

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

SECCIÓN A5

TEMPERATURA DE CRISTALIZACIÓN

A5.1	Introducción.....	2
A5.2	Comportamiento típico de cristalización en salmueras.....	2
A5.3	Comportamiento TCT en salmueras de formiato	3
A5.4	Curvas de TCT para salmueras de formiato	4
A5.4.1	TCT en salmuera de sal única de formiato de sodio.....	4
A5.4.2	TCT en salmuera de sal única de formiato de potasio.....	4
A5.4.3	TCT en salmuera de sal única de de formiato de cesio.....	6
A5.4.4	TCT en salmueras mezcladas de formiato de cesio y de potasio.....	6
A5.5	Método recomendado para la determinación de la TCT en salmueras de formiato	14
A5.5.1	Técnica recomendada de medición de TCT de cuatro pasos	15
A5.6	Temperatura de cristalización presurizada (PCT)	18
A5.6.1	Introducción	18
A5.6.2	Métodos para la determinación de PCT en salmueras de formiato.....	18
A5.6.3	Datos PCT para salmueras de formiato	18
A5.7	Cómo aplicar los datos de TCT / PCT en el campo.....	19
A5.8	Cómo bajar la temperatura de cristalización de salmueras de formiato.....	19
A5.8.1	Disminución de la TCT en salmueras de formiato de sal única	19
A5.8.2	Disminución de la TCT en salmueras mezcladas de formiato	22
	Referencias	22

El Manual Técnico del Formiato se actualiza de manera continua.
Para verificar si existe una versión más reciente de esta sección, visite el sitio
cabotcorp.mx/manualtecnico



AVISO Y DESCARGO DE RESPONSABILIDAD. Los datos y las conclusiones que figuran en este documento se basan en trabajos que se consideran confiables; sin embargo, CABOT no puede garantizar y no garantiza que otros obtengan resultados y/o conclusiones similares. Esta información se proporciona para su conveniencia y a fines meramente informativos. No se otorga garantía alguna, ya sea expresa o tácita, en lo relativo a esta información, o cualquier producto al que se refiera. CABOT NO SE HACE RESPONSABLE DE GARANTÍA ALGUNA, EXPRESA O TÁCITA, YA SEA DE COMERCIALIZACIÓN O IDONEIDAD PARA UN PROPÓSITO PARTICULAR EN CUANTO A (i) LA INFORMACIÓN, (ii) CUALQUIER PRODUCTO O (iii) VIOLACIÓN DE PROPIEDAD INTELECTUAL. Por el presente documento, CABOT no se hace responsable ni acepta responsabilidad alguna, en ningún caso, en caso de daños de cualquier tipo en relación con el uso o la fiabilidad de esta información o de cualquier producto con el que se encuentre relacionada.

© 2015 Cabot Corporation, M.A. -EE.UU. Todos los derechos reservados. CABOT es una marca comercial registrada de Cabot Corporation.

VERSIÓN 5 - 06/15



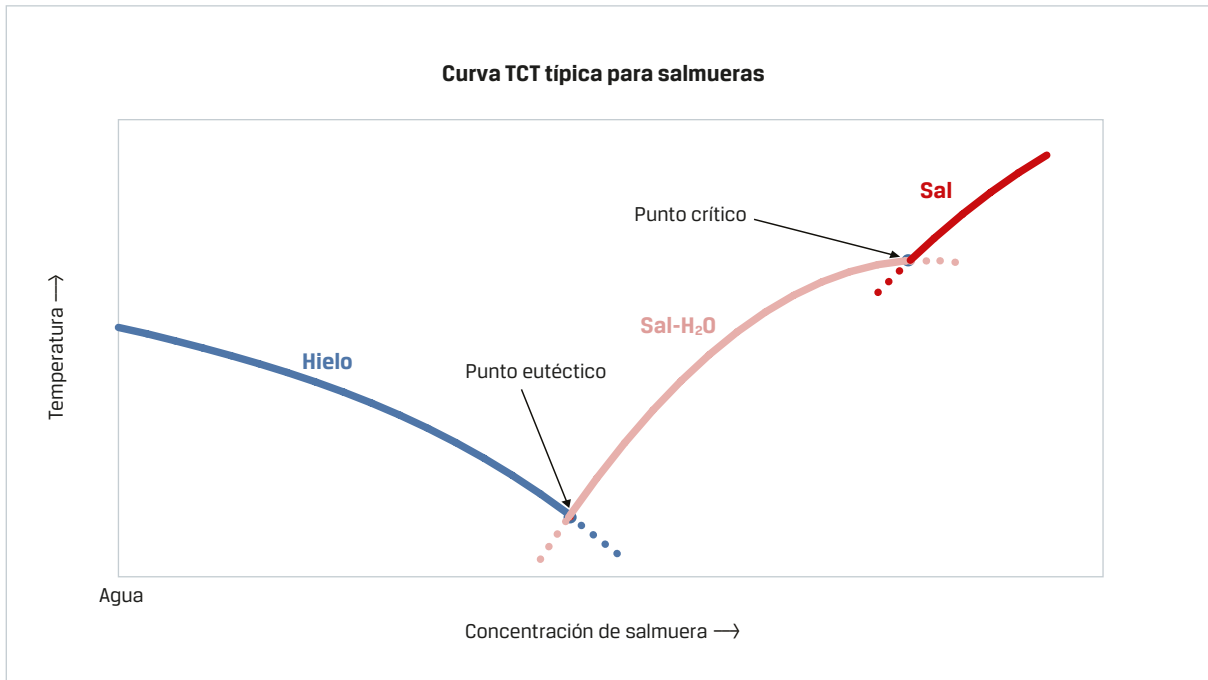


Figura 1 Curva TCT típica o diagrama de fase para salmuera, que consiste en tres líneas de equilibrio de fase, un punto eutéctico y un punto crítico. Las líneas de equilibrio de fase representan condiciones donde existen diferentes cristales sólidos en equilibrio con la salmuera. El punto eutéctico representa la composición de la salmuera (concentración) con la más baja TCT, y el punto crítico muestra donde las líneas de equilibrio de fase de las dos estructuras de sal diferentes se unen.

A5.1 Introducción

La temperatura de cristalización es una propiedad importante en los fluidos de construcción e intervención de pozos usados en condiciones de clima frío y/o bajo alta presión. La temperatura de cristalización verdadera (TCT, por sus siglas en inglés) es una de las propiedades utilizadas para definir el techo de rendimiento de fluidos y salmueras para campos de petróleo.

Desde que las salmueras de formiato fueron introducidas en el campo petrolero en la década de 1990, los laboratorios de pruebas han luchado por determinar su Temperatura de Cristalización Verdadera (TCT, por sus siglas en inglés). El procedimiento estándar del API para la medición de TCT en salmueras de haluro simplemente no funciona en algunas salmueras de formiato. Las salmueras de formiato, especialmente de potasio y de cesio y sus mezclas, se comportan muy diferentemente de las salmueras de haluro debido a fuertes efectos cinéticos que complican las mediciones de la TCT. Los factores que complican la medidas en las salmueras de formiato son: a) los valores TCT pueden ser muy bajos y pueden ser menores que la capacidad de enfriamiento de los equipos de medición, b) una enorme cantidad de superenfriamiento y, c) la existencia de cristales

de formiato de potasio metaestable que se forman en salmueras ricas en formiato de potasio. Para la salmuera de formiato de potasio concentrado, por ejemplo, los datos de TCT en la literatura varían de -18 a $+7^{\circ}\text{C}$ / -4 a $+45^{\circ}\text{F}$. No es infrecuente observar TCTs en salmueras de formiato informadas como "demasiado bajo para medir", incluso en casos donde la TCT está informadamente o supuestamente bien dentro de los límites medibles del equipo.

