

MODELADO DE PREDICCIÓN DE LA EFECTIVIDAD DE TRATAMIENTOS QUÍMICOS PARA REMOCIÓN DE ORGÁNICOS, MEDIANTE RMN ¹H Y QUIMIOMETRÍA

Edison Odilio García Navas¹, Daniel Molina Velasco²,
Emiliano Ariza León³, Fernando Enrique Calvete González⁴, Mario Quintero González⁵.

RESUMEN

Uno de los problemas más comunes presentados en la producción de petróleo a nivel mundial son los depósitos parafínicos, los cuales se producen 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, ha presentado precipitación y depositación de parafinas, lo cual 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, seleccionar el tratamiento de mejores resultados en esta evaluación, y plantea las bases para la formulación de nuevos productos; además propone 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.

Palabras Clave: Daño a la formación, RMN ¹H, Quimiometría, Grupos funcionales, Tratamientos químicos, Depósitos orgánicos, Parafina.

1. M.Sc. en Ingeniería de Hidrocarburos. Universidad Industrial de Santander, UIS.

2. Ph.D. en Química. Universidad Industrial de Santander, UIS. Bucaramanga Colombia. E-mail: d Molina@uis.edu.co

3. M.Sc. En Ingeniería de Hidrocarburos. Universidad Industrial de Santander, UIS. Bucaramanga. Colombia. E-mail: earizal@uis.edu.co

4. M.Sc. en Informática. Universidad Industrial de Santander, UIS. Bucaramanga. Colombia. E-mail: fcalvete@uis.edu.co

5. Químico. Universidad Industrial de Santander, UIS. Bucaramanga. Colombia.

MODELING OF PREDICTION EFFECTIVENESS OF CHEMICALS TREATMENTS FOR REMOVING TO ORGANICS DEPOSITS OF CRUDE OIL BY RMN¹H AND CHEMOMETRICS

ABSTRACT

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 plugging 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 Colorado Field, 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 method used for removing 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 removing 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 paraffin deposits remotion of the Mugrosa formation of 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.

Keywords: Reservoir damage, ¹H NMR, Chemometrics, Functional groups, Chemical treatments, Organics deposits, Paraffin.

INTRODUCCIÓN

El Campo Colorado se caracteriza por producir un crudo liviano con una gravedad API promedio de 39 grados altamente parafínico, cuyo nivel de compuestos saturados supera el 50 % en relación a las demás fracciones [5] [6]. En el proceso de producción, el crudo experimenta una serie de cambios fisicoquímicos y termodinámicos complejos debido a las condiciones de operación, las cuales generan cambios de fase, segregación y depósitos de agregados (parafinas, asfáltenos y resinas) [1] [7] [13].

El material orgánico al ser depositado en 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 (factor Skin) y disminuyendo el flujo de fluidos [1] [6] [14].

Una de las dificultades actuales en la producción de crudos parafínicos es encontrar el tratamiento confiable 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 qué compuestos químicos o grupos funcionales deben contener para realizar una eficaz remoción del

material depositado[2] [5], por lo que se hace necesario encontrar tratamientos químicos efectivos y soluciones que permitan determinar la eficacia y así incrementar y/o estabilizar la producción de los pozos del campo.

Esta investigación se enfocó en el desarrollo de modelos de predicción que permitan determinar la eficacia de los tratamientos químicos utilizados en la industria para la remoción de los depósitos de material orgánico de la formación, utilizando para ello herramientas como la quimiometría, análisis de compatibilidad entre fluidos y arena de formación, y determinación de los grupos funcionales presentes en los tratamientos químicos, determinados por Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN-¹H)[3].

Los 5 diferentes modelos desarrollados (agua de formación/tratamiento químico, sistema crudo/agua de formación/tratamiento químico, detergencia, mojabilidad y porcentaje de remoción) servirán para determinar la eficacia de nuevos tratamientos químicos que se deseen emplear en la formación mugrosa del Campo Colorado, para lo cual, solo es necesario obtener el espectro de RMN-¹H del tratamiento a estudiar, evitando realizar las pruebas rutinarias con roca y fluidos de la formación del campo ahorrando tiempo y recursos.

