



**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE BUENOS AIRES**

ESPECIALIZACIÓN EN PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO Y GAS NATURAL

TRABAJO FINAL INTEGRADOR – PRODUCCIÓN

“GESTIÓN INTEGRAL DE TRATAMIENTOS QUÍMICOS EN FONDO DE POZO COMO ESTRATEGIA PARA OPTIMIZAR Y/O MANTENER LA PERFORMANCE DE PRODUCCIÓN”

Profesor: Ing. Julio Shiratori

Alumnos: Alfonso Amórtegui, Juan Manuel

González De Brito, Francisco Alejandro

#### SINOPSIS

En el tiempo la industria de la fabricación de productos químicos ha intentado desarrollar avances tecnológicos para la protección de la integridad general del pozo, así como para la optimización y sostenimiento de la producción. Sin embargo, cada yacimiento tendrá problemas asociados a sus características, factores de distinto tipo que atacarán su estructura disminuyendo significativamente su productividad y que en algunos casos podrá significar el compromiso total o parcial del conjunto de fondo, involucrando no sólo altos costos operativos relacionados a la intervención (*workover* y/o *pulling*), así como pérdidas económicas producto de la diferida en la producción.

Durante el desarrollo de este trabajo se buscará introducir los distintos factores fisicoquímicos que pueden alterar la integridad del pozo además de un compendio de los distintos tratamientos químicos y sus métodos de aplicación, que serán de vital importancia tanto a nivel de fondo de pozo, como en instalaciones de superficie, y cuya aplicación estratégica determinará los métodos de prevención y/o mitigación de los daños inherentes al sistema de producción.

## Índice de Contenido

1.	Introducción.....	5
2.	Factores Físicoquímicos que Alteran la Integridad del Pozo.....	6
2.1.	Factores de Tipo Orgánico. ....	8
2.1.1.	Parafinas.....	8
2.1.1.1.	Propiedades Involucradas en el Tratamiento e Inhibición de Parafinas.....	10
2.1.1.1.1.	Tipo de Parafina Depositándose.....	10
2.1.1.1.2.	Temperatura de Cristalización.....	11
2.1.1.1.3.	Punto de Fluidéz ( <i>Pour Point</i> ).....	11
2.1.1.1.4.	Punto de Fusión ( <i>Melting Point</i> ).....	12
2.1.1.2.	Condiciones para la Separación de Parafina en Solución.....	12
2.1.1.2.1.	Efecto de la Temperatura.....	12
2.1.1.2.2.	Efecto de la Evaporación de los Componente Volátiles.....	13
2.1.1.2.3.	Efecto de la Presión.....	13
2.1.1.2.4.	Efecto del Agua de Formación.....	13
2.1.1.2.5.	Efecto de Materiales Asfálticos, Gomas y Resinas.....	14
2.1.1.2.6.	Efecto de Finos y Sedimentos.....	14
2.1.1.3.	Condiciones para la Acumulación de Parafina en el Pozo.....	14
2.1.1.3.1.	Acumulación por Película Superficial Intermitente de Crudo.....	15
2.1.1.3.2.	Acumulación por Formación de Película de Crudo.....	15
2.1.1.3.3.	Acumulación por Contacto con Objetos o Superficies Frías.....	15
2.1.1.4.	Tratamiento Químico de Parafinas.....	16
2.1.1.4.1.	Solventes.....	16
2.1.1.4.2.	Dispersantes.....	17
2.1.1.4.3.	Surfactantes.....	18
2.1.1.4.4.	Modificadores de Cristal.....	18
2.1.1.4.5.	Soluciones Termoquímicas.....	20
2.1.2.	Asfaltenos.....	21
2.1.2.1.	Mecanismos en la Agregación y Precipitación de Asfaltenos.....	22
2.1.2.1.1.	Efecto de la Polidispersidad.....	23
2.1.2.1.2.	Efecto Estérico Coloidal.....	24
2.1.2.1.3.	Efecto de Agregación.....	25
2.1.2.1.4.	Efecto Electrocínético.....	25

2.1.2.2.	Factores que Influyen en la Precipitación de Asfaltenos. ....	26
2.1.2.2.1.	Factores Termodinámicos.....	26
2.1.2.2.2.	Factores Químicos.....	28
2.1.2.2.3.	Factores Electrocinéticos. ....	28
2.1.2.2.4.	Factores Cinéticos.....	29
2.1.2.2.5.	Factores Composicionales. ....	29
2.1.2.2.6.	Otros Factores.....	30
2.1.2.3.	Tratamiento Químicos de Asfaltenos.....	31
2.1.2.3.1.	Inhibidores de Asfaltenos. ....	31
2.1.2.3.2.	Solventes de Asfaltenos.....	32
2.2.	Factores de Tipo Inorgánico. ....	33
2.2.1.	Incrustaciones y Mecanismos de Depositación. ....	34
2.2.1.1.	Tipos de Incrustaciones.....	36
2.2.1.1.1.	Carbonato de Calcio (CaCO <sub>3</sub> ). ....	36
2.2.1.1.2.	Sulfato de Calcio (CaSO <sub>4</sub> ). ....	37
2.2.1.1.3.	Sulfato de Bario (BaSO <sub>4</sub> ). ....	38
2.2.1.1.4.	Sulfato de Estroncio (SrSO <sub>4</sub> ).....	38
2.2.1.1.5.	Compuestos de Hierro. ....	39
2.2.1.1.6.	Incrustaciones de MgCO <sub>3</sub> y Mg (OH) <sub>2</sub> .....	40
2.2.1.1.7.	Compuestos de Sílica y Silicatos. ....	40
2.2.1.2.	Métodos de Inhibición. ....	40
2.2.2.	Corrosión Electroquímica.....	42
2.2.2.1.	Tubulares Empleados en la Producción de Pozos Petroleros. ....	44
2.2.2.2.	Tipos de corrosión Electroquímica.....	46
2.2.2.2.1.	Tipos de Corrosión por CO <sub>2</sub> .....	50
2.2.2.2.1.1.	Mecanismos de Formación y Reacciones de Corrosión por CO <sub>2</sub> .....	52
2.2.2.2.2.	Mecanismos de Corrosión y Reacciones de Formación por H <sub>2</sub> S.....	55
2.2.2.2.2.1.	Tipos de Corrosión por H <sub>2</sub> S. ....	56
2.2.2.3.	Métodos de Inhibición y Medición de la Corrosión. ....	58
2.2.3.	Corrosión Inducida por Microorganismos (MIC).....	62
2.2.3.1.	Tipos de Bacterias que Inducen Corrosión.....	63
2.2.3.2.	Tipos de MIC.....	64
2.2.3.3.	Mecanismo de Formación y Reacciones de MIC.....	65

2.2.3.4.	Método de Inhibición.....	66
3.	Sistemas de Aplicación de Tratamiento Químico en el Pozo.....	72
3.1.	Sistema Capilar.....	72
3.2.	Sistema <i>Squeeze (Rigless)</i> .....	73
3.3.	Sistema <i>Batch</i> (desde el Cabezal de Pozo).....	74
3.4.	Sistema <i>Flush-By (Rigless)</i> .....	75
3.5.	<i>Batch</i> Asistido con <i>Slickline</i> .....	75
3.6.	Sistema <i>Coiled-Tubing</i> .....	75
4.	Tratamiento Químico como Factor Determinante en la Productividad.....	77
5.	Referencias.....	84

## 1. Introducción.

Desde su inicio, la industria del petróleo ha tenido que lidiar con problemas de integridad a lo largo de todo el esquema de producción, tanto en subsuelo como en superficie, producto de su principal actividad; la extracción, acondicionamiento y posterior refinado de hidrocarburos. En el caso específico del sistema en fondo (*downhole*), tanto el crudo, gas, agua, metal y roca no son siempre químicamente inertes bajo la producción de petróleo y gas. La interacción mutua entre ellos, inducida en parte por los cambios en presión y temperatura, así como la presencia de compuestos minerales, y gases inorgánicos nocivos para la mayoría de los materiales usados en la industria; podrán conducir a la acumulación de sólidos orgánicos (parafinas y asfaltenos) como inorgánicos (incrustaciones) a lo largo del sistema de producción, así como el deterioro de los metales que interactúen con los fluidos de producción (corrosión), afectando o en el peor de los casos suspendiendo totalmente el proceso de extracción del hidrocarburo.

Son estas interrupciones la principal causa en la disminución de la productividad y aún más importante de la rentabilidad del negocio de extracción de hidrocarburos, generando intervenciones a pozo con la finalidad de efectuar mantenimiento, reparaciones o directamente el reemplazo no estipulado de componentes que permitan continuar con el proceso de explotación.

Es en la búsqueda de soluciones, que surgen diferentes mecanismos para la remediación de estos problemas. Los tratamientos químicos en específico, se presentan principalmente como una estrategia preventiva con el simple objetivo de sostener la producción libre de problemas por tiempo prolongado, a través de intervenciones precisas para la aplicación de productos químicos indicados exclusivamente para el problema presente en fondo de pozo, reduciendo costos futuros en forma de diferidas de producción y finalmente optimizando su operación.

El presente trabajo tendrá como objetivo brindar información de forma introductoria para profesionales ajenos al concepto de tratamiento químico como parte del manejo integral y optimización de la producción. De aquí que, durante su desarrollo se introducirán de forma concisa y exclusiva, los factores fisicoquímicos que intervienen en la formación, acumulación y accionar de los dos principales problemas presentes en fondo de pozos *onshore* que afectan a la producción de petróleo y gas, siendo éstos los de tipo inorgánico (Incrustaciones, Corrosión Electroquímica e Inducida por Microorganismos) y los de tipo orgánico (Parafinas y Asfaltenos), así como los diferentes productos químicos utilizados en la actualidad, su selección, funcionalidad y métodos de aplicación en fondo.

Los productos para la optimización directa de la producción como espumígenos, antiespumantes, reductores de fricción, así como productos de separación de fases como rompedores directos o inversos de emulsión no se tendrán en cuenta para este trabajo.

## 2. Factores Físicoquímicos que Alteran la Integridad del Pozo.

Desde el momento en el cual la perforación finaliza y se realiza la completación a pozo entubado, se prepara al sistema para iniciar su contacto con los fluidos que serán aportados por el reservorio. Una vez éstos entren al pozo y dependiendo de sus características físicoquímicas, corte de agua, contenido de microorganismos, presión y temperatura, comenzará una degradación paulatina de los materiales que componen la tubería de revestimiento, la tubería de producción, así como los equipos instalados en pozo, incluyendo el sistema de levantamiento artificial.

En la fase orgánica se podrán encontrar compuestos que en algunas ocasiones podrán generar acumulaciones por precipitación y posterior depositación de moléculas asfálticas o parafínicas, estas acumulaciones podrán generar una reducción del diámetro interior efectivo del *tubing* o en su defecto del *casing* (dependiendo por donde circule la producción), en consecuencia, aumentando la caída de presión en la tubería, y en casos críticos llegando al taponamiento o restricción total del pozo. La velocidad de precipitación de estas partículas no dependerá de la reacción química con otras sustancias al ser inertes. Sin embargo, las formaciones de cristales de parafinas y asfaltenos si dependerán de su concentración en el petróleo, velocidad de flujo, grado API del crudo y de la temperatura y presión del sistema.



Fig. 1 - Parafinas en línea flujo  
(Bhatt, 2016)



Fig. 2- Asfaltenos en línea flujo  
(Solaoil, 2016)



Fig. 3 - Parafinas en línea flujo  
(Powerblanked, 2016)

En cuanto a la fase inorgánica, la acumulación de sedimentos minerales es uno de los problemas en la producción que más preocupan a los ingenieros. Se tratan, de un conjunto de depósitos que pueden incrustarse en los orificios del cañoneo, el revestidor, la tubería de producción, válvulas, bombas y/o equipamientos de completación en el pozo, de manera tal que obstruyen la tubería e impiden el flujo normal de los fluidos. Las incrustaciones, se pueden depositar a lo largo de toda la trayectoria que sigue el agua, desde los pozos productores e inyectores hasta los equipos de superficie, pasando por los yacimientos. La mayor parte de las incrustaciones en los campos petroleros se forman por precipitación de minerales presentes en el agua de formación, o bien como resultado de la sobresaturación de componentes minerales del agua producida cuando se encuentra con otra incompatible en el fondo del pozo. Cada vez que un pozo de petróleo produce agua, o que se utiliza la inyección de ésta como método para mejorar la recuperación, existe la posibilidad de que se formen incrustaciones, esto está reconocido como uno de los principales problemas de la producción.



*Fig.4 - Obstrucción en tubería y en Impeler de ESP por incrustaciones (Merus, 2016)*

Uno de los problemas adicionales que surgen luego del arranque del pozo, es el desgaste de los materiales del conjunto de subsuelo por efecto de la corrosión causada por compuestos químicos como gases y/o iones en solución acuosa. Este tipo de ataque no es de fácil identificación ya que visualmente sólo podrán ser verificadas 4 clases de desgaste de material y el resto de las 8 formas de corrosión solo podrán ser evaluadas con herramientas especiales de inspección o por análisis microscópico de material. Cabe aclarar que cada forma de corrosión es causada por un mecanismo diferente y seguramente se mitigará o prevendrá con un método específico. Adicional a esto, cada sistema de levantamiento artificial será propenso a un tipo de corrosión en base a esfuerzos mecánicos presentes, así como a la naturaleza química, física y biológica del fluido de trabajo.



*Fig. 5 - Corrosión interna de tubulares. (Revensub, 2016)*

Todos los tipos de corrosión generan un desgaste en la estructura del material y una disminución de las propiedades mecánicas del mismo, por esto se le atribuye ser uno de los fenómenos a evaluar más importantes en el manejo de la integridad del conjunto de fondo, debido a que, según su gravedad, agresividad y velocidad de desgaste con la que ataque al material, podrá causar daños irreparables, como la destrucción parcial o total de la tubería de revestimiento, generando un cierre de pozo prematuro.

Según el conjunto de variables fisicoquímicas del fluido de yacimiento podrán manifestarse algunas de las situaciones anteriormente enunciadas, esto requerirá por parte del ingeniero de Producción de una intervención inmediata y estratégica para combatir o mitigar el deterioro físico y mecánico de los componentes del pozo con el fin de sostener el mayor tiempo posible su productividad.

## 2.1. Factores de Tipo Orgánico.

En cuanto a factores orgánicos se tiene que la depositación de componentes de alto peso molecular del petróleo líquido en forma de precipitados sólidos en diferentes partes del sistema de producción, como facilidades de superficie, líneas de transporte, tuberías de producción en fondo, así como en el reservorio son ampliamente reconocidos como causas de problemas en la producción de petróleo y que, considerando el objeto de estudio, son un gran determinante en la integridad del pozo así como para la productividad del mismo.

Dependiendo del tipo de fluido de reservorio y a su vez del tipo de proceso aplicado para su recuperación, los sólidos depositados consistirán de asfaltenos, parafinas o una mezcla de ambos, pudiendo también contener resinas, petróleo crudo, finos, incrustaciones y agua. (C.E. Reistle, 1938)

### 2.1.1. Parafinas.

La acumulación de parafinas dentro del recorrido del petróleo en pozos productores de crudo parafínico o de base mixta constituye un gran problema de producción. Usualmente la parafina se deposita como una capa dura y granular extendida desde el tope del pozo hasta una profundidad donde la temperatura de formación adyacente sea aproximadamente la misma a la que el crudo es saturado por ésta. Muchas condiciones o factores afectan la depositación de parafinas y en algunos pozos se han encontrado a lo largo de todo el recorrido del petróleo.

La parafina depositada de no ser removida frecuentemente o prevenida su acumulación, traerá como consecuencia la reducción de producción de hidrocarburos por la obstrucción gradual del área de flujo de la tubería de producción y superficie, requerimientos de potencia extra para asegurar el flujo de los fluidos, fallas en equipos de subsuelo y superficie, aunado a un incremento en el mantenimiento de los mismos e incluso el caso extremo del cierre del pozo.

Como ejemplo, en pozos con surgencia natural o por medio de *gas-lift*, la acumulación de parafinas actuará como un *choke*, el cual irá gradualmente disminuyendo la producción hasta el momento donde ésta será cortada completamente a menos de que la parafina sea removida. En el caso de producción por *gas-lift*, la acumulación de parafinas podrá ser detectada al verse un incremento gradual de la presión de inyección requerida para fluir el pozo; de forma contraria en el pozo con surgencia natural, la acumulación de parafinas será más difícil de detectar, ya que la declinación en la producción a causa de la depositación de las mismas es normalmente malinterpretada como la declinación normal del pozo, resultando en la pérdida de una porción de la producción disponible. (C.E. Reistle, 1938)

En cuanto a pozos con sistemas de bombeo, la parafina depositada en la tubería de producción no afectará de forma inmediata la cantidad de crudo producido, esto debido a que la bomba continuará a suministrar aproximadamente la misma cantidad de crudo hasta que el orificio de la tubería se vea reducido en gran medida. Sin embargo, una vez el orificio se vaya reduciendo, mayor energía será requerida para producir el pozo, considerando también que la resistencia adicional al flujo del crudo será causal de mayor cantidad de fallas en varillas, tuberías cortadas y desgaste prematuro de los componentes de la bomba. Si la producción en los pozos se realiza por medio de bombas con

unidades eléctricas, la carga adicional causará el sobrecalentamiento del motor, recortando su vida útil. De aquí que en caso de que no pueda prevenirse la depositación de parafinas, será recomendable la remoción de los depósitos en forma regular. (C.E. Reistle, 1938)

Por definición las parafinas constituyen la clase más simple de los compuestos orgánicos, siendo hidrocarburos saturados, formados principalmente por cadenas entre C18 y C60+ con temperaturas de fusión de 18°C a 100°C. Son estructuras complejas de n-alcenos, iso-alcenos y ciclo-alcenos que a su vez se encuentran mezclados con otros compuestos tanto orgánicos como inorgánicos, sus depósitos están acompañados de resinas, material asfáltico, arena, escamas y en ocasiones agua, no son solubles en muchos crudos y son inertes al ataque de ácidos, bases y agentes oxidantes. Son de naturaleza cristalina, precipitando en el crudo por debajo de su punto de cristalización. (Nghiem & Kohse, 2006)

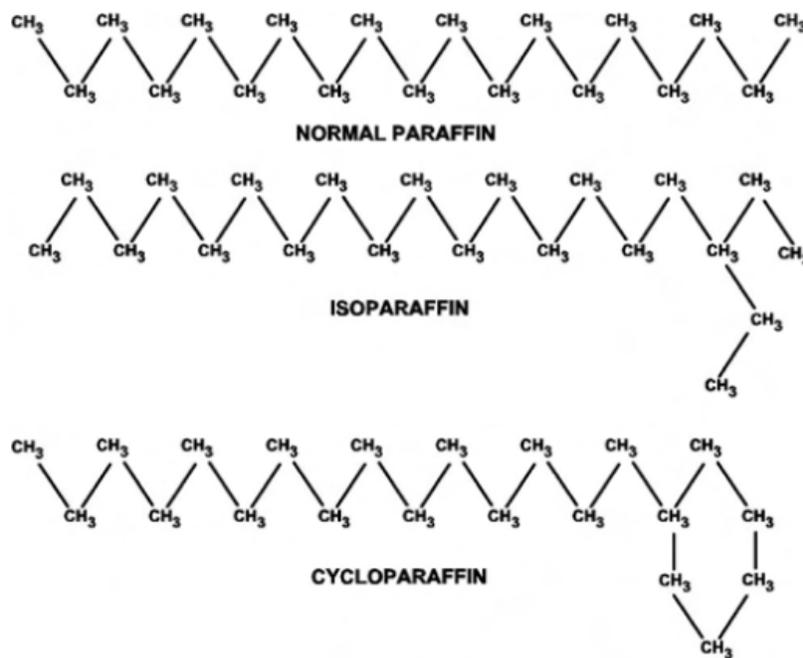


Fig.6- Ejemplo de estructuras de hidrocarburos envueltas en la depositación de parafinas (n-parafina, i-parafina y ciclo-parafina). (Nghiem & Kohse, 2006)

En caso de que los hidrocarburos sean iso-parafínicos, los enlaces también serán sencillos, pero a diferencia de las parafinas normales, se formarán cadenas ramificadas que tendrán un punto de fusión menor a su equivalente en parafínicos normales.

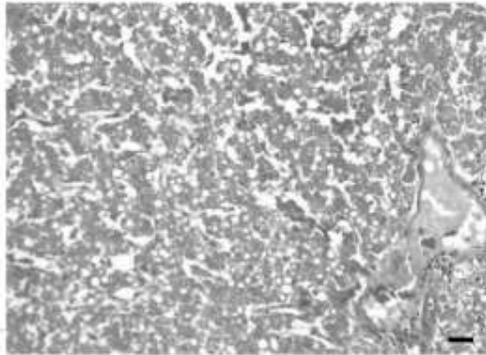
Dependiendo del número de carbono y el tipo de estructura molecular, existen dos clases generales de parafinas. Las compuestas principalmente de n-alcenos cristalizadas en platos largos y planos, conocidas como ceras parafínicas o macro-cristalinas y las parafinas compuestas mayormente por ciclo-alcenos e i-alcenos cristalizadas como pequeñas estructuras en forma de aguja referenciadas como ceras micro-cristalinas. (Candelo & Carvajal, 2010)

- *Ceras Macro-cristalinas:*

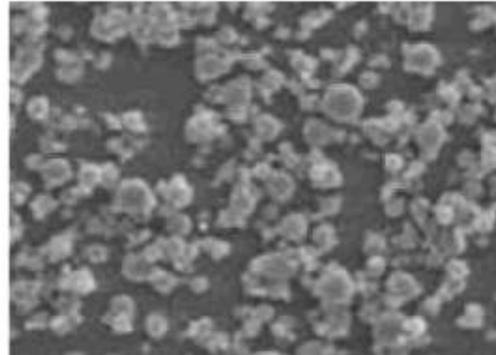
Las ceras parafínicas o macro-cristalinas constituyen entre el 40 y 60% de los depósitos parafínicos procedentes del crudo. Son compuestos de cadena lineal comprendidos entre el  $C_{18}$  y  $C_{36}$ , los cristales formados son conocidos como macro-cristales y su peso molecular promedio varía entre un rango de 350 a 430 así como un punto de fusión entre  $50^{\circ}\text{C}$  y  $65^{\circ}\text{C}$ . (Candelo & Carvajal, 2010)

- *Ceras Micro-cristalinas:*

Las ceras micro-cristalinas constituyen menos del 15% del depósito, comprendiendo aquellos con contenido de hidrocarburos entre el  $C_{30}$  hasta  $C_{60}$ . Están formados por compuestos de cadena lineal con ramificaciones y/o grupos cíclicos de forma aleatoria a lo largo de la cadena principal. Su estructura cristalina es pequeña e irregular por lo que tienden a permanecer dispersos en el fluido, tienen un rango de peso molecular promedio comprendido entre 500 y 800 y un punto de fusión entre  $60^{\circ}\text{C}$  y  $90^{\circ}\text{C}$ . (Candelo & Carvajal, 2010)



**Ceras macrocristalinas**



**Ceras microcristalinas**

*Fig.7- Representación de parafinas micro-cristalinas y macro-cristalinas. (Candelo & Carvajal, 2010)*

#### **2.1.1.1. Propiedades Involucradas en el Tratamiento e Inhibición de Parafinas.**

Entre las propiedades más importantes que se deberán tener en cuenta al momento de seleccionar un método para la inhibición o control de precipitación de parafinas; ya que de éstas dependerá el éxito que tendrá el tratamiento implementado, está el tipo de parafina que se están depositando, su temperatura de cristalización, el punto de fluidez y su punto de fusión.

##### **2.1.1.1.1. Tipo de Parafina Depositándose.**

Es uno de los procesos más importantes, pues permitirá identificar la distribución de la molécula de carbono, lo cual proveerá una idea de la dificultad que tendrá implementar un tratamiento para el control del problema de precipitación.

### 2.1.1.1.2. Temperatura de Cristalización.

Temperatura a la cual comienza la separación de las moléculas de parafina como sólidos formando núcleos en el petróleo debido a la disminución de la solubilidad. Por debajo de esta temperatura los núcleos comenzarán a constituir cúmulos de cadenas alineadas que una vez alcanzado el tamaño crítico, estabilizarán e iniciarán la formación del cristal. Esta temperatura es también conocida como WAT por sus siglas en inglés (*Wax Appearance Temperature*), y el hecho de esperar temperaturas de producción menores a la WAT indicará la potencial presencia de problemas por depositación de parafinas. Ésta será específica de cada crudo y función de: (Wax Precipitation, 2015) (Chavarría & Sandoval, 2010)

- Composición del crudo y temperatura de saturación de sus componentes.
- Tasa de enfriamiento a la que se somete la mezcla de hidrocarburos.
- Presión.
- Concentración de parafinas.
- Masa molecular de las moléculas de parafinas.
- Ocurrencia de materiales de nucleación como, asfaltenos, finos, y productos de la corrosión.
- Relación Agua/Petróleo.
- Entornos de cizalladuras.

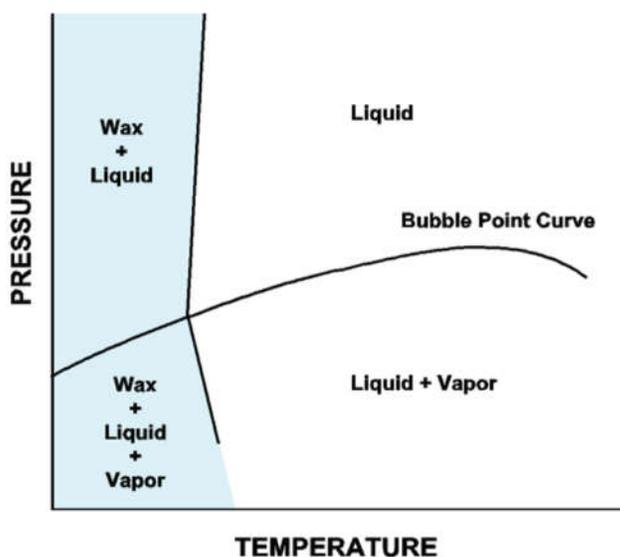


Fig.8- Envoltorio Presión-Temperatura en la Precipitación de Cera. (Nghiem & Kohse, 2006)

### 2.1.1.1.3. Punto de Fluidéz (*Pour Point*).

Como segunda propiedad se deberá considerar el punto de fluidez, siendo éste la más baja temperatura a la cual el petróleo fluirá bajo condiciones normales debido al aumento de la viscosidad y a la formación de parafina sólida en la matriz del crudo. El carácter de la cristalización de las parafinas al enfriarse, dependerá de la velocidad de formación de los núcleos de cristalización y del crecimiento de los mismos. De aquí que, a veces a temperaturas relativamente altas se forme

un pequeño número de cristales grandes y a temperaturas bajas se formen una gran cantidad de cristales pequeños.

Las parafinas precipitadas comenzarán a depositarse en forma de gel constituido por cristales de cera que a su vez atraparán cierta cantidad de crudo, a medida que la temperatura siga descendiendo la cantidad de gel incrementará causando una solidificación gradual del crudo hasta que eventualmente deje de moverse. (Venkatesan, y otros, 2003) (Wax Precipitation, 2015) (Chavarría & Sandoval, 2010)

#### **2.1.1.1.4. Punto de Fusión (*Melting Point*).**

Se define como la temperatura a la cual la parafina en estado sólido funde, pasando nuevamente al estado líquido (redisolución), esta temperatura varía de acuerdo al número de carbonos presentes, entre 15°C para C<sub>16</sub> y 100°C para C<sub>60</sub>. El punto de la fusión de la parafina puede ser usado para definir la temperatura a la cual los depósitos de parafina deberán ser calentados con la finalidad de lograr su remoción. (Wax Precipitation, 2015) (Chavarría & Sandoval, 2010)

#### **2.1.1.2. Condiciones para la Separación de Parafina en Solución.**

Los cristales de cera como conjunto de parafinas, gomas, resinas y material asfáltico, depositado o separado del crudo durante su producción y transporte, estuvieron originalmente en solución. La alteración de ciertas condiciones son la causa de la destrucción de un equilibrio que permite al crudo retenerlos en solución evitando su separación y posterior depositación. Estudios de laboratorio e investigaciones de campo indican que varios factores son importantes en el control de este equilibrio.

##### **2.1.1.2.1.Efecto de la Temperatura.**

La temperatura tiene gran influencia sobre la solubilidad del soluto (parafina) dentro del solvente (crudo sin parafina) y sabiendo que ésta variará apreciablemente durante la producción del crudo, se ha determinado que cuando decrece, la solubilidad de la parafina decrece y viceversa, así como que, a una temperatura definida, la solubilidad de las parafinas decrecerá al aumentar el peso molecular y el punto de fluencia. (C.E. Reistle, 1938) (Acevedo, 2010)

Durante el proceso de producción se podrán presentar tres situaciones diferentes de precipitación de parafinas.

- Si la temperatura del crudo y de la tubería son mayores a la temperatura de cristalización, no será posible la separación y posterior precipitación de parafinas.
- Si la temperatura del crudo es mayor a la temperatura de cristalización, pero la temperatura de la tubería de producción es menor a ésta, la separación y precipitación de parafinas será leve por lo que es altamente probable que los cristales sean arrastrados por el flujo.
- Si la temperatura del crudo y la temperatura de la tubería son menores a la temperatura de cristalización, ocurrirá la separación y precipitación de parafinas además de la posibilidad de depositación severa de las mismas.

#### **2.1.1.2.2.Efecto de la Evaporación de los Componente Volátiles.**

Para que exista el equilibrio en la solución debe haber un balance solvente-soluto. Una vez iniciada la producción habrá una continua pérdida de componentes líquidos volátiles del crudo desde que éste entra en el pozo o incluso mientras se encuentra en la arena productora.

La pérdida de los componentes livianos del crudo reduce la cantidad de parafina que éste podrá aceptar en solución a una temperatura definida debido a su reducción en volumen, resultando en menos solvente disponible para disolver la misma cantidad de parafinas y reduciendo la solubilidad de las mismas en el crudo, ya que éstas son más solubles en los componentes livianos evaporados que en los componentes más pesados.