Gracias a los mismos efectos cinéticos, las salmueras de formiato son fluidos ideales para el uso y almacenamiento a bajas temperaturas ya que pueden ser enfriados a temperaturas significativamente más bajas que sus TCT oficiales sin cristalizarse.

A5.2 Comportamiento típico de cristalización en salmueras

Una curva TCT típica para un sistema de salmuera se muestra en la figura 1. Este es un diagrama de fase que consta de tres líneas de equilibrio de fase, un punto eutéctico y un punto crítico. Hacia muy a la izquierda de la curva es agua pura con densidad de $0,999\text{ g/cm}^3$ / $8,338\text{ lb/gal}$ y un punto de cristalización (congelación) de 0°C / 32°F . La línea de equilibrio de fase a la izquierda (en azul) representa el punto de

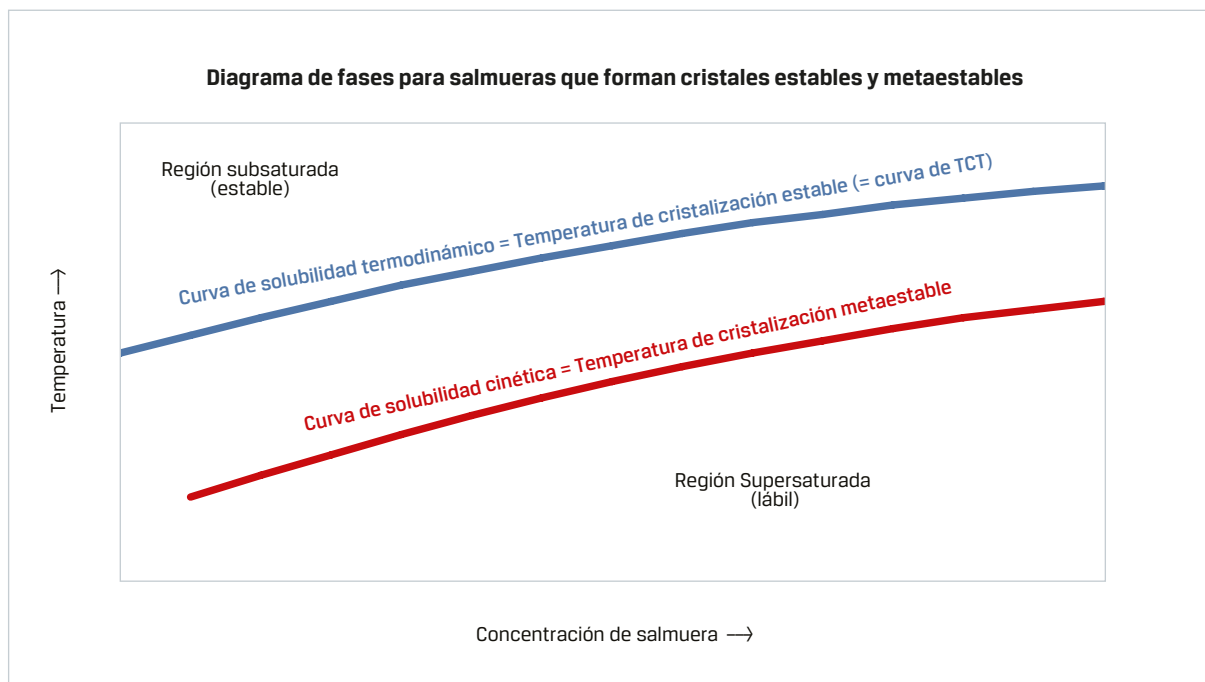


Figura 2 Diagrama de fase de salmuera que forma cristales estables y metaestables. A lo largo de la curva de solubilidad superior cristales estables están en equilibrio con la salmuera, mientras que a lo largo de la curva de solubilidad inferior cristales metaestables están en equilibrio con la salmuera.

congelación de la salmuera. En condiciones a lo largo de esta línea, los cristales de hielo están en equilibrio con la salmuera. El punto eutéctico representa la composición de la salmuera (concentración) con la TCT más baja posible. La línea de equilibrio del centro, marcada 'Sal·H₂O' en rojo claro, representa el rango de concentración de la salmuera donde se cristaliza una versión de la sal hidratada. A lo largo de esta línea de equilibrio, cristales de sal hidratados existen en equilibrio con la salmuera. La línea de equilibrio de la derecha (mostrada en rojo oscuro) representa el rango de concentración donde los cristales de sal secos precipitan de la salmuera. A lo largo de esta línea de equilibrio, sal seca existe en equilibrio con la salmuera. Esta parte derecha del diagrama no existe para todas las salmueras o existe a temperaturas tan altas que es impráctico medir. Este es el caso de salmuera de formiato de cesio.

Debido a los efectos cinéticos es posible para las salmueras libres de cristales existir debajo de las líneas de equilibrio de fase (saturación) en la figura 1. Esto es debido a un fenómeno llamado superenfriamiento. Cuando la salmuera se enfría por debajo de su temperatura de cristalización real, los cristales no pueden formarse espontáneamente debido a la falta de sitios de nucleación.

A5.3 Comportamiento TCT en salmueras de formiato

La simple curva TCT que se muestra en la figura 1 parece ser representativa de la mayoría de las salmueras que se utilizan en aplicaciones de construcción de pozos. Sin embargo por lo menos una excepción a esto es la salmuera de formiato de potasio, donde se puede formar un tipo diferente de cristal. Se trata de un cristal metaestable, es decir, un cristal que no está en su estado de menor energía. Estos cristales metaestables se forman a lo largo de una línea de equilibrio de fase inferior tal como se ilustra en la figura 2. Para el formiato de potasio, la temperatura de cristalización de estos cristales metaestables es significativamente menor que la TCT (unos 20°C / 36°F). Un cristal de fase estable no se puede formar espontáneamente en esta salmuera. Sin embargo, los cristales metaestables se pueden convertir en cristales estables bajo condiciones favorables.

La existencia de cristales metaestables en la salmuera de formiato de potasio da un margen de seguridad adicional durante el uso de campo y el almacenamiento ya que el cristal estable con la más alta temperatura de cristalización no se puede formar antes que el cristal metaestable se ha formado a una temperatura mucho más baja. Sin embargo, este fenómeno significa que

medir la TCT en el laboratorio es más complicado ya que hay dos curvas de cristalización a considerar. Las complicaciones son de hecho tan grandes que ya no funciona el método API estándar recomendado para la medición de TCT.

Las salmueras de formiato – especialmente de cesio – también han sido demostradas de tener potencial enorme para el superenfriamiento. La adición de partículas de ciertos materiales de nucleación como óxido de bario, hidróxido de bario, carbonato de calcio y bentonita son generalmente efectivos en minimizar el superenfriamiento en las salmueras petrolíferas tradicionales de haluro. Sin embargo, estas partículas de nucleación no parecen tener mucho efecto sobre la cristalización en salmueras de formiato. Hasta 50°C / 90°F de superenfriamiento ha sido medido en salmuera de formiato de cesio.

A5.4 Curvas de TCT para salmueras de formiato

Las tres salmueras de formiato que se utilizan comúnmente para la construcción de pozos, formiato de sodio, potasio y cesio – exhiben comportamiento de TCT muy diferente (Figura 3). En las figuras 4 a 6 y tablas 1 a 3 se muestra las curvas TCT para estas tres salmueras de sal única medida con la técnica de medición sofisticada descrita en A5.5. Las figuras también muestran algunos puntos medidos que representan superenfriamiento. Esta es la temperatura donde la salmuera ha sido mantenida con éxito durante al menos dos semanas en un congelador con y sin material de siembra tradicional y otras partículas (barita, bentonita, óxido, polvo, etc.) sin cristalizarse.

A5.4.1 TCT en salmuera de sal única de formiato de sodio

El formiato de sodio se comporta igual que la sal en la figura 1. Su curva TCT tiene un punto crítico, donde sal hidratada y seca están en equilibrio. La curva medida de TCT de salmuera de formiato de sodio de alta pureza de sal única se presenta en la figura 4 y tabla 1.

