilidades que se deben tener en cuenta al momento de aplicar un aditivo. Las matrices correspondientes a cada una de las respectivas variables dependientes se crearon teniendo en cuenta la compatibilidad de cada uno de los aditivos tanto con el crudo como con el agua de formación, mojabilidad y detergencia. Un tratamiento químico toma un valor de **1.0** si es compatible, cuando es **No** compatible toma un valor de **2.0**.

Construcción y validación de los modelos de predicción. Los modelos de predicción se generaron por medio de Regresión Lineal Múltiple (RLM) empleando el programa *Statgraphics Centurion versión XI*. El proceso consistió en seleccionar los mejores modelos teniendo en cuenta parámetros estadísticos tales como coeficiente de correlación múltiple (R^2), coeficiente de correlación múltiple ajustado, error estándar de estimación, error absoluto y el valor estadístico P-Value. Finalmente la validación de los diferentes modelos de predicción propuestos se desarrolló por medio de validación cruzada *Leave One Out* empleando como criterios de selección de los mejores modelos los parámetros estadísticos $CV-q^2$ (*Cross Validation*) y R^2 .

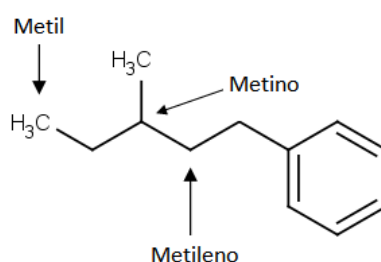
6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Una vez realizadas las pruebas de compatibilidad, remoción y obtención de los espectros mediante RMN-¹H, se determinaron los grupos funcionales más significativos presentes en los tratamientos evaluados, así como su comportamiento en presencia de los fluidos y arena de yacimiento.

6.1. ESPECTROS RMN-¹H DE LOS TRATAMIENTOS QUÍMICOS

Los espectros de RMN-¹H de los aditivos se caracterizaron por presentar prevalencia en las regiones H2 y H1 las cuales pertenecen principalmente a protones tipo metino (-CH), metileno (-CH₂) y metilo (o metil) (-CH₃) en sistemas alifáticos (sistemas de cadenas lineales), la región H5 pertenece a protones tipo -CH₂ y -CH₃ enlazados a carbonos aromáticos, mientras que la otra región predominante fue H9, la cual corresponde a protones enlazados a anillos mono-aromáticos.

Figura 26. Representación esquemática de los grupos funcionales Metino, metileno y metil.



Fuente: Autor.

De carácter general la región comprendida entre 0,1 ppm y 3,5 ppm se encuentra los grupos que conforman los compuestos saturados como los -CH, -CH₂ y -CH₃, y de igual modo los sustituyentes alifáticos de los anillos aromáticos. Entre 2,0 ppm y 4,5 ppm se localizan los grupos funcionales-CH, -CH₂ y -CH₃ próximos al grupo hidroxilo, -CH₂ tipo puente en sistemas aromáticos y el grupo hidroxilo en sistemas alifáticos. Entre 4,5 ppm y 7,25 ppm se observan los hidrógenos olefínicos, hidrógenos enlazados a sistemas mono-aromáticos y el grupo hidroxilo en sistemas aromáticos. Entre 7,25 ppm y 9,3

ppm se observan hidrógenos enlazados a sistemas di y tri-aromáticos, mientras que entre 9,3 ppm y 12,0 ppm se observan los hidrógenos correspondientes a los aldehídos y ácidos carbonílicos.

6.2. DETERMINACIÓN DE COMPATIBILIDADES

Los resultados de las pruebas de compatibilidades entre fluidos, roca fluido, Detergencia, Mojabilidad y porcentaje de remoción de material orgánico, fueron los siguientes:

6.2.1. Compatibilidad Crudo y tratamiento químico.

La totalidad de los 19 tratamientos químicos base de estudio presentaron compatibilidad con el crudo del pozo COL-03, puesto que formaron una solución homogénea y en ningún momento se observó separación de fases y/o formación de coloides.

Figura 27. Compatibilidad Tratamiento Químico Vs Crudo Pozo COL-58.



Fuente: Autor.

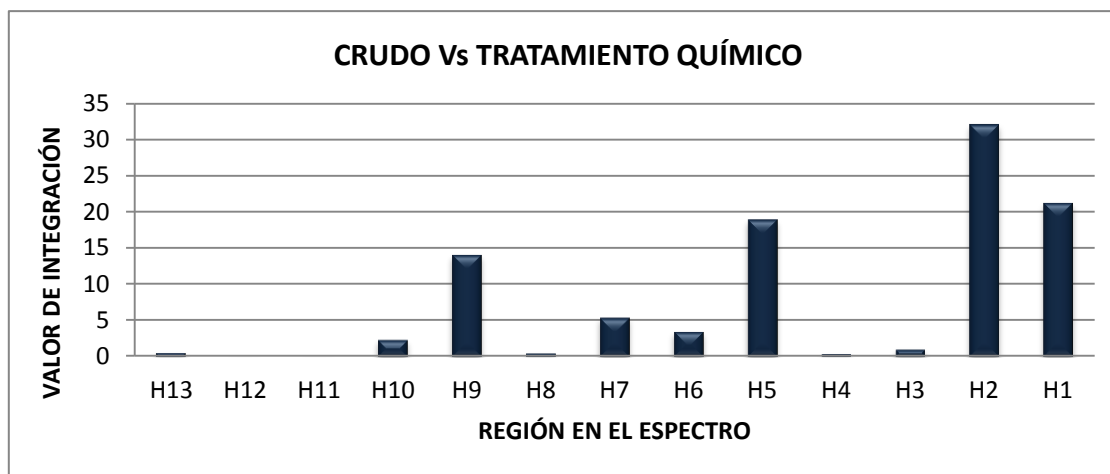
Para conocer cuáles son los grupos funcionales que debe presentar a grandes rasgos un tratamiento químico para que la compatibilidad con el crudo COL-03 sea óptima, se promediaron las regiones de integración de los espectros obteniendo:

Tabla 8. Regiones de Integración de los Espectros Compatibles Crudo Vs Tratamiento Químico.

REGIÓN	H13	H12	H11	H10	H9	H8	H7	H6	H5	H4	H3	H2	H1
PROMEDIO	0,544	0,013	0,017	2,322	14,1	0,434	5,38	3,464	18,97	0,348	0,972	32,135	21,3

Fuente: Autor.

Figura 28. Porcentajes Áreas de Integración Espectros Compatibles – Crudo Vs Tratamiento Químico.



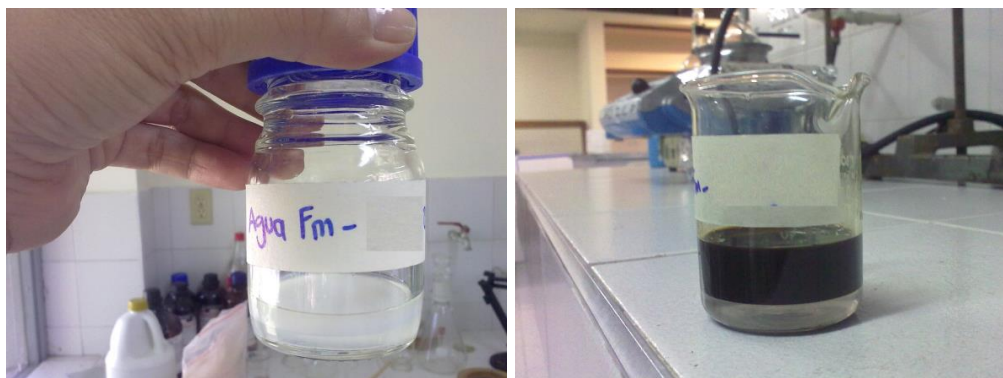
Fuente: Autor.

Se observa que la fracción alifática (H5, H2 y H1) predomina sobre la fracción aromática (H10 y H9), específicamente los grupos metino, metileno y metilo en sistemas alifáticos así como también vecinos a sistemas aromáticos. De igual manera se observan protones enlazados a sistemas mono-aromáticos (región H9).

6.2.2. Compatibilidad Agua de Formación y Tratamiento Químico.

De los 19 tratamientos químicos base de estudio 15 presentaron compatibilidad con el agua de formación del pozo COL-58, puesto que al interactuar no formaron emulsiones y presentaron separación de fases.

Figura 29. Compatibilidad Tratamiento Químico Vs Agua Pozo COL-52.



Fuente: Autor.