Si bien la pérdida de volátiles es un factor a considerar en la separación de parafinas en solución; aunque no con la misma importancia que la temperatura, bajo ciertas condiciones será uno de los factores principales en la depositación de éstas, específicamente en campos donde la producción es producto de restauración de presión o gas en solución. Si una porción considerable del gas sobrepasa al crudo mientras éste fluye a través de la arena, removerá gran cantidad de volátiles del mismo, lo que resultaría en la cristalización de parafinas en el crudo remanente. (C.E. Reistle, 1938) (Acevedo, 2010)

#### **2.1.1.2.3.Efecto de la Presión.**

Siendo la solución de parafinas en el crudo del tipo que obedece con desviación de dirección positiva la Ley de Raoult, el aumento en la presión de la misma tenderá a disminuir la solubilidad de las parafinas en el crudo. De aquí que, a una temperatura fija, aumentando la presión se tiene un aumento del porcentaje de parafinas en término de volumen de solución, se concluye así que a la presión de saturación se tendrá la menor cantidad de parafina precipitada, pero una vez debajo de ésta, al comenzar la liberación del gas y considerando el efecto que peste tiene ayudando a la disolución de las mismas, el porcentaje de parafinas incrementara con la disminución de la presión (mayor volumen de gas disuelto liberado).

Si bien la solubilidad se verá afectada, este cambio será pequeño y la presión podrá ser no tomada en cuenta como un factor de importancia. (C.E. Reistle, 1938) (Acevedo, 2010)

#### **2.1.1.2.4.Efecto del Agua de Formación.**

Numerosos estudios de solubilidad en un sistema crudo-parafina con o sin agua de formación han mostrado conclusivamente que ésta no incrementa o disminuye la solubilidad de la parafina en el crudo. Esto es de esperarse debido a que el agua es prácticamente insoluble tanto en el crudo como en la parafina.

El Agua, sin embargo, si entra como un factor en la depositación de las parafinas afectando otras condiciones. Como ejemplo, en la producción de pozos de crudo donde problemas considerables de depositación de parafinas son encontrados, es común que esta situación sea prácticamente eliminada cuando el pozo aumenta su corte de agua de forma apreciable, esto debido al hecho de

que el agua posee hasta el doble de calor específico que el crudo y por consecuencia contiene calor suficiente como para prevenir el enfriamiento de éste hasta un punto donde una apreciable cantidad de parafina se separe de la solución. El agua también suministra un volumen adicional de líquido e incrementa la velocidad del crudo que fluye por la tubería de producción, por lo que existe una menor posibilidad de que la parafina de adhiera a ésta.

En algunos pozos el agua emulsiona con el crudo decantando con la parafina, por tanto, incrementando su volumen, pero este echo tiene una importancia menor en la eliminación de los problemas a causa de las parafinas. (C.E. Reistle, 1938) (Acevedo, 2010)

#### **2.1.1.2.5.Efecto de Materiales Asfálticos, Gomas y Resinas.**

Como se mencionó anteriormente, la parafina cristaliza inicialmente en pequeñas partículas cuando la temperatura del crudo es reducida lo suficiente como para propiciar la separación de ésta de la solución. Durante este proceso existen materiales asfálticos, gomas y resinas que cuando presentes diluidos en el crudo, ejercen una influencia retardadora en la cristalización de la parafina y en que éstas se separen lentamente de la solución al ser enfriada. (C.E. Reistle, 1938) (Acevedo, 2010)

#### **2.1.1.2.6.Efecto de Finos y Sedimentos.**

La cantidad de parafina que se separa de una solución en crudo debido a varias condiciones, no es por ningún motivo afectada por la presencia de arena fina y sedimentos. Estas substancias, sin embargo, normalmente actúan mecánicamente para incrementar en gran medida el problema de depositación de parafinas. Las partículas finas de arena y sedimento actúan como un núcleo para la cohesión de pequeños granos de cera suspendidos en el crudo. Las partículas finas también se acumulan con la parafina incrementando de gran manera su volumen. En algunos pozos los cristales de parafina consisten entre 50% y 70% de arcilla, arena fina y sedimentos. (C.E. Reistle, 1938) (Acevedo, 2010)

#### **2.1.1.3. Condiciones para la Acumulación de Parafina en el Pozo.**

Es sabido que la simple separación de parafinas en solución con el petróleo, así como la posterior formación de cristales de cera, no son causal suficiente para la acumulación de parafina en la tubería u otros elementos del sistema de producción dentro del pozo. Muchos pozos producen crudo con gran cantidad de cera en suspensión sin acumulación de parafinas, mientras en otros éstas se acumulan rápidamente. La depositación de parafina dependerá de las condiciones que causen su separación, así como aquellas que causen la formación de depósitos en los objetos con los que las ceras hagan contacto.

En el recorrido del crudo dentro del pozo los siguientes factores son usualmente responsables de la depositación de parafina en las tuberías.

#### **2.1.1.3.1.Acumulación por Película Superficial Intermitente de Crudo.**

El recubrimiento intermitente de la superficie interna de la tubería con crudo es usualmente la causa más importante en la depositación de parafinas. En pozos que producen por baches existe un constante mojado y posterior escurrimiento del crudo que hace contacto con la tubería, consecuentemente este tipo de pozos ofrecen las mejores condiciones para la separación y depositación. El crudo en dichos pozos es suspendido por el gas hasta lograr una acumulación suficiente que permita el flujo del mismo, cada vez que el crudo es levantado, cederá parte de su energía térmica, así como componentes livianos al gas, además de tomar lugar radiación hacia las formaciones aledañas al pozo. Por lo tanto, al momento en el que el crudo alcanza la superficie, estará mucho más frío que si estuviese fluyendo de forma continua.

Cuando el período entre baches se acorta el problema pierde severidad, esto debido a que la película de crudo no tendrá tiempo suficiente para escurrirse entre las partículas de parafina dejándolas adheridas a la tubería.

La temperatura de la tubería y la cantidad de gas fluyendo durante los intervalos entre flujos también afectan a la película de crudo y podrán causar la cristalización adicional de parafinas, sin embargo, la depositación de parafina por recubrimiento intermitente de la tubería, raramente se extenderá por debajo del punto donde la temperatura de la misma y de las formaciones aledañas sean superiores a aquellas donde el crudo esté saturado por ceras.

En el caso específico de pozos operados por *gas-lift* intermitente, se producirán las mismas condiciones que en pozos por baches, exceptuando que el crudo no será levantado, enfriado y evaporado entre flujos. En pozos con bombeo con presencia de agitación, el mojado y escurrimiento tomará lugar donde el gas asociado o liberado de la solución cause un flujo intermitente dentro de la tubería de producción en lugar de un bombeo constante. (C.E. Reistle, 1938)

#### **2.1.1.3.2.Acumulación por Formación de Película de Crudo.**

Las condiciones actuales de flujo del crudo y del gas varían de pozo en pozo. Algunos fluirán de forma constante, otros fluirán por baches como se mencionó anteriormente y en casos donde el exceso de gas logra desintegrar el crudo en partículas finamente divididas, éste será producido como una neblina suspendida en el gas. Si el crudo es producido como una neblina transportada por el gas a alta velocidad, una película de crudo se adherirá a la tubería, como causa del contacto entre éstas. En caso de que la película contenga cristales de cera o partículas que se han separado de la solución, y debido a su naturaleza suave y gomosa, éstas se adherirán firmemente a ella. (C.E. Reistle, 1938)

#### **2.1.1.3.3.Acumulación por Contacto con Objetos o Superficies Frías.**

Las ceras raramente se acumulan en superficies frías en la línea de flujo de pozos productores a excepción de puntos de enfriamiento inusual, como restricciones en la tubería, jets, y orificios a través de los cuales ocurre expansión del gas. La acumulación de parafina es usualmente rápida en dichos puntos. (C.E. Reistle, 1938)

#### **2.1.1.4. Tratamiento Químico de Parafinas.**

Como con otros problemas por depositación de sólidos, la prevención puede resultar mejor económicamente que la remoción. La depositación de parafinas puede ser prevenida, retrasada o minimizada por medio de tratamientos químicos con solventes, dispersantes o modificadores de cristales en sustitución de métodos térmicos, éstos podrán realizarse a través de tratamiento continuo, baches, intermitentes o por *squeeze* (presión).

Debe también considerarse que las características de las parafinas varían de pozo en pozo, los químicos que son efectivos para un sistema no siempre tendrán éxito en otros, incluso para pozos dentro del mismo reservorio. Por esta razón es de fundamental importancia el establecer una buena correlación entre la composición del crudo y la eficiencia de los inhibidores de parafina, llegando a una adecuada selección del producto para cada caso en particular, evitando procedimientos ineficientes de ensayo y error con su correspondiente costo económico. De aquí el uso de técnicas de caracterización del fluido, siendo la secuencia típica de estas pruebas la siguiente: (Remediating Wax Deposition, 2015)

- Punto de cristalización según la ASTM D2500-09 (*Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products*)
- Punto de fluidez por la ASTM D97-09 (*Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products*)
- Contenido de parafina por el método UOP 46-85 (*Paraffin Wax Content of Petroleum Oils and Asphalts*)
- Distribución de carbono de las parafinas por cromatografía según la ASTM D1319-08 (*Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption*).

##### **2.1.1.4.1. Solventes.**

Los solventes como tipo de tratamiento químico son usados generalmente para la remoción de depósitos de parafina por disolución, debido a que usualmente contienen un volumen alto de aromáticos. Estos se agregan al crudo para devolverle la capacidad de mantener las moléculas de parafina en solución cuando la ha perdido por volatilización de gases disueltos.

Si bien los solventes podrían ser usados como inhibidores de depósitos de parafina, esto conllevaría a tener que inyectarlos de forma continua y en grandes cantidades, siendo antieconómico para el proyecto de producción. Su eficiencia en la disolución de un peso específico de parafina estará atada a las característica y peso molecular de las mismas, la temperatura, la presión, así como el tipo de solvente.

Existen dos clases generales de solventes comúnmente utilizados para la remoción de parafina, siendo estos los alifáticos y los aromáticos. Los solventes de mayor uso en el campo petrolero son el diésel, el condensado, solventes alifáticos como el keroseno, pentano y butano, dónde estos dos últimos junto con el condensado presentan una ventaja añadida al ser bastante rentables ya que pueden ser obtenidos a bajo costo, y solventes aromáticos como el xileno y el tolueno.

En pozos con problemas de depositación de parafinas donde la concentración de asfaltenos es muy baja, los solventes comúnmente usados son del tipo alifáticos (condensado, keroseno y diésel). Es importante señalar que el diésel y el keroseno no deben ser utilizados si el crudo del pozo a tratar contiene un porcentaje significativo de asfaltenos, esto debido a que los hidrocarburos no aromáticos pueden causar más precipitación de éstos al despojar el malteno que los estabiliza, sin embargo, algunos condensados disponen de contenidos aromáticos que si los habilitan para la disolución de depósitos asfálticos.

En cuanto a los solventes aromáticos como el tolueno y xileno, éstos son excelentes para la disolución de depósitos de parafinas, así como para acumulaciones de asfaltenos. El potencial de solvencia de estos químicos puede ser aumentado hasta diez veces por la adición de alrededor del 5% en volumen de una amina primaria o secundaria específica al solvente, donde un calentamiento moderado del mismo acelerará la remoción del depósito.

La selección de un solvente para cualquier aplicación deberá estar basada en su costo-efectividad al momento de disolver un depósito orgánico específico, además su aplicación debe adaptarse a las condiciones del pozo. Normalmente el primer procedimiento para su aplicación será circular el solvente bajo el anular y retornarlo a través de la tubería de producción. Remojar o agitar el solvente por un periodo de tiempo, usualmente ayudará a disolver la cantidad máxima de parafina por volumen de solvente. En el caso específico de un aumento severo de parafina en pozos con bombeo mecánico, la remoción de varillas será obstaculizada, en estos casos, bombear un solvente bajo la tubería de producción ablandará la parafina y facilitará la remoción de las mismas. (C.E. Reistle, 1938) (Wax Problems in Production, 2016) (Wylde, 2009) (Dobbs, 1999) (Barker, Newberry, & Yin, 2001)

#### **2.1.1.4.2. Dispersantes.**

Los dispersantes a diferencia de los solventes, no se usan de forma concentrada ya que éstos, realizan distintas funciones y se aplican de forma diferente. El dispersante no disuelve los depósitos de parafina directamente, sino que trabajan neutralizando las fuerzas de atracción que las llevan a estar juntas, lo que quiere decir que los depósitos son fraccionados en partículas de menor tamaño que les permite ser reabsorbidos por la corriente de petróleo, como resultado de la afinidad natural de las partículas de parafina por ser un hidrocarburo.

Los dispersantes son comúnmente formulados de materiales orgánicos como, sulfonatos, derivados de alquilfenol, cetonas, terpenos, poliamidas y naftalenos; Están químicamente estructurados con la finalidad de ser atraídos por la parafina y a su vez ser solubles en crudo o agua, esto dependiendo de la fase en la cual la parafina se encuentre dispersa y se usan a niveles de ppm en un fluido *carrier*. Este fluido debe ser un solvente de parafina, ya sea crudo o agua, que generalmente es usado en concentraciones de 2% a 10% dependiendo de la cantidad de parafina a ser removida y son precalentados con la finalidad de proveer un medio de difusión de calor para colaborar en fundir las parafinas dentro del pozo.

Los dispersantes pueden ser usados tanto para la remoción de depósitos como para la prevención de depositación, son capaces de diluir varias veces su propio peso en parafina, pero no tienen la

aplicación general de los solventes. Básicamente son usados para prevenir depósitos en sistemas que ya han sido tratados con métodos mecánicos, térmicos o incluso post-química. Su función será la de formar una película en la pared de la tubería u otras superficies en contacto con el crudo, que retarde el proceso de acumulación de cristales de parafina, además de neutralizar las fuerzas de atracción entre éstas.

Pruebas de laboratorio ayudarán a determinar el químico de mejor desempeño, la concentración más apropiada y a proporcionar el tiempo de contacto adecuado. El sistema será de 90% a 98% agua, recomendándose el uso de agua fresca por encima de la salmuera. En los pozos de baja presión, la solución podrá ser bombeada bajo el anular y extraída conjunto a la producción de petróleo. En casos donde la parafina sea densa y de consistencia dura, se sugiere un periodo de remojo de 2 a 4 horas antes de iniciar la producción del pozo. (C.E. Reistle, 1938) (Wax Problems in Production, 2016) (Dobbs, 1999) (Wylde, 2009) (González, y otros, 2010)

#### **2.1.1.4.3.Surfactantes.**

Los surfactantes de parafinas son una clase de agentes tenso-activos que pueden trabajar tanto en la formación, la tubería de producción, así como en las líneas de flujo, éstos actúan sobre los cristales de parafina evitando su agrupación y su depositación en el sistema.

Su principal uso es el de cambiar la mojabilidad de la superficie de la tubería de producción de mojable por crudo a mojable por agua. Los surfactantes actúan como una barrera para prevenir que la parafina haga contacto con la misma creando una película de agua que debe ser mantenida por medio de la adición continua de los mismos. Los pozos que producen agua son los mejores candidatos para este tipo de tratamiento. Sin embargo, si la relación agua-petróleo es alta, la tubería puede ser mojada por agua sin la necesidad de usar surfactantes.

Algunos surfactantes pueden actuar como agentes de solubilización del agente nucleante previniendo de esa forma la aglomeración de parafinas. En este caso el surfactante tiene que ser agregado continuamente a la corriente de producción. Los surfactantes son utilizados normalmente para inhibir la depositación en lugar de removerla.

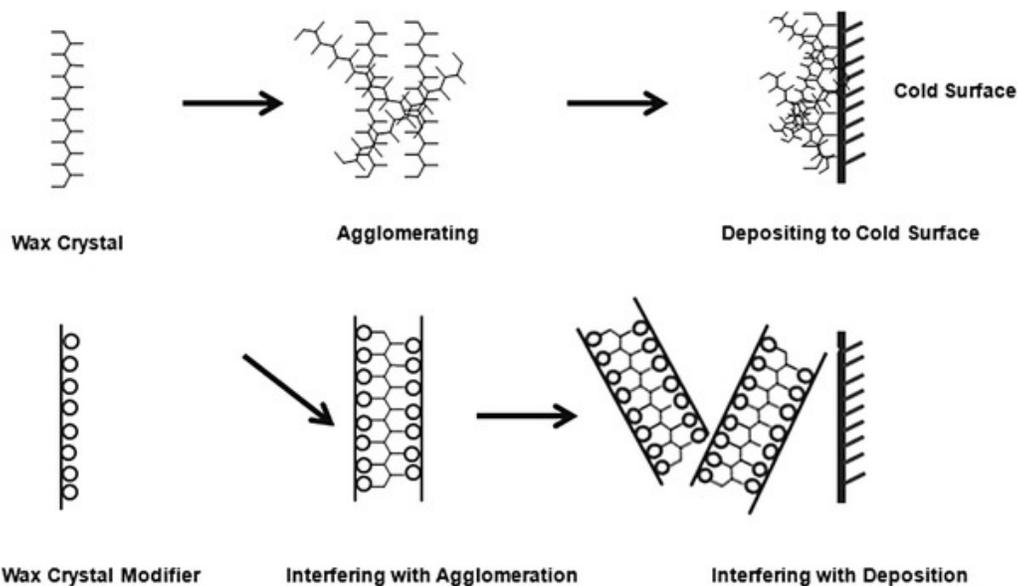
Se deberán conducir pruebas de laboratorio para la selección del mejor surfactante para los pozos en producción de un yacimiento específico para lograr la inhibición de depositación, así como la prevención de emulsiones. (C.E. Reistle, 1938) (Wax Problems in Production, 2016)

#### **2.1.1.4.4.Modificadores de Cristal.**

La función de los modificadores de cristal no es la de disolver, dispersar o remover la parafina que ya ha sido depositada, sino la de inhibir la propia depositación alterando el cristal. Son estructuras químicas especiales producidas sintéticamente para interactuar con la formación de aglomerados de parafinas y tiene la habilidad de reducir la tendencia que tienen los cristales a unirse, son frecuentemente usados para proteger tuberías que transportan crudo parafínico.

Llamados también depresores del punto de nube, previenen que los depósitos se agranden en las tuberías. Estas sustancias co-precipitan y co-cristalizan con la cera, retardando la formación de la red o malla de cristales, de esta forma se aumenta la movilidad del crudo extraído.

Los modificadores de cristal consisten normalmente de estructuras poliméricas en parte similares químicamente a las parafinas, tienen cadenas colgantes incorporadas que interactúan con la formación de los cristales, por consiguiente, toman su lugar en la malla cristalina. Estos productos actúan a nivel molecular para alterar la tendencia de las moléculas de parafina a adicionarse una con otra añadiendo un impedimento estérico a las mismas, reduciendo así la capacidad de la parafina de formar una red cristalina dentro del crudo. Esta habilidad para actuar a nivel molecular los hace verdaderamente efectivos en concentraciones de partes por millón, mientras que los solvente requerirán concentraciones que serán múltiplos de la concentración de parafina.



*Fig.9- Representación de un modificador co-cristalizando con un cristal de parafina. (Al-Yaari, 2011)*

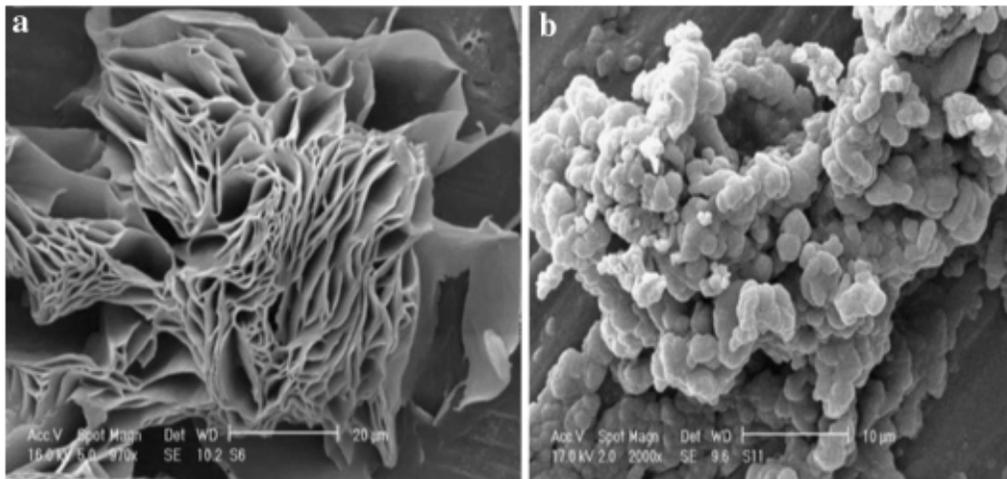
Interrumpida la formación o las propiedades de la matriz del cristal, la depositación de parafina es reducida o eliminada, afectando el punto de fluidez y por ende el punto de nube, por eso a veces los modificadores son llamados depresores del punto de fluidez.

Para ser efectivos los modificadores de cristal tienen que ser inyectados continuamente y deben ser mezclados con el crudo cuando éste se encuentre por encima del punto de enturbiamiento o lo que es igual, antes de que comience la precipitación de parafinas. Una vez formados los cristales de parafina el agregado de modificadores tendrá un efecto nulo o mínimo en la prevención de la depositación. Estos son a su vez usualmente combinados con solvente como mecanismo para mejorar su eficiencia en la inhibición.

Los polímeros y co-polímeros son los modificadores de cristal más comunes como inhibidores de depositación de parafina en los pozos de crudo. Entre los más usados se encuentran, el polietileno/polietileno-propileno (PE/PEP), polietileno-buteno (PEB), co-polímeros etileno-vinil

acetato (EVA) y el poli anhídrido maleico amida co- $\alpha$ -olefina (MAC). Los modificadores de cristal son altamente selectivos y frecuentemente son sólo efectivos sobre un limitado número de crudos. Dependiendo de la composición del crudo, será diferente la efectividad de los aditivos, donde aquellos crudos con alta concentración de parafinas pesadas (mayores a C24) y una distribución de peso molecular mono-modal no serán afectados, mientras que crudos con menos del 39% de estos componentes y una distribución de peso molecular bi-modal tendrán una importante reducción del punto nube y de fluidez.

Propiedades físicas, altos costos, disponibilidad y la tendencia a solidificarse a bajas temperaturas son los factores críticos que afectan la implementación de los modificadores de cristal. Desafortunadamente son materiales cerosos que exhiben puntos de fusión altos, que normalmente son sólidos a temperatura ambiente del lugar de producción y para ser bombeados en el pozo, usualmente necesitan ser drásticamente diluidos con solventes. La mojabilidad es también otro aspecto importante a la hora de aplicar un tratamiento de inhibición con modificadores, cambios en ella pueden reducir la permeabilidad relativa y disminuir la productividad. Los modificadores de cristal raramente eliminarán el requerimiento de crudo caliente o raspadores mecánicos para la solución de problemas con parafinas. (C.E. Reistle, 1938) (Wax Problems in Production, 2016) (Dobbs, 1999) (Noll, 1992)



*Fig.10- Imagen MEB de cristales de parafina sin EVA (a) y con 100 ppm de EVA (b). (Ansaroudi, Vafaie-Sefti, Masoudi, Behbahani, & Jafari, 2013)*

#### **2.1.1.4.5.Soluciones Termoquímicas.**

Existen ciertas soluciones exotérmicas que pueden ser usadas para generar calor en la línea de producción, ayudando a la remoción de parafinas. Algunas reacciones de base ácida son capaces de generar la cantidad de calor requerida, pero deben ser manejadas cuidadosamente debido a la posibilidad de que una reacción descontrolada derive en un estrés inesperado en los equipos del proceso o las tuberías.

El calor es generado debido a una reacción química que tiene lugar en el pozo cuando es añadida agua o cuando diferentes químicos son mezclados, los cuales son considerados para la remoción de

parafina bajo ciertas condiciones. Numerosos componentes químicos que se encuentran en el mercado pueden ser utilizados para la generación de calor en pozos de crudo con la finalidad de remover parafina. Los más importantes de estos compuestos consisten en hidróxido de sodio y limaduras de aluminio que al ser mezcladas pueden generar aproximadamente hasta 700 BTU por libra de componente usado, una ventaja de usar hidróxido de sodio y aluminio, es que los productos de la reacción son líquidos y fuertemente alcalinos por lo que al contrario de lo que pasaría con el uso de ácidos, no traería consecuencias en la integridad de los equipos metálicos además de no afectar la arena productora de forma adversa.

Es importante acotar que el uso de químicos generadores de calor en la remoción de parafina en la tubería de producción o de revestimiento no es generalmente practicada, principalmente debido a la dificultad de que la reacción química tenga lugar en la tubería y logre fundir la parafina. Incluso ocurriendo ésta, la parafina usualmente se re-congelará antes de que el crudo logre arrastrarla fuera del pozo. Si la reacción tuviese lugar en el fondo del mismo, la mayoría del calor generado sería disipado antes de alcanzar a los depósitos de parafina en la línea de producción, a menos de que grandes cantidades de químicos sean utilizados, lo que hace más atractivo económicamente la remoción por métodos mecánicos. (C.E. Reistle, 1938) (Kelland, 1999)

### **2.1.2. Asfaltenos.**

Ciertos crudos depositan asfaltenos sólidos durante su producción. Estos depósitos pueden obstruir tanto el pozo, la tubería de producción, válvulas, así como recubrir superficies de equipos de control y seguridad. La tendencia de los crudos a depositar asfaltenos no se correlaciona con la cantidad disuelta de los mismo presente en el fluido de reservorio. De aquí que algunos crudos con sólo 1% o menos de asfaltenos podrán formar depósitos en los tubulares pero crudos con 10% o más de asfaltenos no presentarán este problema.

La química de los asfaltenos varía con el campo en observación. Como ejemplo, los asfaltenos encontrados en un campo petrolero de Venezuela diferirá de los encontrados en un campo del Mar del Norte. Sin embargo, la aplicación de ciertas generalidades es posible, lo cual podrá ayudar en el diseño de un proceso de prevención o remediación para un pozo en específico.

Los asfaltenos son compuestos aromáticos y nafténicos de alto peso molecular con un rango de entre 1000 a 5000 kg/kmol, que se encuentran en dispersión coloidal en algunos crudos. Se definen como fracciones no volátiles, polares y solubles en solventes aromáticos como el benceno, tolueno o xileno, pero insolubles en n-alcanos de cadena corta, como lo son el n-pentano (n-C5) y el n-heptano (n-C7), donde el peso molecular, la polaridad y la aromaticidad generalmente incrementarán mientras mayor sea el número de carbonos del n-alcano precipitante.

La mezcla de asfaltenos precipitados por la adición de n-pentano como n-heptano serán partículas sólidas, semi-cristalinas de color café o negro que contendrán *clusters* de condensados de hidrocarburos aromáticos y anillos nafténicos, cada *cluster* tendrá de cinco a seis anillos entrelazados por vínculos de parafinas, que podrán también contener oxígeno y átomos de sulfuro (como sulfuros o disulfuros).

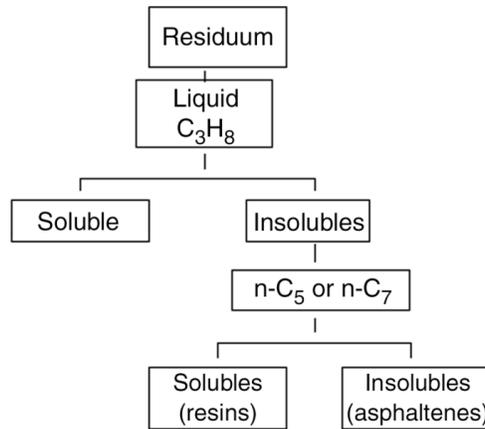


Fig.11- Secuencia de solubilidad usada para definir los asfaltenos. (Jasinsky, 2006)

Los asfaltenos no pueden ser definidos como un sólo compuesto químico, sino como una familia de compuestos que presentan un comportamiento global típico. Se caracterizan por ser del tipo polar, de estructura amorfa y de fórmula empírica promedio  $C_{74}H_{87}NS_2O$ . Bajo el término asfaltenos se agrupan a los componentes que quedan como fracción insoluble luego de tratar una mezcla en determinadas condiciones (solventes, temperatura, etc.). La composición de esta fracción insoluble varía de petróleo en petróleo y la cantidad de asfaltenos en el crudo dependerá de la fuente, profundidad, gravedad API y contenido de azufre.

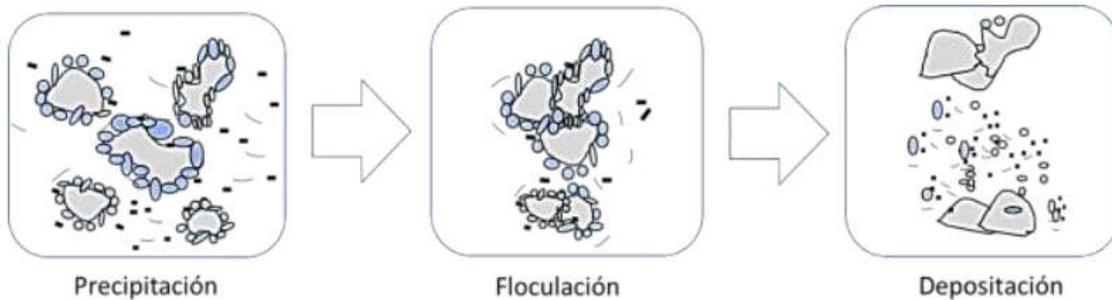
Ha sido demostrado que las moléculas de resina cumplen un rol esencial en la solvatación de los asfaltenos en el crudo. Las resinas de petróleo son nominalmente compuestos  $C_{30}$ , con cadenas alifáticas de grupos no polares y anillos de condensados aromáticos de grupos polares. Se ha aceptado que las resinas se adhieren a los agregados/micelas de asfaltenos por interacciones de los grupos polares y estrechan sus grupos alifáticos hacia el exterior formando una capa de estabilización estérica alrededor de los asfaltenos. Si bien, asumir que las resinas son los únicos constituyentes que contribuirán a la solvatación de los asfaltenos es una gran simplificación, se ha demostrado que una vez removidas del crudo, la fase remanente de éste es incapaz de seguir estabilizándolos.