Los resultados de esta investigación permiten conocer los grupos funcionales más representativos presentes en los tratamientos químicos evaluados y de esa forma seleccionar el tratamiento más efectivo, dando además, las bases para la formulación de nuevos tratamientos químicos que remuevan eficazmente los depósitos orgánicos de la formación mugrosa en el Campo Colorado.

1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La viabilidad de un tratamiento químico aplicado a los pozos depende de una respuesta favorable tanto de la los fluidos como de la arena de la formación al fluido del tratamiento químico. Esto implica que el tratamiento químico inyectado, además de remover o mitigar el daño, debe presentar compatibilidad con la roca de la formación y sus fluidos [4] [17].

Con el fin de poder verificar la compatibilidad de los fluidos del tratamiento químico con la arena y los fluidos producidos por el yacimiento (agua y crudo), es necesario probar diferentes sistemas que identifiquen el tratamiento óptimo, de acuerdo con las normas ASTM y API RP 42.

1.1 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 alta, se pueden distinguir fácilmente. Los grados intermedios de mojabilidad no son fácilmente caracterizados.

Para la realización de la prueba visual de mojabilidad se dejó en remojo 1 g de arena de la formación mugrosa C – Pozo COL-03, con cada tratamiento a evaluar, durante 1 hora a temperatura de yacimiento 175 °F (79 °C). Luego se decantó la arena de formación y se extrajo el tratamiento. Finalmente 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 (agua de formación, varsol y mezcla agua de formación/ varsol), 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. 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 [5] [15] [16].

1.2 DETERGENCIA

La prueba de detergencia se desarrolló similar a la utilizada para la determinación de la mojabilidad. Para todos los tratamientos evaluados se dejó en remojo 1 g de arena de formación mugrosa C – Pozo COL-03, con cada tratamiento a evaluar durante 1 hora a temperatura de yacimiento 175 °F (79 °C). Paralelamente en un frasco con tapa se adicionaron 10 ml de agua de formación del pozo COL58 y 10 ml de crudo COL03. Esta mezcla se calentó igualmente 1 hora a temperatura de yacimiento, luego se decantó la arena de formación y se extrajo el tratamiento adicionando la arena de formación sobre la mezcla agua de formación/crudo y se observó el grado de limpieza del tratamiento sobre la arena, así como cualquier otro fenómeno importante. Finalmente la anterior solución se dejó en calentamiento por un periodo de 1 hora a temperatura de yacimiento, observando nuevamente el grado de limpieza del tratamiento sobre la arena [16] [17].

1.3 PRUEBAS DE COMPATIBILIDAD ENTRE LOS FLUIDOS DE FORMACIÓN Y LOS TRATAMIENTOS QUÍMICOS

Para todas las pruebas de compatibilidad entre fluidos, se desarrolló el siguiente procedimiento: Se mezclaron 10 ml de agua de formación con 10 ml de cada tratamiento químico evaluado. La mezcla fue llevada a condiciones de temperatura de yacimiento a 79 °C, durante 2 horas. Finalmente se observó el comportamiento de la mezcla, revisando la formación de emulsiones, separación de fases y demás condiciones fisicoquímicas [5] [16].

1.4 DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LA CAPACIDAD DE DISOLUCIÓN

La muestra de material orgánico obtenido del pozo COL75 fue fundida a 185 °F (85 °C) con el fin de homogenizar físicamente las muestras debido a las diferencias de textura, para posteriormente solidificarla y 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).

Para todos los tratamientos evaluados se pesó aproximadamente 1,5 gramos del material orgánico el cual se dispuso sobre un filtro de acero inoxidable previamente pesado. Luego sobre él se adicionaron 15 ml del aditivo a evaluar calentando en un horno a una temperatura de 175 °F (79 °C) durante dos horas. Luego del periodo de calentamiento se extrajo el filtro que

contiene el material orgánico aún sin disolver, se dejó secar en una cabina de extracción durante una hora y finalmente se pesó el sistema de filtrado [3] [5] [16]. Para determinar el porcentaje de disolución de material orgánico se empleó la siguiente expresión matemática:

$$\% R = \frac{W_s + W_f - W_{f_s}}{W_s} * 100\% \quad (1)$$

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

W_s : Peso inicial de material orgánico.