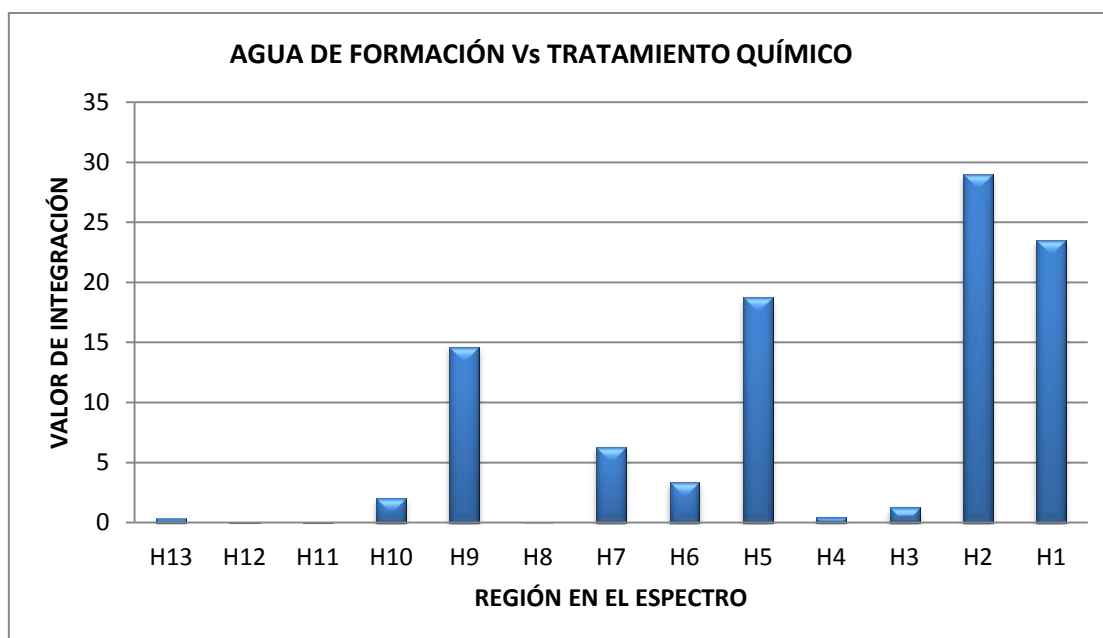
Para conocer cuáles son los grupos funcionales que debe presentar un tratamiento químico compatible con el agua de formación del pozo COL-58, se promediaron las regiones de integración de los espectros obteniendo:

Tabla 9. Regiones de Integración de los Espectros Compatibles Agua de Formación Vs Tratamiento Químico.

REGIÓN	H13	H12	H11	H10	H9	H8	H7	H6	H5	H4	H3	H2	H1
PROMEDIO	0,353	0,011	0,016	2,053	14,609	0,044	6,294	3,368	18,748	0,448	1,241	28,975	23,493

Fuente: Autor.

Figura 30. Porcentajes Áreas de Integración Espectros Compatibles – Agua de Formación Vs Tratamiento Químico



Fuente: Autor.

Se observa que la fracción alifática (H5, H2 y H1) predomina sobre la fracción aromática (H10 y H9), específicamente los grupos metino, metileno y metilo en sistemas alifáticos así como también vecinos a sistemas aromáticos. De igual manera se observan protones enlazados a sistemas mono-aromáticos (región H9).

6.2.3. Compatibilidad Sistema Crudo, Agua de Formación y Tratamiento Químico.

De los 19 tratamientos químicos base de estudio de esta investigación, 15 presentaron compatibilidad con el agua de formación del pozo COL-58 y el crudo del pozo COL-03, puesto que al interactuar presentaron separación de las fases aceite-agua de formación.

Figura 31. Compatibilidad Tratamiento Químico Vs el Sistema Agua / Crudo



Fuente: Autor.

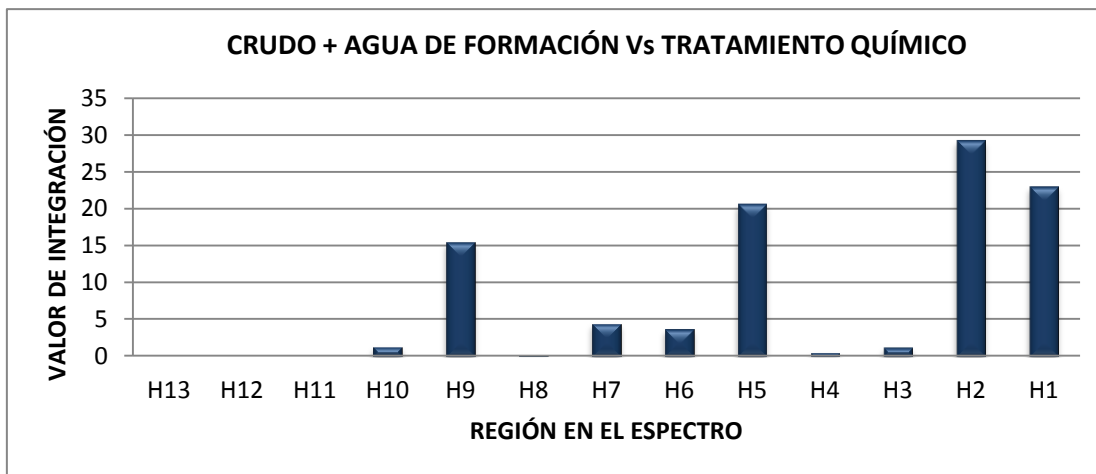
Para conocer cuáles son los grupos funcionales que debe presentar a grandes rasgos un tratamiento químico para que la compatibilidad con el agua de formación y crudo Colorado sea óptima, se promediaron las regiones de integración de los espectros obteniendo:

Tabla 10. Regiones de Integración de los Espectros Compatibles Sistema Crudo - Agua de Formación Vs Tratamiento Químico.

REGIÓN	H13	H12	H11	H10	H9	H8	H7	H6	H5	H4	H3	H2	H1
PROMEDIO	0,029	0,011	0,015	1,336	15,49	0,2	4,465	3,694	20,697	0,553	1,222	29,281	23,005

Fuente: Autor.

Figura 32. Porcentajes Áreas de Integración Espectros Compatibles – Sistema Crudo - Agua de Formación Vs Tratamiento Químico.



Fuente: Autor.

La fracción alifática (H5, H2 y H1) predomina sobre la fracción aromática (H10 y H9), específicamente los grupos metino, metileno y metilo en sistemas alifáticos así como también vecinos a sistemas aromáticos. De igual manera se observan protones enlazados a sistemas mono-aromáticos (región H9).

6.2.4. Determinación Capacidad de Detergencia.

De los 19 tratamientos químicos base de estudio 8 presentaron buena Detergencia con el crudo de los pozos COL03 y COL58, puesto que al interactuar entre ellos, la roca de formación quedó con alto grado de limpieza, libre de crudo como se muestra en la Figura 33.

Figura 33. Prueba Visual de Detergencia Positiva.



Fuente: Autor.

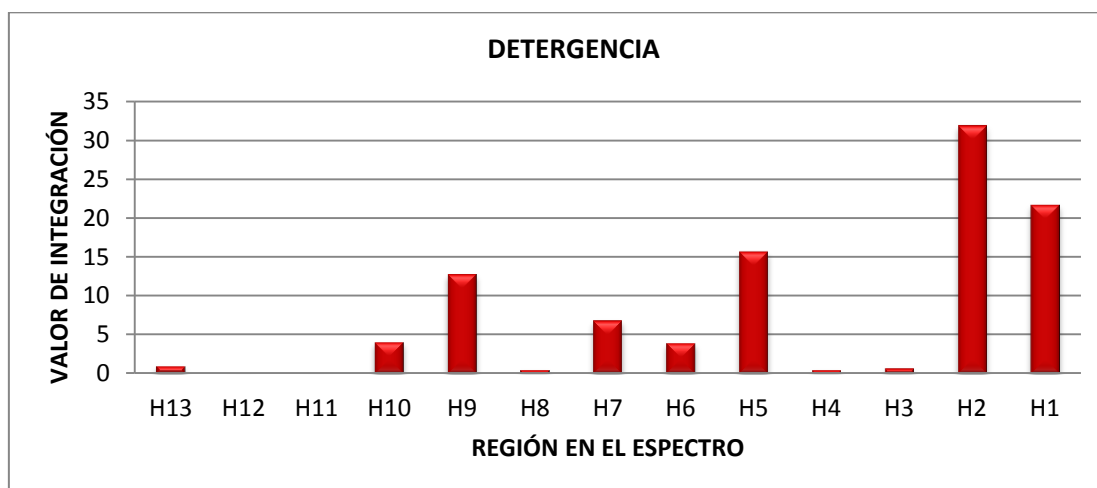
Para conocer cuáles son los grupos funcionales que debe presentar a grandes rasgos un tratamiento químico para que la detergencia sea la deseada se promediaron las regiones de integración de los espectros obteniendo:

Tabla 11. Regiones de Integración de los Espectros Compatibles – Detergencia.