Una vez interrumpido el enlace químico entre los agregados de asfaltenos y las entidades de solvatación en el crudo, los agregados dejarán de estar en solución y flocularán para formar partículas de mayor tamaño. Son estos flóculos la fuente de los problemas operacionales y es sólo después de que ocurra la floculación que la depositación podrá ocurrir. La secuencia de forma de los asfaltenos durante la producción de crudo será: solubles, partículas coloidales, flóculos y finalmente depósitos. (Auflem, 2002) (Jasinsky, 2006) (Grey & Ayola, 2015) (Alayon, 2004)

### 2.1.2.1. Mecanismos en la Agregación y Precipitación de Asfaltenos.

La precipitación de asfaltenos se refiere al fenómeno mediante el cual un crudo, bajo ciertas condiciones de presión, temperatura, composición y régimen de flujo, se separa en una o dos fases fluidas de grandes proporciones; gas y/o líquido, y en una fase insoluble de menor tamaño, constituida principalmente por los asfaltenos. Este proceso puede ser descrito en varias etapas que

van desde la asociación de asfaltenos para formar pseudo-micelas, pasando por el crecimiento de éstas en agregados de mayor tamaño que bajo condiciones favorables crecen lo suficiente para precipitar.



*Fig.12- Etapas en la depositación de asfaltenos. (Grey & Ayola, 2015)*

Como se mencionó anteriormente, encontrándose los asfaltenos en suspensión coloidal y dispersa en una fase continua como el crudo, su superficie se encuentra totalmente rodeada de resinas en forma micelar. Éstas son responsables de mantener separados a los asfaltenos garantizando la estabilidad del sistema por medio de fuerzas de repulsión estéricas que superan en magnitud a las fuerzas de atracción de van der Waals. Si este sistema en estabilidad coloidal interactúa con un solvente ionizador como el n-pentano o existe una perturbación físico-química dentro del pozo en producción, la concentración de moléculas de resina cambiará, ya que algunas de éstas abandonarán la micela, alterando la estabilidad de las partículas de asfaltenos suspendidas en el crudo, debilitando así las fuerzas repulsivas superficiales y aumentando la probabilidad de interacción mutua entre asfaltenos.

Cuando dos partículas individuales de asfaltenos hacen contacto sin presencia de resinas forman un cúmulo y éste podrá adherirse de igual forma a otras partículas o cúmulos existentes incrementando su tamaño, a este fenómeno se le conoce como agregación. (Jasinsky, 2006) (Delgado, 2006)

#### **2.1.2.1.1.Efecto de la Polidispersidad.**

El grado de dispersión de las fracciones pesadas en el crudo depende de la composición química del mismo. La relación moléculas polares/moléculas no polares y partículas presentes, son los factores responsables de la estabilidad de la polidispersión presente en el seno del crudo, cualquier perturbación que altere el balance de los factores mencionados dará origen a la depositación de fracciones pesadas. En la Figura 9 se muestra lo que sería la composición del crudo a nivel microscópico donde las líneas rectas representan las moléculas de parafina, las elipses sólidas las moléculas aromáticas, las elipses huecas las moléculas de resina y los rectángulos sólidos las moléculas de asfaltenos. (Delgado, 2006)



Fig.13- Esquema de la polidispersidad del crudo a nivel microscópico. (Delgado, 2006)

Un cambio en la temperatura, presión, composición, así como la adición de un solvente miscible en el crudo podrá desestabilizar el sistema.

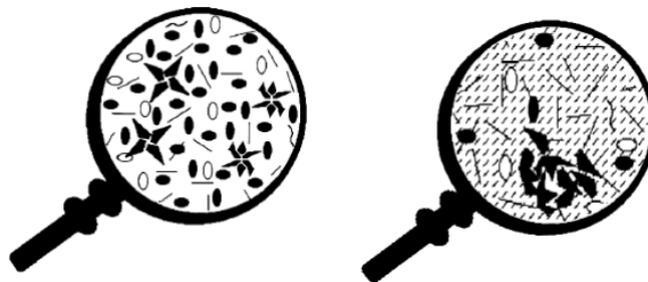


Fig.14- Fenómeno de agregación coloidal debido al incremento en la concentración de un solvente aromático (izquierda), floculación y precipitación de asfaltenos debido a la adición de parafina (derecha). (Delgado, 2006)

#### 2.1.2.1.2.Efecto Estérico Coloidal.

Es conocido que algunos de los constituyentes del crudo, en especial los asfaltenos, tienen fuerte tendencia a la auto-asociación. Un incremento en el contenido de parafinas permite que una parte de los asfaltenos presentes formen coloides, que se separan de la fase líquida en forma de agregados, en tanto que otra parte permanezca suspendida estabilizada por agentes peptizantes como resinas, que se absorben en su superficie y evitan la agregación.

La estabilidad de los coloides estéricos se debe a la concentración de agentes peptizantes en solución, la fracción superficial de los agregados ocupada por el agente peptizante y las condiciones de equilibrio en solución entre éste y los agregados asfálticos. (Delgado, 2006)



Fig.15- Fenómeno estérico coloidal debido al incremento en la concentración de parafinas. (Delgado, 2006)

### 2.1.2.1.3.Efecto de Agregación.

Una variación en la concentración de agente peptizante, como las resinas, origina también un cambio en la cantidad que se absorbe de éste en la superficie de los asfaltenos. La concentración de las resinas puede caer a tal punto que la cantidad presente no sea suficiente para cubrir toda la superficie de los asfaltenos.

Esto permite la agregación irreversible de partículas asfálticas y su posterior floculación. En la Figura 12 se presenta la migración de resinas de la superficie de los asfaltenos debido a la diferencia del potencial químico entre el seno del crudo y la superficie de las partículas, originándose un potencial de agregación entre los asfaltenos, así como la posterior floculación y precipitación de éstos. (Delgado, 2006)



Fig.16- Agregación, floculación y precipitación de asfaltenos. (Delgado, 2006)

### 2.1.2.1.4.Efecto Electrocinético.

Cuando el crudo circula por un determinado conducto como las tuberías de producción, se genera una diferencia de potencial eléctrico debido al movimiento de partículas coloidales cargadas. Esto constituye un factor determinante en la deposición de asfaltenos.

Los factores que influyen en este efecto son el eléctrico, térmico y las características de mojabilidad del conducto, régimen del flujo, temperatura, presión, propiedades de transporte del crudo y las características de las partículas coloidales. (Delgado, 2006)



Fig.17- Deposición electrocinética. (Delgado, 2006)

### 2.1.2.2. Factores que Influyen en la Precipitación de Asfaltenos.

Los cambios de dispersabilidad de los asfaltenos en el crudo, los cuales promueven su precipitación, se deben a alteraciones del balance termodinámico que mantiene a las partículas coloidales en solución.

Los principales parámetros que controlan la dispersabilidad de los asfaltenos son la presión, la temperatura y la composición del crudo. Por lo que cualquier acción de naturaleza química, eléctrica o mecánica, en el proceso de producción, que altere dichos parámetros, tiende a comprometer la dispersabilidad, ocasionando la floculación y precipitación de asfaltenos en el crudo. De esta manera, este fenómeno puede originarse debido a los siguientes factores.

#### 2.1.2.2.1. Factores Termodinámicos.

La dispersabilidad molecular está particularmente influenciada por cambios graduales en las variables operacionales más importantes dentro del proceso de producción como lo son la presión y la temperatura, cambios que generalmente son causados por la interacción del crudo a través y con el sistema de extracción en pozo.

- *Efecto de la Temperatura:*

Si bien la precipitación de asfaltenos se considera independiente de la temperatura, ésta comparte una relación directa con la capacidad de solubilización de los componentes del crudo, como lo son las resinas y maltenos. Cuando la temperatura aumenta, la solubilidad de las resinas en los n-alcános aumenta en forma proporcional, resultando en una disminución en la solubilidad de los asfaltenos en el crudo. El balance termodinámico de las micelas resina-asfaltenos se desestabiliza y se agregan entre ellas en forma de flóculos. En el caso de una disminución de temperatura que desencadene la precipitación de parafinas, éstas podrán atrapar asfaltenos durante su solidificación y consecuentemente generar una depositación conjunta. (Alayon, 2004) (Grey & Ayola, 2015) (Caro, 2009) (Oilfield Wiki, 2016)

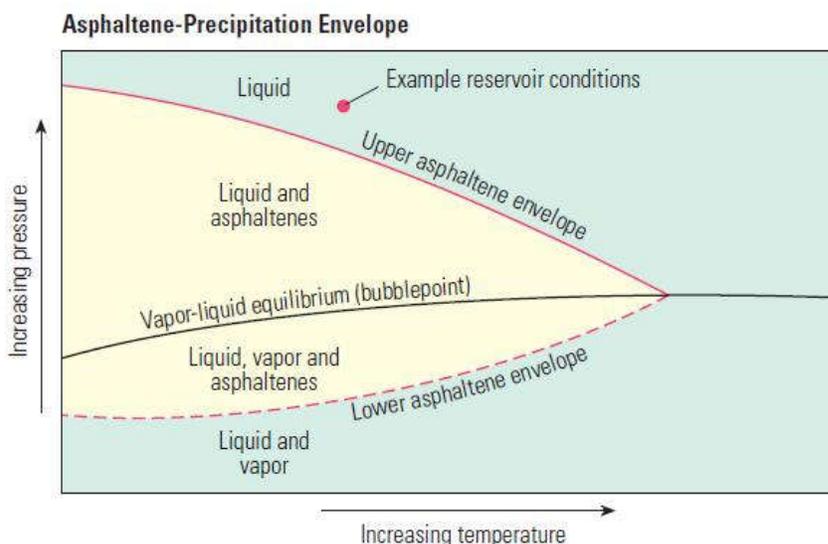


Fig.18- Evolvente de depositación de asfaltenos. (Oilfield Wiki, 2016)

- *Efecto de la Presión:*

La presión es considerada uno de los factores más importantes en la precipitación de asfaltenos. Durante el proceso de producción la caída de presión del crudo hasta su punto de burbuja provoca una expansión mayor de los componentes livianos como los n-alcenos que en los componentes pesados del crudo. Esto se traduce directamente en la disminución de la densidad del fluido y, de forma correspondiente a la disminución de la solubilidad de los asfaltenos. La separación promedio entre moléculas de la fase líquida del crudo y las micelas de resina-asfaltenos es mayor a densidades bajas, resultando en interacciones menos atractivas que posibilitan la desestabilización, agregación y posterior precipitación de los asfaltenos.

Una vez por debajo del punto de burbuja los componentes de cadenas livianas abandonan el crudo en forma gaseosa provocando una disminución de su volumen molar, así como de la concentración de n-alcenos en el crudo, esto podrá conllevar a la redisolución parcial de asfaltenos anteriormente precipitados, pero no necesariamente esta presión de disolución es alcanzada durante el esquema de producción de un pozo. (Alayon, 2004) (Grey & Ayola, 2015) (Caro, 2009) (Oilfield Wiki, 2016)

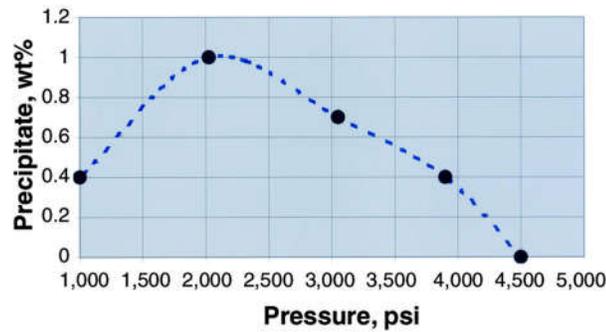


Fig.19- Relación depositación de asfaltenos versus presión a temperatura constante. (Jasinsky, 2006)

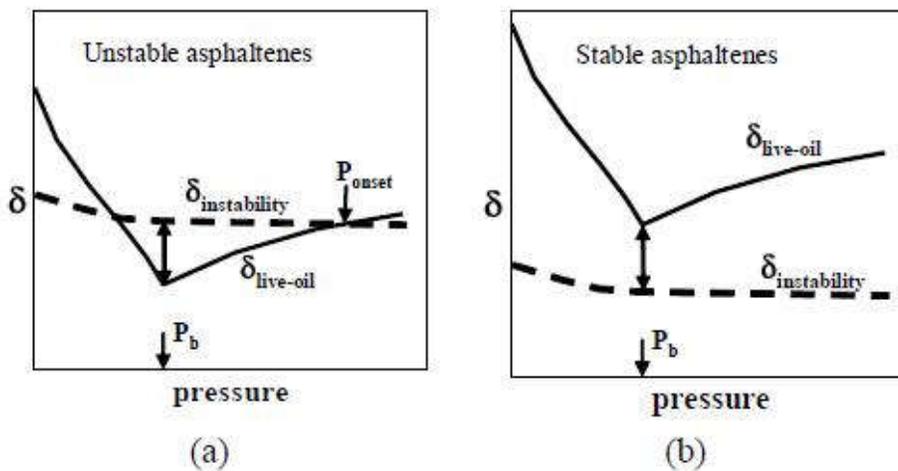


Fig.20- Estabilidad de asfaltenos en función de la relación densidad del crudo versus presión: asfaltenos inestables (a) y asfaltenos estables (b). (Oilfield Wiki, 2016)

#### **2.1.2.2.2. Factores Químicos.**

Se encuentran asociados a los fluidos empleados en los métodos de recobro mejorado, estimulación del pozo, inyección química y en otras operaciones como *workover* y control de arenas. El problema de asfaltenos generalmente tiende a aumentar a medida que avanza el proceso de inyección a través del tiempo. Algunas sustancias presentes durante la explotación y transformación del crudo que pueden inducir la floculación son los hidrocarburos saturados, el gas natural, surfactantes, diluyentes, ácidos, bases e iones ferrosos o férricos presentes en altas concentraciones. Mientras que las fracciones aromáticas y las resinas evitan la precipitación.

Desde el punto de vista químico, existen diferentes vías a través de las cuales se puede provocar cambios en la composición del crudo, y, por consiguiente, la floculación de los asfaltenos. Estas se encuentran asociadas a los casos de contacto íntimo del crudo con sustancias no involucradas en el proceso natural de producción. Entre los factores exógenos que más influencia tienen en la estabilidad de los asfaltenos se encuentran: (Alayon, 2004) (Grey & Ayola, 2015) (Caro, 2009)

- El dióxido de carbono es utilizado en procesos de recobro mejorado por su efecto positivo en la miscibilidad y en el hinchamiento del crudo. Sin embargo, el CO<sub>2</sub> representa una de las causas más comunes de floculación de asfaltenos en pozos productores. El CO<sub>2</sub> produce una desestabilización en el equilibrio de la solución por disminución del pH, cambios de composición y formación de turbulencias.
- La inyección de gases ricos desestabiliza a los asfaltenos porque disminuye la proporción de carbonos e hidrógenos. Los hidrocarburos livianos tienen una menor afinidad con las estructuras asfálticas comparado con el crudo que posee una proporción de carbono e hidrógeno alta.
- Los cambios en el pH se producen por la presencia de CO<sub>2</sub>, ácido mineral o ácido orgánico ocasionado por bacterias. La alteración del equilibrio de la solución desencadenará los depósitos de asfaltenos.
- El contacto del crudo con aditivos de estimulación incompatibles como el alcohol isopropílico, alcohol metílico, acetona e incluso glicol o solventes duales a base de surfactantes, que no poseen componentes aromáticos, pueden causar la floculación de los asfaltenos a partir de la solución. En procesos de acidificación con ácidos minerales fuertes se causa cambios bruscos en el equilibrio químico local por pH y por liberación de dióxido de carbono, como también se eleva la concentración de iones.
- Mezcla de crudos de diferentes orígenes.

#### **2.1.2.2.3. Factores Electrocinéticos.**

La carga eléctrica propia de los asfaltenos puede ser positiva o negativa dependiendo de la composición del crudo en el que se encuentran dispersos y éstos se desplazarán bajo la influencia de un campo eléctrico generado debido al flujo dentro del sistema de producción. La carga eléctrica intrínseca de los asfaltenos es responsable de la estabilidad de la micela en base al modelo coloidal debido a la repulsión entre cargas del mismo signo ubicadas sobre los núcleos de las mismas. De aquí que la generación de un potencial eléctrico externo producido por el mismo flujo o la presencia

de un potencial externo importante, podrá neutralizar las cargas eléctricas perturbando el balance de fuerzas entre las micelas, desequilibrar los coloides y causar floculación de asfaltenos por electrodepositación.

En base a lo anterior se puede establecer que la problemática de depositación por factores electrocinéticos será mayor en las zonas del pozo donde la velocidad sea más alta, por lo que grandes caídas de presión por reducciones deben ser evitadas, efectuar limpieza de pozos después de períodos de cierre y *workovers*, procurar tasas pequeñas de flujo en las etapas iniciales de producción y evitar la apertura excesiva de los reductores en superficie. (Grey & Ayola, 2015) (Oilfield Wiki, 2016)

#### **2.1.2.2.4. Factores Cinéticos.**

Se desarrollan a partir del movimiento en aumento o disminución del flujo durante la producción que puede ocasionar el rompimiento de las micelas conformadas por los asfaltenos y las resinas. Entrarán también factores como la fricción, el cizallamiento, cambios súbitos de dirección y velocidad en los flujos por efectos de bombeo de subsuelo como bombas de varilla y electrosumergibles, así como fuerzas de impacto entre partículas. (Grey & Ayola, 2015)

#### **2.1.2.2.5. Factores Composicionales.**

La composición de un fluido del yacimiento puede cambiar como consecuencia de un agotamiento normal durante la producción primaria del mismo. Esto resultará en la pérdida de los componentes más livianos del petróleo causando una disminución en la relación gas-petróleo (RGP) y un aumento en la densidad de los fluidos.

Ambos efectos reducirán la tendencia de precipitación, debido a que tanto el gas como los asfaltenos compiten por la solvencia en el petróleo crudo, de aquí que cuando éste pierde sus fracciones ligeras, más asfaltenos podrán ir en solución y los problemas de precipitación disminuirán.

Crudos con un alto contenido de saturados, pocos aromáticos y resinas tendrán mayor probabilidad de precipitación de asfaltenos que los petróleos con pequeñas cantidades de saturados. La determinación de los porcentajes de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos presentes en el crudo se lleva como una medida de control de la precipitación. Este tipo de caracterización se conoce con el nombre de Análisis SARA (Porcentaje de hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos presentes en el crudo). (Grey & Ayola, 2015)

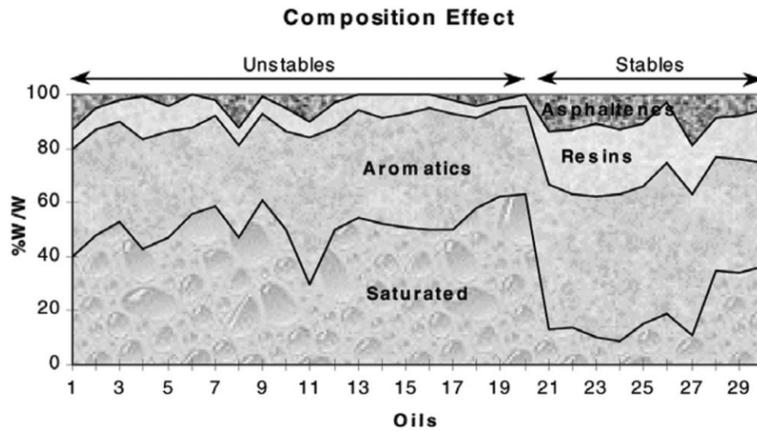


Fig.21- Efecto composicional en la estabilidad de un crudo. (Nghiem & Kohse, 2006)

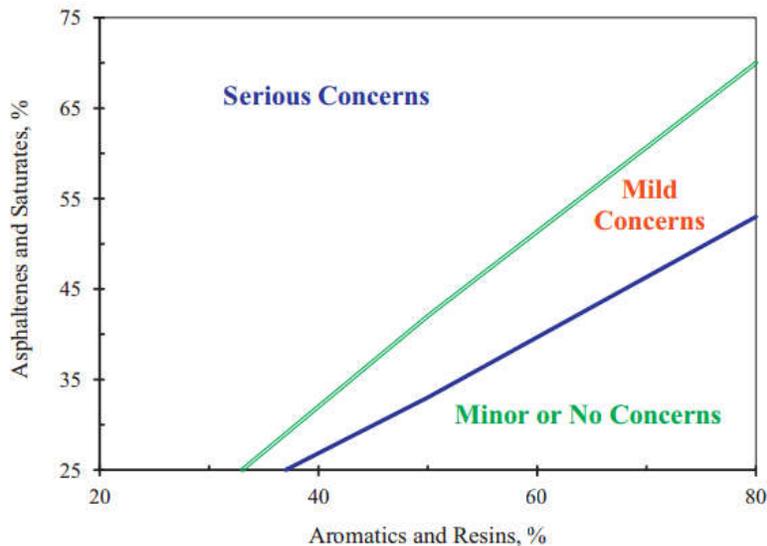


Fig.22- Posibilidad de depositación de parafinas en base al porcentaje de asfaltenos-saturados versus aromáticos-resinas. (Zebdehboudi, y otros, 2014)

El porcentaje presente de asfaltenos en el petróleo es indicativo de la probabilidad de precipitación en el sistema. La determinación del porcentaje de asfaltenos es aplicable a cualquier tipo de crudo y permite determinar la segregación de petróleos crudos, para tomar control de los pozos candidatos a la instalación de un sistema de inyección de química, así como la caracterización de yacimientos donde se encuentran los pozos de petróleo.

#### 2.1.2.2.6.Otros Factores.

Se deben considerar otros factores de naturaleza dinámica como la viscosidad del petróleo, ésta cuando es alta, impide la depositación por ser menos probable la formación de flóculos, siendo más probable la depositación de asfaltenos en crudos medianos y livianos que en crudos pesados. De

aquí que se espere que la máxima precipitación de asfaltenos tenga lugar a viscosidades cercanas a la de referencia en la presión de burbuja.

La presencia de sólidos suspendidos en el crudo como finos de arcillas o minerales, limaduras de metales, sedimentos y grava, es otro factor a tener en cuenta, puesto que pueden actuar como núcleos donde se adhieren los coloides. Este efecto ocurre, sobre todo, a nivel de las perforaciones y es más pronunciado en las tuberías donde las rugosidades y asperezas internas también representan sitios de nucleación para estos compuestos. (Alayon, 2004) (Grey & Ayola, 2015) (Caro, 2009)

### **2.1.2.3. Tratamiento Químico de Asfaltenos.**

En general el procedimiento más efectivo para la prevención de problemas relacionados a la depositación de parafinas está en lograr configurar las condiciones de producción para que se mantengan fuera de la envolvente de precipitación de asfaltenos establecida para el pozo, lo que representaría minimizar las caídas de presión dentro del sistema de producción o el mantenimiento de ésta por inyección de agua. En caso de que la prevención no pueda ser lograda por estos mecanismos, por medio de tratamientos químicos, es posible prevenir o desplazar la depositación de asfaltenos a una locación en la que pueda ser tratada con mayor facilidad.

Dentro de los diferentes tipos de tratamientos aplicables a la prevención o remoción de asfaltenos, los químicos son los más comunes ya que permitirán tratar las deposiciones tanto en el pozo como en las formaciones productoras, éstos se enfocarán en dos áreas, la inhibición y la remoción.

#### **2.1.2.3.1. Inhibidores de Asfaltenos.**

Siendo la interacción de absorción entre asfaltenos y moléculas anfifílicas como la resina natural o sintética considerada el parámetro más importante en la estabilización de las micelas de asfaltenos en el crudo, los inhibidores de asfaltenos consiguen su objetivo al estar constituidos por polímeros orgánicos resinosos con grupos funcionales que interactúan con los asfaltenos de forma similar a las resinas naturales, manteniendo de esta forma los asfaltenos en solución. Estos proveen de una inhibición real ya que previenen la agregación de las moléculas de asfaltenos, por consiguiente, modificando su presión de *onset* (inicio de precipitación) y manteniéndolos en solución dentro de un rango mayor de presión y temperatura. Se debe señalar que si el inhibidor de asfaltenos contiene cadenas largas de alquilo podrá ayudar de igual forma a la dispersión de agregados de asfaltenos ya formados de aquí que algunos inhibidores de asfaltenos puedan ejercer como dispersantes.

Es conocido que el *performance* de los inhibidores de asfaltenos es específico al crudo a tratar. Un producto que trabaja de forma adecuada en un tipo de crudo podrá no funcionar en otro pozo con crudo de características diferentes. Esto se debe parcialmente a la presencia de ácidos orgánicos en el mismo. Dada la variabilidad en estructura que poseen los asfaltenos, es de suma importancia la evaluación del polímero inhibidor en una muestra del crudo específico donde será aplicado. De no ser seleccionado de forma correcta, algunos asfaltenos podrán presentar un efecto adverso incrementando la precipitación de asfaltenos en comparación al sistema sin tratar.

Algunos inhibidores de asfaltenos han demostrado poseer un nivel de concentración crítico debajo del cual ningún efecto en el tratamiento del crudo será observado, pero una vez por arriba de éste, mostrarán un incremento dramático en su función de prevenir la floculación de los asfaltenos. Sin embargo, otros inhibidores de asfaltenos no mostrarán una concentración crítica mínima, pero sí un efecto acumulativo en la reducción de la cantidad de asfaltenos precipitados. En general un inhibidor no será totalmente eficiente en la prevención de la depositación, esperándose resultados alrededor del 50% al 70% de efectividad.

A diferencia de los inhibidores de asfaltenos, aquellos que presenten propiedades dispersantes no buscarán prevenir la precipitación de éstos por floculación, más sí la reducción del tamaño de las partículas de asfaltenos con la finalidad de mantenerlas en suspensión y reducir su depositación.

Los inhibidores deberán ser colocados en el crudo aguas arriba de la locación donde la precipitación de los mismos ocurre (presión de *onset* es alcanzada). El mejor mecanismo para su colocación es a través de la inyección continua y directa donde exista el riesgo de depositación, de aquí que en sistemas de completación en los que un sistema capilar se encuentre pre-instalado, la inyección continua de inhibidores podrá ser aplicada de forma ideal. (Alayon, 2004) (Ebtisam F. Ghloum, 2010) (Grey & Ayola, 2015)

#### **2.1.2.3.2.Solventes de Asfaltenos.**

Partiendo de que ninguno de los métodos de mitigación de asfaltenos es 100% efectivo, la remediación se convierte típicamente inevitable si la depositación de asfaltenos es un riesgo. Dependiendo de la locación de los depósitos, los métodos convencionales de remoción incluirán métodos mecánicos, químicos solventes o una combinación de éstos.

En caso de presentarse depósitos de asfaltenos en el sistema de producción en pozo donde la remoción mecánica sea insuficiente o no pueda ser realizable, las técnicas de remediación involucrarán el uso de químicos solventes (con o sin la adición de dispersantes) además de la adición de calor como mejorador de la efectividad de los mismos.

Los solventes tradicionalmente elegidos son el xileno y el tolueno que han probado en el tiempo su efectividad en la disolución de depósitos de asfaltenos, pero es de señalar que mezcla de cortes de refinería también han sido empleados como solvente de depósitos, siendo más económicos y efectivos que el xileno, pero es de esperar que, debido a la variabilidad química de los asfaltenos, el uso de un corte de refinería como solvente deberá ser hecho a medida, un solo tipo de mezcla no necesariamente funcionará de forma general en el campo petrolero.

Como alternativa productos naturales, pero más costosos como el terpeno han sido usados de forma efectiva como solvente, remplazando al xileno por motivos de salud, seguridad, así como consideraciones ambientales.

Ciertos compuestos de alquibencenos logran estabilizar (disolver y dispersar) asfaltenos en solventes alifáticos simples como el heptano, también el altamente polar ácido p- (n-dodecil) bencenosulfonato de sodio es un compuesto altamente efectivo.

Ácidos de cadenas carboxílicas largas han sido identificadas como desasfaltantes efectivos, al reaccionar con los precipitados de asfaltenos vía enlaces de hidrógenos y surfactantes de cadenas aniónicas largas han también demostrado ser efectivas, pero este tipo de químicos no es idóneo en los sistemas de producción debido a que promueven la formación de emulsiones.

Es común que los operadores se apoyen en la realización de baños periódicos de solventes aromáticos para la remoción de depósitos de asfaltenos, sin embargo, los pozos en producción deben permanecer cerrados el tiempo suficiente para garantizar la efectividad del tratamiento. Existe además un riesgo adicional si el solvente llega a alcanzar la formación productora, ya que cambios en la mojabilidad podrán alterar la permeabilidad relativa al crudo de la misma causando una reducción dramática en la tasa de producción. Además, existe la posibilidad de que depósitos desalojados sean desplazados dentro de la formación durante la realización del forzamiento (*bullheading*). Aunado a esto, los solventes aromáticos pueden presentar un riesgo ambiental ya tienden a disolver los sellos elastoméricos. (Jasinsky, 2006) (Alayon, 2004) (Grey & Ayola, 2015)

## **2.2. Factores de Tipo Inorgánico.**

El fluido de producción de un yacimiento de petróleo está compuesto básicamente por crudo, gas asociado y gas disuelto, la proporción de cada uno definirá su GOR, sin embargo, la producción de muchos pozos a nivel mundial está compuesta en su mayoría por agua y algunos sólidos, más si se está explotando un yacimiento maduro y posee algún tipo de recuperación secundaria o mejorada.

El agua de formación posee una particularidad, la cual permite transportar de manera iónica o disuelta una gran cantidad de sales fuertemente asociadas al ambiente geológico de depositación del reservorio y la diagénesis que pueda ocurrir entre los compuestos minerales que existan, esto da lugar a un fluido complejo y que, en muchas ocasiones, algunas de sus fases inorgánicas se encontrarán sobre el límite de saturación debido a su concentración, temperatura y presión de fondo de pozo.