W_f : Peso del filtro.

W_{f_s} : Peso del sistema de filtrado después de la disolución.

1.5 ESPECTROSCOPIA DE RMN-¹H

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



Figura 1. Equipo RMN-1H - Avance III de 400 MHz Sede UIS-Guatiguará.

Los parámetros instrumentales del equipo utilizados a condiciones del equipo RMN – UIS Guatiguará, se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de Operación Equipo RMN.

Parámetro	Valor
Frecuencia	400 MHz
Ancho Espectral	15 ppm
Tiempo Entre Pulso y Pulso	1 s
No. de Scans	16
Temperatura	Ambiente

Los espectros RMN-¹H se trabajaron bajo las mismas regiones de integración empleadas en trabajos previos [3], donde cada región representa una asignación estructural específica [8] [9] [10] (Anexo 1).

1.6 GENERACIÓN Y VALIDACIÓN DE LOS MODELOS DE PREDICCIÓN

Los modelos de predicción se generaron utilizando como herramienta métodos quimiométricos por medio de Regresión Lineal Múltiple (MLR) 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 (R²), 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-q² (*Cross Validation*) y R².

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

2.1 ESPECTROS RMN-¹H DE LOS TRATAMIENTOS QUÍMICOS

Se caracterizaron tanto cuantitativa como cualitativamente los principales grupos funcionales presentes en los tratamientos químicos evaluados. Esta información fue obtenida de las regiones de integración de los espectros obtenidos por RMN-¹H, donde cada región de integración corresponde a determinados grupos funcionales, y el valor de la integración muestra su predominio en cada tratamiento evaluado. En la figura 2 se presenta un espectro característico para un tratamiento químico de control de parafinas.

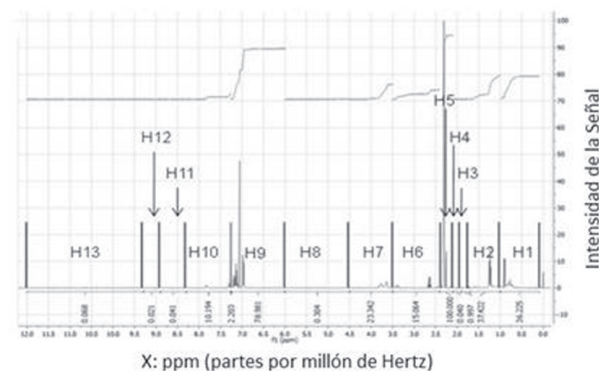


Figura 2. Espectro RMN-¹H Tratamiento Químico.

2.2 DETERMINACIÓN DE COMPATIBILIDADES

Las pruebas de compatibilidad entre fluido-fluido, roca-fluido, detergencia, mojabilidad y porcentaje de remoción de material orgánico, se desarrollaron en los laboratorios de fluidos de la Escuela de Ingeniería de Petróleos, la Escuela de Química y en el laboratorio de RMN de la sede UIS Guatiguará.

2.2.1 COMPATIBILIDAD CRUDO Y TRATAMIENTO QUÍMICO

La totalidad de los 19 tratamientos químicos base de estudio presentaron compatibilidad con el crudo del pozo COL03, puesto que formaron una solución homogénea y en ningún momento se observó separación de fases y/o formación de coloides.



Figura 3. Compatibilidad Tratamiento Químico Vs Crudo Pozo COL03

2.2.2 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 COL58 (AB, AF1, AF2, AF3, AF4, BA, C, DF1, DF2, DF3, DF4, EP1, F, G1 y G2), puesto que al interactuar presentaron separación de fases.



Figura 4. Compatibilidad Tratamiento Químico Vs Agua Pozo COL58.