REGIÓN	H13	H12	H11	H10	H9	H8	H7	H6	H5	H4	H3	H2	H1
PROMEDIO	0,992	0,012	0,019	4,102	12,857	0,489	6,87	3,977	15,743	0,5	0,7	31,959	21,781

Fuente: Autor.

Figura 34. Porcentajes Áreas de Integración Espectros Compatibles – Detergencia.



Fuente: Autor.

Se observa que la fracción alifática (H5, H2 y H1) predomina sobre la fracción aromática (H10 y H9), específicamente los grupos metino, metileno y metilo en sistemas alifáticos así como también vecinos a sistemas aromáticos. De igual manera se observan protones enlazados a sistemas mono-aromáticos (región H9).

6.2.5. Determinación Mojabilidad.

De los 19 tratamientos químicos base de estudio solamente 2 tratamientos presentaron Mojabilidad por agua. Algunos tratamientos químicos orgánicos evaluados mostraron Mojabilidad Mixta de la roca (por agua y por aceite), característica de los tratamientos de este tipo. Las pruebas desarrolladas fueron visuales, en algunos casos no fue fácil determinar qué tipo de

Mojabilidad adquiría la roca después del contacto con los tratamientos evaluados.

Figura 35. Prueba Visual de Mojabilidad / Humectabilidad.



Fuente: Autor.

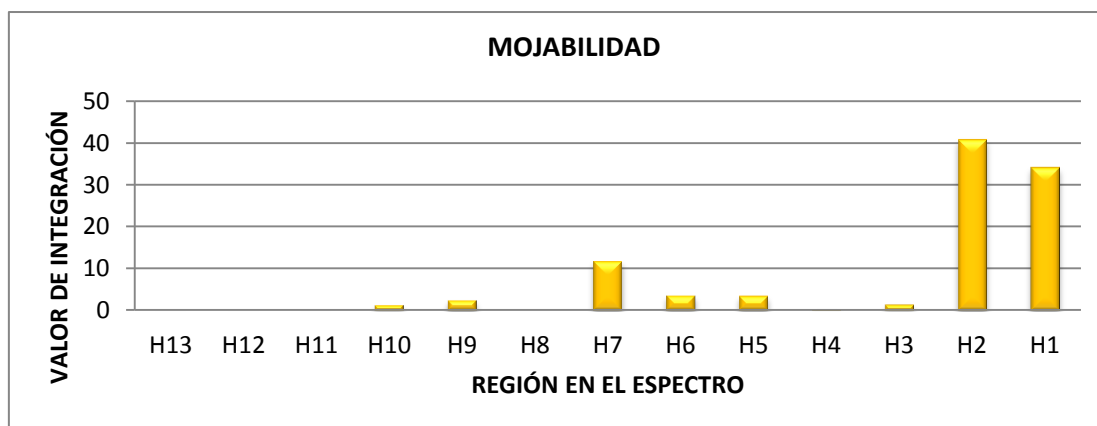
Para conocer cuáles son los grupos funcionales que debe presentar a grandes rasgos un tratamiento químico para que la mojabilidad sea por agua, se promediaron las regiones de integración de los espectros obteniendo:

Tabla 12. Regiones de Integración de los Espectros Compatibles – Mojabilidad.

REGIÓN	H13	H12	H11	H10	H9	H8	H7	H6	H5	H4	H3	H2	H1
PROMEDIO	0,009	0,015	0,013	1,361	2,532	0,011	11,934	3,696	3,617	0,27	1,452	40,894	34,195

Fuente: Autor.

Figura 36. Porcentajes Áreas de Integración Espectros Compatibles – Mojabilidad.



Fuente: Autor.

La fracción alifática específicamente los grupos metino, metileno y metilo en sistemas alifáticos así como también vecinos a sistemas aromáticos (H2 y H1), los metilenos tipo puente junto con los metinos y metilenos en posición α al grupo hidroxilo (H7) predominan sobre la fracción aromática (H10 y H9). De igual manera se observa baja cantidad de protones aromáticos (H10 y H9).

6.2.6. Capacidad de Remoción.

De los 19 tratamientos químicos base de estudio 12 presentaron buena capacidad de remoción del material orgánico del pozo Colorado 75 (superior al 90 %).

Figura 37. Pruebas de Capacidad de Remoción.



Fuente: Autor.

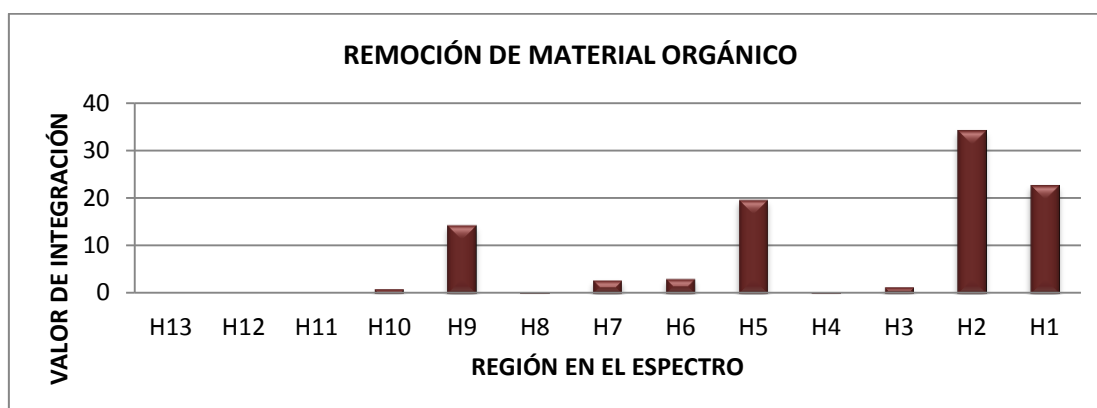
Para conocer cuáles son los grupos funcionales que debe presentar a grandes rasgos un tratamiento químico para que la detergencia sea la deseada se promediaron las regiones de integración de los espectros obteniendo:

Tabla 13. Regiones de Integración de los Espectros Compatibles – Tratamientos con Alta Capacidad de Remoción.

REGIÓN	H13	H12	H11	H10	H9	H8	H7	H6	H5	H4	H3	H2	H1
PROMEDIO	0,026	0,008	0,01	0,914	14,386	0,314	2,795	3,091	19,689	0,399	1,337	34,268	22,765

Fuente: Autor.

Figura 38. Porcentajes Áreas de Integración Espectros Compatibles – Tratamientos con Alta Capacidad de Remoción.



Fuente: Autor.

Se observa que la fracción alifática específicamente los grupos metino, metileno y metilo en sistemas alifáticos así como también vecinos a sistemas aromáticos (H2 y H1), los metilenos y metilos enlazados a sistemas aromáticos (H5) predominan sobre la fracción aromática (H10 y H9).

6.3. GENERACIÓN Y VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS – RLM

Con los datos de espectros de los tratamientos químicos evaluados y los resultados de las pruebas de laboratorio, se generaron los modelos de predicción para cada variable y se validaron mediante el método validación cruzada *Leave One Out*. Se seleccionaron los modelos que mejor resultados obtuvieron con respecto a los coeficientes de regresión y al parámetro estadístico $CV-q^2$.

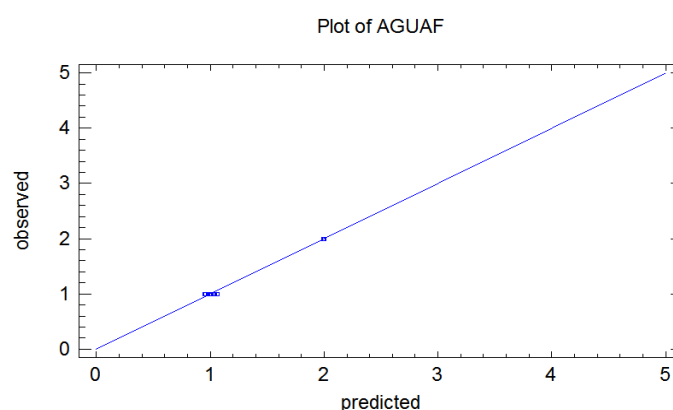
6.3.1. Modelo de Predicción de Compatibilidad entre el Agua de Formación y Tratamiento Químico.