El agua que se encuentra en los yacimientos de carbonatos y areniscas cementadas con calcita por lo general contiene una gran cantidad de cationes bivalentes de calcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ) y magnesio ( $\text{Mg}^{+2}$ ). Con frecuencia, los fluidos que se encuentran en una formación de areniscas contienen cationes de bario ( $\text{Ba}^{+2}$ ) y estroncio ( $\text{Sr}^{+2}$ ). Una complejidad adicional es la solubilidad de los minerales de carbonatos en presencia de gases ácidos, como el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y el ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ). La solubilidad de los carbonatos aumenta a medida que disminuye la acidez del fluido, y tanto el  $\text{CO}_2$  como el  $\text{H}_2\text{S}$  a altos niveles de presión proporcionan suficiente acidez. (Crabtree M. , 1999)

La presencia de gases ácidos no sólo generará cambios en el mecanismo de precipitación de sales minerales contenidas en el agua sobre la tubería, sino que, a su vez, participan directamente en la degradación del material por efecto de la corrosión. El medio en fondo de pozo podrá propiciar un determinado tipo de corrosión, debido a que el agua salada (aniones y cationes), vapor de agua y otros gases como el ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), el anhídrido sulfuroso ( $\text{SO}_3$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y el ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), son compuestos que pueden surgir en fondo de pozo ya que el azufre, carbono, oxígeno e hidrogeno, son elementos intrínsecos en la síntesis vegetal, que tiempo

geológico después, más presión, temperatura y algunas bacterias, darán origen al hidrocarburo en distintas fases o periodos de madurez. (Crabtree M. , 1999)

El ácido nafténico, acético, fórmico, así como otros solventes orgánicos son medios corrosivos, sin embargo, en general, los materiales inorgánicos serán más corrosivos que los orgánicos, por ello no se tendrán en cuenta durante el desarrollo de este documento.

### **2.2.1. Incrustaciones y Mecanismos de Depositación.**

Las incrustaciones se componen básicamente de sales minerales dispersas o ionizadas en el agua, el origen de estas moléculas, su tipo y su concentración depende exclusivamente del tipo de roca reservorio y de su historia sedimentaria, las sales pueden estar o no sobre un límite de saturación ya que su solubilidad está relacionada a la presencia de otro tipo de sales como el cloruro de sodio (NaCl) , reducción de temperatura y presión durante el recorrido de la producción, gases en solución dentro de la fase acuosa, acidez o basicidad de la misma y en el caso de pozos inyectoros, la incompatibilidad de aguas, pueden desencadenar o no la precipitación de cristales. Cualquiera de estas condiciones puede generar un escenario para la inducción de una precipitación lenta o acelerada de estos compuestos químicos sobre todas las líneas de flujo, tanto así que, en casos excepcionales, un pozo puede sufrir un taponamiento u obstrucción de su diámetro interno en cuestión de horas.

- *Formación de incrustaciones:*

El primer desarrollo dentro de un fluido saturado es una formación de grupos de átomos inestables, proceso denominado nucleación homogénea. Los grupos de átomos forman pequeños cristales (semillero de cristales) provocados por fluctuaciones locales en el equilibrio de la concentración de iones en las soluciones sobresaturadas. Seguidamente, los cristales crecen por adsorción de iones sobre las imperfecciones de sus superficies, con lo cual aumentan de tamaño.

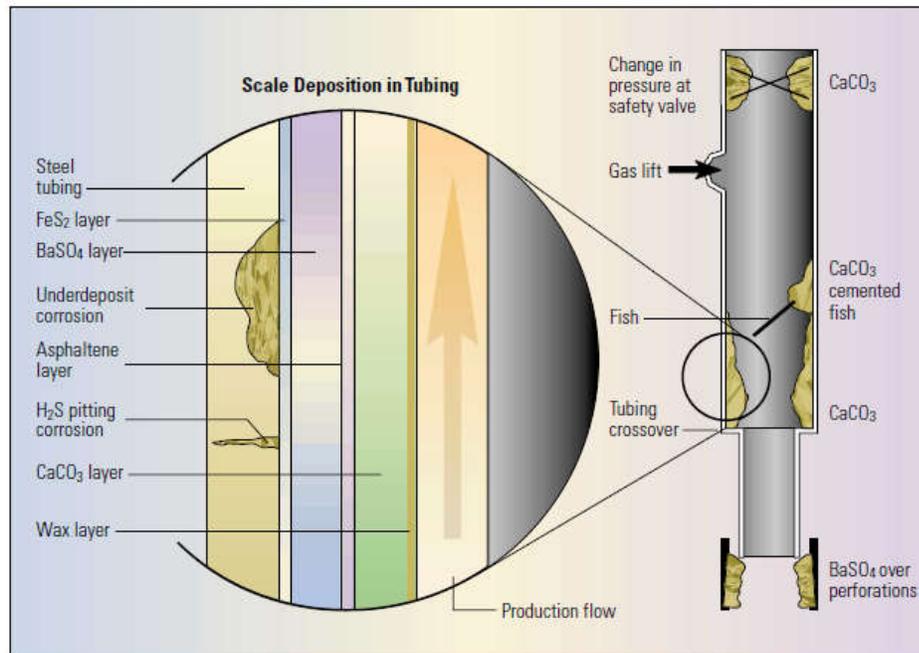
La energía necesaria para que el cristal crezca proviene de una reducción en su energía libre superficial, que disminuye rápidamente a medida que aumenta el radio, una vez superado un cierto radio crítico. Esto implica que los cristales grandes tienden al continuo crecimiento de los mismos, y además que los cristales pequeños se pueden re-disolver. Por lo tanto, dado un cierto grado de sobresaturación, la formación de cualquier semillero de cristales va a favorecer el aumento del crecimiento de incrustaciones minerales. El semillero de cristales, de hecho, actúa como un catalizador en la formación de incrustaciones.

El crecimiento de cristales también tiende a iniciarse sobre una superficie preexistente de límite de fluidos, proceso denominado nucleación heterogénea. Los sitios en que se produce la nucleación heterogénea incluyen los defectos en las superficies, como las asperezas en la superficie de los tubulares, o incluso en las juntas y costuras de las tuberías de producción. Un alto grado de turbulencia también puede hacer las veces de un catalizador para el depósito de sedimentos. Se observa entonces que la acumulación de incrustaciones puede ocurrir cuando la presión de fluencia coincide con la presión del punto de burbuja. Esto explica por qué los depósitos de sedimentos se desarrollan rápidamente en los equipamientos de completación de fondo. (Crabtree M. , 1999)

- *Identificación de las Incrustaciones, (ubicación de los depósitos):*

Desde el punto de vista de la tubería de producción, las incrustaciones pueden presentarse como una capa espesa adherida a las paredes interiores. Con frecuencia tienen varios centímetros de espesor y presentan cristales de hasta 1 cm o más. El efecto principal de la formación de incrustaciones en las tuberías es la reducción en la tasa de producción por reducción en el área de flujo, originándose un aumento en la caída de presión. Si aumenta el crecimiento de los minerales depositados, se hará imposible el acceso a secciones más profundas del pozo, y finalmente las incrustaciones podrán terminar por bloquear parcial o completamente la producción.

La composición química de las incrustaciones en las tuberías puede variar, ya que se trata de capas de sedimentos depositados a lo largo de la vida del pozo. Por lo general, las incrustaciones incluyen capas de asfaltenos o de ceras parafínicas, las capas de incrustaciones que se encuentren más cercanas a la superficie de las tuberías podrán contener sulfuros de hierro, carbonatos o productos corrosivos. (Crabtree M. , 1999)



*Fig.23 - Deposición de incrustaciones en la tubería de producción. (Crabtree M. , 1999)*

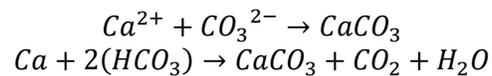
En cuanto a los pozos inyectores, los daños provocados por incrustaciones por lo general se originan en procesos activados por la temperatura del agua de inyección. Además, en las inmediaciones del pozo puede producirse una mezcla incompatible cuando el agua de inyección se pone en contacto con el agua de formación o con la salmuera usada durante la completación. Este problema se limita a las etapas iniciales de la inyección, cuando el agua entra en contacto con otra incompatible en la región cercana al pozo. Las incrustaciones que se forman en este punto pueden disminuir la permeabilidad de la formación y reducir la efectividad de la estrategia de inundación. De igual manera en sistemas inyectores que usan aguas de producción de distintos yacimientos, pueden presentarse fenómenos de precipitación, desde el mismo momento de la combinación en las

facilidades de superficie, así como a lo largo de éstas, ya que la temperatura del fluido irá cayendo y las caídas de presión en los diferentes sistemas de bombeo inducirán su adhesión, generando graves problemas a las líneas de producción y equipos en las baterías de inyección.

### 2.2.1.1. Tipos de Incrustaciones.

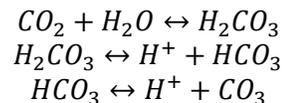
#### 2.2.1.1.1. Carbonato de Calcio (CaCO<sub>3</sub>).

La incrustación de carbonato de calcio, o calcita es frecuentemente encontrada en la industria petrolera. Los cristales formados por el carbonato de calcio son de gran tamaño, pero cuando la incrustación contiene impurezas, son en forma de cristales divididos con apariencia uniforme. El carbonato puede ser identificado cualitativamente mediante la adición de unas cuantas gotas de ácido mineral y puede formarse por la combinación del ión calcio ya sea con el ión carbonato o bicarbonato.



- *Efecto de la presión:*

La solubilidad del carbonato de calcio es ampliamente influenciada por la presión parcial del CO<sub>2</sub>, la temperatura y la concentración de sales en la solución. Cuando el dióxido de carbono entra en contacto con el agua, éste se disuelve y forma ácido carbónico, la ionización del mismo es ilustrada por las siguientes reacciones.



La solubilidad del CaCO<sub>3</sub> aumenta cuando la presión parcial del CO<sub>2</sub> aumenta. El efecto llega a ser menos pronunciado a medida que la temperatura incrementa. Lo contrario también es cierto. Esta es una de las principales causas de la depositación de incrustación de la calcita. En cualquier punto del sistema donde ocurra una caída de presión, la presión parcial del CO<sub>2</sub> en la fase gaseosa disminuye, el dióxido de carbono sale de la solución y el pH del agua aumenta. Caídas de presión a través de una restricción tales como válvulas u orificio pueden también inducir turbulencia local, la cual puede ayudar a iniciar la depositación de la incrustación.

- *Efecto de la temperatura:*

Contrario al comportamiento de muchos materiales, el carbonato de calcio llega a ser ligeramente menos soluble si la temperatura aumenta, a medida que el agua se calienta hay mayor probabilidad de que se forme la incrustación. Un agua que en superficie no es incrustante puede serlo en el pozo si la temperatura de fondo es lo suficientemente alta. Esto también es la razón por la cual el CaCO<sub>3</sub> es con frecuencia encontrado en tubos de fuego de equipos de calentamiento. El agua del yacimiento disminuirá su temperatura a medida que ésta ascienda hacia la superficie; esto ayuda a

incrementar la solubilidad del carbonato de calcio. La disminución de la temperatura cerca de la superficie incrementa la solubilidad, pero la disminución de la presión causa pérdidas de CO<sub>2</sub> a fin de disminuir la influencia de la temperatura. La disminución en la solubilidad debido a la baja presión del CO<sub>2</sub> es menor que el incremento en la solubilidad causado por la disminución de temperatura.

- *Efecto del pH:*

La cantidad de CO<sub>2</sub> presente en el agua afecta el pH y la solubilidad del carbonato de calcio. A menor pH, es menos probable que la precipitación ocurra y viceversa.

- *Efecto de las sales minerales:*

La solubilidad del carbonato de calcio aumenta a medida que el contenido de sales disueltas en el agua aumenta. El incremento de los sólidos totales disueltos (sin incluir los iones de calcio o carbonato), aumenta la solubilidad de la calcita en el agua y disminuye la tendencia de incrustación hasta un máximo de aproximadamente 200.000 mg/l. (Crowe, 1994)

#### **2.2.1.1.2.Sulfato de Calcio (CaSO<sub>4</sub>).**

El sulfato de calcio usualmente precipita directamente sobre las superficies metálicas de las líneas de flujo. Los cristales de sulfato de calcio son más pequeños que los de carbonato de calcio y la vez generalmente más dura y densa. El sulfato no efervesce cuando es tratado con ácido y no se puede remover satisfactoriamente por acidificación. Generalmente el yeso es la forma más estable a bajas temperaturas, mientras que la anhidrita se formada a altas temperaturas. Su depositación puede ser causada por evaporación.

- *Efecto de la presión:*

La solubilidad del sulfato de calcio en agua incrementa con la presión. La caída de presión puede ser una de las principales causas de incrustación del CaSO<sub>4</sub> en pozos productores. La caída de presión cerca de la cara del pozo puede crear una incrustación en la formación y también en el *tubing*. En lugares donde existe turbulencia y/o caída de presión se puede presentar incrustación de sulfato de calcio debido a la liberación de gases ácidos; algunos de estos sitios son: restricciones, desvíos, codos, bombas, válvulas de descarga, estranguladores, platos desviadores, placas orificio, etc.

- *Efecto de la temperatura:*

La solubilidad del yeso aumenta con la temperatura hasta aproximadamente 400°C, luego disminuye con la temperatura; este comportamiento temperatura-solubilidad es completamente diferente al presentado por el carbonato de calcio. La anhidrita llega a ser menos soluble que el yeso, de este modo se podría esperar que la anhidrita sea la forma preferida de CaSO<sub>4</sub> en pozos de mayor profundidad y temperatura.

La temperatura a la cual la forma de las incrustaciones cambia de yeso a anhidrita o hemihidrato es función de muchos factores, incluyendo la presión, contenido de sales disueltas, condiciones de

flujo, y la velocidad a la cual las diferentes formas de sulfato de calcio pueden precipitar de la solución. Predecir cuál forma del sulfato de calcio precipitará bajo un conjunto de condiciones dadas es muy difícil, aunque la formación de anhidrita podría esperarse sobre los 400°C en lugar del yeso debido a su baja solubilidad, el yeso podría ser encontrado a temperaturas de hasta 100°C.

- *Efecto de las sales disueltas:*

La presencia de cloruro de sodio (NaCl) o sales disueltas diferentes a los iones calcio o sulfato aumenta la solubilidad del yeso o anhidrita, semejante a como lo hace con el carbonato de calcio, hasta una concentración de 150.000 mg/l, un mayor incremento en el contenido de sal disminuirá la solubilidad del sulfato de calcio. (Kumar, 1995)

#### **2.2.1.1.3.Sulfato de Bario (BaSO<sub>4</sub>).**

El sulfato de bario es la menos soluble de las incrustaciones. Se presenta cuando se combinan los iones de bario con los iones sulfato; por lo general se encuentran junto a depósitos de sulfato de estroncio. La solubilidad del sulfato de bario es tan baja, que una vez se combinan los iones bario y sulfato, el compuesto resultante se precipita casi de inmediato; por esta razón es raro encontrar cantidades significativas de ambos iones en una misma agua. Cuando ambos iones están presentes, esto normalmente es el resultado de la mezcla de dos o más aguas debido a fugas o roturas en la tubería de revestimiento, deficiencia en la cementación o por la necesidad de mezclar aguas en proyectos de inyección.

- *Efecto de la presión:*

La presión incrementa la solubilidad del sulfato de bario mediante el mismo mecanismo que incrementa la solubilidad del sulfato de calcio. En resumen, el sulfato de bario tiende a presentarse cuando se disminuye la temperatura, el contenido de sales disueltas y la presión.

- *Efecto de la temperatura:*

La solubilidad del sulfato de bario incrementa con la temperatura. En un campo con problemas de sulfato de bario, este no precipitará en el fondo del pozo inyector sino en condiciones de superficie, por lo tanto, son más comunes los problemas en pozos productores y el tratamiento químico deberá hacerse será a nivel de facilidades de superficie.

- *Efecto de las sales disueltas:*

La solubilidad del sulfato de bario en agua aumenta por las sales disueltas de forma similar al caso del carbonato de calcio y el sulfato de calcio. (Kumar, 1995)

#### **2.2.1.1.4.Sulfato de Estroncio (SrSO<sub>4</sub>).**

El sulfato de estroncio se forma de la reacción del ión estroncio con los iones sulfato. El nombre del mineral formado por el sulfato de estroncio es la celestita. El comportamiento de la solubilidad del

sulfato de estroncio es muy similar al del sulfato de bario, excepto que el sulfato de estroncio es mucho más soluble. El sulfato de estroncio tiene una solubilidad de 144 mg/l en agua pura a una temperatura de 250°C. La solubilidad de estroncio aumenta con la temperatura y el contenido de sales disueltas. Rara vez el sulfato de estroncio se presenta en su formato simple. Este usualmente co-precipita con el bario para formar incrustaciones (Ba, Sr) SO<sub>4</sub> y se presenta en proporciones que van desde 1,25% a 15,9% de sulfato de estroncio, el resto del depósito puede ser sulfato de bario. En resumen, la posibilidad de formación de depósitos de sulfato de estroncio aumenta cuando se incrementa la temperatura y el contenido de cloruro de sodio hasta un máximo aproximado de 125.000 mg/l. (Crowe, 1994)

#### **2.2.1.1.5. Compuestos de Hierro.**

Los depósitos de hierro pueden originarse por dos fuentes, una son los iones de hierro presentes en el agua de producción y la otra el resultado de la corrosión de los componentes metálicos. El agua de formación contiene normalmente concentraciones bajas de hierro natural (máximo 100 ppm) en forma de ión ferroso (Fe<sup>++</sup>) o férrico (Fe<sup>+++</sup>). Es raro encontrar en el agua de formación valores tan altos de hierro como 100 ppm, por lo tanto, valores mayores serán indicativos de corrosión.

- *Compuestos de hierro ocasionados por el O<sub>2</sub>:*

Los compuestos de óxido de hierro pueden formar incrustaciones o permanecer en el agua como coloides en suspensión. Los depósitos incrustantes de óxidos son muy comunes y son llamados herrumbres, estos depósitos varían considerablemente, algunos pueden ser incrustaciones duras, densas y bastantes adherentes; otras son simplemente depósitos blandos, pocos adherentes y porosos, también pueden encontrarse en distintos colores: rojizos (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coloidal) y negros (FeO coloidal), siendo éste bastante magnético.

- *Compuestos de hierro ocasionados por el CO<sub>2</sub>:*

Debido a que muchas aguas de formación contienen cantidades considerables de dióxido de carbono disuelto, el agua con hierro soluble con frecuencia formará depósitos de carbonato de hierro. En estos casos el hierro soluble está presente como bicarbonato de hierro y precipitará principalmente en lugares donde se presente una caída de presión drástica. El carbonato de hierro (FeCO<sub>3</sub>) es formado cuando los iones ferrosos reaccionan con el carbonato en ausencia de oxígeno, cuando los iones bicarbonatos se descomponen en presencia de calor y cuando se presenta corrosión por CO<sub>2</sub>. (Kumar, 1995)

- *Compuestos de hierro ocasionados por la acción bacteriana y el H<sub>2</sub>S:*

Las incrustaciones de sulfuro de hierro pueden ser: kansita (Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub>), Piratita (Fe<sub>0.875</sub>S) y la Pirita (FeS<sub>2</sub>). Los depósitos de sulfuro de hierro son delgados y adherentes. Cuando la incrustación de sulfuro de hierro está parcialmente oxidada, puede formar incrustaciones magnéticas de hierro, las cuales pueden causar daños severos, debido a su dificultad de remoción y que, al ser catódicas al hierro del acero de los componentes, provocarán corrosión por picaduras (*pitting*).

#### **2.2.1.1.6. Incrustaciones de $MgCO_3$ y $Mg(OH)_2$**

Se encuentran en sistemas que manejan agua de mar y salmueras superficiales que contengan elevadas cantidades de magnesio en solución. Estos depósitos se presentan cuando el pH aumenta o cuando ocurre evaporación. Para su remoción se emplean ácidos. El carbonato de magnesio es cuatro veces más soluble que el carbonato de calcio y su depositación es afectada por los mismos factores que influyen en la depositación del carbonato de calcio.

#### **2.2.1.1.7. Compuestos de Sílica y Silicatos.**

Estos depósitos se encuentran en sistemas donde aguas con concentraciones altas de sílica soluble son usadas, además de temperaturas superiores a los  $100^\circ C$ , tal es el caso de los intercambiadores de calor. Estos depósitos varían mucho en composición y complejidad. Algunos depósitos de silicato pueden ser removidos con ácidos comunes, otros en presencia de ácido fluorhídrico y también se encuentran incrustaciones que sólo pueden ser removidas con álcalis fuerte en conjunto a etapas de tratamiento ácido.

#### **2.2.1.2. Métodos de Inhibición.**

Las incrustaciones pueden ser evitadas y/o minimizadas a través del uso de diferentes productos químicos siendo los más utilizados los inhibidores de incrustación.

- *Tipos de Inhibidores de Incrustación:*

Los inhibidores de incrustación son químicos que pueden demorar, reducir o prevenir la formación de éstas cuando se adicionan en pequeñas cantidades a aguas normalmente formadoras de depósitos. Los inhibidores empleados en operaciones de campo funcionan con uno o varios de los siguientes mecanismos.

- Previendo la nucleación, lo que bloquea la formación de cristales.
- Evitando el crecimiento de los cristales adsorbiéndose el inhibidor sobre su superficie cuando los mismos comienzan a formarse.
- Evitando que se adhieran nuevos cristales a los depósitos ya formados.

Otra de las funciones de los inhibidores es mantener los iones en solución y evitar que éstos se precipiten formando depósitos. La efectividad de la función controladora del inhibidor depende básicamente de las siguientes reglas.

- El inhibidor debe ser aplicado aguas arriba del punto de formación de los cristales.
- Se deben aplicar de forma continua. (Cheng, 2010)

- *Inhibidores Químicos Orgánicos:*

Son los que se utilizan con mayor frecuencia y no tienen problema de reversión. Los inhibidores orgánicos son aplicados en facilidades de superficie y pozos inyectoros por medio de suministro

continuo, usando bombas de inyección de químicos. Para el caso de pozos productores, éstos son tratados con inyección continua desde superficie (inyectándose el químico por el anular) o por forzamiento del inhibidor dentro de la formación (*squeeze*) para tratamiento en fondo de pozo.

- Ésteres orgánicos: Son los inhibidores más efectivos en el control de depósitos de sulfato de calcio  $\text{CaSO}_4$ . No se recomienda su uso por encima de los  $100^\circ\text{C}$ . Entre los más usados están el amino fosfato ésteres y el alcohol fosfato ésteres.
  - Fosfonatos orgánicos: Usados normalmente para la inhibición de incrustaciones de  $\text{CaCO}_3$ . Son más estables que los ésteres a altas temperaturas. Los más usados en la industria petrolera son los ATMP, HEDP, EDTA, EDTMP, HMDTMP, DETPMP, BHMTMP.
  - Polímeros orgánicos: Polímeros como los acrílicos se utilizan principalmente a altas temperaturas, incluso superiores a los  $175^\circ\text{C}$ . Los polímeros orgánicos usados comúnmente son los poliacrilatos, el polimetacrilato, la poliacrilamida y el polimeleato. (Kemmer, 1988)
- *Inhibidores Químicos Inorgánicos:*

Dentro de este grupo tenemos a los polifosfatos inorgánicos, siendo estos compuestos sólidos no cristalinos que se encuentran como polifosfatos de solubilidad simple, éstos se disuelven en agua rápidamente y son más costosos que los polifosfatos de solubilidad controlada que se disuelven lentamente en agua. Los polifosfatos inorgánicos más usados son el hexametáfosfato de sodio, el tripolifosfato de sodio y el tripolifosfato de potasio.

- *Dosis y Concentración:*

Las dosificaciones con que se aplican los inhibidores de incrustación frecuentemente oscilan entre 1 ppm y 20 ppm. Esto se mide mediante una prueba residual del producto químico aplicado. La concentración mínima del inhibidor en el punto más extremo del sistema puede ser de 2.5 ppm; esta concentración depende del producto y el volumen a aplicar. Se puede requerir de mayores concentraciones de inhibidor cuando el agua presenta muchos sólidos en suspensión, debido a que el producto químico se perderá por adhesión a la superficie de éstos. (Cheng, 2010)

- *Mecanismos de Inhibición:*

Los mecanismos por los cuales se piensa que los inhibidores de incrustación funcionan, involucran su accionar como dispersantes, antiprecipitantes, agentes queladores, modificadores de cristal, entre otras funciones. La mayoría de los inhibidores aplicados usan la alteración de la morfología del cristal como mecanismo de inhibición, lo que se conoce con el nombre de efecto de entrada. Solo los secuestrantes tales como el ácido etilendiaminotetra-acético (EDTA) y el ácido nitrotriacético (NTA) no utilizan el mecanismo anterior. El uso de quelatos como el EDTA evita que los cationes formen incrustaciones con carácter soluble. En el caso de los dispersantes, éstos pueden prevenir que los cristales se formen y se adhieran mutuamente en la superficie de las tuberías. Los polímeros a base de fosfonato cumplen su función cuando la primera incrustación empieza a formarse, muchos cristales diminutos precipitan del agua y es en este instante cuando los iones fosfonatos los cubren con la finalidad de evitar que éstos se agrupen y crezcan. (Oddo, 1999)

- *Selección de Inhibidores:*

Para encontrar el inhibidor más favorable para cada tipo específico de incrustación, se deberán seguir las siguientes consideraciones:

- Aplicabilidad con la incrustación a tratar debido a que existen inhibidores específicos para cada clase de escamas.
- Conveniencia del inhibidor en el método de aplicación, pues éste puede ser aplicado de forma continua, de forma sólida o por baches.
- Estabilidad a las condiciones de operación como temperatura, cantidad de sólidos suspendidos totales, etc.
- Solubilidad en el fluido a tratar y compatibilidad con los otros químicos involucrados en el tratamiento.
- Facilidad para su aplicación y monitoreo residual.
- Severidad del problema debido a que la eficiencia de muchos inhibidores es influenciada por el nivel de súper-saturación.

- *Evaluación de inhibidores:*

- Mediante *software*: Por medio de las propiedades específicas del pozo, temperatura, profundidad, caracterización de los iones, ayuda a evaluar el comportamiento del inhibidor que se está aplicando.
- Cupones de incrustación: Son cupones de acero insertados en la línea de flujo. La cantidad de escamas que se acumulen sobre el cupón será usada para evaluar un inhibidor que haya sido inyectado aguas arriba. Es importante señalar que si bien puede que no haya problemas serios de escamas en la locación donde se instaló el cupón, esto no será indicio de que el inhibidor prevenga efectivamente su formación, pudiéndose éstas depositar en el fondo del pozo, perforaciones o cualquier otro lugar lejos del mismo.

- *Evaluación de precipitación:*

También llamado *test* de precipitación, dos soluciones químicamente incompatibles son combinadas, la precipitación de los sólidos formados es medida en presencia de un inhibidor de concentración variable por medio de análisis químico, la cantidad de precipitado obtenido es entonces comparada con la cantidad de precipitado formado por la mezcla de soluciones que no contienen un inhibidor de incrustación. (Collins, 1995)

### **2.2.2. Corrosión Electroquímica.**

La corrosión interna en equipos, tuberías y dispositivos asociados al sistema de producción en fondo, es sin lugar a duda una de las causas principales por las que ocurren diferidas de producción motivo a *workovers* por reparación o sustitución de equipos o en casos extremos la pérdida del pozo al verse completamente comprometida su integridad, es así causal de posibles compromisos ambientales y en materia de seguridad industrial. Es común en el campo, encontrar diseños de

instalaciones donde se subestime el impacto que podría tener la corrosión en los mismos, probablemente porque, al inicio de la producción normalmente no es posible evidenciar la presencia de los principales agentes que la inducen y es una vez avanzada la explotación que factores como el corte de agua de formación o secundaria, así como gases corrosivos hacen presencia convirtiendo el sistema en un ambiente corrosivo.

Los mecanismos y la velocidad con la que ocurre la corrosión durante la producción, están relacionados directamente con el volumen producido de agua y su fisicoquímica, la concentración de gases corrosivos como el dióxido de carbono, el ácido sulfhídrico y el oxígeno, la presencia de microorganismos, la exposición del metal además de variables físicas como la presión, la temperatura y la velocidad del flujo, así como la interacción dinámica con otros elementos metálicos vecinos.

La presencia de agua dentro del pozo, ocasiona que los gases presentes en el interior como el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y el ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) se disuelvan, dando lugar a una disminución en el pH del agua. La corrosividad de ésta será finalmente función de la cantidad de estos dos gases que se mantengan en solución. Toda agua con valores de pH bajos (acidez) se considera corrosiva al acero.

El nivel de agresividad del oxígeno (O<sub>2</sub>), aún en concentraciones bajas, es de importancia, pero afortunadamente la presencia de éste en el fluido de producción es poco común. De forma contraria, éste puede estar presente en el agua que será inyectada en los pozos sujetos a recuperación secundaria.

El ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) es un gas que comúnmente está asociado a la producción de hidrocarburos, al disolverse en agua se convierte en un ácido débil, que en presencia de oxígeno compromete de forma adversa el sistema de producción. Su producto de corrosión es el sulfuro de hierro FeS, que generalmente se adhiere a la superficie del acero como un residuo de color oscuro tipo incrustante y bajo el cual, suelen generarse picaduras (*pitting*). El gas contaminante que se encuentra en mayor proporción en la producción es el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

La reacción por la cual ocurre la corrosión electroquímica en la tubería involucra la transferencia de carga entre el metal y el electrolito. La oxidación (corrosión) ocurre en el ánodo por la pérdida de átomos de metal desde la estructura al electrolito como iones.

En este caso, el hierro metálico se oxida (pierde electrones) al estado Fe<sup>2+</sup>, como un ion en la solución, produciendo así dos electrones y en el cátodo, se consumirán los electrones producidos de la reacción anódica en reacciones de reducción.

*Tabla.1- Principales características de las reacciones anódica y catódica. (NACE, 2003)*

<b>Reacciones Anódicas</b>	<b>Reacciones Catódicas</b>
Oxidación	Reducción
Pérdida de electrones	Ganancia de electrones

De forma esquemática se muestra en la figura 24, como ocurriría la corrosión en una sección interna de un pedazo de acero de tubería. En este caso, una zona de la tubería actúa como el ánodo y una región separada actúa como el cátodo. La distancia entre estas áreas llega a ser tan pequeña como unos milímetros y puede resultar de diferencias en la química local, reparaciones usando nuevos materiales de tubería entre otras muchas otras razones. También debe notarse que en cualquier momento dado un área podría ser el ánodo y otra el cátodo, pero éstas podrían intercambiarse de cambiar las condiciones. Así, sólo porque un área sea considerada el ánodo, no necesariamente significa que siempre lo seguirá siendo.