2.2.3 COMPATIBILIDAD SISTEMA CRUDO, AGUA DE FORMACIÓN Y TRATAMIENTO QUÍMICO

De los 19 tratamientos químicos base de estudio 15 presentaron compatibilidad con el agua de formación del pozo COL58 y el crudo del pozo COL03 (AB, AF1, AF2, AF3, AF4, BA, C, DF1, DF2, DF3, DF4, EA1, EP2, F y G2), puesto que al interactuar mostraron separación de fase aceite-agua de formación.

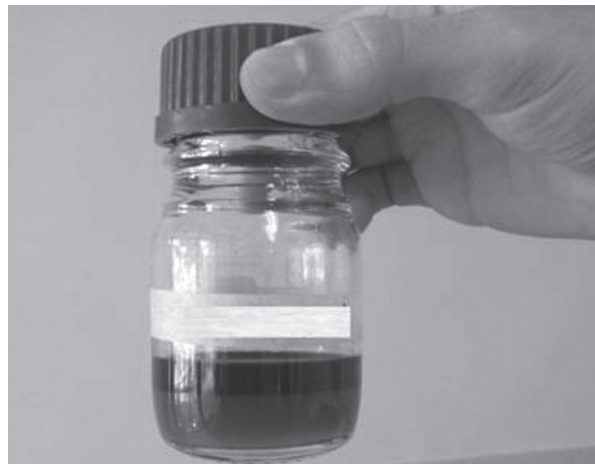


Figura 5. Compatibilidad Tratamiento Químico Vs. el Sistema Agua / Crudo

2.2.4 DETERMINACIÓN CAPACIDAD DE DETERGENCIA

De los 19 tratamientos químicos base de estudio, 8 presentaron detergencia con los fluidos de los pozos COL03 y COL58 (AB, BA, C, F, G1, G2, G3 y G4), puesto que al interactuar entre ellos, la roca de formación quedó con alto grado de limpieza.



Figura 6. Prueba Visual de Detergencia

2.2.5 DETERMINACIÓN DE LA MOJABILIDAD

De los 19 tratamientos químicos, solamente 2 tratamientos presentaron mojabilidad de la arena por agua (3X y G2). La mayoría de los tratamientos evaluados mostraron mojabilidad mixta de la arena, característica de los tratamientos químicos orgánicos, los cuales tienden a mojar la arena por aceite. 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 7. Prueba Visual de Mojabilidad / Humectabilidad.

2.2.6 CAPACIDAD DE REMOCIÓN

De los 19 tratamientos químicos base de estudio, 12 presentaron buena capacidad de remoción del material orgánico del pozo COL75 superior al 90% (AF1, AF2, AF3, AF4, C, DF1, DF2, DF3, DF4, EA1, F y G3).



Figura 8. Pruebas de Capacidad de Remoción.

En la Figura 9, se observa en general que para las compatibilidades de estudio, predomina la región alifática H1 y H2 seguida de las regiones aromáticas H5

y H9. Las demás regiones de grupos funcionales como por ejemplo H3, H4, H8, H11, H12 y H13 no presentan una contribución significativa sobre la formulación de los tratamientos químicos.

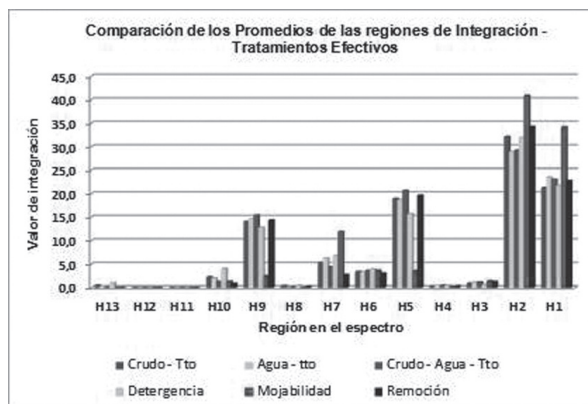


Figura 9. Comparación de los Promedios de las regiones de Integración.