Este es un modelo polinómico de grado 2, el cual fue creado con base en la matriz constituida por 17 muestras de tratamientos químicos y 10 regiones en el espectro, excluyendo las muestras **AF2 y DF4** y las regiones H6, H11 y H12 debido a la poca contribución que hacen sobre este modelo.

$$C1 = -2.4008 + 0.0023*(H1)^2 + 0.0003*(H2)^2 + 0.0849*(H3)^2 + 0.2695*(H4)^2 - 0.0012*(H5)^2 + 0.0044*(H7)^2 + 0.2377*(H8)^2 + 0.0080*(H9)^2 - 0.1301*(H10)^2 + 0.8310*(H13)^2$$

Donde C1: Es la compatibilidad entre el tratamiento y el agua de formación.

Figura 39. Valor de Compatibilidad de Agua Predicho por algoritmo RLM Vs Valor Experimental.



Fuente: Autor.

Tabla 14. Parámetros Estadísticos del Modelo de Predicción de Compatibilidad Agua de Formación Vs Tratamiento Químico.

Parámetro Estadístico	Modelo
R^2	0.9949
R^2 ajustado	0.9846
Error estándar de estimación	0.0499
Error absoluto	0.0199
P - Value	0.0000
CV-q ²	0.9230

Fuente: Autor.

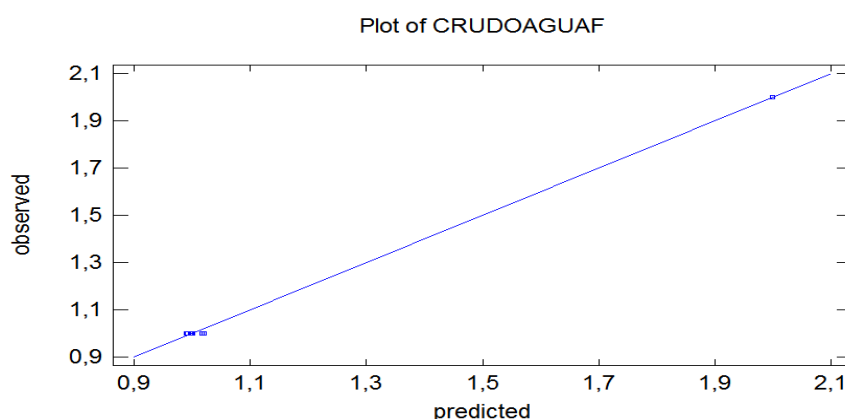
6.3.2. Modelo de Predicción Sistema crudo, agua de formación y tratamiento químico.

Modelo polinómico de grado 2, el cual fue creado con base en la matriz constituida por 19 muestras de tratamientos químicos y 12 regiones en el espectro, excluyendo la región H12 debido a la poca contribución que hacen sobre dicho modelo.

$$C2 = 2.4094 + 0.0008*(H1)^2 + 0.0010*(H2)^2 - 0.2881*(H3)^2 - 0.2695*(H4)^2 - 0.0012*(H5)^2 + 0.0044*(H7)^2 + 0.2377*(H8)^2 + 0.0080*(H9)^2 - 0.1301*(H10)^2 + 0.8310*(H13)^2$$

Donde C2: Es la compatibilidad entre el tratamiento y el Sistema Crudo y Agua de Formación.

Figura 40. Valor de Compatibilidad del Sistema Agua/Crudo Predicho por Algoritmo RLM Vs Valor Experimental.



Fuente: Autor.

Tabla 15. Parámetros Estadísticos del Modelo de Predicción de Compatibilidad Sistema Crudo/Agua de Formación Vs Tratamiento Químico.

Parámetro Estadístico	Modelo
R ²	0.9997
R ² ajustado	0.9980
Error estándar de estimación	0.0186
Error absoluto	0.0042
P - Value	0.0001
CV-q ²	0.9991

Fuente: Autor.

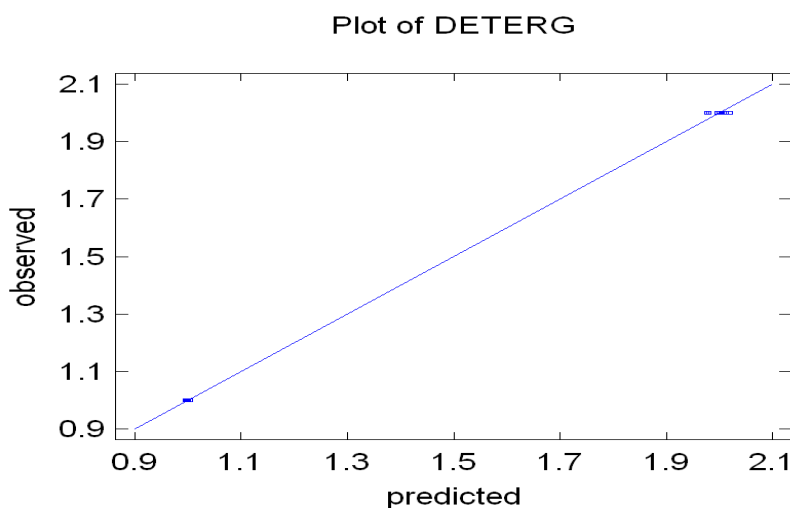
6.3.3. Modelo de Predicción Capacidad de Detergencia.

Modelo polinómico de grado 2, el cual fue creado con una matriz constituida por 18 muestras de tratamientos químicos y 11 regiones de grupos funcionales, excluyendo la muestra **AF3** y las regiones H12 y H13 debido a la poca contribución que hacen sobre el modelo.

$$C3 = 11.2889 - 0.1451*(H1) - 0.0774*(H2) - 0.0568*(H3)^2 - 0.3057*(H4) - 0.0524*(H5) - 0.0071*(H6)^6 - 0.1277*(H7) - 0.1828*(H8)^2 - 0.0064*(H9)^2 - 0.0272*(H10)^2 + 1.5701*(H11)$$

Donde C3: Representa el comportamiento de buena Detergencia del Tratamiento Químico a Evaluar.

Figura 41. Valor de Detergencia Predicho por algoritmo RLM Vs Valor Experimental.



Fuente: Autor.

Tabla 16. Parámetros Estadísticos del Modelo de Predicción Capacidad de Detergencia Vs Tratamiento Químico.

Parámetro Estadístico	Modelo
R^2	0.9996
R^2 ajustado	0.9982
Error estándar de estimación	0.0168
Error absoluto	0.0064
P - Value	0.0000
CV-q ²	0.9752

Fuente: Autor.

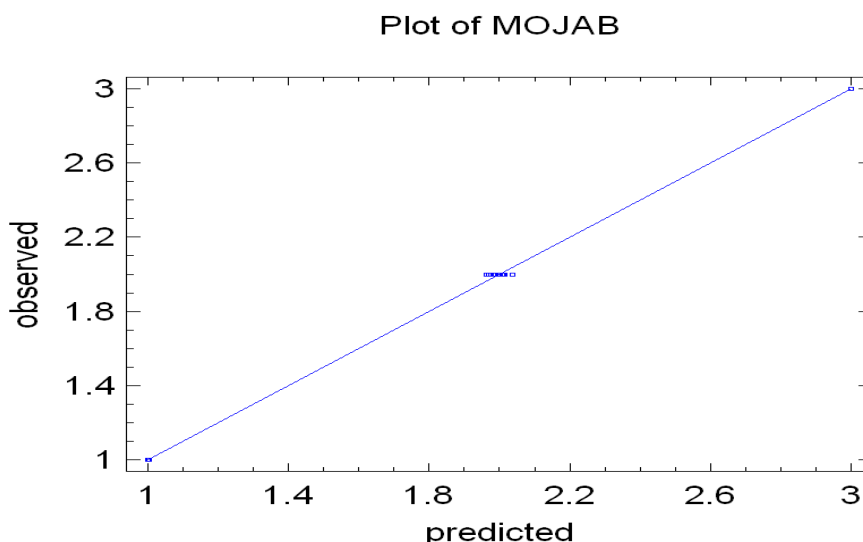
6.3.4. Modelo de Predicción Compatibilidad por Mojabilidad.

Modelo polinómico de grado 2, el cual fue creado con una matriz constituida por 17 muestras y 6 regiones de grupos funcionales, excluyendo las muestras **AF3** y **DF4** debido a la poca contribución que hacen sobre el modelo.

$$C4 = -5.4443 + 0.1465*(H1) - 0.0023*(H1)^2 + 0.0659*(H2) + 0.0002*(H2)^2 + 0.3241*(H4) + 0.1214*(H5) + 0.0007*(H5)^2 + 0.0595*(H7) + 0.2614*(H13)$$

Donde C4: Representa el comportamiento de compatibilidad entre el tratamiento químico y la arena de formación respecto a la Mojabilidad de la arena.