La figura muestra también el grado de superenfriamiento que ocurre típicamente en salmuera de formiato de sodio. Los puntos medidos de superenfriamiento que se muestran en la figura 4 representan la temperatura en la que la salmuera se ha mantenido con éxito durante al menos dos semanas con material común de nucleación como bentonita, óxido y polvo. El segundo conjunto de puntos de superenfriamiento representa la temperatura en la que la salmuera se ha mantenido con éxito durante al menos dos semanas sin ningún

material de siembra. Los datos representan una mezcla de mediciones por Shell [1] [2] y mediciones más nuevas tomadas por Cabot.

A5.4.2 TCT en salmuera de sal única de formiato de potasio

Las curvas de la TCT medidas para la salmuera de sal solo del formiato del potasio de grado de campo se presentan en la figura 5 y en la tabla 2. Los resultados se obtuvieron mediante la técnica de medición descrita en esta sección [3]. El formiato de potasio también se comporta como la sal en la figura 1 ya que existe un punto eutéctico y un punto crítico. Sin embargo, pruebas experimentales en salmuera de formiato de potasio puro han demostrado que del formiato del potasio puede formar cristales metaestables.

Los dos cristales de formiato de potasio diferente son:

- Un cristal metaestable que en un estándar típico de salmuera de formiato de potasio (1,57 g/cm³ / 13,1 lb/gal) da una baja temperatura de cristalización de alrededor de -10°C / 12°F y es formado normalmente después de haber alcanzado un cierto grado de sobresaturación (Superenfriamiento).
- Una fase termodinámicamente estable, que en el estándar de salmuera típica (1,57 g/cm³ / 13,1 lb/gal) da una TCT más bien alta de alrededor de 7°C / 19°F y se forma a partir de la fase metaestable después de algún tiempo en equilibrio con la salmuera.

La mayor temperatura de cristalización, es decir, desde la fase estable, es la definición termodinámicamente correcta de la TCT para la salmuera. La temperatura de cristalización de la fase metaestable, por otro lado, suele ser más útil a los ingenieros de yacimientos petrolíferos ya que corresponde mejor al comportamiento de la salmuera de formiato en el campo y en el almacenamiento. Es interesante notar que si se calienta un cristal metaestable formado sobre o debajo de la línea de equilibrio de fase metaestable, es posible para este cristal disolverse completamente de nuevo sin transformarse a un cristal estable como se muestra en vimeo.com/130550929.

Cabe destacar que este comportamiento de fase compleja sólo se observa en la salmuera de formiato de potasio. No se ha observado ningún efecto similar en salmueras de formiato de sodio, rubidio o cesio. Como el formiato del potasio se utiliza comúnmente en mezclas con formiato de sodio y cesio, se pueden experimentar dificultades relacionadas con la formación de esta fase metaestable sobre una gran parte del rango de densidad de salmuera de formiato.

Los puntos medidos de superenfriamiento que se

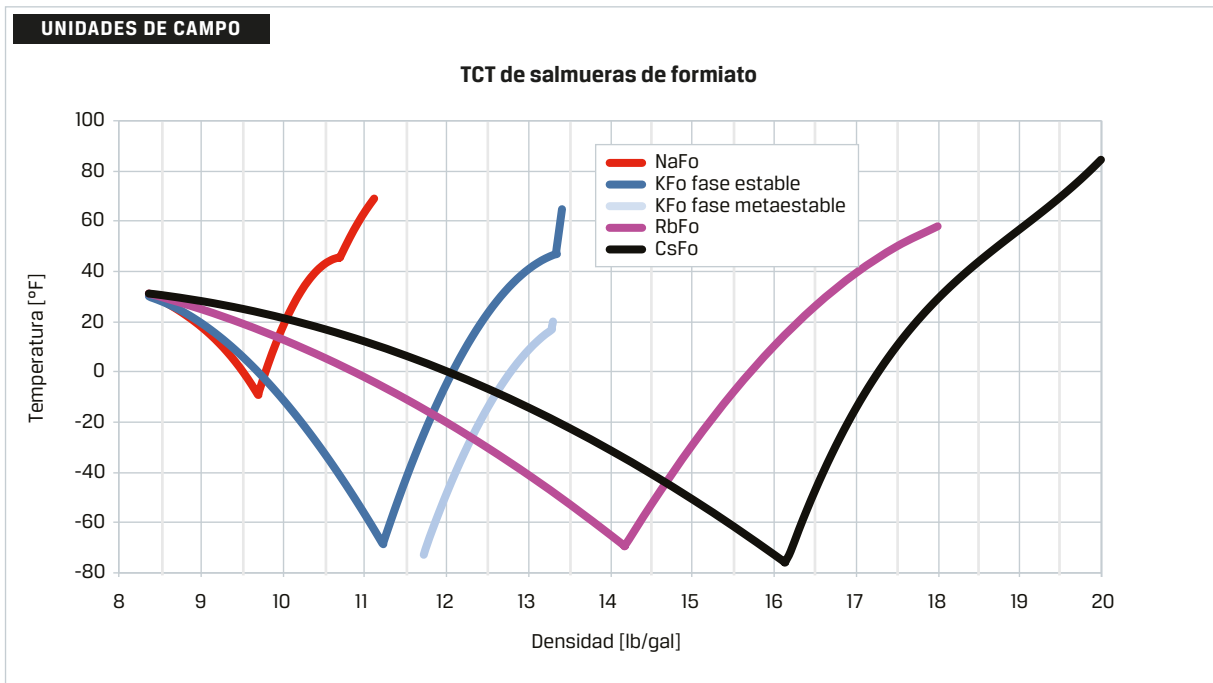
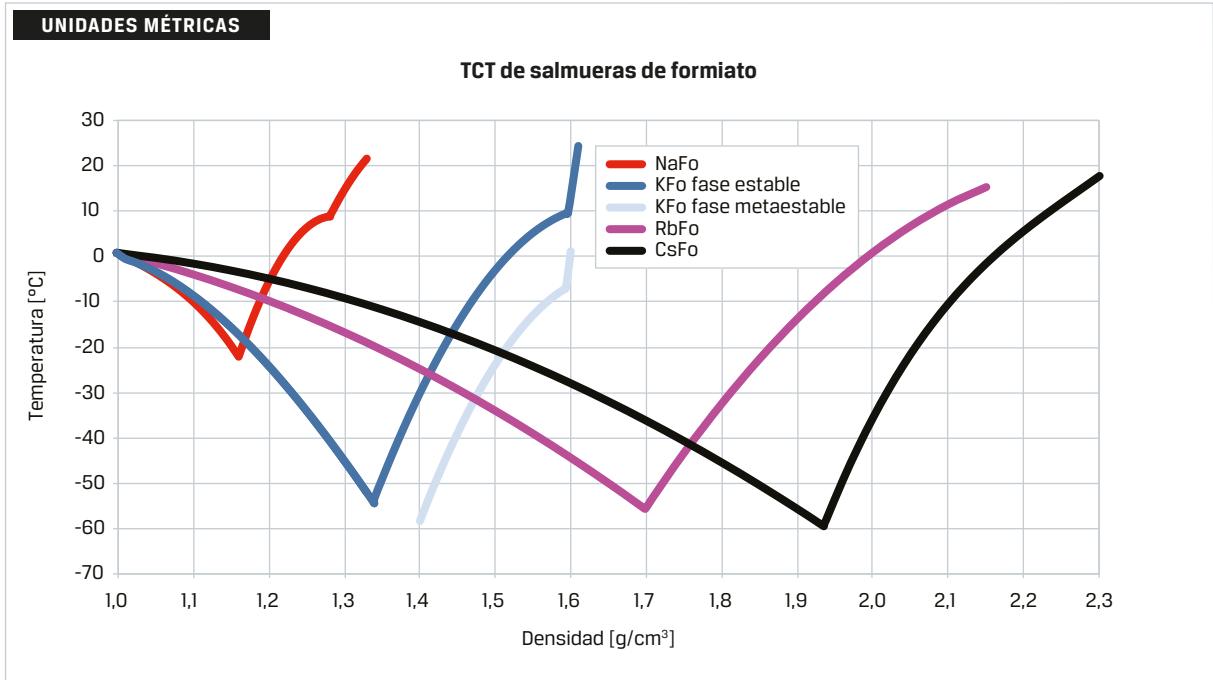


Figura 3 Temperatura de cristalización verdadera (TCT) para salmueras de formiato de sodio, potasio, rubidio y cesio.

muestra en la figura 5 representan la temperatura en que la salmuera se ha mantenido con éxito durante al menos dos semanas con material común de nucleación como bentonita, óxido y polvo. El segundo conjunto de puntos de superenfriamiento representa la temperatura en que la salmuera se ha mantenido con éxito durante al menos dos semanas sin ningún material de siembra.