En el caso de H1 y H2, son un sistema alifático que puede estar solo o enlazado a un sistema aromático, el H5 corresponde a Hidrógenos tipo $-CH_3$ y $-CH_2$ en posición α con respecto a un sistema aromático (xilenos o tolueno) y el H9 corresponden a Hidrógenos tipo aromáticos (derivados del benceno, naftenos) [8] [11].

2.3 GENERACIÓN Y VALIDACIÓN DE LOS MODELOS DE PREDICCIÓN

Se generaron 5 modelos estadísticos de predicción para cada una de las pruebas realizadas. A los resultados obtenidos de las pruebas de laboratorio le fueron asignados valores de compatibilidad o eficacia para cada tratamiento, si los resultados obtenidos fueron positivos, es decir, si el tratamiento evaluado fue compatible o efectivo se le asignó un valor de 1.0, si los resultados fueron negativos o no efectivos el valor asignado fue de 2.0. De acuerdo a lo anterior, si el resultado de la variable del modelo de predicción al incluir los valores de las regiones del espectro 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 con los fluidos y la roca de la formación.

2.3.1 MODELO DE PREDICCIÓN DE COMPATIBILIDAD ENTRE EL AGUA DE FORMACIÓN Y TRATAMIENTO QUÍMICO (C1)

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.

2.3.2 MODELO DE PREDICCIÓN SISTEMA CRUDO, AGUA DE FORMACIÓN Y TRATAMIENTO QUÍMICO (C2)

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.

2.3.3 MODELO DE PREDICCIÓN CAPACIDAD DE DETERGENCIA (C3)

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.

2.3.4 MODELO DE PREDICCIÓN COMPATIBILIDAD POR MOJABILIDAD (C4)

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.

2.3.5 MODELO DE PREDICCIÓN CAPACIDAD DE REMOCIÓN (%R)

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.

En la Tabla 3, se presentan los 5 modelos de predicción de la eficacia de tratamientos químicos para la remoción de material orgánico de la formación del campo Colorado.

Tabla 3. Modelos de Predicción.

Modelos de predicción
$C1 = -2.4008 + 0.0023*(H1)^2 + 0.0003*(H2)^2 + 0.0849*(H3)^2 + 0.2695*(H4)^2 - 0.0012*(H5)^2 + 0.0044*(H7)^2 + 0.2377*(H8)^2 + 0.0080*(H9)^2 - 0.1301*(H10)^2 + 0.8310*(H13)^2$
$C2 = 2.4094 + 0.0008*(H1)^2 + 0.0010*(H2)^2 - 0.2881*(H3)^2 - 0.2695*(H4)^2 - 0.0012*(H5)^2 + 0.0044*(H7)^2 + 0.2377*(H8)^2 + 0.0080*(H9)^2 - 0.1301*(H10)^2 + 0.8310*(H13)^2$
$C3 = 11.2889 - 0.1451*(H1) - 0.0774*(H2) - 0.0568*(H3)^2 - 0.3057*(H4) - 0.0524*(H5) - 0.0071*(H6)^2 - 0.1277*(H7) - 0.1828*(H8)^2 - 0.0064*(H9)^2 - 0.0272*(H10)^2 + 1.5701*(H11)$
$C4 = -5.4443 + 0.1465*(H1) - 0.0023*(H1)^2 + 0.0659*(H2) + 0.0002*(H2)^2 + 0.3241*(H4) + 0.1214*(H5) + 0.0007*(H5)^2 + 0.0595*(H7) + 0.2614*(H13)$
$\% R = 38.5417 + 0.0286*(H1)^2 + 0.0105*(H2)^2 + 0.7575*(H3)^2 + 6.4805*(H4)^2 - 0.0134*(H5)^2 - 0.9185*(H6)^2 - 0.0059*(H7)^2 + 0.8074*(H8)^2 + 0.1742*(H9)^2 - 2.7192*(H10)^2 + 14.9296*(H13)^2$

Donde:

C1, C2, C3, C4, %R: son las variables de cada modelo de predicción.

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

Región H1: Alifáticos

Región H2: Alquenos

Región H3: Alcoholes

Región H5, H6, H7: Aromáticos, naftaleno, antraceno, di-aromáticos y tri-aromáticos.