Figura 42. Valor de Mojabilidad Predicho por algoritmo RLM Vs Valor Experimental.



Fuente: Autor.

Tabla 17. Parámetros Estadísticos del Modelo de Predicción de Compatibilidad por Mojabilidad Vs Tratamiento Químico.

Parámetro Estadístico	Modelo
R ²	0.9979
R ² ajustado	0.9951
Error estándar de estimación	0.0300
Error absoluto	0.0137
P - Value	0.0000
CV-q ²	0.9926

Fuente: Autor.

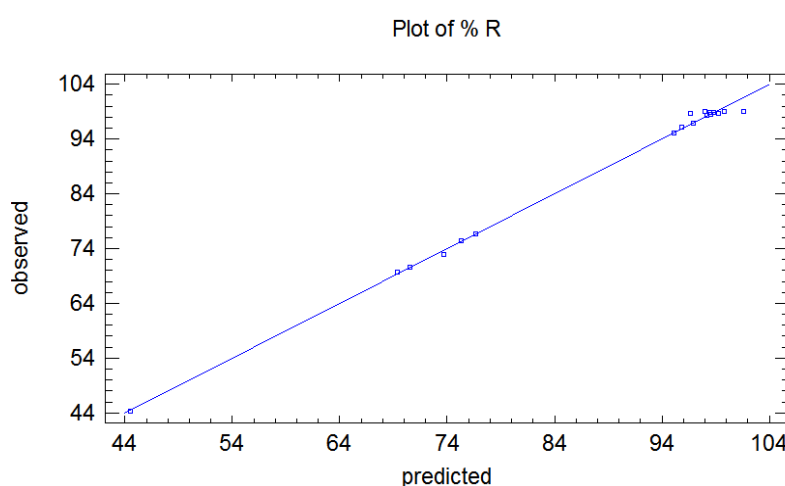
6.3.5. Modelo de Predicción Capacidad de Remoción.

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

$$\% R = 38.5417 + 0.0286*(H1)^2 + 0.0105*(H2)^2 + 0.7575*(H3)^2 + 6.4805*(H4)^2 - 0.0134*(H5)^2 - 0.9185*(H6)^2 - 0.0059*(H7)^2 + 0.8074*(H8)^2 + 0.1742*(H9)^2 - 2.7192*(H10)^2 + 14.9296*(H13)^2$$

Donde % R: Representa la capacidad de remoción de material orgánico del tratamiento químico.

Figura 43. Valor del % de Remoción Predicho por algoritmo RLM Vs Valor Experimental.



Fuente: Autor.

Tabla 18. Parámetros Estadísticos del Modelo de Predicción de % de Remoción Vs Tratamiento Químico.

Parámetro Estadístico	Modelo
R ²	0.9968
R ² ajustado	0.9909
Error estándar de estimación	1.5202
Error absoluto	0.5427
P-Value	0.0000
CV-q ²	0.9711

Fuente: Autor.

En la Tabla 19 se presenta el modelo completo para la predicción de la eficacia de tratamientos químicos para la remoción del material orgánico de la formación del campo Colorado.

Tabla 19. Variables del Modelo de Predicción de la Eficacia de Tratamientos Químicos para la Remoción de Material Orgánico de la Formación del Campo Colorado.

MODELO DE PREDICCIÓN
$C1 = -2.4008 + 0.0023*(H1)^2 + 0.0003*(H2)^2 + 0.0849*(H3)^2 + 0.2695*(H4)^2 - 0.0012*(H5)^2 + 0.0044*(H7)^2 + 0.2377*(H8)^2 + 0.0080*(H9)^2 - 0.1301*(H10)^2 + 0.8310*(H13)^2$
$C2 = 2.4094 + 0.0008*(H1)^2 + 0.0010*(H2)^2 - 0.2881*(H3)^2 - 0.2695*(H4)^2 - 0.0012*(H5)^2 + 0.0044*(H7)^2 + 0.2377*(H8)^2 + 0.0080*(H9)^2 - 0.1301*(H10)^2 + 0.8310*(H13)^2$
$C3 = 11.2889 - 0.1451*(H1) - 0.0774*(H2) - 0.0568*(H3)^2 - 0.3057*(H4) - 0.0524*(H5) - 0.0071*(H6)^6 - 0.1277*(H7) - 0.1828*(H8)^2 - 0.0064*(H9)^2 - 0.0272*(H10)^2 + 1.5701*(H11)$
$C4 = -5.4443 + 0.1465*(H1) - 0.0023*(H1)^2 + 0.0659*(H2) + 0.0002*(H2)^2 + 0.3241*(H4) + 0.1214*(H5) + 0.0007*(H5)^2 + 0.0595*(H7) + 0.2614*(H13)$
$\%R = 38.5417 + 0.0286*(H1)^2 + 0.0105*(H2)^2 + 0.7575*(H3)^2 + 6.4805*(H4)^2 - 0.0134*(H5)^2 - 0.9185*(H6)^2 - 0.0059*(H7)^2 + 0.8074*(H8)^2 + 0.1742*(H9)^2 - 2.7192*(H10)^2 + 14.9296*(H13)^2$
Si Variable = 1 Tratamiento Compatible Si Variable = 2 Tratamiento NO Compatible

Fuente: Autor.

Donde:

C1, C2, C3, C4, %R: Son las variables de cada modelo de predicción, así:

C1: Compatibilidad entre el tratamiento y el agua de formación.

C2: Compatibilidad entre el tratamiento y el Crudo y Agua de Formación.

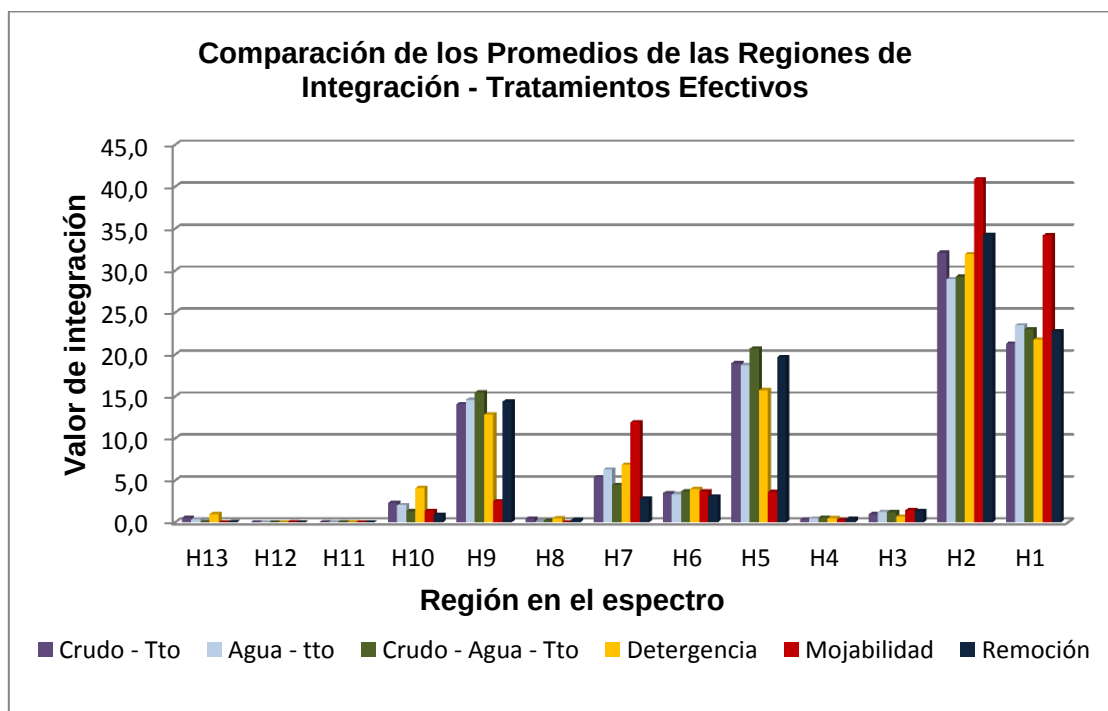
C3: Comportamiento de buena Detergencia del Tratamiento Químico a Evaluar.

C4: Comportamiento de compatibilidad entre el tratamiento químico y la arena de formación respecto a la Mojabilidad de la arena.

%R: Capacidad de remoción de material orgánico del tratamiento químico.