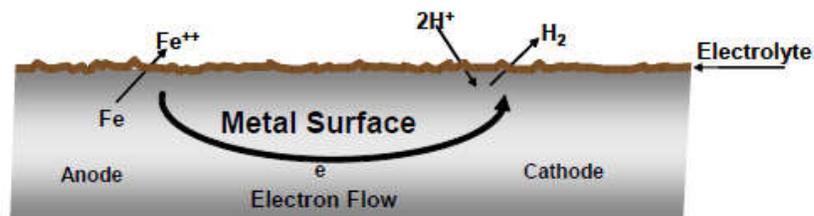


Fig.24- Presentación esquemática de la corrosión en tubería, Manual de Ingeniería de corrosión, (NACE, 2003)

### 2.2.2.1. Tubulares Empleados en la Producción de Pozos Petroleros.

Los tubulares de acero destinados a producción de petróleo y gas se clasifican de acuerdo a su uso en pozo o facilidades de superficie. A su vez las tuberías usadas en el pozo se sub-dividen en tuberías de producción (*tubing*) y de revestimiento (*casing*).

Los sistemas de producción de petróleo y gas requieren de materiales que cumplan con los requerimientos tanto en composición como en propiedades mecánicas necesarias para soportar las condiciones de servicio a las cuales serán sometidos. Dentro de la amplia gama de aleaciones desarrolladas por diferentes fabricantes, la industria petrolera emplea frecuentemente para tubulares de pozo productos especificados bajo la *Oil Country Tubular Goods*, OCTG por sus siglas en inglés.

Siendo a través de la norma API 5CT que el Instituto Americano del Petróleo, API por sus siglas en inglés, regula las especificaciones y requerimientos para la fabricación y desempeño de las tuberías usadas en pozos de petróleo o gas, sean éstas de producción o revestimiento.

En estas especificaciones los materiales se encuentran clasificados por grupos, cada grupo a su vez encierra una serie de grados que se distinguen, principalmente, por sus propiedades mecánicas, a las cuales no se hará referencia, sin embargo, se mostrará la composición básica Hierro-Carbón de la cual están fabricadas.

De forma adicional a las propiedades mecánicas, la composición, el tratamiento térmico y las soldaduras del acero, son características críticas a la hora de elegir un tubular adecuado para una operación en medio corrosivo. Es por esto que en la industria existen materiales exclusivos para los denominados servicio agrío o crítico, con grados de acero para alto colapso y ambientes corrosivos por presencia de ácido sulfhídrico y/o ácido carbónico, a fin de satisfacer las necesidades de las

operaciones con petróleo y gas caracterizadas por la combinación de presión externa elevada y la probabilidad de fisuración debido a la presencia de gases ácidos en disolución. Los factores que activan el fenómeno de la fisuración incluyen: estado de alta tensión, niveles elevados de acidez, presión parcial del H<sub>2</sub>S y/o CO<sub>2</sub> y microestructura susceptible (aleación). (Ghidina, 2003)

- *Descripción de los aceros.*

- Aceros al carbono: De no existir problemas de índole corrosivo o de esfuerzos de carga, el uso de aceros al carbono es la alternativa más conveniente y económica. El acero al carbono no es resistente a la corrosión dulce o corrosión por CO<sub>2</sub>, por lo que su uso no debería ser considerado en estos casos, a menos que se lo acompañe con un programa de monitoreo y de inhibición, o bien ante la presencia de ciertos tipos de petróleo de carácter protector. Cuando el problema se debe a H<sub>2</sub>S, es posible el uso de aceros al carbono bajo ciertas condiciones, en casos específicos según el nivel de fluencia requerido, la temperatura y los esfuerzos actuantes se deberá optar por aceros propietarios para servicio agrio. Los límites y criterios de aplicación para estos aceros se pueden obtener de varios trabajos y normas, entre las que se puede mencionar NACE Standart MR0175 o bien las publicaciones y los trabajos del Eurocorr.
- Aceros para servicio agrio: Si bien el H<sub>2</sub>S no es corrosivo en ausencia de agua, cualquier vestigio de humedad, el petróleo o el gas que lo contenga se tornará corrosivo. En ese escenario, el principal problema será el riesgo de Corrosión Bajo Tensión en Ambiente Sulfhídrico, SSCC por sus siglas en inglés. La ocurrencia de una falla violenta es la principal característica, la cual resulta de la combinación de tensiones axiales, susceptibilidad del material y el contenido de hidrógeno. El ión hidrógeno es lo suficientemente pequeño como para penetrar en el acero, alojarse en lugares preferenciales fragilizando al acero, la presencia de tensiones hará el resto. Para uso en este tipo de servicio se han desarrollado aceros de baja aleación que se obtienen sobre la base de la última tecnología en procesos que aseguran las propiedades mecánicas, químicas y metalúrgicas que se requieren para hacer frente al problema de ruptura frágil.
- Aceros alto colapso para servicio agrio: Debido a la existencia de ambientes altamente presurizados en presencia de gas H<sub>2</sub>S, se han desarrollado productos con resistencia al colapso y con alta resistencia a la fragilización por hidrógeno, superior a lo establecido por la API. El diseño se basa en el desarrollo de un producto de baja aleación, y en el estricto control de las variables involucradas en la fabricación del acero, la laminación y el tratamiento térmico. Este acero combina las características del acero para alto colapso con las del acero para servicio agrio.
- Aceros para servicio crítico: Los grados para servicio crítico tienen aplicación en ambientes con presencia de gas carbónico (CO<sub>2</sub>) en cantidades bajas. Se utilizan en conjunto con inhibidores de corrosión como el caso del 1% Cr o sin inhibidores como el 3% Cr. En ambos se recomienda el seguimiento con programas de computación y monitoreo continuo. En

general, cuando se habla de corrosión por CO<sub>2</sub>, ésta puede ser controlada utilizando aceros con alto contenido de cromo (13Cr, 15Cr). Los aceros para servicio crítico son una alternativa económica que hay que evaluar en cada caso.

- Aceros 13Cr, 15Cr y 13Cr S: De uso en ambientes con CO<sub>2</sub>, la selección de este tipo de aceros por lo general es la solución definitiva al ataque por éste. La resistencia a la corrosión de estos aceros se basa principalmente en la formación de un film estable de óxido de cromo sobre la superficie que hace de barrera entre el acero y el ambiente corrosivo. Este film estable puede ser obtenido con un 13% de Cr, de allí el éxito de los aceros 13Cr en ambientes con CO<sub>2</sub>. Ambientes más severos, con mayor presión parcial de CO<sub>2</sub>, mayor temperatura y contenido de cloruros, requieren un mayor porcentaje de elementos aleantes, tales como níquel y molibdeno. Generalmente la adición de níquel mejora la resistencia a hendiduras mientras que el incremento del molibdeno mejora la resistencia a ambos, hendiduras y a picaduras. Adicionalmente, se han desarrollado los aceros 15Cr y 13 Cr S que ocupan un escalón intermedio entre el tradicional L80 Cr13 y los sofisticados aceros Dúplex.
- Aceros Dúplex 22Cr, Dúplex 25Cr & Súper Dúplex 25Cr: Aplicación para ambientes muy corrosivos, generalmente caracterizados por alta concentración de cloruros, altas temperaturas y presiones elevadas de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S. En estos casos la solución al problema es el uso de aceros de muy alta aleación con alta concentración de cromo, así como también níquel y molibdeno. Los aceros Dúplex y Súper Dúplex tienen una excelente resistencia al picado, pueden ser utilizados en ambientes con alta presión de CO<sub>2</sub> y trazas de H<sub>2</sub>S, también con alta concentración de cloruros y en los que aceros de alto límite de fluencia sea requerido, estos aceros también presentan una gran resistencia a la corrosión por agua de mar. Por otro lado, los aceros austeníticos son recomendados en ambientes con temperaturas de hasta 200°C y presencia de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y cloruros. (Ghidina, 2003)

#### 2.2.2.2. Tipos de Corrosión Electroquímica.

Existen varios tipos de corrosión, así como mecanismos para su inducción, que hacen presencia durante el proceso de extracción de hidrocarburos. Como objetivo de este trabajo se hará referencia concreta a los tipos de corrosión relacionados de forma directa a las condiciones encontradas en fondo de pozo, basando su descripción en la información aportada por la *National Association of Corrosion Engineers*, NACE por sus siglas en inglés.

Tabla.2- Índice de ocurrencia de las fallas de materiales en fondo de pozo. (Kimura, Kataoka, & Nakano, 1996)

<b>Tipos de falla del material</b>	<b>% de ocurrencia</b>
Corrosión	33
Fatiga	18
Daño mecánico	14
Fractura frágil	9
Defecto de fabricación	9
Defectos de soldadura	7
Otros	10

A su vez, los tipos de corrosión presentes durante la producción se distribuyen aproximadamente según los porcentajes de ocurrencia que se presentan en la siguiente tabla.

Tabla.3- Porcentajes de ocurrencia según tipo de corrosión. (Kimura, Kataoka, & Nakano, 1996)

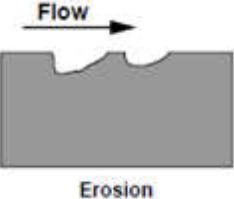
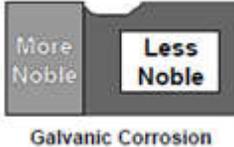
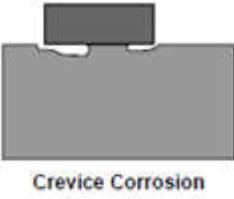
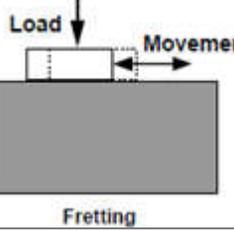
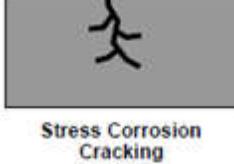
Tipos de corrosión	% de ocurrencia	
CO <sub>2</sub>	28	
H <sub>2</sub> S	18	Uniform Corrosion Layer Plug
En soldadura	18	
Por picadura ( <i>Pitting</i> )	12	 Pitting
Corrosión erosión	9	 Flow Erosion
Galvánica	6	 More Noble Less Noble Galvanic Corrosion
Por hendiduras ( <i>Crevice</i> )	3	 Crevice Corrosion
Fricción	3	 Load Movement Fretting
Corrosión bajo tensión ( <i>Stress Corrosion Cracking</i> )	3	 Stress Corrosion Cracking

Tabla.4-Resumen las formas de corrosión interna (NACE, 2003)

Tipos de corrosión	Definición	Características
Corrosión General/Uniforme	Corrosión distribuida más o menos uniformemente sobre la superficie de un material.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Intercambio de áreas anódicas y catódicas.</li> <li>- Puede ocurrir en lugares aislados de una tubería, pero el daño es uniforme dentro del lugar aislado.</li> <li>- Rugosidad general.</li> </ul>
Corrosión Localizada	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <i>Picadura</i>: corrosión localizada de una superficie de metal que está confinada a un área pequeña y tiene la forma de cavidades llamadas picaduras.</li> <li>- <i>Corrosión de hendidura</i>: corrosión localizada de una superficie de metal en o inmediatamente adyacente a un área que está protegida de exposición total al ambiente, debido a una proximidad estrecha del metal a la superficie de otro material.</li> </ul>	<p><i>Picadura</i>:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Ataque estrecho profundo.</li> <li>- Penetración rápida.</li> <li>- Rodeada por región no corroída.</li> <li>- Distribución estadística.</li> </ul> <p><i>Hendidura</i>:</p> <p>Ataque localizado que ocurre en áreas donde se restringe el acceso al ambiente circundante.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Metal-a-metal.</li> <li>- Metal-a-no metal.</li> <li>- Depósitos de desechos o productos de la corrosión.</li> </ul>
Corrosión Galvánica	Corrosión acelerada de un metal debido a un contacto eléctrico con otro metal más noble o con un conductor no metálico en un electrolito corrosivo.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Celda electroquímica clásica.</li> <li>- Metal a metal.</li> <li>- Metal a no metal activo.</li> <li>- Depósitos de ion de metal.</li> <li>- Contacto eléctrico.</li> <li>- Sumergido en electrolito.</li> </ul>
Ataque Relacionado con la Velocidad/Flujo	<p>Ocurre como resultado de pérdida de metal causada por velocidades altas del fluido de la superficie.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <i>Erosión</i>: la pérdida progresiva de material a partir de una superficie sólida, debido a la interacción mecánica entre la superficie y un fluido, un fluido multicomponente, o partículas sólidas arrastradas con el fluido.</li> <li>- <i>Erosión-corrosión</i>: Una acción conjunta que incluye corrosión y erosión en presencia de un</li> </ul>	<p><i>Erosión</i>:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Remoción de superficie metálica.</li> <li>- Velocidad y turbulencia.</li> <li>- Con o sin partículas.</li> <li>- Erosión mecánica-partículas.</li> <li>- Rasgos direccionales.</li> </ul> <p><i>Erosión-corrosión</i>:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Remoción de películas protectoras.</li> <li>- Velocidad y turbulencia.</li> </ul>

	<p>fluido corrosivo en movimiento o un material que se mueve por el fluido, acelerando la pérdida de material.</p> <p><i>Choque:</i> una forma de erosión-corrosión generalmente asociada con choque local de un fluido que fluye a gran velocidad contra una superficie sólida.</p> <p><i>Cavitación:</i> la formación y ruptura rápida de cavidades y burbujas dentro de un líquido que a menudo resulta en daño a un material en la interface sólido/líquido en condiciones de flujo turbulento severo.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Con o sin partículas.</li> <li>- Velocidad de separación.</li> <li>- Erosión mecánica-partículas.</li> <li>- Rasgos direccionales.</li> </ul> <p><i>Choque:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Erosión-corrosión localizada causada por turbulencia o flujo de choque.</li> <li>-Características direccionales.</li> <li>- Similar a la erosión corrosión.</li> <li>- Acelerado por gas o sólidos arrastrados.</li> <li>- Choque de caída de líquido.</li> </ul> <p><i>Cavitación:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Daño mecánico por el rompimiento de burbujas en un líquido.</li> <li>- Remoción de películas protectoras.</li> <li>- Daño mecánico directo al metal.</li> </ul>
Corrosión Inducida Microbiológicamente	El deterioro de un metal debido a los procesos de microorganismos.	<p>La interface entre la superficie del metal y los organismos puede alterarse física y químicamente.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Los microbios rompen la película pasiva y aceleran el ataque corrosivo.</li> <li>- Las comunidades microbianas pueden crear biopelículas.</li> </ul>
Agrietamiento Asistido por el Ambiente	<p>Fractura quebradiza de un material normalmente dúctil en donde el efecto corrosivo del ambiente es una causa.</p> <p>Formas de agrietamiento ambiental: agrietamiento inducido por hidrógeno (AIH), fragilización por hidrógeno (FH) y agrietamiento de corrosión por esfuerzo (ACE).</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Puede ocurrir rápidamente.</li> <li>-Fallas catastróficas.</li> <li>- Requiere tanto esfuerzo de tensión como ambiente específico.</li> <li>- Diferentes mecanismos para diferentes tipos.</li> </ul>

Se tendrán finalmente en cuenta en este documento los procesos corrosivos inducidos por gases ácidos, co-ayudados por una solución electrolítica acuosa como lo es el agua de formación.

#### 2.2.2.2.1. Tipos de Corrosión por CO<sub>2</sub>

Para los aceros de base hierro-carbono, la corrosión por CO<sub>2</sub> se puede manifestar básicamente de las siguientes maneras.

- *Corrosión uniforme o generalizada:*

Ésta ocurre por debajo de los 60 °C y es caracterizada por una reacción química o electroquímica que actúa uniformemente sobre la totalidad de la superficie del metal expuesta al entorno corrosivo. Resaltando que desde el punto de vista cuantitativo la corrosión por ataque uniforme representa el tipo de corrosión con mayor porcentaje de ocurrencia especialmente en los aceros.

- *Corrosión localizada (aproximadamente a 100°C):*

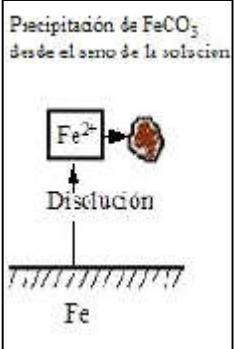
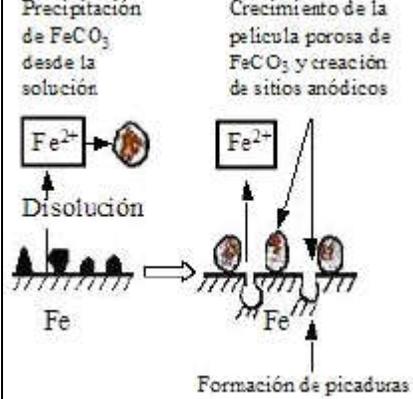
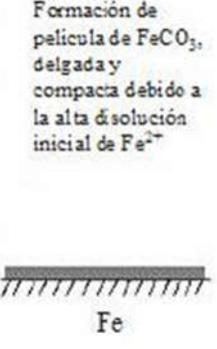
- Tipo hendidura: Se presenta en zonas afectadas por el calor, en tuberías soldadas, y áreas cercanas a los extremos recalcados de las mismas; zonas en las cuales se puede generar corrosión galvánica debido a la formación de macroceldas entre la matriz y dichas zonas. Este tipo de corrosión se acentúa en regiones donde el flujo es turbulento y se caracteriza por la formación de agujeros o perforaciones en las paredes de las tuberías, como producto del ataque localizado en las zonas afectadas por el calor de la soldadura del acero que destruye la estructura de granos de perlita laminar que sirven como anclaje a los productos de corrosión protectores.
- Tipo picadura: Originadas por la presencia de zonas anódicas y catódicas en la tubería. La picadura es una forma de ataque corrosivo que produce hoyos o pequeños agujeros en el metal. Es a menudo difícil de detectar porque los agujeros generados pueden cubrirse con los productos de corrosión. Además, el número y profundidad de los agujeros puede variar considerablemente y por eso la extensión del daño producido puede ser difícil de evaluar. En consecuencia, debido a su naturaleza localizada, puede ocasionar fallos repentinos e inesperados.

Para que ocurra la corrosión por picadura, los productos de corrosión deben tener defectos locales en su estructura. Estas imperfecciones pueden producirse debido al crecimiento no uniforme de las capas y/o al desgaste mecánico por erosión, cavitación, esfuerzos cortantes del fluido o abrasión, así como al crecimiento no uniforme de las capas influenciado por los efectos en la aleación, factores metalúrgicos, la presencia de ciertas especies químicas, la presión parcial de CO<sub>2</sub>, pH y la temperatura. (Newski, 1985)

- *Clasificación de los productos de la corrosión:*

En ambientes acuosos que contengan dióxido de carbono se ha encontrado que la temperatura ejerce notable influencia sobre la morfología y las propiedades de los productos de corrosión. En trabajos realizados por investigadores sobre corrosión por CO<sub>2</sub> en el hierro, se han identificado tres tipos en función de la temperatura.

*Tabla.5-Clasificación de los Productos de Corrosión en Función de la Temperatura. (Vinces, 2006)*

Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
<p>Se forman a temperaturas inferiores a los 60°C y están constituidos por carbonato de hierro (FeCO<sub>3</sub>) no adherentes. La corrosión es homogénea lo cual sugiere que el tipo de corrosión que se genera a estas temperaturas corresponde a la corrosión uniforme o generalizada.</p>	<p>Se forman alrededor de los 100°C donde la velocidad de corrosión es máxima. Presentan picaduras profundas (corrosión localizada) y cristales de carbonato de hierro con textura definida, la película de productos de corrosión formada es medianamente adherente y gruesa.</p>	<p>Se forman a temperaturas superiores a los 150°C donde se producen los menores valores de velocidad de corrosión debido a la formación de una película de productos de corrosión delgada, compacta y adherente constituida por FeCO<sub>3</sub>. A estas condiciones se considera que la corrosión por CO<sub>2</sub> es controlada por una rápida precipitación y baja disolución de los productos de corrosión que conforman la película superficial</p>
<b>Morfología</b>	<b>Morfología</b>	<b>Morfología</b>
 <p>Precipitación de FeCO<sub>3</sub> desde el seno de la solución</p> <p>Disolución</p> <p>Fe</p>	 <p>Precipitación de FeCO<sub>3</sub> desde la solución</p> <p>Crecimiento de la película porosa de FeCO<sub>3</sub> y creación de sitios anódicos</p> <p>Disolución</p> <p>Fe</p> <p>Formación de picaduras</p>	 <p>Formación de película de FeCO<sub>3</sub>, delgada y compacta debido a la alta disolución inicial de Fe<sup>2+</sup></p> <p>Fe</p>

La corrosión localizada está determinada por:

- Un crecimiento no uniforme de la capa de productos de corrosión.
- Factores metalúrgicos.
- La presencia de ciertas sustancias químicas.
- La presión parcial de CO<sub>2</sub>.
- El pH.

- La temperatura.

La heterogeneidad de la capa de corrosión promoverá la formación de picaduras, lo cual se explica por la formación de sitios anódicos a 100°C y la presencia de reacciones de competencia entre el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y FeCO<sub>3</sub> a 200°C en aceros al carbono.

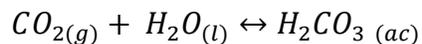
En cuanto a los factores metalúrgicos se destacan, la presencia de inclusiones de MnS como puntos de iniciación de “mesetas” siendo estas zonas afectadas por el calor en la tubería, las cuales pueden originar áreas de diferente potencial propiciando corrosión galvánica, tratamientos térmicos no adecuados que originen zonas de sensibilización propiciando el ataque selectivo sobre la cementita (Fe<sub>3</sub>C).

La presencia de cloruros, en general, aumenta la susceptibilidad de los aceros a la corrosión localizada y en presencia de oxígeno o cualquier medio oxidante, aún en pequeñas cantidades, acelerará este tipo de corrosión. (Vinces, 2006)

#### **2.2.2.2.1.1. Mecanismos de Formación y Reacciones de Corrosión por CO<sub>2</sub>.**

La corrosión por CO<sub>2</sub> ocurre cuando el dióxido de carbono se disuelve en agua formando ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), el cual es corrosivo frente a los aceros al carbono, por lo que, al entrar en contacto con la tubería, reacciona con el hierro del material para formar principalmente carbonato de hierro (FeCO<sub>3</sub>). La estabilidad del FeCO<sub>3</sub> depende de la temperatura, de la presión parcial de CO<sub>2</sub> y de las condiciones de flujo, afectando el grado de protección de la capa de pasivación. El proceso total de la corrosión puede ser dividido en cuatro pasos: La disolución de CO<sub>2</sub> en la solución acuosa para formar varias especies reactivas que participan en la reacción de la corrosión por dióxido de carbono, el transporte de estos reactivos a la superficie del metal, las reacciones electroquímicas (catódica y anódica) en la superficie del metal y el transporte de los productos de corrosión a la mayor parte de la solución.

Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado, el dióxido de carbono se disuelve en presencia de agua, formando un ácido carbónico, el cual es corrosivo frente a los aceros al carbono y permite que se lleven a cabo las reacciones de corrosión por CO<sub>2</sub>, como se observa en la siguiente reacción.



Varios mecanismos se han propuesto para la disolución del hierro en soluciones acuosas des-aireadas con dióxido de carbono. El principal proceso de corrosión puede ser resumido por tres reacciones catódicas y una anódica donde Las reacciones catódicas incluyen:

- La reducción del ácido carbónico en los iones del bicarbonato.
- La reducción de los iones del bicarbonato en los iones del carbonato.
- La reducción de los iones de hidrógeno.

Tabla .6-Reacciones de corrosión por CO<sub>2</sub> (Vinces, 2006)

Reacciones Catódicas	Reacciones anódicas
$2H_2CO_3 + 2e^- \rightarrow H_2 + 2HCO_3^-$	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$
$2HCO_3^- + 2e^- \rightarrow H_2 + 2CO_3^{2-}$	$Fe + OH^- \rightarrow FeOH^+ + e^-$
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	$Fe + OH^+ \rightarrow Fe^{+2} + OH^-$

Debido a estos procesos, una capa producto de la corrosión es formada en la superficie del acero. Las propiedades de ésta y su influencia sobre la velocidad de corrosión son factores importantes que deben considerarse cuando se estudia la corrosión en soluciones acuosas con dióxido de carbono.

El carbonato de hierro (FeCO<sub>3</sub>), juega un papel importante en la formación de capas protectoras, dada su baja solubilidad. Cuando el carbonato de hierro producto de la corrosión, precipita sobre la misma superficie corroída, la velocidad de desgaste del material disminuye ya que esta capa dificulta la difusión de productos del proceso corrosivo además de bloquear una porción del acero y evitar que estas reacciones electroquímicas se lleven a cabo por debajo de ésta. En las reacciones también puede estar involucrado el carburo de hierro o cementita, dependiendo de la temperatura del ambiente corrosivo. Este fenómeno de precipitación de capa de carbonato y carburo de hierro se usa para explicar la disminución de la velocidad de corrosión en los aceros al carbón con un aumento de la temperatura de 80°C a 150°C. (Vinces, 2006)

- *Factores que afectan la corrosión por CO<sub>2</sub>:*
  - Efecto del contenido de oxígeno: Como se mencionó anteriormente el FeCO<sub>3</sub> es inestable en presencia de oxígeno, por eso la capa pasiva normalmente se forma bajo condiciones anaeróbicas. En aplicaciones de campo, el oxígeno puede entrar al sistema de producción debido a la inyección de agua o de inhibidores.
  - Efecto del pH: El pH de la solución juega un papel importante en la corrosión de los aceros al carbono porque tiene influencia tanto en las reacciones electroquímicas; que permiten la disolución del hierro, como en la precipitación de películas protectoras que gobiernan varios de los fenómenos de transporte asociados con las reacciones de corrosión. La velocidad de corrosión decrece con un aumento del pH, esto se relaciona a la formación de bicarbonato y sales carbonatadas, así como al descenso de la solubilidad del FeCO<sub>3</sub>, lo cual alternadamente permite la formación de una película protectora.
  - Efecto del contenido de hierro: El contenido del catión ferroso en solución determina si es posible o no la formación de FeCO<sub>3</sub>, pues es necesario exceder el límite de la solubilidad para que el carbonato de hierro precipite. La velocidad de crecimiento del FeCO<sub>3</sub> depende de la temperatura y del nivel de sobresaturación.
  - Efecto de la velocidad de flujo: Usualmente la velocidad de corrosión incrementa con la velocidad del flujo debido a que evita la formación de películas pasivas de FeCO<sub>3</sub>, remueve las capas existentes o retarda el crecimiento de tales capas por el aumento de la

transferencia de masa de los reactivos cerca de la superficie. En ocasiones puede formarse un par galvánico asociado a la turbulencia del fluido o a la inclusión no metálica de partes en el sistema de levantamiento artificial o la tubería de producción.

- Concentración de CO<sub>2</sub>: La velocidad de corrosión uniforme aumenta con altas presiones parciales de CO<sub>2</sub> porque el pH de la solución decrece y la velocidad de reducción del ácido carbónico se incrementa.

*Tabla.7-Presencia de corrosividad según presión parcial de CO<sub>2</sub>. (Ueda, 1996)*

Condiciones	Corrosividad
$PCO_2 < 0.05MPa$	Muy poco Probable
$0.05MPa < PCO_2 < 0.2MPa$	Posible
$PCO_2 > 0.2 MPa$	Segura

- Efecto de la temperatura: A temperaturas menores a 60°C, la velocidad de corrosión uniforme aumenta con la temperatura. Se ha determinado que las capas protectoras son formadas más fácilmente a altas temperaturas y la velocidad de corrosión pasa a través de un máximo. La temperatura a la cual la susceptibilidad a la corrosión es más severa es alrededor de los 100°C. Esta conducta de la corrosión está relacionada a la formación del FeCO<sub>3</sub> que a su vez depende de la velocidad de flujo, concentración y presión parcial del CO<sub>2</sub> y el pH. (Ueda, 1996)

- *Características de los productos de la corrosión:*

Los productos de la corrosión son básicamente los causantes de la generación de películas sólidas que se depositan con algún grado de velocidad sobre la superficie de un metal corroído. En el caso de la corrosión por dióxido de carbonos, estas películas pueden ser formadas por productos insolubles, tales como los residuos de cementita (FeCO<sub>3</sub>), la cual queda expuesta por la disolución de la ferrita o la martensita.

- Carbonato de hierro (FeCO<sub>3</sub>): En aceros de baja aleación con un contenido de cromo considerable y a condiciones promedio de temperatura de 0°C a 80°C, presiones entre los 100 y 6.000 kPa y en ambientes con ausencia de oxígeno, confirmaron que la capacidad de protección de las capas producto de corrosión constituidas principalmente por carbonato de hierro (FeCO<sub>3</sub>), es una función de las presiones parciales de CO<sub>2</sub> y de la temperatura, esta capa brinda aislamiento y reducción visible, mas no total de la velocidad de corrosión. En un escenario paralelo, si las condiciones de temperatura son menores a 40°C y presiones por debajo de 500 kPa, la capa se genera de manera amorfa y no uniforme, presentando baja adherencia a la superficie del metal favoreciendo el avance de la degradación del acero. Estos resultados pueden ser considerados asumiendo que el carbonato de hierro precipita debido al elevado valor local del pH y a la alta concentración de iones ferrosos (Fe<sup>+2</sup>) en las cercanías a la superficie del metal. Este será el caso si las reacciones de corrosión llegan a ser limitadas por la transferencia de masa. Las altas velocidades iniciales de corrosión a elevadas temperaturas y presiones parciales de CO<sub>2</sub> favorecerán esta situación. Por lo tanto,

una rápida precipitación puede producir capas de carbonato de hierro delgadas, compactas y con mayor capacidad de protección. El hecho de que se incremente temporalmente la velocidad de corrosión con el aumento de la temperatura, es compensado por la formación de precipitados menos permeables y solubles.