Región H9: Aromáticos enlazados a un anillo monoaromático

Región H13: Carboxílicos y aldehídos

Posteriormente se validaron todos los modelos generados por el método de validación cruzada; para cada modelo de compatibilidad obtenido se seleccionó el que mejor parámetro estadístico CV-q² presentara, el cual debe ser cercano a 1. En la Tabla 4 se presentan los valores de los parámetros estadísticos obtenidos de la validación, en donde podemos observar que los modelos desarrollados presentan buenos parámetros estadísticos.

Tabla 4. Parámetros estadísticos de los modelos de predicción propuestos.

Parámetro Estadístico	Compatibilidad				
	C1	C2	C3	C4	% R
R ²	0,9949	0,9997	0,9996	0,9979	0,9968
R ² ajustado	0,9846	0,9980	0,9982	0,9951	0,9909
Error estándar de estimación	0,0499	0,0186	0,0168	0,0300	1,5202
Error absoluto	0,0199	0,0042	0,0064	0,0137	0,5427
P-Value	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000
CV-q ²	0,9230	0,9991	0,9752	0,9926	0,9711

CONCLUSIONES

Se generaron un total de 5 modelos de predicción de la eficacia de tratamientos químicos para la remoción de orgánicos en la formación productora mugrosa C del Campo Colorado, presentando en general buenos parámetros estadísticos como $R^2 > 0.99$, $\%E < 1.6$ y $CV-q^2 > 0.92$. Cada modelo propuesto corresponde a un comportamiento específico de compatibilidad que debe cumplir un tratamiento químico para ser empleado.

Por medio de RMN-¹H se caracterizaron un total de 19 tratamientos químicos empleados por la industria en la remoción de depósitos orgánicos de la formación, lo que permitió identificar los principales grupos funcionales presentes en cada uno de estos tratamientos.

El tratamiento químico para la remoción de material orgánico de la formación productora mugrosa C del Campo Colorado que presentó mejores resultados fue el denominado “3X” ya que además de presentar alto grado de remoción de orgánicos, exhibió muy buena compatibilidad con los fluidos de formación y buenas propiedades de mojabilidad y detergencia.

Se observó que las regiones que predominan en los tratamientos químicos efectivos son las H1 (alifáticos) y H2 (alquenos), al igual que en los demás tratamientos químicos evaluados, es decir, predomina notablemente la fracción alifática, con menor presencia de las regiones H5, H7 (Aromáticos, naftaleno, antraceno, di-aromáticos y tri-aromáticos) y H9 (Aromáticos enlazados a un anillo mono-aromático), lo cual esperaríamos encontrar en nuevos tratamientos químicos que se deseen aplicar en el campo Colorado para la remoción del material orgánico en la formación productora mugrosa C.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander a través de las Escuelas de Química e Ingeniería de Petróleos y al Proyecto Campo Escuela Colorado por brindar el

espacio y apoyo necesario para el desarrollo de trabajos de investigación que buscan soluciones para la industria de los hidrocarburos.

REFERENCIAS

1. YOUNG, Fan. Chemical Removal of Formation Damage from Paraffin Deposition. Part I, Solubility and Dissolution Rate. SPE Formation Damage Control Symposium, (14-15 February 1996), 1996. ISBN: 978-1-55563-437-7.
2. JAIMES, M. MEDINA, C. ZAPATA, J. HERNANDEZ, S. Control de Parafinas Campo Lisama. Gerencia Regional del Magdalena Medio – ICP. 2005.
3. 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. Director: Daniel Ricardo Molina. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Química, 2012.
4. ISLAS SILVA, C. “Manual de Estimulación Matricial de Pozos Petroleros”. Colegio de Ingenieros Petroleros de México. México, 1991.
5. POVEDA, Diana. “Diseño de un Tratamiento Químico para Remover Depósitos Orgánicos a Nivel de la Cara de la Formación. Aplicación Campo Colorado”. Tesis de Maestría. Director: Viatcheslav Kafarov. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química, 2009.
6. ARIZA, Emiliano. “Determinación del Umbral de Cristalización de las Parafinas en el Crudo del Campo Colorado”. Director: Fernando Enrique Calvete Gonzalez. Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2008.