H1, H2, H3, H4, H5, H6, H7, H8, H9, H10, H11, H12, H13: Son las áreas de integración de cada uno de los espectros obtenidos para el tratamiento químico a evaluar mediante RMN-¹H.

Figura 44. Comparación de los Promedios de las Regiones de Integración - Tratamientos Efectivos.



Fuente: Autor.

En donde cada región representa los siguientes Grupos Funcionales:

Región H1: Alifáticos

Región H2: Alquenos

Región H3: Alcoholes

Región H5, H6, H7: Aromáticos, naftaleno, antraceno, Di/Tri-aromáticos

Región H9: Aromáticos enlazados a un anillo mono-aromático

Región H13: Carboxílicos y aldehídos

Si la variable del modelo de predicción toma un valor de **1.0** o tiende a él, el tratamiento químico será compatible, si la variable del modelo toma un valor de **2.0**, el tratamiento químico evaluado es **NO** compatible, de acuerdo al modelo desarrollado, en los dos casos para las condiciones de la Formación Mugrosa del Campo Colorado.

Tabla 20. Resultados Pruebas de Remoción de Material Orgánico y Compatibilidad entre los Fluidos.

RESULTADOS PRUEBAS REMOCIÓN Y COMPATIBILIDADES								
Nro.	# Muestra	NOMBRE (*)	% Remoción	Crudo – Tto.	Agua F. – Tto.	Crudo/Agua F. – Tto.	Detergencia	Mojabilidad
1	4	AF3	99,08	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0
2	3	AF2	99,05	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0
3	9	DF2	99,05	1,0	1,0	1,0	2,0	3,0
4	2	AF1	98,91	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0
5	11	DF4	98,91	1,0	1,0	1,0	2,0	3,0
6	8	DF1	98,70	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0
7	10	DF3	98,69	1,0	1,0	1,0	2,0	3,0
8	5	AF4	98,57	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0
9	15	3X	98,40	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
10	12	EA1	96,88	1,0	2,0	1,0	2,0	3,0
11	7	C	96,23	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0
12	18	G3	95,10	1,0	1,0	2,0	1,0	2,0
13	13	EP1	76,75	1,0	1,0	2,0	2,0	2,0
14	14	EP2	75,38	1,0	2,0	1,0	2,0	2,0
15	1	AB	72,90	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0
16	16	G1	70,58	1,0	2,0	2,0	1,0	2,0
17	6	BA	69,72	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0
18	17	G2	44,26	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
19	19	G4	-16,69	1,0	2,0	2,0	1,0	2,0

Valor	Referencia
1	Compatible
2	No Compatible
3	Mixto

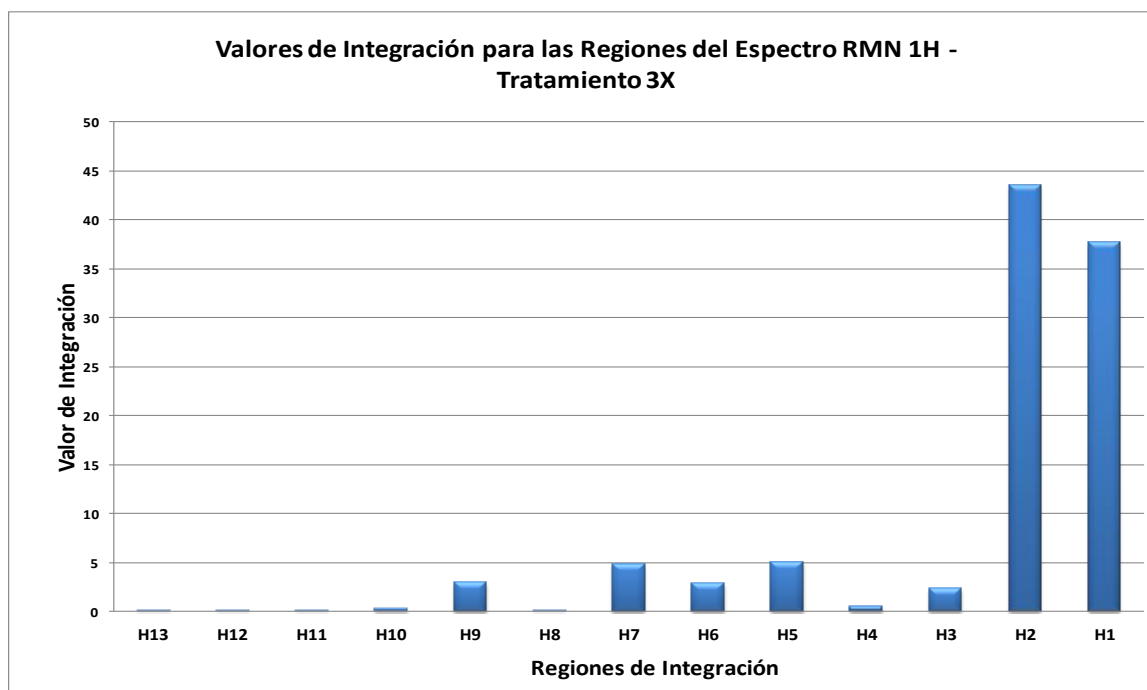
Fuente: Autor.

En la Tabla 20 podemos observar los resultados obtenidos a nivel de laboratorio para los 19 tratamientos. En ella se identifica la capacidad de remoción y su comportamiento en cuanto a compatibilidad con los fluidos y arena del yacimiento, Formación Mugrosa del Campo Colorado. En esta tabla se organizaron los tratamientos en orden de mayor a menor capacidad de remoción sin tener en cuenta las demás propiedades. De este listado podemos deducir que el tratamiento de mejor comportamiento en cuanto a la remoción de material orgánico y respuesta a las demás pruebas de compatibilidad realizadas, fue la muestra 15, del Tratamiento Químico denominado “3X”.

En la Figura 45, se ve claramente que las regiones que predominan siguen siendo las H1 (alifáticos) y H2 (alquenos), al igual que en los demás

tratamientos químicos evaluados, es decir, predomina notablemente la fracción alifática, lo cual se debería observar en nuevos tratamientos químicos que se deseen aplicar en el campo Colorado para la remoción del material orgánico en la formación productora Mugrosa C.

Figura 45. Valores de Integración para las Regiones del Espectro RMN-¹H - Tratamiento Químico 3X.



Fuente: Autor.

Las Muestras AF3, AF2, DF2, AF1, DF4, DF1, DF3 y AF4, que muestran mayor capacidad de remoción que la 3X, no presentaron buena capacidad de detergencia y presentaron Mojabilidad mixta, que como se mencionó anteriormente es una cualidad de este tipo de tratamiento. Por otra parte, con un porcentaje menor de remoción pero con buenos resultados de compatibilidad y capacidad de remoción, el tratamiento químico **C** al igual que el 3X, es otro candidato para su aplicación en campo.

Existen estudios ya establecidos para la aplicación o inyección matricial de tratamientos químicos en la formación, específicamente para el campo Colorado, los cuales involucran desde la selección de los pozos hasta la metodología de aplicación.

En el SPE *Latin American & Caribbean Petroleum Engineering Conference* de 2010, fue presentado un trabajo que propone un nuevo método para la aplicación de tratamientos químicos de estimulación a la formación denominado ECO STIM. El desarrollo de esta técnica evita el uso de equipo de *workover (Rig Less)*, reduciendo los costos de operación hasta en un 75% y es aplicable a pozos con baja presión de yacimiento (pozos depletados), aprovechando la energía natural proporcionada por el gas del mismo yacimiento acumulado en el anular de los pozos⁴¹.

Los pozos del campo Colorado se caracterizan por tener alta relación gas/aceite (GOR), lo cual se puede observar en mayor medida en los pozos completados en la arena C de la formación Mugrosa, los cuales además presentan alta presión en el tubing. Teniendo en cuenta las dificultades que se han presentado en el ingreso de equipos de *Well Services* y *Workover* para el desarrollo de las actividades operativas en los pozos del campo, la técnica *ECO-STIM* se convierte en una alternativa viable para la aplicación en campo de los tratamientos seleccionados en este estudio.

Al realizar una revisión de las condiciones operativas del campo, se pudo observar que existen pozos con alta presión de gas en el anular, como los pozos COL-03 (350 psi), COL-33 (300 psi) y COL- 44 (250 psi) y COL-55 (350 psi)⁴². Estos pozos se convierten en pre candidatos para la aplicación del tratamiento seleccionado utilizando la técnica de ECO-STIM.