A5.4.3 TCT en salmuera de sal única de formiato de cesio

La curva medida de TCT para salmuera de sal única de formiato de cesio grado de campo se presenta en la figura 6 y en la tabla 3. Los resultados se obtuvieron mediante la técnica de medición descrita [3] [4]. El lado derecho de la curva de TCT de salmuera de formiato de cesio sólo muestra la línea de equilibrio de fase para el monohidrato de formiato de cesio en equilibrio con la salmuera de formiato de cesio. La temperatura del punto crítico para la salmuera de formiato de cesio es tan alta que no resulta práctico medirla. Puntos de superenfriamiento medidos que se muestra en la figura 6 representan la temperatura en la que la salmuera se ha mantenido con éxito durante al menos dos semanas con material común de nucleación como bentonita, óxido y polvo. El segundo conjunto de puntos de superenfriamiento representa la temperatura en la que la salmuera se ha mantenido con éxito durante al menos dos semanas sin ningún material de siembra.

A5.4.4 TCT en salmueras mezcladas de formiato de cesio y de potasio

Datos TCT para las mezclas de salmueras de formiato de potasio y de cesio han sido medidos para una mezcla estándar (1,57 g/cm³ / de la salmuera de formiato de potasio de 13,1 lb/gal y 2,20 g/cm³ / de la salmuera de formiato de cesio de 18,3 lb/gal). En la figura 7 se muestran las curvas de la TCT. Todos los resultados fueron obtenidos utilizando la técnica de medición descrita [5]. Es difícil de medir datos consistentes para el rango de baja densidad, es decir, alta concentración del formiato de potasio. Probablemente está relacionado con los cristales de fase metaestable que se forman cuando el formiato del potasio está presente en altas concentraciones. Los puntos medidos de superenfriamiento que se muestra en la figura 7 representan la temperatura donde la salmuera se ha mantenido con éxito durante al menos dos semanas con material común de nucleación como bentonita, óxido y polvo. El segundo conjunto de puntos de superenfriamiento representa la temperatura en que la salmuera se ha mantenido con éxito durante al menos dos semanas sin ningún material de siembra.

Como las mezclas de salmuera de formiato de cesio / potasio suministrados por Cabot pueden no tener la composición exacta como las mezclas utilizadas para las mediciones en la figura 7, la TCT puede variar respecto a los valores indicados.

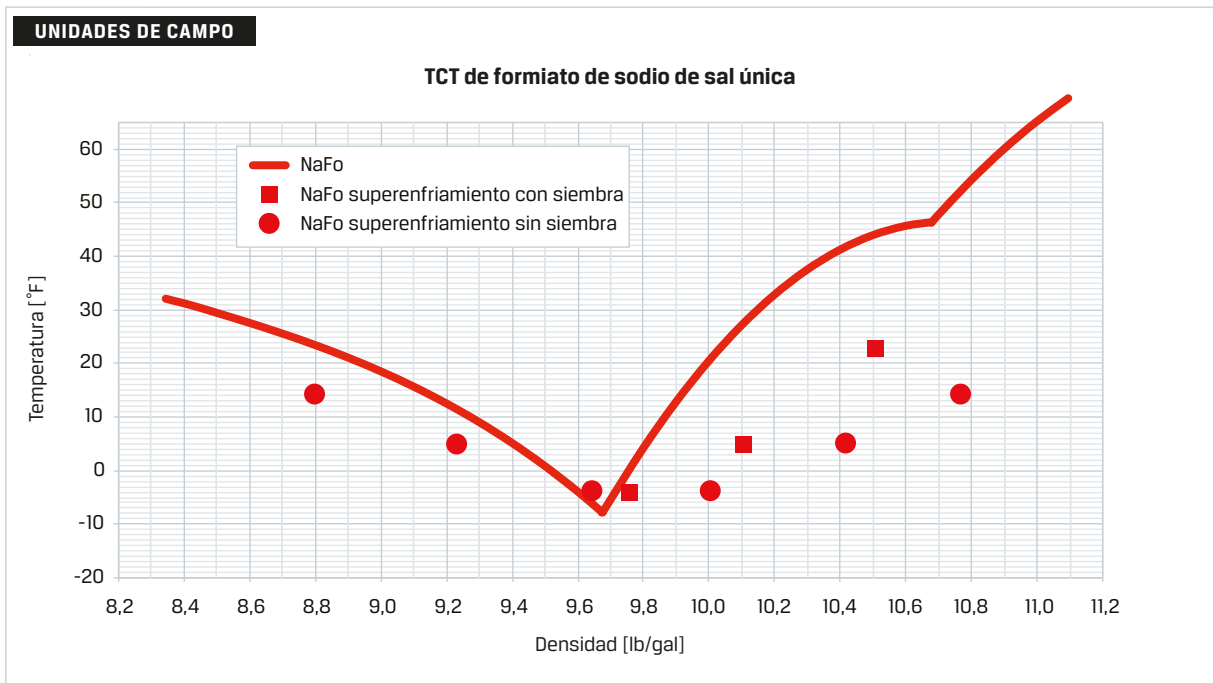
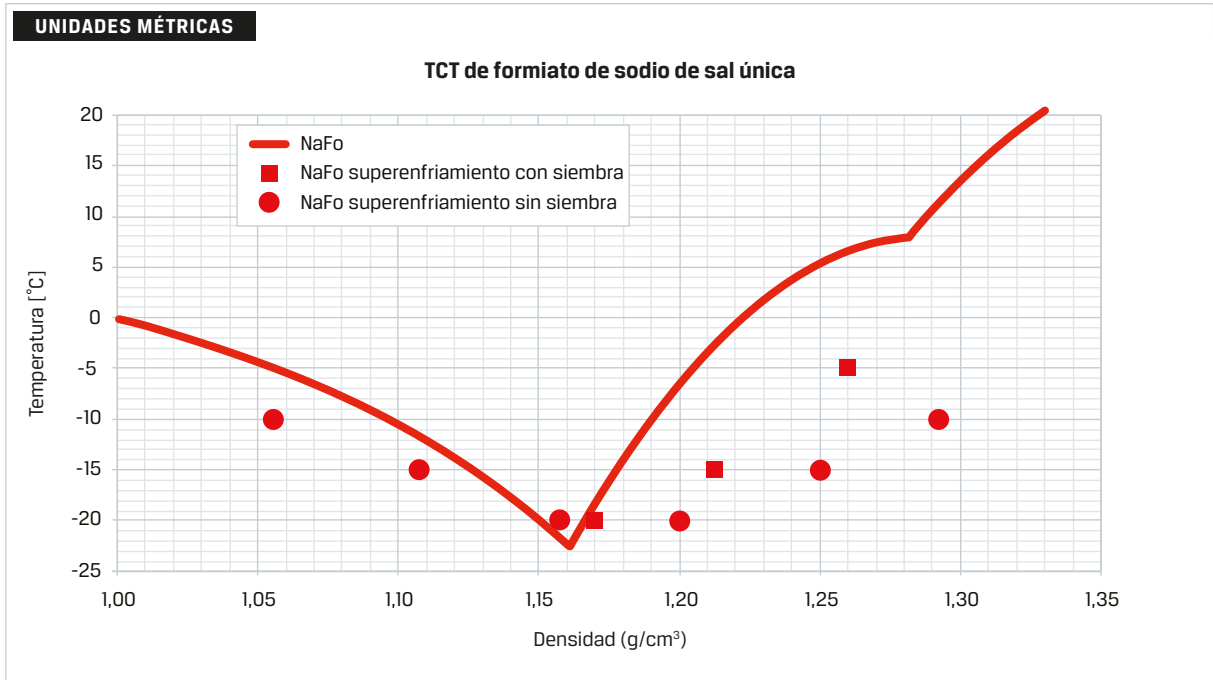