7. 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 Annual Technical Conference and Exhibition, (26-29 September 2004), 2004. ISBN: 978-1-55563-151-2.
8. MOLINA D., NAVARRO U., MURGICH J. "Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ¹H spectra of vacuum residues from Colombian crude oils". *Fuel*. 2010, vol 89, p. 185-192.
9. POVEDAJ., Juan Carlos. "Caracterización estructural de fracciones pesadas del petróleo mediante técnicas espectroscópicas". Director: Daniel Ricardo Molina. Tesis de Pregrado. Universidad Industrial de Santander. 2003. p. 4-5, 25-29.
10. YANG Y., LIU, B., Xi H., SUN X., ZHANG T. "Study on relationship between the concentration of hydrocarbon groups in heavy oils and their structural parameter ¹H-NMR spectra". *Fuel*. 2003. vol 82, p. 721-727.
11. CRISTANTE M., SELVES J., GRASSY G., Collin J. "Structure-activity relationship study on paraffin inhibitors for crude oils (INIPAR model II)". *Analytica Chemical Acta*. 1993. vol 274, p. 303-316.
12. MOLINA, D., NAVARRO, U., MURGICH, J. "Partial Least-Squares (PLS) correlation between refined product yields and physicochemical properties with the ¹H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectra of Colombian crude oils". *Energy & Fuels*. 2007, vol 21, p. 1674 -1680.
13. GARCÍA, María del Carmen. "Paraffin Deposition in Oil Production". SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, (13-16 February 2001), 2001. ISBN: 978-1-55563-924-2.
14. CHAVARRIA, Sandra y NIÑO, A. "Evaluación del daño a la formación por precipitación de parafinas y asfaltenos en el Campo Colorado". Tesis de Pregrado. Universidad Industrial de Santander, escuela de Ingeniería de Petróleos, 2010.
15. ABDALLAH, Wael., Et. al. Fundamentos de la mojabilidad. *Schlumberger*. [en línea]. 2007. Disponible en internet: http://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/spanish07/aut07/p44_61.pdf
16. American Petroleum Institute. *Laboratory testing of surface active agents for well stimulation*. API RP 42. Second Edition. Washington D.C., 1977.
17. RODRIGUEZ, R. y MEDINA, C. "Pruebas con tensoactivos y disolventes para eliminar bloqueos causados por precipitación de parafinas en tubería, perforaciones y cara de la formación". Ecopetrol. El Centro, Octubre de 1996.

ANEXO 1. 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 g o más a un sistema aromático.	
	H tipo CH ₃ en posición g 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 b a un sistema aromático.	
	H tipo CH ₃ en posición b a un grupo hidroxilo.	
	H tipo CH ₂ en posición b y g a un grupo hidroxilo.	
H3	H tipo CH y CH ₂ en posición b a un sistema aromático.	1,9 ,, 1,7
	H tipo CH en posición b a un grupo hidroxilo.	
H4	H tipo a CH ₃ en olefinas.	2,1 ,, 1,9
H5	H tipo CH ₃ y CH ₂ unidos a carbonos aromáticos.	2,4 ,, 2,1

Región	Grupo estructural	Desplazamiento químico (ppm)
H6	H tipo CH y CH ₂ , en posición a a un sistema aromático.	3,5 ,, 2,4
	H tipo CH ₃ en posición a a un grupo hidroxilo.	
H7	H tipo CH ₂ puente.	4,5 ,, 3,5
	H tipo CH ₂ en posición a a un grupo hidroxilo.	
	H tipo CH en posición a 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 aldehícos y carbonílicos	12,0 ,, 9,3

■ Hidrógenos del grupo – OH unidos a sistemas alifáticos.

■ Hidrógenos del grupo – OH unidos a sistemas aromáticos.

Recepción: 22 de Abril de 2013

Aceptación: 14 de Junio de 2013