La metodología para la aplicación de tratamientos químicos de estimulación utilizando la técnica ECO-STIM es la siguiente:

1. Realizar una medida del nivel de la columna de fluido dinámico en el pozo, horas antes de la estimulación.
2. Cerrar el anular de 1 a 3 horas antes de cerrar el pozo, hasta que acumule suficiente gas en el anular y la presión sea lo suficientemente

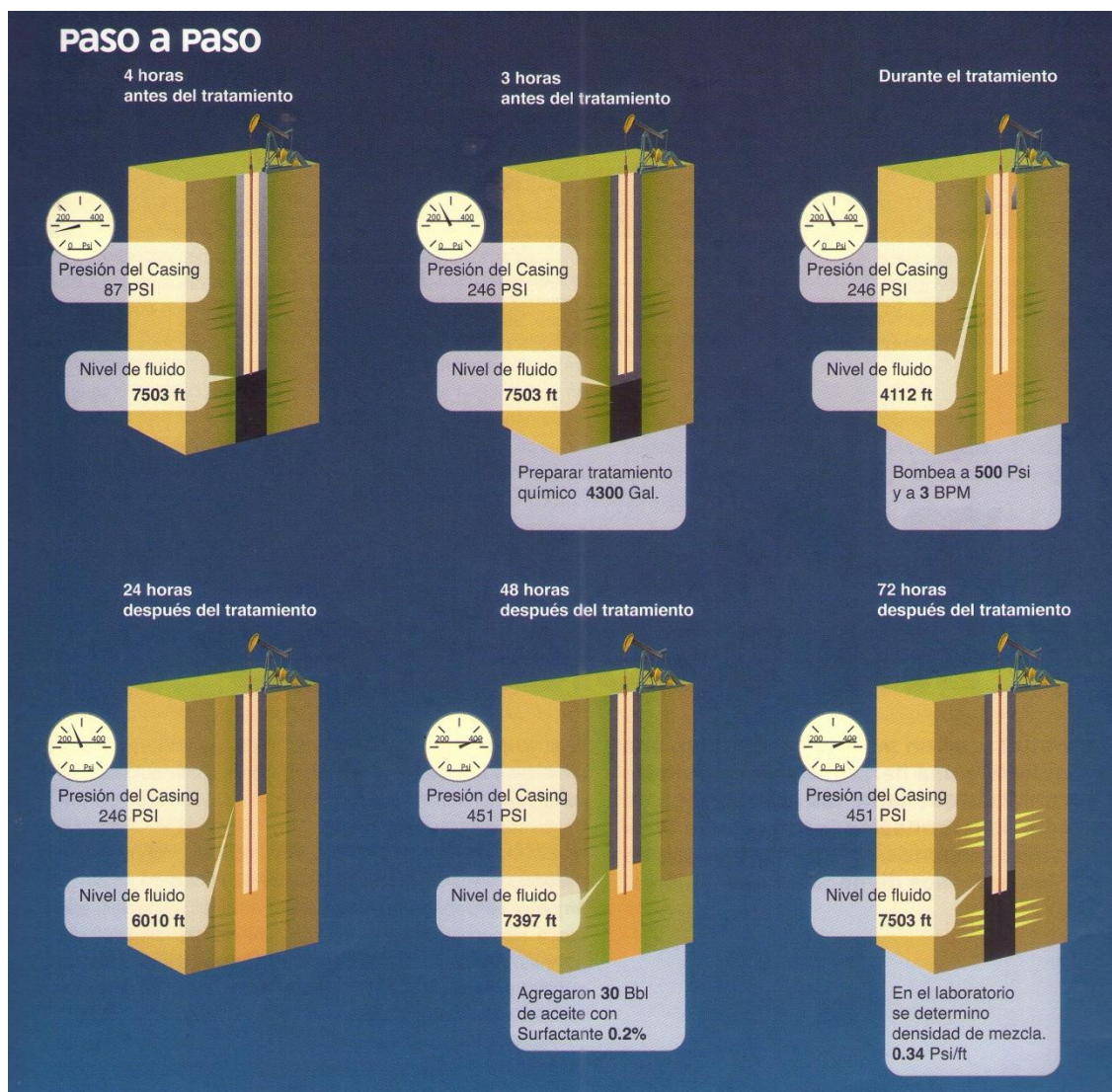
⁴¹ JAIMES. M. G. Field Application of a Rig Less Practical Method for Stimulation of Beam Pumping Wells. Jaimes, M. G. Ecopetrol. SPE 138814. 2010.

⁴² Datos obtenidos de los reportes de producción del Campo Colorado. Área de Producción y Operaciones Campo Escuela Colorado. UIS.

alta para mover la columna de líquido desde el anular a la formación. Si es posible, monitorear el nivel de fluido para verificar que esta condición se logra.

3. Cerrar el pozo alrededor de tres horas antes del tratamiento.
4. Cerrar la válvula de flujo del pozo por el tubing para prevenir el flujo entre el anular y el tubing durante el bombeo.
5. Preparar el tratamiento químico seleccionado (dependiendo del estudio, se pueden utilizar en promedio unos 4200 galones de tratamiento – 10 bls).
6. Bombear el tratamiento químico por el anular, a altas tasas de flujo que varían entre 2-3 bpm, para evitar que el gas acumulado en el anular fluya a las bombas de superficie y generen cavitación, lo cual puede causar problemas durante el bombeo.
7. Cerrar el anular del pozo nuevamente.
8. Verificar el nivel de fluido una vez el tratamiento químico haya sido bombeado y realizar verificaciones cada doce horas por tres días para llevar un seguimiento del nivel de fluido.
9. Dejar el pozo en remojo durante un tiempo de 48 horas.
10. De acuerdo con el nivel de fluido después de las 48 horas, agregar aceite (aproximadamente 20 – 30 bls) con 0.2% de surfactante.
11. Dejar el pozo en remojo por otras 24 horas si se ha agregado aceite con el 0.2% de surfactante.
12. Dejar el pozo fluyendo por el anular y abrir el tubing (abrir lentamente las válvulas).
13. Medir la producción de aceite, agua, BS&W y tomar muestras para caracterizar los depósitos que han sido disueltos.

Figura 46. Esquema Paso a Paso Técnica ECO-STIM.



Fuente: Tomado de ECOPETROL &NNOVA. Edición 07, Diciembre 2011.

Para la aplicación de tratamientos químicos de estimulación a la formación del campo Colorado usando técnicas convencionales que involucran el uso de equipos de *Workover*, se han desarrollado diversos trabajos dentro del convenio Campo Escuela Colorado, ECOPETROL-UIS. Estos pueden ser utilizados como base si se desea realizar la aplicación de los tratamientos usando estos métodos. Entre los trabajos más relevantes se encuentran los siguientes:

- Selección de Pozos Candidatos a Estimulación. Caso Campo Colorado. Jonathan Celis. Tesis de Pregrado. Ing. de Petróleos. 2009.

- Metodología para la Selección, Diseño y Ejecución del Reacondicionamiento de Pozos Inactivos. Aplicación al Campo Colorado. Camilo Andrés León Quintana. Tesis de Pregrado. Ing. de Petróleos. 2009.
- Metodología para la selección, diseño y ejecución de trabajos de estimulación de pozos de bajo potencial. Aplicación al Campo Colorado. Jenny Carolina Arambula Becerra. Tesis de Pregrado. Ing. de Petróleos. 2009.
- Desarrollo de un Modelo Analítico para predecir la Geometría de Fractura y el Flujo de Fluidos en Operaciones de Fracturamiento Hidráulico con Fluidos Viscoelásticos. José Carlos Cárdenas. Tesis de Maestría en Ingeniería de Hidrocarburos. Ing. de Petróleos. 2011.

CONCLUSIONES

Se generaron por medio de espectros obtenidos mediante RMN-¹H y RLM, un total de 5 modelos de predicción de la eficacia para tratamientos químicos de remoción de orgánicos en la formación productora Mugrosa C del Campo Colorado. Cada modelo corresponde a un comportamiento específico de compatibilidad que debe cumplir un tratamiento químico determinado, como lo son la compatibilidad entre el tratamiento seleccionado con los fluidos y la arena de formación, buenas propiedades de mojabilidad y detergencia y el porcentaje de remoción del depósito orgánico.

Se caracterizaron por medio de RMN-¹H un total de 19 tratamientos químicos utilizados en la industria petrolera para la remoción de depósitos orgánicos de la formación, en donde se identificaron los principales grupos funcionales presentes en cada uno de estos tratamientos.