Figura 4 Temperatura de cristalización verdadera (TCT) para salmuera de sal única de formiato de sodio. Los puntos de superenfriamiento representan la temperatura donde la salmuera se ha mantenido con éxito durante al menos dos semanas con y sin materiales de siembra presentes.

Tabla 1 Temperatura de cristalización verdadera (TCT) para salmuera de sal única de formiato de sodio.

UNIDADES MÉTRICAS		UNIDADES DE CAMPO	
Densidad [g/cm ³]	TCT [°C]	Densidad [lb/gal]	TCT [°F]
1,00	0,0	8,34	32,0
1,01	-0,7	8,40	31,2
1,02	-1,6	8,50	29,4
1,03	-2,5	8,60	27,5
1,04	-3,4	8,70	25,5
1,05	-4,4	8,80	23,3
1,06	-5,4	8,90	21,0
1,07	-6,5	9,00	18,4
1,08	-7,8	9,10	15,5
1,09	-9,1	9,20	12,3
1,10	-10,6	9,30	8,8
1,11	-12,1	9,40	4,9
1,12	-13,9	9,50	0,6
1,13	-15,7	9,60	-4,2
1,14	-17,8	9,70	-5,9
1,15	-20,0	9,80	3,8
1,16	-22,5	9,90	12,5
1,17	-18,2	10,00	20,2
1,18	-13,9	10,10	26,9
1,19	-10,0	10,20	32,7
1,20	-6,4	10,30	37,4
1,21	-3,3	10,40	41,2
1,22	-0,5	10,50	44,0
1,23	1,9	10,60	45,7
1,24	3,9	10,70	47,6
1,25	5,5	10,80	54,2
1,26	6,7	10,90	60,0
1,27	7,6	11,00	65,2
1,28	8,0	11,10	69,8
1,29	10,7		
1,30	13,6		
1,31	16,2		
1,32	18,6		
1,33	20,7		

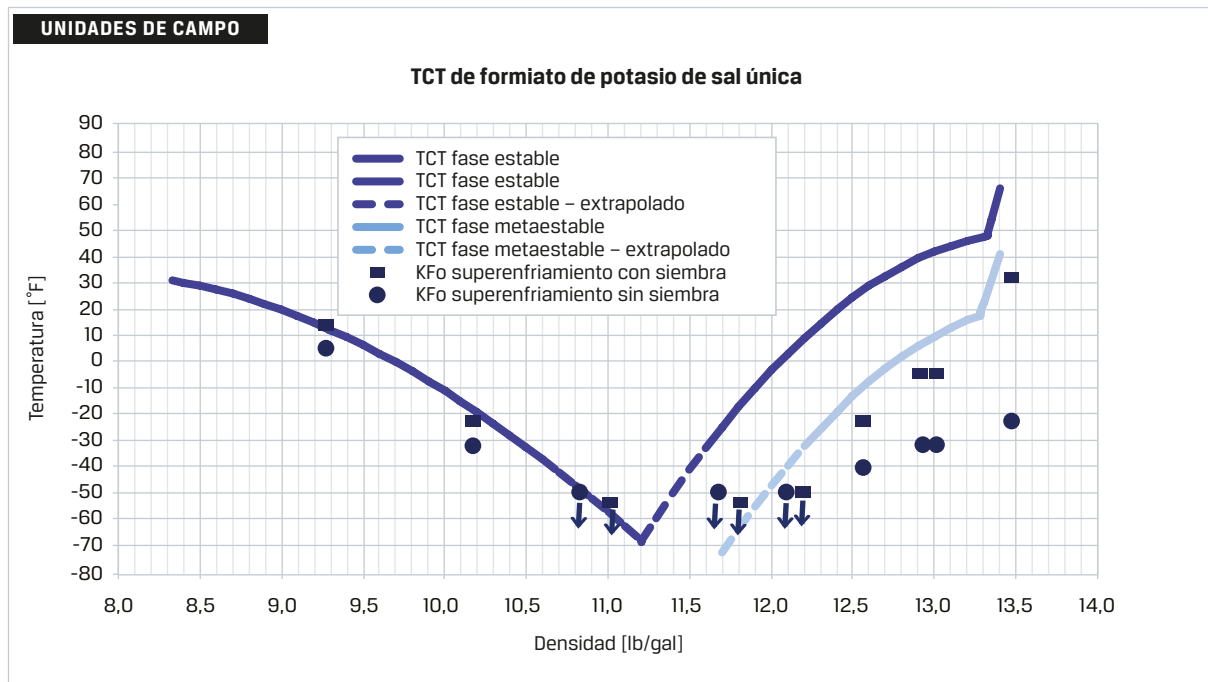
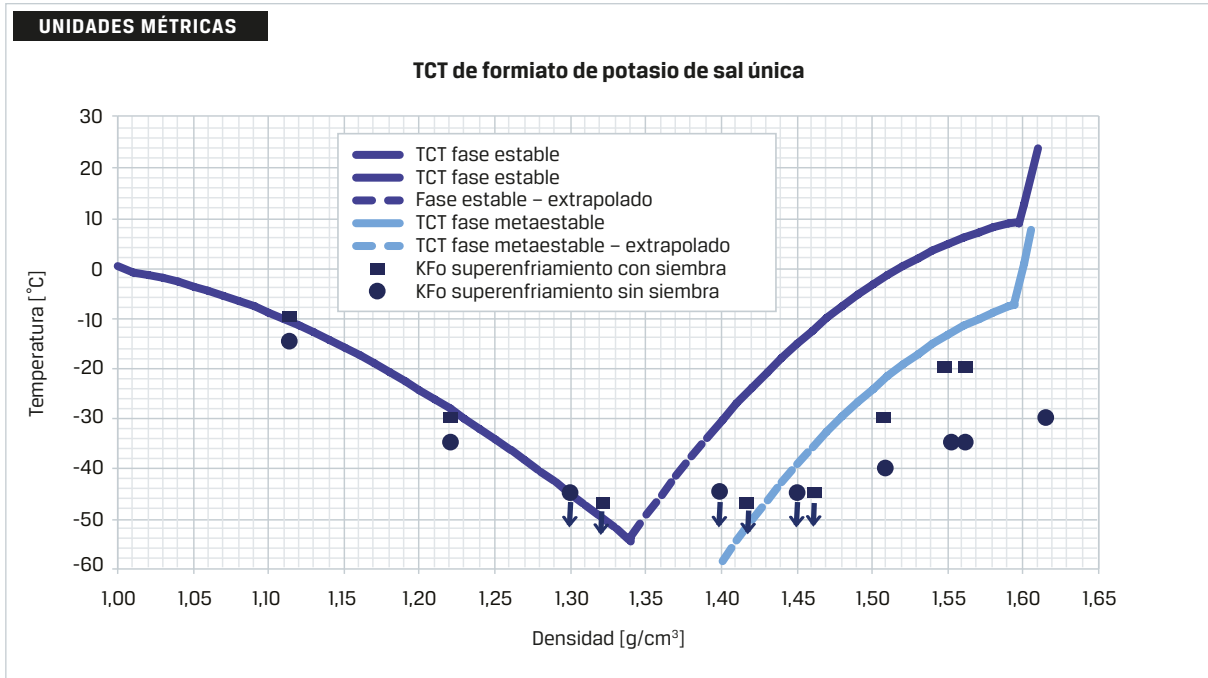


Figura 5 Temperatura de cristalización verdadera (TCT) para salmuera de sal única de formiato de potasio. La TCT de fase estable se mide mediante la siembra con cristales de formiato de potasio de fase estable. La TCT de la fase metaestable se mide mediante la siembra con cristales de formiato de potasio de fase metaestable. Los puntos de superenfriamiento indican la temperatura a la que la salmuera se ha mantenido con éxito durante al menos dos semanas con y sin material estándar de siembra presente.