- Óxido de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) Magnetita: En la mayoría de las investigaciones realizadas en la corrosión por  $\text{CO}_2$  se ha determinado que el principal constituyente de las películas de corrosión está representado por el carbonato de hierro ( $\text{FeCO}_3$ ), de cuya cinética de formación y disolución, dependen sus propiedades como acelerador o mitigador de la corrosión. Sin embargo, se ha encontrado la presencia del óxido de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) como otro constituyente de los productos que conforman las películas de corrosión superficiales, generalmente a condiciones de baja presión de  $\text{CO}_2$ , pequeñas cantidades de  $\text{H}_2\text{S}$  y altas temperaturas.
- Carburo de hierro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ): Se dice que la fase de carburo de hierro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) presente en el acero, se acumula en la superficie en estado desoxidado, y puede formarse en capas independientes o en conjunto con los productos de corrosión. El  $\text{Fe}_3\text{C}$  puede crear dos efectos importantes; en primera instancia, las capas superficiales pueden anclarse y actuar como una barrera a los productos de corrosión reduciendo la velocidad de la misma y segundo, el bajo nivel del sobre-voltaje de la reacción catódica en el  $\text{Fe}_3\text{C}$  incrementa la velocidad de corrosión por un efecto relacionado a la corrosión galvánica, que se produce por el contacto entre el  $\text{Fe}_3\text{C}$  (cementita) y el acero. Cuando un acero es expuesto a un ambiente de este tipo, la fase de carburo crea complicaciones adicionales, como la acumulación de la cementita en un estado desoxidado sobre la superficie durante la corrosión. En soluciones con baja solubilidad de carbonato de hierro se forman productos de corrosión sólidos, que se mezclan con la cementita acumulada. Estas capas pueden ser protectoras o no. (Fu & Garcia, 1996), (Vinces, 2006), (Kimura, Kataoka, & Nakano, 1996)

#### **2.2.2.2.2. Mecanismos de Corrosión y Reacciones de Formación por $\text{H}_2\text{S}$ .**

El sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ), ha sido asociado con la causa de los daños por corrosión y agrietamiento sulfuroso en aceros de alta resistencia y piezas soldadas de alta dureza utilizadas en la producción de petróleo y gas. Este gas ácido también es asociado con formación de ampollas internas (corrosión localizada) y el estrés del material por hidrógeno provocando agrietamiento orientado inducido o fragilidad del acero al carbono en medios húmedos.

Así como el  $\text{CO}_2$ , el  $\text{H}_2\text{S}$  puede disolverse en medios acuosos para formar soluciones ácidas. A partir de este comportamiento es por lo que se les conoce comúnmente como gases ácidos. Dependiendo de la temperatura, la presión, y el pH de los medios acuosos que contengan al  $\text{H}_2\text{S}$  y/o  $\text{CO}_2$ , pueden ser agresivos con aceros al carbono y de baja aleación, causando una pérdida de material severa por corrosión. Las tasas de corrosión de los aceros de baja aleación en ambientes ácidos que contienen  $\text{H}_2\text{S}$  tienden a aumentar al disminuir el pH de la solución acuosa.

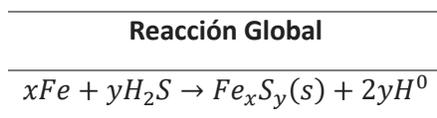
La corrosión bajo este tipo de ambiente y condiciones anaeróbicas, se encuentran comúnmente en la producción de yacimientos petrolíferos y normalmente se producen por los siguientes procesos.

*Tabla.8-Reacciones de formación de corrosión por H<sub>2</sub>S. (Kane & Kayard, 1998)*

Reacciones Catódicas	Reacciones Anódicas
$H_2S + H_2O \rightarrow H^+ + HS^- + H_2O$	$Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^-$
$HS^- + H_2O \rightarrow H^- + S^{-2} + H_2O$	
<b>Reacción global</b>	$Fe + H_2S + H_2O \rightarrow FeS + 2H^0$

Bajo condiciones ácidas, el H<sub>2</sub>S es estable y puede disolverse en una solución acuosa. En la práctica los productos de corrosión se componen básicamente de FeS sin embargo pueden presentar otras formas moleculares o minerales, como FeS<sub>2</sub>, Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> o Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub>. Dependiendo del pH, la temperatura, la presión parcial del H<sub>2</sub>S, así como el potencial de oxidación del ambiente en el fondo del pozo. (Kane & Kayard, 1998)

Al existir variables para la generación de un producto o no, la reacción global se reescribiría de la siguiente forma.



Una fracción del hidrógeno atómico H<sup>0</sup> producido por la reacción catódica se incorpora a la red metálica y el resto simplemente evoluciona sobre la superficie como hidrógeno gaseoso. Dicha incorporación conduce a la formación de ampollas en aceros de baja resistencia, y a la fragilidad (y eventual fisuración) en aceros de alta resistencia. Las condiciones del medio determinarán la cantidad de hidrógeno atómico que se difundirá hacia el interior del metal y consecuentemente el daño producido en base a la susceptibilidad propia del material. Los productos de corrosión serán sulfuros de hierro y podrán tomar varias formas moleculares dependiendo del pH, la presión parcial de H<sub>2</sub>S, el contenido de aleantes, así como el potencial de oxidación del medio. (Kane & Kayard, 1998)

#### 2.2.2.2.1. Tipos de Corrosión por H<sub>2</sub>S.

- *Fisuración bajo tensión por sulfuros SSC (Sulfide Stress Cracking):*

Los átomos de hidrógeno permanecen disueltos en el acero, son móviles, y bajo la influencia de tensiones producen fractura frágil en aceros susceptibles o en regiones de alta dureza. Para que se produzca una fisura por estrés de sulfuro (SSC) se requiere de una cantidad suficiente de hidrógeno atómico en el metal, de un material susceptible y de tensiones aplicadas o residuales. En ausencia de uno de estos elementos no ocurrirá la fisuración. La resistencia a este tipo de corrosión será el factor principal en la selección de materiales para servicios agrios, dado que podrán conducir a una falla que comprometa totalmente al material.

- *Fisuración inducida por hidrógeno HIC (Hydrogen-Induced Cracking):*

El hidrógeno atómico se difunde desde la superficie del metal hacia sitios preferenciales (inclusiones no metálicas, por ejemplo) donde se forma hidrógeno molecular. El aumento de la presión en estas zonas conduce a tensiones internas y a la formación de ampollas de hidrógeno (*hydrogen blistering*), fisuras longitudinales y fisuración escalonada SWC (*Stepwise Cracking*) y para que ocurran no se requerirá de tensiones.

Si bien las pequeñas ampollas individuales no afectan la resistencia a carga del material, alertan sobre la posible fisuración que podrá continuar desarrollándose si la corrosión no se detiene. Cuando estas fisuras paralelas se unen y propagan de forma escalonada, puede ocurrir falla por sobrecarga si el espesor efectivo del material es sujeto a una severa reducción. Afortunadamente, este tipo de fisuración se detecta fácilmente mediante ensayos no destructivos, con lo cual una falla de gran importancia es evitable.

- *Fisuración inducida por hidrógeno orientada por tensión SOHIC (Stress-Oriented Hydrogen Induced Cracking):*

Se presentan como un arreglo de pequeñas ampollas apiladas unidas por fisuras inducidas por hidrógeno y alineadas en la dirección perpendicular a la carga aplicada, como resultado de altas tensiones de tracción localizadas. Es un mecanismo típico en la zona afectada por el calor (ZAC) de soldaduras donde las tensiones residuales son elevadas y también en áreas donde la tensión aplicada es alta o existen concentradores de tensión, tales como una fisura por SSC. (Malaisi, 2007), (Pierre, 1989)

- *Factores que afectan la corrosión por H<sub>2</sub>S:*
  - La presión parcial del H<sub>2</sub>S y el pH del electrolito: En la mayoría de los entornos, la tendencia a fisuración bajo tensión por sulfuros en aceros de baja aleación generalmente disminuye al aumentar el pH del medio acuoso, el pH óptimo de formación se encuentra entre pH 0 y 5, a partir de este valor la velocidad de la corrosión disminuye hasta desaparecer. La razón de este comportamiento parece ser la disminución de la disponibilidad de los iones de hidrógeno en medio acuoso con el aumento del pH. También se ha observado comúnmente que la fisuración de aceros de baja aleación aumenta con el aumento en la concentración de H<sub>2</sub>S.
  - Temperatura: La fisuración bajo tensión por sulfuros, es un fenómeno altamente dependiente de la temperatura y ha sido estudiado con eficacia en el diseño de algunos componentes que operan continuamente a altas temperaturas en aplicaciones de servicio agrario en la industria del petróleo y gas como las tuberías de producción o revestimiento. La susceptibilidad a fisuración SSC alcanza un máximo aproximadamente a la temperatura ambiente y después disminuye al aumentar la temperatura por encima del rango 25°C a 200°C. (Malaisi, 2007), (Wei & Srdjan, 2007)

- *Características de los productos de corrosión:*

Sulfuro de hierro FeS: La estructura y composición de la película protectora FeS depende en gran medida de la concentración de H<sub>2</sub>S en el sistema. La naturaleza protectora de la película dependerá principalmente del pH de la solución. A un valor de pH de 3 a 5, con una pequeña concentración de H<sub>2</sub>S, una película protectora de FeS inhibe la velocidad de corrosión del metal. Con un pH casi neutro y a temperatura ambiente, se formará mackinawita a través de una reacción en estado sólido, mientras que a un valor de pH entre 5 y 7, se pueden formar diferentes tipos cristalinos amorfos de FeS que precipitan. La cinética de la formación de FeS es más complicada que la película de carbonato de hierro.

En ambientes de fondo de pozo es posible encontrar el sulfuro de hierro en más de un estado cristalino, pero esto dependerá como se mencionó anteriormente de las variables encontradas; los minerales que pueden precipitar sobre la superficie corroída serán.

- Mackinawita Fe<sub>1-x</sub>S
- Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(Estructura espinela)
- Fe<sub>3</sub>S<sub>8</sub> (Pirrotita)
- FeS (Troilita)
- FeS<sub>2</sub> (Pirita y Marcasita)
- Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub> (Kansita)

La mackinawita es el sulfuro de hierro predominante formado en la superficie del acero, la mayoría probablemente por reacción en estado sólido. (Wells, 1978)

### **2.2.2.3. Métodos de Inhibición y Medición de la Corrosión.**

Los inhibidores de corrosión son aditivos químicos que, agregados al medio corrosivo en pequeñas cantidades, producen una disminución de la velocidad de corrosión del metal o aleación en servicio. Algunos inhibidores interfieren con la reacción anódica, con la catódica o con ambas. Son usualmente utilizados para inhibir la corrosión general pues la mayoría no son efectivos para prevenir la corrosión localizada, tal como la corrosión en hendiduras o por picaduras.

Los inhibidores generalmente interactúan con la superficie metálica, para formar una película pasiva, una película barrera de inhibidor adsorbido que puede ser muy delgada, o una capa barrera gruesa de productos de reacción o inhibidor. También pueden actuar directamente sobre el medio neutralizándolo o disminuyendo la concentración de las especies corrosivas como por ejemplo el oxígeno, el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno disueltos en agua.

Los inhibidores de corrosión tienen una concentración crítica, en la que se obtiene el máximo de eficiencia de inhibición de la corrosión. Para algunas especies inhibitoras exceder esta concentración crítica puede ser perjudicial para la integridad del material, debido a que son capaces de producir un aumento en la velocidad de corrosión, perdiéndose la efectividad del inhibidor. Consecuentemente, la adición del inhibidor debe ser monitoreada de forma frecuente y la

corrosividad del medio chequeada continuamente utilizando las técnicas adecuadas. (Leighton, 1993)

Finalmente, en el caso de no poder controlar la velocidad de corrosión en dichos medios, se opta por sobre-especificar o sobredimensionar las tuberías y/o los equipos de fondo, con espesores de pared mayores o el uso de recubrimientos o aleaciones especiales, como aceros inoxidable ferríticos, austeníticos, martensíticos o aceros tipo dúplex-dúplex especial, para servicio exclusivamente agrario, incrementando considerablemente los costos de terminación del pozo. Sin embargo, esto no es la solución definitiva a la corrosión de materiales en fondo, debido a que sólo disminuirá la tasa de desgaste de dicho material, por lo tanto es de vital importancia el monitoreo continuo de la degradación de los mismos con la finalidad de evitar alcanzar el umbral de falla, realizando una intervención oportuna e inmediata al pozo.

A continuación, se puede observar la clasificación propuesta por (Leighton, 1993), para inhibidores de tipo químico, normalmente usados en la industria del petróleo y gas.

*Tabla.9- Clasificación de inhibidores químicos de corrosión. (NACE, 2003)*

<b>Clasificación de los inhibidores químicos</b>
Amidas/Imidazolinias.
Sales de nitrógeno que contienen moléculas con ácidos carboxílicos.
Cuaternarios de nitrógeno.
Aminas/Amidas/Imidazolinias Oxialquiladas de espuma.
Heterocíclicos de Nitrógeno y compuestos que contienen fósforo, sulfuro y oxígeno.

Adicionalmente existen métodos, que no son químicos, pero pueden resultar útiles a la hora de afrontar un problema por corrosión, estos pueden ser.

- *Revestimientos Internos:*

Los revestimientos se utilizan para aislar regiones anódicas y catódicas; también impiden la difusión del oxígeno o del vapor de agua que son iniciadores de corrosión o de oxidación. Los revestimientos aíslan el metal protegiéndolo del medio electrolítico. Los revestimientos cerámicos dan buenos resultados, sin embargo, de destruirse dicho revestimiento, se expondrá un pequeño sitio anódico donde ocurrirá corrosión de forma rápida y localizada.

Al momento de usar revestimientos metálicos sobre una tubería de acero se debe considerar un factor importante como lo es la electronegatividad de dicho revestimiento con respecto al acero. Si bien éstos recubrimientos pueden ser en algún grado eficientes, si la superficie de éste se desgasta o queda expuesta por condiciones de uso, por pequeña que sea la parte al descubierto del acero, en algunos casos con recubrimientos metálicos auto-pasivantes, se podrá generar inmediatamente una celda galvánica, por diferencia de potencial de reducción u oxidación entre los dos metales, activando de esta forma un foco concentrado de corrosión y avanzando finalmente el desgaste por debajo de la capa de revestimiento.

Tabla.10- Tipos de inhibidores químicos. (Leighton, 1993)

Tipo	Función y características	Precaución
Inhibidores Pasivantes	Estabilizar una película pasiva ayuda a la re-pasivación del metal en caso de que la película sea dañada. Previene la adsorción de iones agresivos como cloruros.	Si no es usado en cantidades suficientes, puede producir corrosión localizada, tal como picadura, es recomendable usar concentraciones por encima del valor crítico.
Inhibidores Barrera	Actúan como barrera entre el metal y el medio corrosivo, por precipitación de un compuesto sobre la superficie. Pueden cubrir la zona anódica, la catódica o ambas. Se adsorben en la superficie física o químicamente.	Los tipos que contienen azufre no adicionados en concentración suficiente puede estimular la corrosión del hierro. Los que contienen nitrógeno pueden formar compuestos amoniacales que atacan al cobre y a sus aleaciones.
Inhibidores Veneno	Inhibe la reacción catódica de reducción de H <sub>2</sub> o de O <sub>2</sub> . En medios ácidos se combinan con el hidrógeno en las zonas catódicas para formar H <sub>2</sub> . Previene la adsorción de oxígeno en los sitios catódicos.	Los venenos catódicos son tóxicos para los humanos y pueden causar daños por hidrogeno al metal debido a la liberación de este gas cerca de la superficie.
Inhibidores Secuestrantes	Eliminan el oxígeno o el H <sub>2</sub> S disuelto en sistemas cerrados.	No pueden ser usados con inhibidores pasivantes, no siempre son efectivos en la prevención de las picaduras.
Inhibidores Neutralizantes	Reducen la velocidad de corrosión por disminución de la concentración de H <sup>+</sup> . Controla pequeñas cantidades de HCl, CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, ácidos orgánicos y otros que puedan formarse localmente.	En un sistema donde hay formación de condensados ácidos a partir de vapores, el inhibidor debe estar presente en el condensado, por lo que debe tener las mismas propiedades que el ácido.

- *Criterios de selección y evaluación de los inhibidores de corrosión químicos:*

Una distinción importante entre los inhibidores es su solubilidad (solubles solamente en aceite o solubles en aceite y dispersables en agua). Estos productos deberán seleccionarse sólo después de revisar detalladamente el ambiente en el que se usarán. Por ejemplo, los productos solubles en aceite y dispersables en agua por lo general actúan mejor cuando puede mantenerse un mezclado suficiente debido a las velocidades de flujo.

Los criterios para seleccionar un inhibidor de corrosión son:

- La capacidad de suministrarse a medios corrosivos.
- La capacidad de evitar la corrosión presente en esos lugares.
- Compatibilidad con el proceso y operaciones existentes.
- Precio.

Los productos a elegir deben ser evaluados en base a la información proporcionada por el vendedor y mediante pruebas tanto en laboratorio como en campo. (NACE, 2003)

- *Aleaciones especiales:*

Los tipos de tubulares fabricados en aleación resistente a la corrosión exclusivamente para servicio agrario, se enuncian en el numeral 2.2.2.1. de corrosión electroquímica.

- *Medición de la corrosión en subsuelo.*

El monitoreo de la corrosión en pozo no puede ser ejecutada como en superficie por medio de cupones de corrosión o medición química de la concentración de hierro en el agua, por lo tanto, diferentes empresas han desarrollado múltiples herramientas para poder realizar este tipo de medición.

La corrosión y las picaduras de corrosión en las tuberías de fondo de pozo pueden monitorearse empleando herramientas de inducción electromagnética. Utilizando una combinación de sensores, esta herramienta de monitoreo de la corrosión provee mediciones del espesor promedio de las tuberías e imágenes bidimensionales de sus paredes logrando diferenciar el daño interno del externo, además ofrecen una medición cualitativa de la pérdida de metal en los tubulares con revestimiento externos. Hoy en día, las principales herramientas de adquisición de registros y monitoreo de la corrosión son los calibradores mecánicos, las herramientas acústicas ultrasónicas, las cámaras y las herramientas electromagnéticas (EM)

- Calibradores mecánicos o de brazos múltiples: Son herramientas bien establecidas para evaluar problemas internos, pero no proveen datos sobre la corrosión externa del tubular y se ven afectados por los depósitos de incrustaciones acumulados en la pared interna del mismo.
- Herramientas acústicas ultrasónicas: proporcionan información excelente sobre el espesor de las cañerías de una sola sarta de revestimiento y poseen resolución azimutal superior. No obstante, las herramientas ultrasónicas no pueden operar en pozos de gas ni a través de restricciones estrechas o con monocables, y sus mediciones pueden ser alteradas por la rugosidad de las tuberías y el exceso de corrosión. Además, pueden utilizarse cámaras de fondo de pozo para la detección de la corrosión si el pozo está lleno de gas u otro fluido cristalino.
- Herramientas y cámaras electromagnéticas (EM): Se utilizan hoy en día y se basan en pérdida de flujo o inducción electromagnética. Una herramienta de detección por pérdida de flujo utiliza un imán permanente o un electroimán para magnetizar la tubería hasta alcanzar prácticamente el nivel de saturación. Cerca de una picadura, agujero o zona de corrosión, parte del flujo magnético se pierde fuera del metal; esta pérdida de flujo es detectada por las bobinas de los sensores de la herramienta montados sobre patines. Una herramienta de detección de pérdidas de flujo detecta los defectos presentes en el interior o en el exterior de la tubería de revestimiento, pero dado que el imán debe estar lo más

cerca posible para examinar la tubería de revestimiento, se requiere la extracción de la tubería de producción del pozo. Por otro lado, las herramientas de detección de pérdidas de flujo son eficaces para medir los cambios repentinos de espesor, pero carecen de eficacia si la corrosión es constante o varía lentamente a lo largo de todo un tramo de tubería. (Irlec, Thilo, & Sofronov, 2010)

- *Dosificación y Concentración.*

Cuando se transportan niveles muy bajos de líquidos libres con el gas, se recomienda por lo general el tratamiento por lotes ya sea en forma de descargas o entre los diablos (convencionales o de sacrificio). Cuando se transportan volúmenes importantes de líquido, se recomienda la aplicación por inyección continua. Las concentraciones típicas van desde 50 a 250 ppm (dependiendo de la corrosividad y del químico) en la fase líquida deseada. Si el producto se dispersa en agua, la proporción de inyección debe basarse en el volumen de ésta.

La mayoría de los inhibidores químicos para remediación son solubles en hidrocarburo y/o en líquidos de agua que se transportan. Típicamente se recomienda químicos para inyección a una concentración en partes por millón (ppm). La cantidad apropiada de producto puede ser estimada usando la siguiente ecuación. (NACE, 2003)

$$\text{Galones de Producto} = \frac{\left(42 \frac{\text{gal}}{\text{bbl}}\right) * \text{Barriles fluido} * \text{tasa de Tto en ppm}}{1.000.000}$$

### **2.2.3. Corrosión Inducida por Microorganismos (MIC).**

Dentro del grupo de organismos que son las bacterias, existen las que sin ser patógenas son responsables de la corrosión biológica, ya que algunas se desarrollan muy bien en presencia de sales minerales viviendo y sustentándose prácticamente de "aire" a falta de cualquier sustancia orgánica. Habitualmente este tipo de bacterias se encuentran en medio acuoso, por lo cual, previo al uso industrial del agua, ésta es normalmente analizada desde un punto de vista químico, pero no microbiológico y, cuando este aspecto es considerado, sólo se hace con la finalidad de detectar patógenos.

Hablando específicamente de la industria petrolera, las bacterias están presentes en muchos yacimientos, no sólo en las facilidades de superficie, sino también pudiendo ser encontradas en el fondo del mismo, esto debido al principio de formación de los hidrocarburos a partir de la degradación de materia orgánica por efecto de microorganismos, presión y temperatura. Todo esto apunta a que a profundidades de reservorio sea totalmente natural encontrarlas, ya que éstas se habrán adaptado al medio y generalmente migran con el hidrocarburo después de que éste abandona la roca generadora.

Es común que microorganismos sean causantes de muchos problemas, tanto en el reservorio, reduciendo la porosidad y permeabilidad del medio por la formación de *biofilms*, así como también en toda la línea de producción, incluyendo el sistema de levantamiento artificial por efecto de la corrosión localizada que ellas inducen.

Las bacterias de la corrosión actúan en cualquier zona con presencia de Fe, Mn,  $\text{SO}_4^{2-}$  o derivados azufrados en presencia de agua, dentro o fuera de las tuberías y sin importar que el agua sea dulce o salada. Por su gran diversidad, proliferan aún en las condiciones más desfavorables de no tomarse precauciones. Algunas de estas bacterias se desarrollan particularmente en ciertos sitios del medio ambiente determinados por características específicas, como tensión de oxígeno, ambiente reductor y pH. (Campos & Ortega, 2004)

### 2.2.3.1. Tipos de Bacterias que Inducen Corrosión.

- *Quimiolitótroficas:*

Omiten toda sustancia orgánica como elemento de construcción molecular, obtienen su energía a partir de elementos no orgánicos, como la transformación de los compuestos reducidos del S, Fe, Mn,  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$ . Como tampoco son fotosintéticas, se pueden desarrollar en la oscuridad, éstas a su vez se subdividen en:

- **Ferrobacterias:** Obtienen la energía necesaria para su síntesis a partir de la transformación de las sales ferrosas en férricas, por lo que tuberías con metal ferroso que estén desprotegidas y en contacto con el agua serán atacadas, formándose hidróxido ferroso que rápidamente se transformará en hidróxido y carbonato férrico por el  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$  disueltos; generalmente el proceso se detiene ahí. La presencia de ferrobacterias en el punto de ataque moviliza  $\text{Fe}^{2+}$  y su transformación en sales férricas, lo cual es muy rápido si el medio contiene ión ferroso. Se observa la formación consistente de herrumbre, que contiene cuerpos bacterianos, seguida de la disolución ininterrumpida del metal.
- **Sulfatoredutoras:** Son bacterias que forman un solo grupo de espiriláceas, representadas por *Desulfovibrio desulfuricans*. Son anaerobias obligadas, por lo que se les encuentra en las capas de herrumbre que están en contacto con el metal, allí donde no llegue oxígeno. Además de afectar a los metales ferrosos, el  $\text{H}_2\text{S}$  formado corroe especialmente las tuberías de plomo, independientemente si están o no bajo tierra.

- *Sulfobacterias:*

Metabolizan el azufre a partir de compuestos azufrados reducidos y los almacenan o pasan al medio formando lodos, o bien, oxidan el azufre, lo mismo que a sus compuestos con formación de productos ácidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Se produce acción corrosiva con modificación importante del pH del medio. (Campos & Ortega, 2004)

Cabe aclarar que hay muchos tipos de bacterias presentes en la industria, sin embargo, nos centraremos en aquellas que puedan estar en el fondo de pozo, haciendo referencia a las sulfato-reductoras de tipo proteobacteria, género desulfovibrio.

Finalmente, las bacterias sulfato reductoras (BSR), se clasifican según sus características filogenéticas.

Tabla.11- Tipos de bacterias sulfato reductoras. (Castro, Williams, & Ogram, 2000)

Tipo	Género
Proteobacteria	Desulfovibrio
	Desulfobacterium
	Desulfobacter
	Desulfobulbus
Bacterias Gram Negativas Termofílicas	Thermodesulfovibrio
Bacterias Gram Positivas	Desulfotomaculum
Euryarqueota	Archaeoglobus
Thermodesulfobiaceae	-

### 2.2.3.2. Tipos de MIC.

Normalmente el tipo de corrosión más común causado por esta clase de microorganismos está altamente asociado con el *pitting*, ya que en el lugar donde se forma la colonia de bacterias sulfato-reductoras se tiende a generar una bio-película (*biofilm*), que provee de protección a la colonia y le permite a su sustrato ingresar al medio para ser consumido y que el producto de esa corrosión sea concentrado y adsorbido por la superficie del metal, generando un desgaste corrosivo intenso y localizado en un solo punto, donde dicha zona se polarizará generando un marcado ánodo y cátodo. En la figura 25, se muestran las diferentes clases de ataques por *pitting* en materiales vulnerables. (Pierre, 1989)

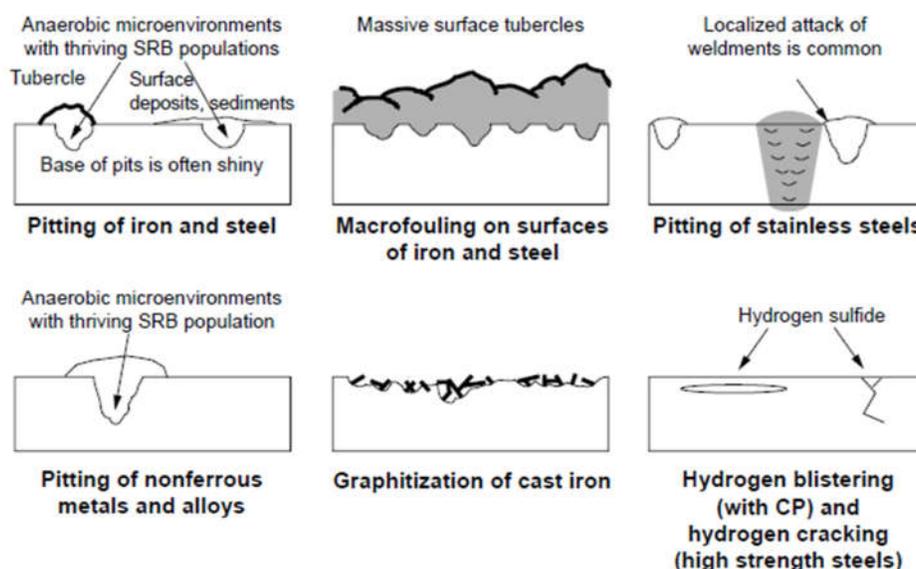


Fig.25- Clases de ataques por pitting. (Pierre, 1989)

Los microorganismos causan que los aniones (sulfatos y cloruros) se concentren en las picaduras o fisuras, así como debajo de los depósitos, rompiendo las películas de superficie pasiva y acelerando el ataque corrosivo a través de una variedad de mecanismos. Una vez la comunidad de bacterias crea la biopelícula, ésta automáticamente se convierte en un foco de depósitos por captura y acumulación de los sólidos del sistema.

- *Problemas asociados a la formación de Bio-Películas:*

Una bio-película formada por bacterias sulfato reductoras, consiste en células microbianas y el biopolímero extracelular que éstas producen. El *biofilm* contribuye de varias formas a la corrosión, siendo la más simple la diferencia en la concentración de oxígeno en función del espesor de la *biofilm*, además de este efecto, el *biofilm* permite con mucha frecuencia la acumulación de productos metabólicos ácidos cerca de la superficie del metal, lo que acelera la reacción catódica. Uno de estos productos metabólicos; el sulfuro de hidrógeno, promoverá particularmente la reacción anódica a través de la formación de sulfuro ferroso altamente insoluble. (Pierre, 1989)

### **2.2.3.3. Mecanismo de Formación y Reacciones de MIC.**

El ataque corrosivo se inicia por diferencia de potencial entre los puntos en los cuales el metal presenta imperfecciones, produciéndose el paso de corriente a través del electrólito que se encuentra entre estas partes del metal, se formarán pequeños elementos primarios y en las zonas anódicas la corriente pasará del metal al líquido. En cambio, en las zonas catódicas el paso será del líquido al metal.

Se observará disolución del metal en el ánodo y formación de hidrógeno en el cátodo, en condiciones normales, al desprenderse el hidrógeno catódico, éste permanecerá suspendido en la superficie del metal formando una película a escala molecular, creando un potencial de oposición suficiente para neutralizar la celda. Este fenómeno corresponde a la polarización.

Inicialmente se produce una ligera corrosión anódica con disolución del hierro en sales ferrosas que se oxidan por el oxígeno del agua. Al polarizarse los elementos se suspende la corrosión, en esta etapa del proceso se observa una ligera capa de herrumbre que no afecta al metal, es un estado de equilibrio que puede durar mucho tiempo mientras el oxígeno no movilice al hidrógeno catódico, ya que de ser así se despolarizaría el sistema comenzando de nuevo la corrosión. En esta etapa es cuando intervienen las ferrobacterias y las sulfato reductoras. En el ánodo, las ferrobacterias obtienen su energía de la transformación de sales ferrosas en férricas, formando aceleradamente la herrumbre, con lo cual se rompe de forma continua el equilibrio por despolarización anódica y catódica simultáneamente. Este proceso producirá la disolución continua del metal llegando a perforarlo. En el cátodo se produce despolarización por la movilización del hidrógeno producido por las bacterias sulfato reductoras. (King & Miller, 1971)

Tabla.12- Reacciones de corrosión por microorganismos. (King & Miller, 1971)

Acción	Reacción Química
Reducción de Sulfatos	$SO_4^{-2} + 8H^+ + 8e^- \rightarrow S^{-2} + 4H_2O$
Disociación electrolítica del agua	$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$
Despolarización Anódica	$4Fe^0 \rightarrow 4Fe^{+2} + 8e^-$
Despolarización Catódica	$8H^+ + 8e^- \rightarrow 8H$ $H_2SO_4 + 8H \rightarrow H_2S + 4H_2O$

Los iones sulfuro reaccionan a la altura del ánodo con una parte de los iones ferrosos puestos en solución.