Se seleccionó como mejor tratamiento químico para la remoción de material orgánico de la formación productora Mugrosa C del campo colorado, el tratamiento denominado “3X” ya que además de presentar alto grado de remoción de orgánicos, presentó muy buena compatibilidad con los fluidos de formación y buenas propiedades de mojabilidad y detergencia.

El desarrollo de las pruebas de compatibilidad, solubilidad y remoción realizadas a los tratamientos aquí evaluados, hacen parte de una primera etapa en el proceso para determinar la efectividad de los mismos, por tanto es un primer acercamiento en la búsqueda de la solución del problema.

RECOMENDACIONES

A medida de que se disponga de nuevos tratamientos químicos para la remoción de material orgánico, incluirlos dentro de los modelos de predicción desarrollados en esta investigación, con el fin de hacer más representativos dichos modelos.

Convocar a las diferentes empresas que suministran los tratamientos químicos para que presenten productos para su valoración en la aplicación al campo Colorado, con el fin de obtener más datos y resultados estadísticos que permitan ampliar el modelo planteado y hacerlo más representativo.

Determinar la mojabilidad de la arena de formación utilizando métodos más acertados como por ejemplo el método de medición de ángulo de contacto o la técnica de Resonancia Magnética Nuclear la cual se está implementando para poder determinar propiedades como la porosidad y la permeabilidad, y las características de los fluidos contenidos en la formación evaluada.

Desarrollar una prueba piloto en campo con el tratamiento seleccionado (3X) y realizar pruebas de seguimiento como cálculo del daño antes y después de la aplicación del tratamiento químico para evaluar su efectividad.

Al realizar trabajos de intervención a pozos, ya sea para reactivación o *Well Service*, preservar las muestras obtenidas tanto de fluidos de formación, material orgánico y arenas producidas bajo el mayor cuidado y preservación, con el fin de disponer de material confiable para nuevas investigaciones.

BIBLIOGRAFÍA

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

Archivo Histórico Pozo Colorado 38. Base de Datos Campo Escuela Colorado. Universidad Industrial de Santander.

Archivo Producción. Área de Producción y Operaciones. Campo Escuela Colorado, UIS.

ARIZA, Emiliano. Determinación del Umbral de Cristalización de las Parafinas en el Crudo del Campo Colorado. Tesis de Maestría. UIS. 2008

BENAVIDES, Maria, SAINT MARCOUX Jean Francois and BARRUFET Maria. Dilution Strategies for Wax and Control for Deepwater Development from a Flow Assurance Perspective: Part I-Current Practice and Perspective. SPE 90688, Sept 2004.

BREITMAIER, E. Structure Elucidation by NMR in Organic Chemistry. Ed. John Wiley & Sons, LTD. Third Edition. Chichester, England, 2002.

CARBOGNANI, L. CONTRERAS, E. GUIMERANS, R. LEÓN, O. PDVSA. Intevp, Et. Al. Physicochemical Characterization of Crudes and Solid Deposits as Guideline to Optimize Oil Productions. SPE. Society of Petroleum Engineers Inc. February 2001.

CIVAN, Faruk. Reservoir Formation Damage. Fundamentals, Modeling, Assessment, And Mitigation. Second Edition. 2007.

CHAVARRIA, S. NIÑO, A. Evaluación del Daño a la Formación por Precipitación de Parafinas y Asfaltenos en el Campo Colorado. Tesis de Pregrado. UIS. 2010.

DIAGNÓSTICOS Y ESTRATEGIAS DE RECOBRO. Informe Final Campo Colorado. ECOPETROL – El Centro. 2003.

DOS SANTOS, Paulo Cesar. “Removal of near bore Formation Damage from PX Caraffin is Better Achivied Using Solvents”. SPE 38965.

JOANNEUM, F. Cross-Validation Explained, *Institute for Genomics and Bioinformatics*, 2005-2006.

GARCÍA, María del Carmen. SPE, PDVSA-Intevep. Paraffin Deposition in Oil Production. SPE 64992. 2001.

GUTIERREZ, H. SANCHEZ, A. Estudio de Factibilidad del uso del Aceite Liviano de Ciclo para el Control de Parafinas en el Campo Colorado. Tesis de Pregrado. UIS. 2011.

ISLAS SILVA, C. Manual de Estimulación Matricial de Pozos Petroleros. Colegio de Ingenieros Petroleros de México, A.C. México, 1991.

Informe Campo Colorado Cálculo de Reservas. Ing. Jorge Camacho. Ecopetrol. Junio de 1978.

JAIMES. M. G. Field Application of a Rig Less Practical Method for Stimulation of Beam Pumping Wells. Jaimes, M. G. Ecopetrol. SPE 138814. 2010.

JAIMES, M. MEDINA, C. ZAPATA, J. HERNANDEZ, S. Control de Parafinas Campo Lisama. Gerencia Regional del Magdalena Medio – ICP. 2005.

JAIMES, Manuel. MEDINA, Carlos. ORDOÑEZ, Aníbal. Et al. Evaluación del Proceso de Bombeo de Aceite Caliente como Mecanismo de Remoción de Parafinas en los Sistemas de Producción del Campo Lisama. 2004.

LEONTARITIS, Kosta. The Wax Deposition Envelope of Gas Condensates. AsphWax, Inc. OTC 8776. Houston. 1998.

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

MISRA Sanjay, BARUAN Simanta and SINGH Kulwant. Paraffin Problems in crude Oil Production and transportation: A Review. SPE, February 1995.

MOLINA, D. NAVARRO, U. MURGICH J. Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ¹H spectra of vacuum residues from Colombian crude oils. Fuel. Año 2010. 89, 185-192.

MONGAY FERNÁNDEZ, C. QUIMIOMETRÍA. PUV. Universidad de Valencia. España. 2005. Capítulo I.

MONGER T.G, TACKETT J.E. Comparisons of cloud Point Measurement and paraffin Prediction Methods. SPE Prod. And Facilities Vol. 14, No 1 February 1999.

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

Oil & Natural Gas Technology. Evaluation of Wax Deposition and Its Control During Production of Alaska North Slope Oils Petroleum Development Laboratory Institute of Northern Engineering University of Alaska Fairbanks. Prepared for: United States Department of Energy National Energy Technology Laboratory. December 2008. Pag. 8 – 10.

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

POVEDA, Diana. 2009. Diseño de un Tratamiento Químico para Remover Depósitos Orgánicos a Nivel de la Cara de la Formación. Aplicación Campo Colorado. Tesis de Maestría. UIS. Bucaramanga.

QUIMIOMETRÍA. Una disciplina útil para el análisis químico. Grupo de Quimiometría y Cualimetría de Tarragona. Departamento de Química Analítica y Química Orgánica. Universitat Rovira i Virgili. Pl. Imperial Tàrraco, 1 43005-Tarragona España.

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

QUINTERO GONZÁLEZ, M. Generación de un modelo de predicción de la remoción de depósitos orgánicos del campo colorado a partir de los grupos funcionales presentes en tratamientos químicos determinado por RMN-¹H y métodos quimiométricos. Tesis de pregrado. UIS. 2012.

RAMIREZ, J. MENESES, J. Desarrollo de una Metodología para la Caracterización de Atributos Petrofísicos Básicos de la Formación Mugrosa: Caso de Estudio Campo Colorado. Tesis de Pregrado. UIS. 2008.

RAI R.; SARKAR B and KEPT Dalal. Multiphase Transportation of High Waxy Crudes. SPE 27061. 1995.

Recommended Practices for Laboratory Evaluation of Surface Active Agents for Well Stimulation. API Recommended Practice 42 (RP 42). Second Edition, January 1977, Reaffirmed February 1990. American Petroleum Institute.

ROBERTS, John. Nuclear Magnetic Resonance. Applications to Organic Chemistry. Mc Graw Hill. California, United States. 2006.

RODRIGUEZ, L. Daño a la Formación y Estimulación de Pozos.

SMILDE A., BRO R., GELADI P. Multi-way analysis with applications in the chemical sciences. Ed. John Wiley & Sons, LTD. Chichester, England, 2004.

Datos Estadísticos ECOPETROL – UIS. Cuadro 4 del Ministerio de Minas y Energía. Resumen Mensual sobre Producción y Movimiento de Petróleo.

YOUNG, Fan. Chemical Removal of Formation Damage from Paraffin Deposition. Part I, Solubility and Dissolution Rate. SPE 31128 – MS. 1996.

ZHU, Thao. WALKER, Jack. LIANG, J. Evaluation of Wax Deposition and Its Control during Production of Alaska North Slope Oils. Petroleum Development Laboratory Institute of Northern Engineering University of Alaska Fairbanks. United States Department of Energy National Energy Technology Laboratory. 2008.