Tabla 2 Temperatura de cristalización verdadera (TCT) para salmuera de sal única de formiato de potasio.

UNIDADES MÉTRICAS			UNIDADES DE CAMPO		
Densidad [g/cm ³]	TCT (estable) [°C]	TCT (metaestable) [°C]	Densidad [lb/gal]	TCT (estable) [°F]	TCT (metaestable) [°F]
1,00	0,0		8,34	30,8	
1,01	-1,2		8,40	30,1	
1,02	-1,7		8,50	28,9	
1,03	-2,4		8,60	27,5	
1,04	-3,1		8,70	25,9	
1,05	-3,9		8,80	24,1	
1,06	-4,8		8,90	22,1	
1,07	-5,8		9,00	20,0	
1,08	-6,8		9,10	17,7	
1,09	-7,9		9,20	15,2	
1,10	-9,1		9,30	12,5	
1,11	-10,4		9,40	9,7	
1,12	-11,7		9,50	6,7	
1,13	-13,1		9,60	3,5	
1,14	-14,6		9,70	0,2	
1,15	-16,1		9,80	-3,3	
1,16	-17,7		9,90	-6,9	
1,17	-19,3		10,00	-10,7	
1,18	-21,0		10,10	-14,7	
1,19	-22,7		10,20	-18,8	
1,20	-24,6		10,30	-23,0	
1,21	-26,4		10,40	-27,4	
1,22	-28,3		10,50	-31,9	
1,23	-30,3		10,60	-36,6	
1,24	-32,3		10,70	-41,3	
1,25	-34,4		10,80	-46,3	
1,26	-36,5		10,90	-51,3	
1,27	-38,6		11,00	-56,5	
1,28	-40,8		11,10	-61,8	
1,29	-43,0		11,20	-67,2	
1,30	-45,3		11,30	-72,7	
1,31	-47,5		11,40	-78,3	
1,32	-49,9		11,50	-84,0	
1,33	-52,2		11,60	-89,7	
1,34	-54,6		11,70	-95,5	-71,9
1,35	-52,1		11,80	-101,3	-78,0
1,36	-47,8		11,90	-107,1	-84,5
1,37	-43,6		12,00	-112,9	-91,4
1,38	-39,6		12,10	-118,7	-98,8
1,39	-35,7		12,20	-124,5	-106,6
1,40	-32,0	-58,6	12,30	-130,3	-114,9
1,41	-28,5	-54,4	12,40	-136,1	-123,6
1,42	-25,1	-50,3	12,50	-141,9	-132,7
1,43	-21,8	-46,5	12,60	-147,7	-142,3
1,44	-18,8	-42,8	12,70	-153,5	-152,4
1,45	-15,9	-39,3	12,80	-159,3	-163,0
1,46	-13,1	-36,0	12,90	-165,1	-174,1
1,47	-10,5	-32,8	13,00	-170,9	-185,7
1,48	-8,1	-29,8	13,10	-176,7	-197,9
1,49	-5,8	-27,0	13,20	-182,5	-210,7
1,50	-3,7	-24,3	13,30	-188,3	-224,1
1,51	-1,7	-21,8	13,40	-194,1	-238,1
1,52	0,1	-19,5	13,50	-200,0	-252,7
1,53	1,8	-17,3			
1,54	3,3	-15,4			
1,55	4,6	-13,5			
1,56	5,8	-11,9			
1,57	6,8	-10,4			
1,58	7,7	-9,1			
1,59	8,4	-8,0			
1,60	12,4	0,4			
1,61	23,4	14,2			

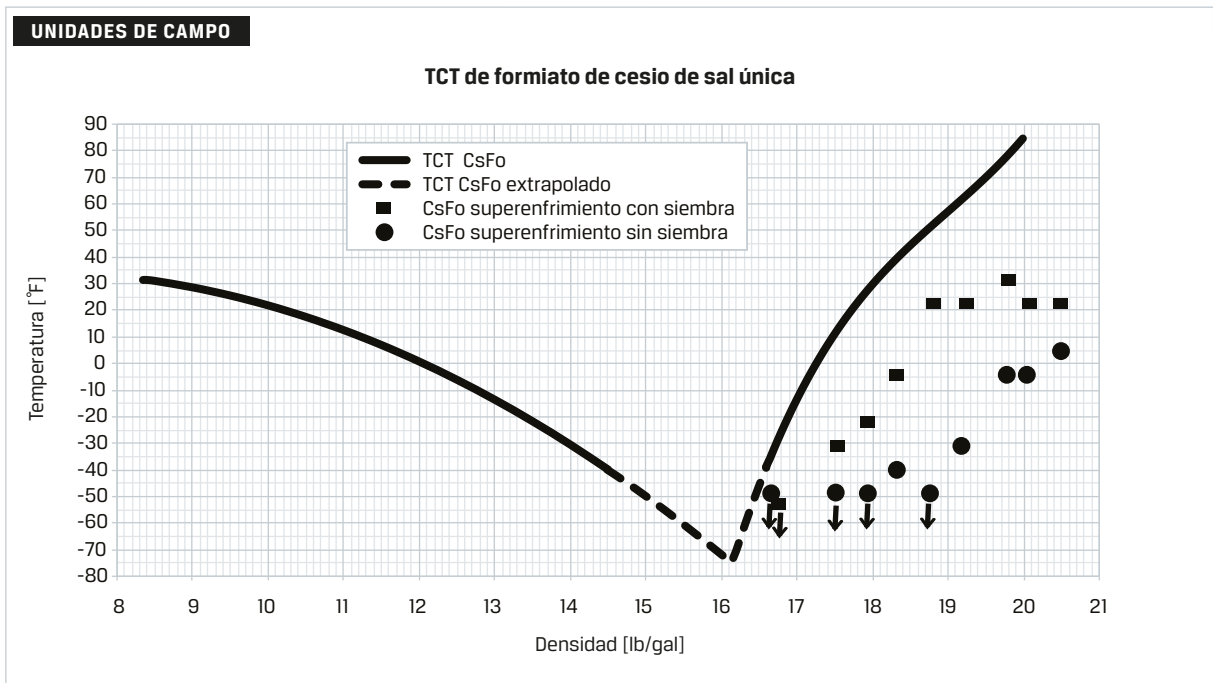
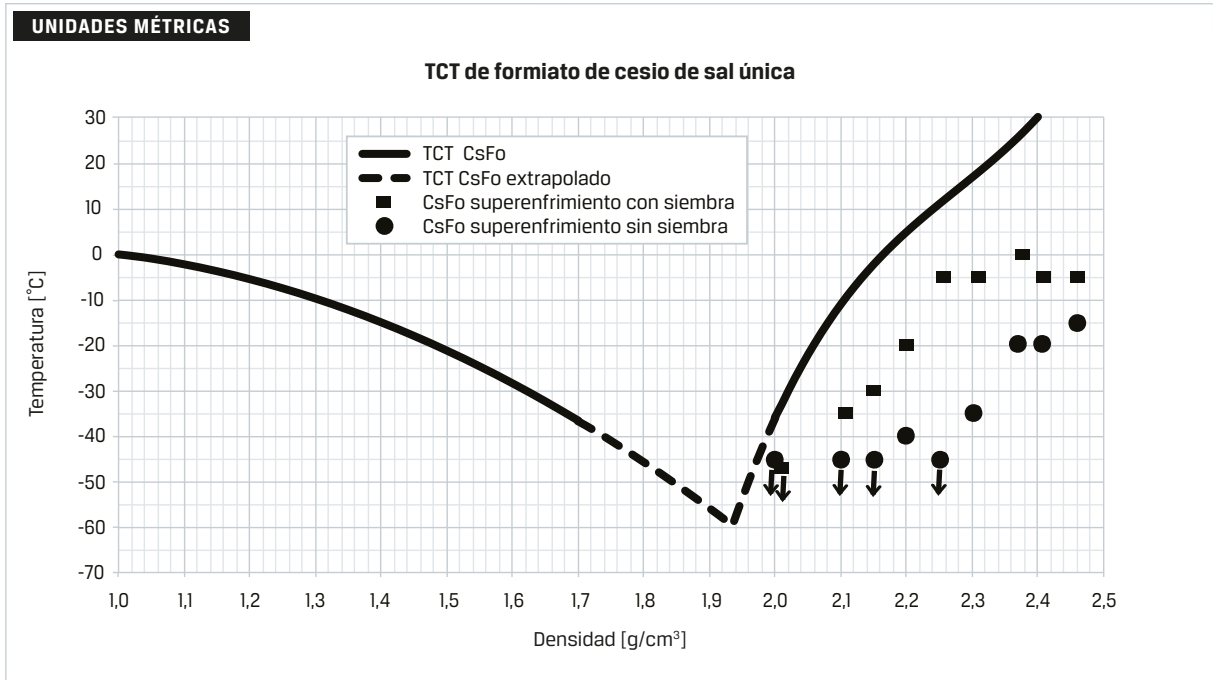