Tabla.13- Reacciones de corrosión por microorganismos. (King & Miller, 1971)

Acción	Reacción química
Reacción anódica secundaria	$S^{-2} + Fe^{+2} \rightarrow FeS$ $Fe^{+2} + H_2S \rightarrow FeS + 2H^+$
Reacción $OH^-$ (disociación del agua)	$Fe^{+2} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$ $3Fe^{+2} + 6OH^- \rightarrow 3Fe(OH)_2$
Reacciones globales	$8H_2O \rightarrow 8H^+ + 8OH^-$ $4Fe^0 + 8H^+ \rightarrow 4Fe^{+2} + 8H^+ + 16e^-$
Reacciones totales de sulfato reducción	$H_2SO_4 + 8H \rightarrow H_2S + 4H_2O$ $Fe^{+2} + H_2S \rightarrow FeS + 2H^+$ $3Fe^{+2} + 6OH^- \rightarrow 3Fe(OH)_2$ $4Fe^0 + H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 3Fe(OH)_2 + FeS$

Estas reacciones corresponden a la vida autótrofa del desulfovibrio desulfuricans, sin intervención de materia orgánica.

#### 2.2.3.4. Método de Inhibición.

En la industria del petróleo, y principalmente en la producción, el ataque corrosivo en los materiales inducido por microorganismos y la formación de capas o películas que acumulan diferentes tipos de sólidos e incrustaciones minerales, son problemas que deben ser estudiados de manera integral antes de formularse el método o estrategia de tratamiento, ya que no todos los microorganismos responden de igual forma a los inhibidores y a sus sistemas de co-ayuda mecánica. Por lo tanto, la evaluación, detección y el cultivo microbiológico a nivel de laboratorio son altamente necesarios para la identificación precisa del organismo a combatir.

A continuación, se mostrarán algunas alternativas no químicas para contrarrestar a los microorganismos en los equipos de producción. Hay que tener en cuenta que muchos de estos métodos no químicos, son imposibles de aplicar en fondo de pozo y esto depende principalmente del tipo de completación, de aquí que la mayoría estén pensados para su aplicación en las facilidades de superficie.

Tabla.14- Alternativas no químicas para contrarrestar microorganismos. (Pierre, 1989)

Método
Enjuague a alta presión ( <i>Flushing</i> )
Enjuague a contracorriente o retro-lavado ( <i>Backwashing</i> )
Golpes de aire
Esferas de esponja abrasiva
Materiales no abrasivos
Restregado con arena ( <i>Sand Scouring</i> )
Fregado ( <i>Pig tool</i> )
Agua caliente o vapor
Irradiación térmica
Energía ultra sónica

- *Inhibición química:*

Los mecanismos físicos de tratamiento, el uso de materiales especiales, los inhibidores químicos de corrosión, las alternativas de protección por corriente impresa o protección catódica y la protección por ánodos de sacrificio, son solo algunas de las posibilidades a usar para lograr disminuir el desgaste de un material expuesto a un ambiente corrosivo. En el fondo de pozo, las alternativas más usadas ante un eventual ataque microbiano, son los tratamientos químicos de inhibición corrosiva como se mencionó anteriormente.

Sin embargo, existen estrategias combinadas para no solo mitigar el problema de corrosión, si no, a su vez, buscar intervenir de manera agresiva y directa sobre el origen de éste (Los microorganismos).

Para controlar eficazmente la corrosión inducida microbiológicamente (MIC), se usan biocidas o bio-dispersantes por limitación de nutrientes, que pueden ser aplicados directamente a la fuente original de bacterias en lugar de tratar todo el sistema.

Los biocidas puede clasificarse en oxidantes y no oxidantes. Los oxidantes son agentes de amplio espectro que normalmente se usan en aplicaciones no relacionadas al campo petrolero (por sus características corrosivas), e incluyen productos clorinados, productos oxigenados y productos bromados. Los no oxidantes son más específicos y menos corrosivos que los biocidas oxidantes, es común su uso en operaciones de campo y pueden agruparse según su modo de acción, en inhibidores metabólicos y agentes activos de superficie.

- Los inhibidores metabólicos dañan las estructuras de las enzimas y de la proteína e inhiben el transporte de nutrientes u otras moléculas, afectando además otros procesos metabólicos. También son llamados Bio-dispersantes o limitadores de nutrientes.
- Los agentes activos de superficie son productos orgánicos con grupos funcionales que se unen a las superficies de la célula. Estos agentes alteran o destruyen sus membranas y sus paredes o afectan su capacidad de regular su ambiente interior. (NACE, 2003)

A continuación, se podrá observar la clasificación de los biocidas de tipo oxidante y no oxidante, así como sus principales características.

Tabla.15- Biocidas de tipo oxidantes y no oxidantes. (Pierre, 1989)

Biocidas	Ventajas	Desventajas	Tipo
Cloro	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Amplio espectro de actividad.</li> <li>- Efecto residual.</li> <li>- Se puede generar en el sitio.</li> <li>- Activo en bajas concentraciones.</li> <li>- Destruye la matriz del <i>biofilm</i> y los sitios de desplazamiento.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Subproductos tóxicos.</li> <li>- La degradación de los compuestos recalcitrantes en productos biodegradables.</li> <li>- Desarrollo de resistencia por parte de la célula.</li> <li>- Corrosivo.</li> <li>- Características de baja penetración al <i>biofilm</i>.</li> </ul>	Oxidantes (corrosivos)
Hipoclorito	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Barato.</li> <li>- Efectivo.</li> <li>- Desestabiliza y separa la matriz del <i>biofilm</i>.</li> <li>- Fácil de manipular.</li> <li>- Controla el espesor del <i>biofilm</i>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Estabilidad pobre.</li> <li>- Oxidante.</li> <li>- Corrosivo.</li> <li>- No sirve para controlar la adhesión inicial del <i>biofilm</i>.</li> <li>- Subproductos tóxicos.</li> </ul>	
CL <sub>2</sub> O	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baja dependencia del pH del sistema.</li> <li>- Baja sensibilidad ante los hidrocarburos.</li> <li>- Efectivo en bajas concentraciones.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Gas explosivo.</li> <li>- Problemas de seguridad en su manipulación.</li> <li>- Subproductos tóxicos.</li> </ul>	
Cloramina	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Buena penetración en los <i>biofilm</i>.</li> <li>- Específico para los microorganismos.</li> <li>- Subproductos de baja toxicidad.</li> <li>- Alto efecto residual y baja reactividad con los compuestos del agua del sistema.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Menos eficaz que el cloro contra las bacterias suspendidas.</li> <li>- Se observa resistencia bacteriana.</li> </ul>	
Bromina	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Muy eficaz contra un amplio espectro microbiano</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Subproductos tóxicos.</li> <li>- Se observa resistencia bacteriana.</li> </ul>	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se descompone en agua y oxígeno.</li> <li>- Baja toxicidad relativa.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Altas concentraciones necesarias mayores al 3%.</li> </ul>	

	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Debilita la matriz del <i>biofilm</i>, desprende las membranas y las elimina.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Resistencia bacteriana frecuente.</li> <li>- Corrosivo.</li> </ul>	
Ácido Peracético	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alta eficiencia con bajas concentraciones.</li> <li>- Amplio espectro antimicrobiano.</li> <li>- Elimina esporas.</li> <li>- Se descompone en ácido acético y agua.</li> <li>- Penetra el <i>biofilm</i>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Corrosivo.</li> <li>- No muy estable.</li> <li>- Incrementa el carbono orgánico disuelto.</li> </ul>	
Formaldehido	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bajos costos.</li> <li>- Amplio espectro antimicrobiano.</li> <li>- Estable.</li> <li>- Fácil aplicación.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Algunos organismos son resistentes.</li> <li>- Tóxico.</li> <li>- Se sospecha que cause cáncer en las personas.</li> <li>- Fija proteínas en las superficies del <i>biofilm</i>.</li> </ul>	
Glutaraldehido	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Efectivo en bajas concentraciones.</li> <li>- Barato.</li> <li>- No oxidante, No corrosivo.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- No penetra adecuadamente los <i>biofilms</i>.</li> <li>- Se degrada en ácido fórmico.</li> <li>- Incrementa el carbono orgánico disuelto.</li> </ul>	No Oxidantes
Isotiazolona	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Efectivo a bajas concentraciones.</li> <li>- Amplio espectro anti-biótico.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Problemas de incompatibilidad con otras especies químicas presentes en el agua.</li> <li>- Inactivación por aminas primarias.</li> </ul>	
QUAC (Compuestos de amonio cuaternario)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Efectivo a bajas concentraciones.</li> <li>- Desprende las <i>biofilm</i>, por actividad superficial.</li> <li>- Toxicidad relativamente baja.</li> <li>- Se absorbe sobre las superficies previniendo la formación de nuevos <i>biofilms</i>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Inactivación a bajos pH o en presencia de Ca<sup>++</sup>, o Mg<sup>++</sup>.</li> <li>- Desarrolla resistencia bacteriana.</li> </ul>	

---

THPS (Sulfato Tetrakis Hidroximetil Fosfonio)	<ul style="list-style-type: none"><li>- Eficiente para bacterias algas y hongos.</li><li>- Toxicidad relativamente baja.</li><li>- Rápida degradación.</li><li>- Subproductos no tóxicos.</li><li>- Específico para BSR.</li><li>- Amplio espectro microbiológico.</li><li>- Desprende y rompe las <i>biofilms</i>.</li><li>- Solubiliza parte del sulfuro de hierro en la superficie del metal.</li><li>- Eficiente a bajas concentraciones.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Se debe usar en conjunto con un aniquilante de microorganismos para potencializar su efecto.</li></ul>
---	---	--

---

- *Criterios de selección y evaluación.*

Simular las condiciones de campo para evaluar el rendimiento del biocida puede ser difícil o directamente imposible. El medio de prueba más fiable es el ambiente operacional, si bien ninguna fuente de información debe ignorarse para evaluar los aditivos o variables del proceso, pueden obtenerse datos muy valiosos si se mantienen registros diarios detallados sobre el rendimiento del equipo de subsuelo.

Las pruebas de laboratorio sobre exterminio de consorcios artificiales (combinando cepas de laboratorio de varios tipos de bacteria) o las comunidades naturales recuperadas de los sistemas reales en el campo petrolero, son usados para evaluar los productos biocidas potenciales para las pruebas de campo. Éstas incluyen la evaluación de la efectividad del biocida en las bacterias planctónicas (además de servir como tamizado adicional), pero no indican con precisión la efectividad en poblaciones sésiles (es decir, *biofilms*) a menos que éstas sean evaluadas.

- *Métodos de Aplicación.*

Cuando la mayoría del fluido transportado por la tubería es líquido, se recomienda el método de aplicación por inyección continua o la aplicación de altas concentraciones en un determinado *batch*, con la finalidad de garantizar que el químico se distribuya por toda la tubería. Las concentraciones de dosificación típicas van de 50 a 250 ppm dependiendo de la corrosividad y del químico a usar en la fase líquida deseada. Si el producto se dispersa en agua (es decir, diseñado para preferir la fase agua en lugar de la fase hidrocarburo), la proporción de inyección debe basarse en el volumen de ésta. En ocasiones se opta por usar estrategias de empacamiento del conjunto de fondo con producto biocida durante un tiempo especificado por la empresa de tratamiento químico y seguidamente realizar la inyección del inhibidor de corrosión. (NACE, 2003)

Hay que tener presente que los biocidas se deben aplicar de manera alternada con otro tipo de producto de la misma especie, es decir, un biocida inhibidor metabólico aniquilante y un biocida activo de superficie, a fin de no desarrollar resistencia bacteriana.

De igual manera los biocidas no son inhibidores de corrosión, simplemente son compuestos químicos antibióticos, por lo que después de su aplicación y posterior erradicación bacteriana temporal, el metal desnudo seguirá siendo vulnerable al desgaste corrosivo, por ello el uso conjunto de biocidas e inhibidores de corrosión es indispensable para realizar un efectivo control de la corrosión por microorganismos (MIC).

- *Variables que afectan el rendimiento de los biocidas.*

- Efecto de la temperatura: Existe un acuerdo muy difundido de que la efectividad de los químicos normalmente se ve influenciada de manera adversa por los incrementos de temperatura. El grado en el que la temperatura afecta la eficacia química a menudo sólo puede determinarse después de realizar pruebas en el medio corrosivo real y una vez

estudiadas las condiciones de operación, sin embargo, el sistema puede otorgar datos para verificar las temperaturas de inactivación o de descomposición del biocida.

- Efecto de la solubilidad: Todos los biocidas líquidos pueden clasificarse según sus características de solubilidad en agua y crudo, así como su capacidad de dispersión. Estas características son importantes por varias razones, debido a que muchas técnicas de tratamiento requieren diluir el químico en un solvente apropiado (agua o hidrocarburo).
- Compatibilidad con otros químicos: La compatibilidad de los químicos en el tratamiento de microorganismos con otros productos dentro del sistema, por lo general no es un problema si éstos se encuentran presentes en bajas concentraciones (ppm). Sin embargo, es posible en algunos casos, que dos o más químicos reaccionen entre sí, anulando su efectividad o causando problemas operativos. El usuario quizás desee por simplicidad mezclar varios químicos para poder usar una sola bomba química para la inyección, pero muchos químicos usados en el campo petrolero se muestran incompatibles con otros productos, debido a las variaciones en el sistema de solvente, entre otras características.

### **3. Sistemas de Aplicación de Tratamiento Químico en el Pozo.**

Numerosas empresas prestadoras de servicios en el sector petrolero, han diseñado y patentando diferentes sistemas para la intervención del pozo con la finalidad de aplicar un tratamiento químico específico. Estos podrán ser con o sin ayuda de equipos de alta presión en superficie, a través de equipos *rig-less* como *pulling*, *slickline* o *coiled tubing*, o equipos de torre comúnmente usados en maniobras de *workover*. Dependiendo del tipo de completación del pozo y la complejidad de la intervención, se optará por usar una u otra alternativa. A continuación, se nombrarán algunos de los sistemas más populares para la aplicación de este tipo de servicio.

#### **3.1. Sistema Capilar.**

Este sistema puede instalarse temporal o permanente dentro del pozo dependiendo de la complejidad del problema a tratar. El mismo facilita la aplicación de diversos productos químicos en fondo de pozo a una profundidad deseada, permitiendo al operador proteger la instalación y maximizar la producción del pozo.

El sistema consiste de un tubo capilar de acero inoxidable (Dúplex 2205, Incoloy 625 u 825, etc.) de  $\frac{1}{4}$ " o  $\frac{3}{8}$ " de diámetro exterior, que partiendo de superficie hasta una profundidad deseada en el interior de la tubería de producción o en su defecto el espacio anular, permitirá la inyección de los diferentes productos químicos.

Para el caso específico de pozos surgentes u operados por *gas-lift*, el sistema capilar usado es especialmente diseñado para este tipo de aplicación, el cual permite que el capilar sea introducido al pozo de forma concéntrica dentro del *tubing* mediante una unidad que se asemeja a un pequeño *coiled tubing* y que se encontrará montada sobre ruedas o *skids*. Esta tecnología permite bajar hasta profundidades del orden de 7.000 metros con el pozo en producción y dejar el capilar instalado con

un sistema de colgador completo (con mordaza y sistema de empaquetado/*pack-off*), vinculándolo en superficie a un sistema convencional de dosificación.

La instalación promedio demora menos de tres horas (dependiendo de la profundidad) y debido a la naturaleza elástica y durabilidad del acero inoxidable empleado (2205 Dúplex en más del 90% de los casos) el capilar puede ser fácilmente retirado y vuelto a bajar en el mismo u otro pozo por medio de la unidad móvil especial de *pulling* o *coiled tubing*.

La experiencia recabada hasta el momento indica que el capilar Dúplex 2205 OD ¼" tiene una vida útil promedio superior a las 80 operaciones puntuales (entrada y salida del pozo). De requerirse la instalación del capilar en el espacio anular, como es el caso de pozos operados por medio de bombeo mecánico, electro sumergible o de cavidades progresivas, no será necesario el uso de la unidad de *coiled tubing* ya que el capilar será introducido al pozo anclado al exterior de la tubería de producción durante la completación o la intervención del mismo. Esta operación es similar a la instalación del cable de suministro de potencia de un sistema de bombeo electrosumergible, y en caso del pozo encontrarse en producción implica necesariamente una operación de *workover* con paro de la producción durante la intervención. (Dupré & Gieréga, 2009)

### **3.2. Sistema Squeeze (Rigless).**

El Sistema de tratamiento químico por *squeeze* o inyección de producto a alta presión, es un método usado principalmente para intervenciones de estimulación matricial o fracturas ácidas para pozos productores o inyectores. Para llevarlo a cabo se necesita una unidad en superficie, de bombeo de alta presión con monitor de registros de presión, esto para poder manipular el caudal inyectado al reservorio, puesto que la matriz se puede estimular sin fracturarla o induciendo fractura, dependiendo de la estrategia que se implemente.

En el caso de la estimulación matricial sin fractura usando agentes inhibidores de incrustación o disolventes de incrustación, el fluido del pozo es obligado a ingresar al yacimiento, usando la presión de admisión del reservorio sin superar la presión de fractura. Esto garantizará que el fluido ingrese a la mayor parte del radio de drenaje del pozo, con estos productos se busca eliminar la porosidad secundaria, restringiendo o disolviendo los cristales de agentes minerales que se forman entre los granos de la formación, aumentando así la porosidad y permeabilidad natural de la zona de interés, facilitando el movimiento de los fluidos de producción hacia el pozo, disminuyendo la caída de presión en la zona de drenaje, esto se reflejará en un aumento de la producción. De igual manera se usan biocidas, en el caso de pozos inyectores para forzar en la formación este producto y eliminar *biofilms*, solubilizar algunos minerales precipitados tanto en el mandril de inyección como en la zona de recepción de agua del yacimiento y eliminar bacterias que hayan ingresado al reservorio por contaminación del mismo con aguas de otras formaciones productivas de pozos *offset*.

Antes de la inyección de los productos químicos, se bombea un colchón de inhibidor de corrosión para proteger el conjunto de sub-suelo. Bombeado el disolvente de incrustaciones, el producto se deja presurizado en la formación por un tiempo aproximado de 12 a 24 horas, pasado este tiempo se pone en producción el pozo y se evacúan los residuos del producto usado.

### 3.3. Sistema *Batch* (desde el Cabezal de Pozo).

El sistema *batch* como mecanismo para la aplicación de un tratamiento químico, busca generar una recirculación dentro del sistema de producción, mezclando el producto químico con el fluido en fondo. Este método es aplicable sólo en completaciones que cuenten con conexión hidráulica entre la tubería de producción y el anular o basen su funcionamiento en el principio de flujo inverso (producción por anular), por lo que la presencia de un *packer* impediría su uso.

Durante la aplicación de química por sistema *batch* se busca evitar sobrepresiones en el reservorio que provoquen un *re-entry* de la producción en la formación, el contacto entre el producto químico y ésta, o aún mucho peor fracturarla. El químico deberá únicamente hacer contacto con los elementos que componen la completación.

El sistema puede implementarse bajo un esquema de producción por directa con ayuda de una bomba de desplazamiento positivo conectada a la válvula del anular inyectando el producto a una concentración definida, éste circulará desde superficie recorriendo el anular y retornando nuevamente por la tubería de producción. De ser aplicado bajo un esquema de producción inversa, el producto ingresará al sistema por la tubería de producción y retornará por el anular. En ambos casos se evitará diferir la producción.

La efectividad de un tratamiento por *batch* reside en su intensidad basada en altas concentraciones y tasas de flujo bajas. Sin embargo, es una alternativa de tipo periódica debido a que su aplicación continua se traduciría en un consumo elevado del producto químico por las altas concentraciones empleadas.

En ocasiones, de ser inevitable para la producción de un pozo, hay métodos que contemplan el empaquetamiento del conjunto de subsuelo con producto químico a fin de garantizar un reinicio de la operación sin complicaciones, en caso de presentarse condiciones críticas o altamente agresivas durante este proceso. La periodicidad en la realización de un tratamiento por *batch*, dependerá del tipo de problema a atacar, lo que definirá en principio el diseño de la metodología de tratamiento químico.

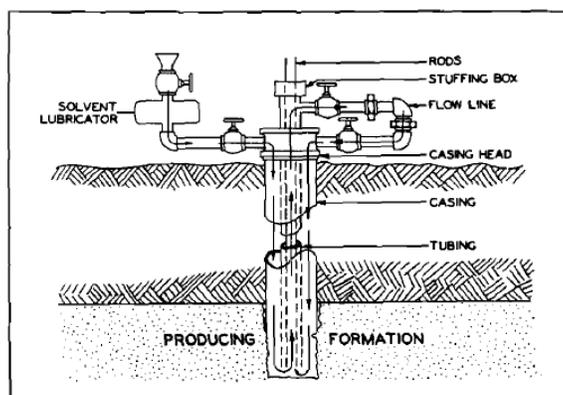


Fig. 26- Esquema del método *batch*. (Fitzgerald, 1939)

### **3.4. Sistema *Flush-By* (*Rigless*).**

La unidad *flush-by* está compuesta por un equipo de *pulling* y una bomba *triplex* con tanque de almacenamiento de productos, este sistema móvil se usa principalmente en intervenciones para pozos que cuentan con equipos de bombeo mecánico y bombeo por cavidades progresivas. Su funcionamiento se basa en realizar lavados químicos para solventar taponamientos por combinación de parafinas, asfaltenos, sólidos y arena en fondo.

El procedimiento consiste básicamente en detener la producción, ejecutar la instalación del sistema *flush-by* en el cabezal de pozo, además de la extracción parcial del equipo de fondo (las varillas de bombeo mecánico o el rotor en caso de ser una bomba de cavidades progresivas), permitiendo así el acceso del producto químico en caso de un taponamiento total del equipo de subsuelo.

Seguidamente se comienza a bombear por directa o inversa con el fin de solubilizar la obstrucción que afecta el rendimiento del pozo. Los residuos que se extraen del sistema de producción son separados y controlados en superficie.

### **3.5. *Batch* Asistido con *Slickline*.**

Es un método similar al *batch* desde cabeza de pozo, pero con la particularidad de que el fluido es bombeado con un cepillo operado por medio de *slickline*. Su función es la de eliminar parcialmente la capa de cera, asfaltenos o *biofilms* que se encuentren adheridas al pozo y aplicar de forma conjunta la cantidad necesaria del producto químico específico dentro del tubular.

Es de suponer que, para la aplicación de este método el *tubing* debe estar libre de equipos o herramientas. Se podrán aplicar productos biocidas, inhibidores de corrosión, así como solventes orgánicos con dispersantes de parafinas.

### **3.6. Sistema *Coiled-Tubing*.**

La unidad de *coiled-tubing* es una unidad fácilmente transportable e hidráulica, que introduce (y recupera) una tubería flexible y continua dentro del *tubing* o *casing* del pozo, y que, al ser un sistema autónomo, no requiere de equipos adicionales para operar. La unidad puede ser utilizada en pozos vivos y permite la inyección continua de fluidos aún durante el viaje de la herramienta. Puede también operar con motor de fondo o servir de complemento a herramientas de perfilaje.

Es el sistema más completo y eficiente para una intervención de pozo en formato *rig-less*, ya que cuenta con una innumerable cantidad de opciones de servicio, sin embargo, el costo de su operación es alto. Dentro de sus servicios se encuentran:

- Operaciones de re-entrada de perforación.
- Estimulación de yacimientos.
- Re-terminación de pozos (punzados, fracturas, etc.).
- Reparación de pozos.
- Cambios de sistemas de levantamiento artificial, seteo de herramientas y *packers*.

- Cementaciones secundarias y *squeeze*.
- Pescas.
- Abandonos.

Dentro de las alternativas de aplicación de tratamientos químicos en pozo se tienen.

- *Limpieza de pozos:*

La acumulación de arena durante la producción del pozo, de agentes sostén en operaciones de fractura o sólidos de perforación se pueden lavar y re-circular a superficie utilizando *coiled tubing*. El tamaño de las partículas, el perfil de desviación, la geometría de la instalación, la presión y la temperatura determinarán qué método y tipo de fluido se deberá utilizar durante la limpieza. Específicamente para este tipo de operaciones será necesaria agua gelificada, espuma base nitrógeno o solventes.

- *Flushing con jets fijos:*

El *coiled tubing* permite la circulación continua durante las operaciones de limpieza caso contrario a lo que sucede con operaciones estándar. La utilización de espumas con nitrógeno ha mostrado muy buenos resultados y en las operaciones de *coiled tubing* en las que las velocidades de retorno por el anular sean demasiado bajas, para asegurar una limpieza efectiva, se deberán utilizar geles tixotrópicos con poder de arrastre y sostén adecuados a las condiciones del pozo. En caso de ser necesario la remoción de incrustaciones, se usan fluidos con agentes sólidos abrasivos para eliminar las placas de sales adheridas a la superficie de la tubería.

- *Flushing con jets rotatorios y fresas:*

El sistema *coiled tubing* incorporará una cabeza capaz de rotar 360° por efecto de un motor de fondo y que contará con boquillas de pequeño diámetro para mejorar la cobertura dentro del pozo y adicionalmente se incorpora una fresa específica para rotar los tapones de incrustaciones minerales.

Normalmente como fluido motriz se utiliza la combinación de un disolvente de incrustaciones y agua viscosificada. En el caso de atacar problemas causados por asfaltenos o parafinas, se podrá usar un fluido con base en solventes orgánico.

- *Lavados Ácidos:*

Los lavados con ácido tienen como finalidad la remoción de obstrucciones, generadas por sales minerales y son diseñadas asegurando que el tratamiento no invada la formación. En pozos donde es necesaria la remoción de obstrucciones por sulfato de calcio, se obtendrán buenos resultados realizando primero una conversión química de sulfatos a carbonato y posteriormente realizando el lavado ácido. En pozos donde la tubería está totalmente obstruida será necesario primero una limpieza mecánica con motor de fondo y fresa, previa al lavado final.

A continuación, se muestran los productos químicos y sus alternativas de aplicación en fondo más comunes.

*Tabla.16- Sistemas de aplicación downhole y estrategias de tratamiento químico.*

<b>Variable</b>	<b>Capilar</b>	<b>Batch</b>	<b>Flush-By</b>	<b>Batch (Slickline)</b>	<b>Coiled Tubing</b>
Asfaltenos	Inhibidores	-	Dispersantes Solventes	Solventes	Solventes
Parafinas	Dispersantes	-	Dispersantes Solventes	Solventes	Solventes
Incrustaciones	Inhibidores Ácidos	Inhibidores Ácidos	-	Inhibidores Ácidos	Inhibidores Ácidos
Corrosión	Inhibidores	Inhibidores	-	Inhibidores	Inhibidores
Bacterias	Biocidas	Biocidas	-	Biocidas	Biocidas

#### **4. Tratamiento Químico como Factor Determinante en la Productividad.**

Como conclusión del presente trabajo, para entender los beneficios que puede otorgar la implementación de un tratamiento químico en fondo de pozo como parte del manejo integral del mismo, se deberá visualizar y analizar de forma global el comportamiento que tendrá la producción del mismo antes y después de su aplicación. Factores como el mantenimiento o incluso incremento de la producción, la disminución, extensión en el tiempo o el evitar por completo la eventualidad de las diferidas de producción por intervención en el pozo, así como la extensión de la vida útil de los elementos que forman parte de la completación es fundamental. A continuación, por medio de ejemplos concretos y reales, se buscará evidenciar como finalmente, la correcta selección, aplicación y posterior monitoreo de un tratamiento químico en fondo de pozo, permitirá mejorar la productividad y en su defecto incrementar la rentabilidad del negocio de la explotación de hidrocarburos.

- Acumulación de tipo inorgánico:

Como se mencionó anteriormente, los depósitos de tipo inorgánico harán presencia dentro del pozo en forma de incrustaciones (*scales*) que, al adherirse a la formación, paredes de las tuberías o equipos instalados en fondo de pozo, afectarán la productividad del mismo reduciendo la eficiencia de flujo dentro del sistema o en caso de encontrarse instalado, al sistema de levantamiento artificial. Como escenario extremo, incluso se podrá llegar a comprometer totalmente la producción por obstrucción.

Los mecanismos de prevención y remediación involucran un costo. Pero en términos generales es apropiado pensar en el control de incrustaciones en términos del valor agregado de evitar las consecuencias de no remediar o prevenir la formación de incrustaciones, además de incrementar los ingresos aportados por el pozo, así como la posible extensión de su vida útil.

Las técnicas de remoción de incrustaciones deberán ser de rápido accionar, evitar daños en la formación y tuberías, además de ser efectivos en la prevención de la re-precipitación. De aquí que los tratamientos químicos sean comúnmente seleccionados como primera opción, al ser un enfoque

de bajo costo y eficaces cuando las incrustaciones no son de fácil acceso o los métodos mecánicos son de difícil o costosa aplicación.

Como ejemplo de esto, un estudio integral de campo evaluando un proceso de estimulación matricial con ácido, permitió a un operador del Mar del Norte interpretar el origen de la declinación continua en la producción al comparar las historias de producción en pozos pertenecientes al campo Gullfaks, antes y después de la estimulación. La Figura 27 muestra como la historia de producción de uno de los principales pozos del campo presentaba un comportamiento cíclico de declinaciones producto del impacto de los múltiples tratamientos con ácido (incremento en producción al eliminar los problemas de incrustaciones) y las subsecuentes pérdidas en productividad pasados entre uno y dos meses después de las estimulaciones. El estudio confirmó que las causas de las recurrentes caídas en la producción eran propiciadas por la re-precipitación de carbonatos en el *gravel pack* iniciado por subproductos de la solución de incrustaciones en el ácido clorhídrico utilizado, originándose así un mecanismo primario de daño. (Crabtree, Eslinger, Iletcher, & Matt Miller, 1999)

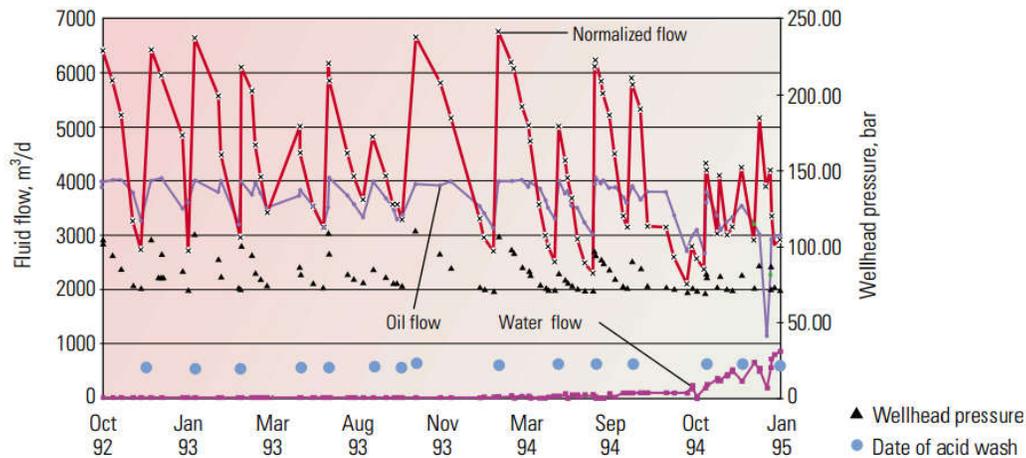


Fig. 27- Porción del historial de producción de un pozo en el campo Gullfaks. (Kotlar, Karlstad, Jacobsen, & Vollen, 1998)

Buscando atacar este tipo de problemas desde el enfoque del tratamiento químico, la compañía de servicios Schlumberger planteó la implementación de un disolvente de incrustaciones basado en EDTA, como alternativa rentable a la estimulación matricial de carbonatos. Diseñado para disolver, quelar el carbonato de calcio y evitar la re-precipitación cíclica, además de poseer baja toxicidad y no ser corrosivo para la mayoría de metales, probó su efectividad en un pozo del Mar del Norte con daño por mezcla de sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) y carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Siendo bombeado contra presión (*bullheading*) a la formación y desplazado con agua de mar inhibida, el pozo fue cerrado asegurando un tiempo total de remojo de 18 horas, después del cual fue puesto en producción. Como resultado se puede presenciar en la Figura 28, como la producción fue incrementada en un promedio de 450 BOPD ( $72 \text{ m}^3/\text{d}$ ) por un periodo de 147 días, y pagando todos los gastos realizados en material bombeo y diferida de producción en tan sólo 12 días. (Crabtree, Eslinger, Iletcher, & Matt Miller, 1999)

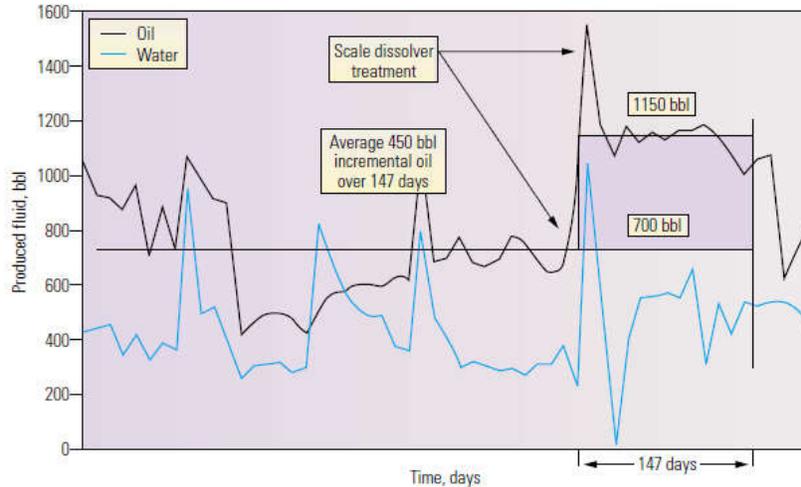


Fig.28- Historial de producción post-tratamiento químico. (Crabtree, Eslinger, Iletcher, & Matt Miller, 1999)

- Acumulación de tipo orgánico:

En cuanto al enfoque dado a las acumulaciones del tipo orgánico, antes de la segunda mitad del siglo XX; la mayoría de los trabajos para la remoción de parafina o asfaltenos eran realizados exclusivamente por medios mecánicos. Con el advenimiento de tecnologías de producción para pozos *offshore* y pozos *onshore* de mayor complejidad, el uso de medios mecánicos para la prevención o remoción de acumulaciones de parafinas y asfaltenos empezaron a resultar económicamente prohibitivos, por lo que se hizo necesario el uso de métodos químicos para el control de estas acumulaciones.

La efectividad en el mejoramiento integral de la producción por el uso de diferentes tratamientos químicos para el control de problemas de acumulaciones orgánicas, se ha visto reflejada en diversos casos como, por ejemplo.

- La reducción de operaciones con crudo caliente (*hot oiling*) a través del desarrollo de técnicas de tratamientos sistemáticos por *squeeze*. Según (Brock, 1989), esta metodología de tratamiento fue probada en dos pozos productores en Test Lease No.3 en la formación Spraberry, West Texas en junio de 1983. Antes de realizarse la operación, para la prevención de la formación y acumulación de parafinas en la cara de la arena productora y la tubería de producción, se practicaba únicamente el método térmico de *hot oiling*. El tratamiento químico realizado consistió en mezclar 25 barriles de crudo con un barril de dispersante, bombear la mezcla dentro del anular y realizar un *flushing* en peste con 150 barriles de agua producida a un caudal controlado que no excediese los 2,5 barriles por minuto. Después del tratamiento, se reportó que ninguno de los pozos requirió de *hot oiling* por tiempo de un año. En la Figura 29 se muestra además el incremento en producción en uno de los pozos sujetos al tratamiento, durante el pre-squeeze, el post-squeeze y después de reiniciar el *hot oiling*.

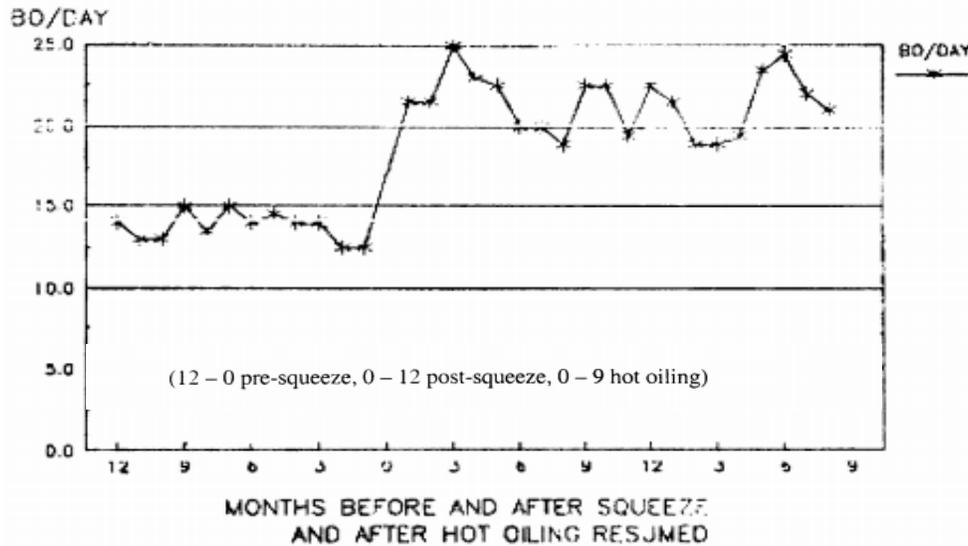


Fig.29- Mejoras en la producción de crudo pre-squeeze, post-squeeze y después de reiniciar el hot oiling. (Shahreyar, 2000)

- En abril de 1956, una unidad experimental de inyección de butano fue instalada en uno de los pozos productores en Carter County, Oklahoma, en el intento de reducir los costos en el tratamiento de parafinas, La razón de la selección del butano se debió a su disponibilidad y relación costo-efectividad. Después de dos años de operación satisfactoria, el control de parafinas bajo la técnica de inyección de butano permitió a la operadora reducir hasta en 90% los costos sobre el método térmico anterior (*hot watering*). (Shahreyar, 2000)
- En el intento de minimizar los costos de tratamiento en pozos productores con problemas de parafinas, para su momento lo que fue un método novedoso fue probado en uno de los pozos productores de Ackerly Dean Unit en Dawson County, Texas. La técnica envolvió la adición de modificadores de crecimiento de cristal tanto en forma líquida como sólida al fluido de fractura del pozo. Después de completada exitosamente la terminación del mismo, no fueron reportados problemas de parafina por los seis meses siguientes. Además, debido a que la adición del inhibidor de parafina fue un trabajo de una sola intervención, esto permitió a los operadores evaluar económicamente la selección del tipo disponible de tratamiento futuro para el control de depositación y remoción de parafinas. (Garbis, Olsen, Cushner, & Woo, 1984)
- Corrosión electroquímica o por microorganismos.

Como se mencionó anteriormente, el proceso de corrosión en el campo petrolero es acelerado por la presencia de compuestos ácidos; como el sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) o el dióxido de carbono ( $CO_2$ ), en muchos fluidos de formación, así como elevadas temperaturas y presiones en la formación productora. Las consecuencias directas de la corrosión incluyen la reducción en el espesor de pared, ductilidad y resistencia al impacto del acero del cual están hechos los tubulares de fondo de pozo. La incapacidad de abordar los ataques por corrosión de forma temprana, impactará enormemente

la rentabilidad de los operadores, debiendo éstos implementar métodos de mitigación potencialmente costosos y muy probablemente extensivos.

No sólo la mitigación incrementará los costos operativos, sino que podrá forzar el cierre de pozos por un período de tiempo causando diferidas en la producción. En el peor de los casos, no solventar los problemas por corrosión conducirán a filtraciones o rupturas, que comprometerán la seguridad en campo, pérdidas de producción e introducción de hidrocarburos u otros tipos de fluidos del reservorio en el medio ambiente. Costos anuales que sólo en el mercado estadounidense se estiman en 463 millones de dólares en gastos de tubulares de *downhole*, y que se irán incrementando a medida que las nuevas fuentes de hidrocarburos son descubiertas en ambientes aún más propensos a la presencia de agentes corrosivos.

A modo esquemático, la Figura 30 muestra un ejemplo de como el no solventar la corrosión de forma oportuna, podría llegar a provocar la conexión hidráulica de distintas capas inicialmente aisladas, por efecto de roturas en los tubulares. Esto representaría un gran problema en términos de productividad e integridad del pozo, al permitir en algunos casos la contaminación del pozo por ingreso de agua y sólidos al sistema provenientes de napas inicialmente aisladas, comprometiendo la producción, o directamente derivando el flujo a capas de menor presión, lo que implicaría una pérdida oculta de la producción. En este tipo de casos severos, será necesario la extracción y reemplazo de equipos de fondo, la tubería de producción, así como operaciones de cementación secundaria por *squeeze* de las secciones afectadas.

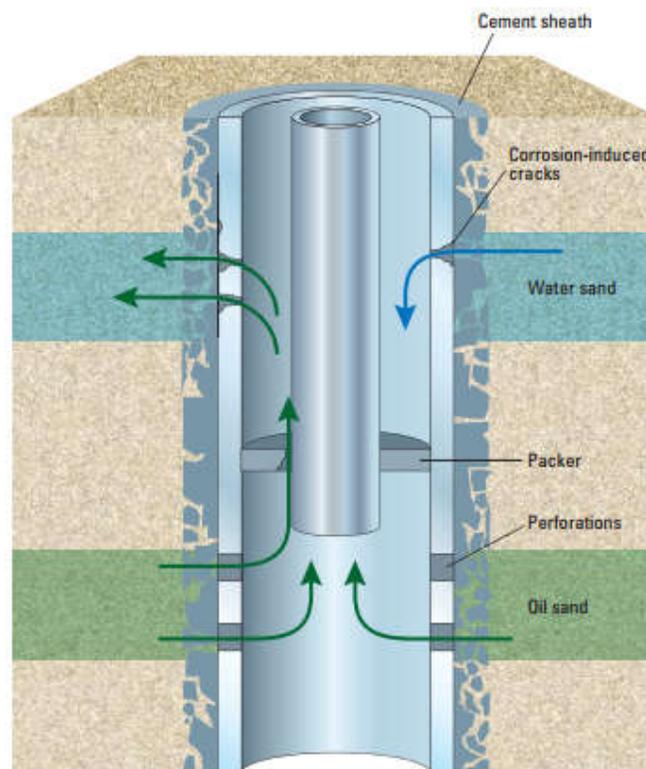


Fig.30- Conexión hidráulica por efecto de las fisuras inducidas por corrosión. (Abdallah, Al-hendi, & Al-Khalaf, 2013)

Si bien el uso de tubulares de aleaciones resistentes a la corrosión, promete una vida operativa más larga y mantenimiento reducido, estos representan en términos de instalación a gran escala costos que podrían ser prohibitivos. Como opción los operadores buscan usar la inhibición por medios químicos durante la etapa de producción del pozo como vía para mitigar la corrosión en la superficie de las tuberías y equipos en fondo de pozo. De esta forma se obtendrá un resultado similar al de usar recubrimientos permanentes o aleaciones especiales, siempre y cuando se reaplique el inhibidor degradado o lavado en el tiempo por la propia acción del flujo de la producción.

Como se muestra en la Figura 31, en términos de manejo integrado de la producción, la corrosión deberá ser evaluada bajo el enfoque del ciclo de vida del pozo, donde diferentes estrategias serán necesarias en cada etapa (diseño del pozo, perforación, producción y posterior abandono). Es especialmente durante la primera etapa antes de iniciar la perforación, cuando la operadora conducirá simulación de modelos de reservorio, así como estudios de núcleos y análisis de fluidos de datos de pozos *offset* con la finalidad de desarrollar las estrategias de mitigación que incluirán una apropiada selección de materiales, tasa de producción óptimas, programas de monitoreo y finalmente los tratamientos con inhibidores de corrosión que permitirán proteger los tubulares y equipos de fondo, ensamblados e instalados durante la fase de completación. (Abdallah, Al-hendi, & Al-Khalaf, 2013)

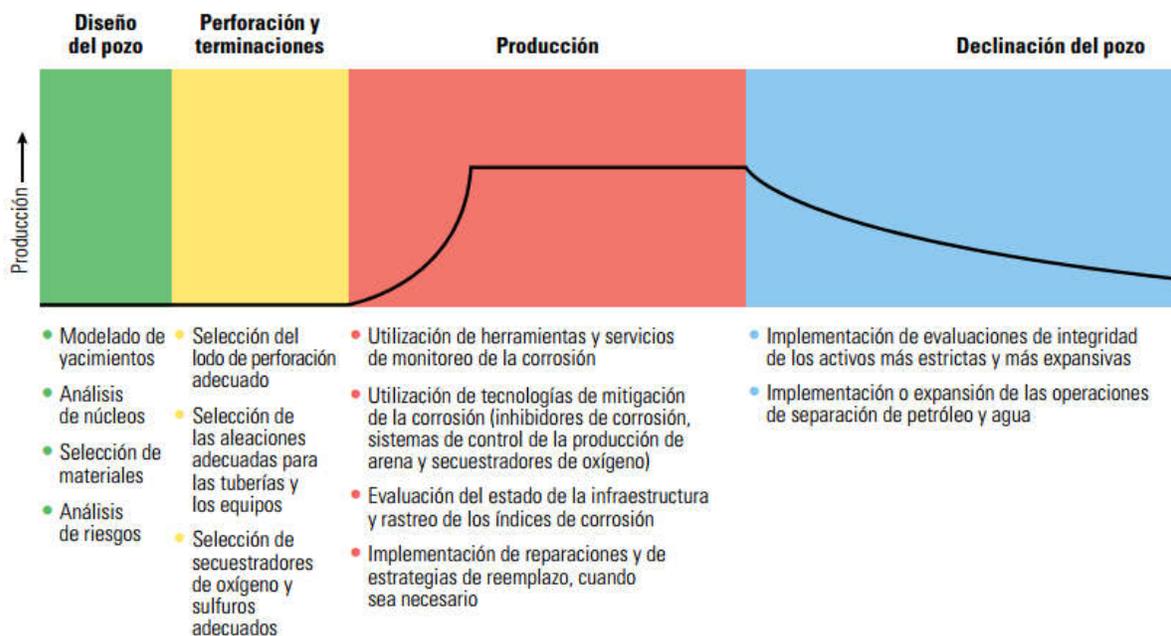


Fig.31- Consideraciones acerca de la corrosión en cada etapa del ciclo de vida de los activos. (Abdallah, Al-hendi, & Al-Khalaf, 2013)

Finalmente, un programa de tratamiento químico exitoso deberá reducir la incidencia de fallas en el proceso de extracción, mejorando al mismo tiempo la productividad. Los desafíos que implica lograr estos objetivos, incluirán las condiciones cambiantes de fondo de pozo (Presión y temperatura), la composición química del fluido y su variación a lo largo del tiempo de explotación, el tipo de terminación y completación (Incluyendo sistema de levantamiento artificial) y el número de pozos a tratar.

La correcta identificación de las variables que afectarán la producción, por medio del estudio de la información del campo, evaluación del estado mecánico del pozo, el registro de historiales de producción, monitoreo del rendimiento del sistema de levantamiento artificial, así como pruebas específicas de los fluidos (físicoquímicas para el agua y SARA para el petróleo); Permitirán determinar con precisión qué estrategia de tratamiento o metodología de control se deberá aplicar para la correcta inhibición y/o remoción del problema específico que presente el pozo.

Adicional a la implementación del esquema de tratamiento, se deberá plantear los mecanismos de evaluación de los resultados (*feedback*). Variables como la sensibilidad de la producción del pozo, así como el monitoreo continuo de presencia de corrosión y acumulaciones del tipo orgánico e inorgánicos, comúnmente realizadas con herramientas de perfilaje, proveerán a los ingenieros de campo de datos de vital importancia para determinar el éxito o la necesidad de replantear el esquema o tipo de tratamiento. En conjunto estas herramientas permitirán sostener o posiblemente incrementar la producción del pozo, además de conseguir la disminución de los costos asociados a la operación del mismo, optimizando finalmente el campo y mejorando el fin de todo negocio, la rentabilidad.

## 5. Referencias

- Bhatt, J. (15 de agosto de 2016). *Tripod*. Obtenido de Tuboscope: [http://members.tripod.com/~TUBOSCOPE\\_INDONESIA/blast.htm](http://members.tripod.com/~TUBOSCOPE_INDONESIA/blast.htm)
- Abdallah, D., Al-hendi, K., & Al-Khalaf, A. (2013). Casing Corrosion Measurement to Extend Asset Life. *Oilfield Review Schlumberger*, 18-31.
- Acevedo, V. (2010). *Predicción de Evolventes de Precipitación de Parafinas Bajo la Presencia de Inhibidores Químicos y Naturales*. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Alayon, M. (2004). *Asfaltenos: Ocurrencia y Floculación*. Mérida, Venezuela: Universidad de Los Andes.
- Al-Yaari, M. (2011). Paraffin Wax Deposition: Mitigation & Removal Techniques. *SPE Saudi Arabia section Young Professionals Technical Symposium*, 14-16.
- Ansaroudi, J., Vafaie-Sefti, M., Masoudi, S., Behbahani, J., & Jafari, H. (2013). Study of the Morphology of Wax Crystals in the Presence of Ethylene-co-vinyl Acetate Copolymer. *Pet Sci Technol*, 31:643–651.
- Auflem, I. H. (2002). *Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability*. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology.
- Barker, K., Newberry, M., & Yin, Y. (2001). Paraffin Solvation in the Oilfield. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*.
- Brock, R. (1989). *An Experimental Paraffin Control Treatment Technique*. Lubbock, TX: SWPSC.
- C.E. Reistle, J. (1938). *Paraffin and Congealing-Oil Problems*. Washington: United States Government Printing Office.
- Campos, H., & Ortega, C. (2004). Bacterial Corrosion in Metals. *IDESIA*, Vol. 22, 29-34.
- Candelo, A., & Carvajal, B. (2010). *Estudio Comparativo de los Métodos de Control de Parafinas para Aplicación en el Campo Colorado*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Caro, T. G. (2009). *Aspectos Generales del Daño de Formación por Depositación de Asfaltenos en Yacimientos de Petróleo*. Medellín: Univerisdad Nacional de Colombia Facultad de Minas.
- Castro, H., Williams, M., & Ogram, A. (2000). Phylogeny of Sulphate-Reducing Bacteria. *FEMS Microbiol Ecol*, Ed 31, 1-9.
- Chavarría, S., & Sandoval, A. (2010). *Evaluación del Daño a la Formación por Precipitación de Parafinas y Asfaltenos en el Campo Colorado*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Cheng, P. (2010). Development of Non-Aqueous/Low Density Scale Inhibitor Package for Down-Hole Squeeze Treatments. *SPE*, Paper No 130686.

- Chrisman, E., Lima, V., & Menechini, P. (2002). *Problems and Solutions in E&P of Brazilian Crude Oils, Crude Oil Emulsions- Composition Stability and Characterization*. Rio de Janeiro, Brazil: Federal University of Rio de Janeiro/DOPOLAB.
- Collins, I. (1995). Scale inhibition of high reservoir Temperatures. *BP Exploration Operation Company*.
- Crabtree, M. (1999). Fighting Scale, Removal and Prevention. *Oilfield Review Schlumberger*.
- Crabtree, M., Eslinger, D., Iletcher, P., & Matt Miller, A. J. (1999). *Fighting Scale - Removal and Prevention*. Texas: Oil Review Schlumberger.
- Crowe, C. (1994). Scale Inhibition in Wellbores. *SPE*, Paper No 27996.
- Delgado, J. G. (2006). *Asfaltenos: Composición, Agregación, Precipitación*. Mérida, Venezuela: Universidad de Los Andes.
- Dobbs, J. (1999). *A Unique Method of Paraffin Control in Production Operations, Proceedings of SPE Rocky Mountain Regional Meeting*. Gillette, Wyoming: Society for Petroleum Engineers.
- Dupré, J., & Gieréga, R. (2009). Aplicación de Productos Químicos Específicos Empleando la Tecnología Capilar., (págs. 6-7). Buenos Aires.
- Ebtisam F. Ghouloum, M. A.-Q.-R. (2010). Effect of Inhibitors on Asphaltene Precipitation for Marrat Kuwaiti Reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 99–106.
- Fitzgerald, P. (1939). Improvements to Chemical Treatments of Oil and Gas Wells. *Drilling and Production Practice* (págs. 333-339). New York, EE.UU: American Petroleum Institute.
- Fu, S., & Garcia, J. (1996). Corrosion Resistance of Some Downhole Tubing Materials and Inhibitor Effectiveness in Sweet Environments. *Corrosion 96 NACE*, Paper no 21.
- Garbis, J., Olsen, H., Cushner, M., & Woo, G. (1984). *A Novel Technique for Avoiding Paraffin Problems - A Field Study in the Ackerly Dean Unit, Dawson County, Texas*. Lubbock: SWPSC.
- Ghidina, D. (2003). Productos Tubulares para Reducir el Costo Total. *Congreso de Hidrocarburos*. Buenos Aires, Argentina.
- González, D., Villabona, C., Vargas, H., Ariza, E., Roa, C., & Barajas, C. (2010). Métodos para el Control e Inhibición de la Acumulación. *UIS Ingenierías, Volumen 9, No. 2*, 193-206.
- Grey, D. L., & Ayola, K. E. (2015). *Precipitación de Asfaltenos: Técnicas de Predicción y Control*. Cartagena: Universidad de San Buenaventura.
- Irlec, A., Thilo, M., & Sofronov, I. (2010). Detección de la Corrosión en el Fondo del Pozo". *Oilfield Review Schlumberger*, Volúmen 22, No 1.
- Jasinsky, R. (2006). Chapter - Well Production Problems. En *Petroleum Engineering Handbook, Volume IV, Production Operation Engineering* (págs. 367-409). Richardson: Society of Petroleum Engineers.

- Kane, R., & Kayard, M. (1998). Roles of H<sub>2</sub>S in the Behavior of Engineering Alloys: a Review of Literature and Experience". *Corrosion* 98, Paper No 274.
- Kelland, M. (1999). *Production Chemicals for the Oil and Gas Industry*. Boca Raton: CRC Press.
- Kemmer, N. (1988). *The Nalco Water Handbook, Second Edition*. Mc Graw Hill.
- Kimura, M., Kataoka, Y., & Nakano, Y. (1996). The impact of corrosion on the oil and gas industry. *Corrosion* 96, Paper no 60.
- King, R., & Miller, J. (1971). Corrosion by the Sulphate-reducing Bacteria. *Nature*, Vol 233, 491-492.
- Koch, G., Brongers, M., & Thompson, N. (2001). "Corrosion & scale Costs and Preventive Strategies in the United States". *Administración Federal de Autopistas del Departamento de Transporte de EUA, Oficina de Investigación y Desarrollo de infraestructura*, Publicación N° FHWA-RD-01-156.
- Kotlar, H., Karlstad, S., Jacobsen, S., & Vollen, E. (1998). An Integrate Approach for Evaluating Matrix Stimulation Effectiveness and Improving Future Design in the Gullfaks Field. *SPE European Petroleum Conference*. The Hague, The Netherlands: paper SPE 50616.
- Kumar, T. (1995). Recent Advances in Treatment an Inhibition of Oil Field Scales. *Dep. Petroleum engineering, Indian School of Mines India*.
- Leighton, B. (1993). *Estabilidad de Materiales*. Universidad Simón Bolívar.
- Malaisi, G. (2007). Criterios para la Selección y Especificación de Requisitos Adicionales de Materiales para 'Sour Service'. *Asociación Argentina de Materiales*. Buenos Aires.
- Merus. (26 de Agosto de 2016). *Merus - The Water Conditioner Company*. Obtenido de <http://www.merusonline.com/in-general/water-containing-calcium-carbonate>
- NACE. (2003). *Manual Internal Corrosion*. NACE.
- Newski, M. (1985). *Estudio del Comportamiento de Materiales OCTG API de grado J-55 y N-80 y de Acero Inoxidable de 13% Cromo en Ambientes Corrosivos Contaminados con CO<sub>2</sub>*. Los Teques - Venezuela: PDVSA Intevep.
- Nghiem, L. X., & Kohse, B. F. (2006). Chapter 9 - Asphaltenes and Waxes. En *Petroleum Engineering Handbook, Volume I, General Engineering* (págs. 397-464). Richardson: Society of Petroleum Engineers.
- Noll, L. (1992). *Treating Paraffin Deposits in Producing Oil Wells*. Bartlesville: Technical Report for U.S. Department of Energy.
- Oddo, J. (1999). A Comprehensive Field and Laboratory Study of Scale Control and Scale Squeezes in Sumatra, Indonesia. *Corrosion* 99, Paper No 115.
- Oilfield Wiki. (2016). *Asphaltenes*. Obtenido de Oilfield Wiki: <http://www.oilfieldwiki.com/wiki/Asphaltenes>
- Pierre, R. (1989). *Handbook Corrosion Engineering*. Bogotá: McGraw Hill.

- Powerblanked. (21 de Agosto de 2016). *Powerblanked*. Obtenido de <http://www.powerblanket.com/wax/>
- REIZER, J. (1995). *Control de Incrustaciones en campos petroleros*. Champion Technologies Inc.
- Revensub. (2 de Septiembre de 2016). *Revensub*. Obtenido de [http://www.revensub.com/catalogo\\_productos.php?SOLUFORCE%99\\_Tuberias\\_de\\_alta\\_r obustez\\_para\\_servicios\\_petroleros\\_\(agua,\\_gas\\_y\\_petr%F3leo\)&CCOD=199](http://www.revensub.com/catalogo_productos.php?SOLUFORCE%99_Tuberias_de_alta_r obustez_para_servicios_petroleros_(agua,_gas_y_petr%F3leo)&CCOD=199)
- Shahreyar, N. (2000). *Review of Paraffin Control and Removal in Oil Wells using Southwestern Petroleum Short Course Searchable Database*. Texas: Texas Teh University.
- Society of Petroleum Engineers. (6 de July de 2015). *Remediating Wax Deposition*. Obtenido de PetroWiki: [http://petrowiki.org/Remediating\\_wax\\_deposition](http://petrowiki.org/Remediating_wax_deposition)
- Society of Petroleum Engineers. (6 de July de 2015). *Wax Precipitation*. Obtenido de PetroWiki: [http://petrowiki.org/Wax\\_precipitation](http://petrowiki.org/Wax_precipitation)
- Society of Petroleum Engineers. (10 de May de 2016). *Wax Problems in Production*. Obtenido de PetroWiki: [http://petrowiki.org/Wax\\_problems\\_in\\_production](http://petrowiki.org/Wax_problems_in_production)
- Solaoil, E. (21 de Agosto de 2016). *Solaoil Enterprises*. Obtenido de <http://solaoilenterprises.com/hidrocarburos.html>
- STEELTUBE. (3 de Septiembre de 2016). *STEELTUBE*. Obtenido de <http://www.steeltube.sk/zelpo/vyroby.nsf/Tab12UK?OpenPage>
- Ueda, M. (1996). Effect of Microstructure and Cr Content in Steel on CO<sub>2</sub> Corrosion. *Corrosion 96 NACE*, Paper No 13.
- Venkatesan, R., Östlund, J., Chawla, H., Wattana, P., Nydén, M., & Fogler, H. (2003). The Effect of Asphaltenes on the Gelation of Waxy Oils. *Energy & Fuels*, 1630-1640.
- Vinces, E. (2006). *Estudio de la Susceptibilidad a la Corrosión de un Acero grado API T-95 en Ambientes con Presencia de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S*. Universidad Central de Venezuela.
- Wei, S., & Srdjan, N. (2007). A Mechanistic Model of H<sub>2</sub>S Corrosion of Mild steel. *NACE Conference & Expo*, Paper No 07655.
- Wells, A. (1978). *Química Inorgánica Estructural*. Reverte.
- Wylde, J. (2009). Chemical Treatments for Paraffin Evaluation and Control. *World Oil*, 83-86.
- Zebdehboudi, S., Shafiei, A., Bahadori, A., James, L. A., Elkamel, A., & Lohi, A. (2014). Asphaltene Precipitation and Deposition in Oil Reservoirs - Technical Aspects, Experimental and Hybrid Neural Network Predictive Tools. *Chemical Engineering Research and Design*, 857-875.