Figura 6 Temperatura de cristalización verdadera (TCT) para salmuera de sal única de formiato de cesio. Los puntos de superenfriamiento indican la temperatura a la que la salmuera se ha mantenido con éxito durante al menos dos semanas con y sin material estándar de siembra presente.

Tabla 3 Temperatura de cristalización verdadera (TCT) para salmuera de sal única de formiato de cesio.

UNIDADES METRICAS		UNIDADES DE CAMPO	
Densidad [g/cm ³]	TCT [°C]	Densidad [lb/gal]	TCT [°F]
1,00	0,0	8,34	32,0
1,05	-1,0	8,5	31,4
1,10	-2,3	9,0	29,0
1,15	-3,8	9,5	25,9
1,20	-5,5	10,0	22,2
1,25	-7,5	10,5	17,8
1,30	-9,8	11,0	12,8
1,35	-12,3	11,5	7,2
1,40	-15,0	12,0	1,0
1,45	-18,0	12,5	-5,9
1,50	-21,2	13,0	-13,4
1,55	-24,7	13,5	-21,6
1,60	-28,4	14,0	-30,4
1,65	-32,4	14,5	-39,8
1,70	-36,6	15,0	-49,8
1,75	-41,0	15,5	-60,5
1,80	-45,7	16,0	-71,8
1,85	-50,6	16,2	-70,4
1,90	-55,8	16,3	-61,9
1,92	-58,0	16,4	-53,9
1,94	-57,4	16,5	-46,2
1,96	-49,6	16,6	-38,9
1,98	-42,5	16,7	-32,0
2,00	-35,9	16,8	-25,5
2,02	-30,0	16,9	-19,3
2,04	-24,5	17,0	-13,5
2,06	-19,6	17,1	-8,0
2,08	-15,1	17,2	-2,8
2,10	-11,0	17,3	2,1
2,12	-7,2	17,4	6,8
2,14	-3,8	17,5	11,2
2,16	-0,7	17,6	15,3
2,18	2,2	17,7	19,3
2,20	4,9	17,8	23,0
2,22	7,4	17,9	26,5
2,24	9,9	18,0	29,9
2,26	12,2	18,1	33,1
2,28	14,5	18,2	36,2
2,30	16,9	18,3	39,1
2,32	19,2	18,4	41,9
2,34	21,7	18,5	44,7
2,36	24,3	18,6	47,3
2,38	27,1	18,7	49,9
2,40	30,1	18,8	52,4
		18,9	55,0
		19,0	57,5
		19,1	60,0
		19,2	62,5
		19,3	65,0
		19,4	67,6
		19,5	70,3
		19,6	73,1
		19,7	75,9
		19,8	78,9
		19,9	82,0
		20,0	85,2

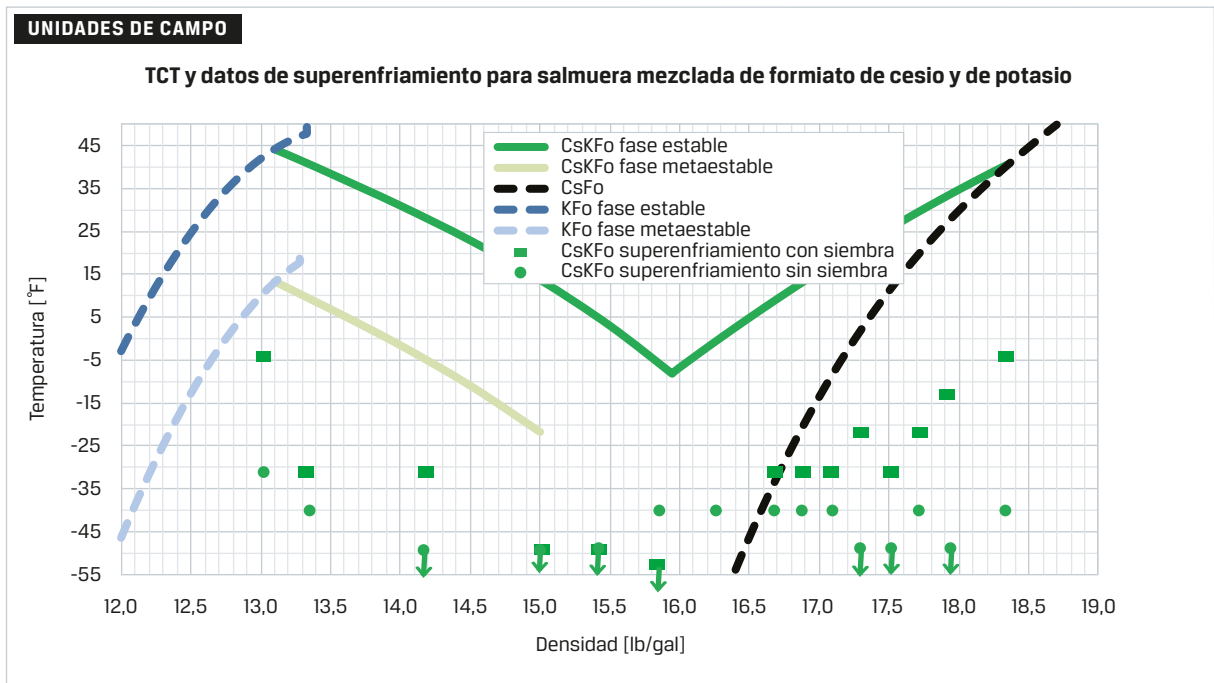
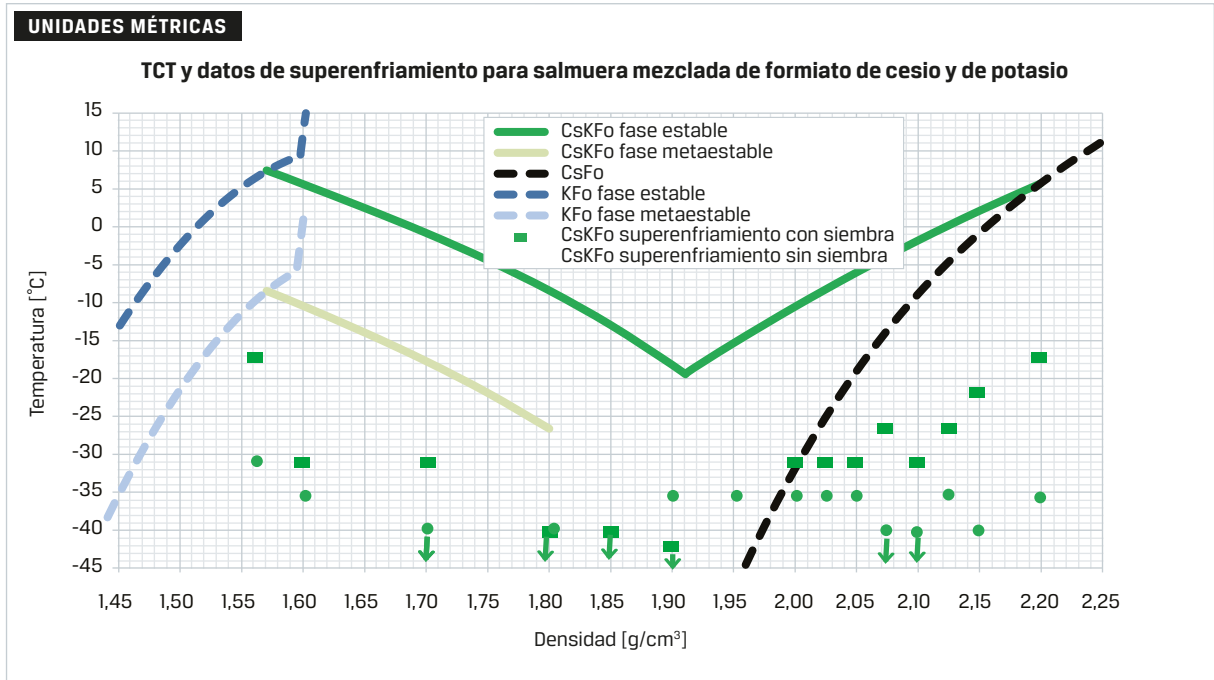


Figura 7 Temperatura de cristalización verdadera (TCT) para una mezcla de formiato de potasio de 1,57 g/cm³ / 13,10 lb/gal y salmuera de formiato de cesio de 2,20 g/cm³ / 18,36 lb/gal. La TCT de fase estable se mide mediante la siembra con cristales formiato potasio y cesio de fase estable, mientras que la TCT de fase metaestable se mide mediante la siembra con cristales de formiato de potasio metaestable.

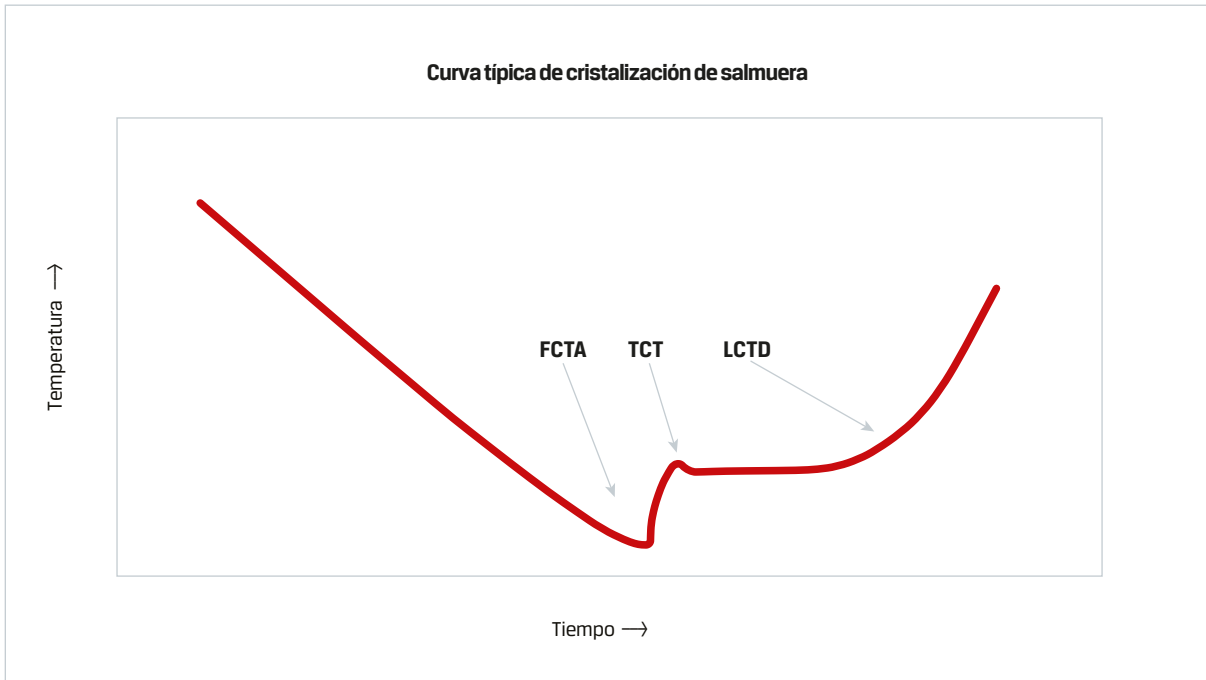


Figura 8 Curva típica de cristalización para salmueras que muestra los registros de puntos de temperatura recomendadas por la API. La temperatura verdadera de cristalización se abrevia TCT, El primer cristal en aparecer se abrevia FCTA y último cristal en Disolver es abreviado a LCTD (las tres abreviaciones por sus respectivas siglas en inglés).

A5.5 Método recomendado para la determinación de la TCT en salmueras de formiato

El procedimiento más comúnmente utilizado para medir la TCT en salmueras de campos petroleros es el método de API 13J [6]. El método involucra varios ciclos de alternativamente enfriar y calentar la salmuera. La muestra de salmuera es enfriada a una tasa fijada hasta el comienzo de la precipitación. Una vez que la precipitación comienza, se ve generalmente un pequeño aumento en la temperatura debido a la naturaleza exotérmica de la cristalización. Después que se ha observado precipitación, la muestra se calienta hasta que todos los cristales se hayan re-disuelto. Los datos registrados durante este procedimiento (ver figura 8) incluyen:

- Temperatura del Primer cristal en aparecer (FCTA, por sus siglas en inglés). Esto corresponde a un punto de inflexión mínimo en el gráfico de temperatura durante el enfriamiento, o la temperatura a la cual comienza a formarse cristales visibles. El FCTA generalmente incluye algún efecto de superenfriamiento.
- Temperatura de cristalización verdadera (TCT). Esto corresponde a la temperatura máxima alcanzada después del mínimo de superenfriamiento. En un gráfico de temperatura durante el ciclo de enfriamiento, la TCT es la temperatura máxima alcanzada después del mínimo de superenfriamiento, o el punto de inflexión

en los casos donde no hay superenfriamiento.

- Temperatura del último cristal en disolverse (LCTD, por sus siglas en inglés). Esto corresponde al punto en el gráfico de temperatura donde los cristales desaparecen. LCTD es la temperatura de cristalización medida más cercana a la temperatura donde los cristales formados se re-disolverán.

Desde un punto de vista termodinámico, FCTA, TCT y LCTD deben ser iguales; en la práctica consideraciones cinéticas impuestas por el método causan discrepancias. La API recomienda que si se produce superenfriamiento significativo, es decir, la TCT supera la FCTA en 3°C / 5°F o más, las mediciones deben repetirse a una tasa de enfriamiento menor. También recomienda que la temperatura máxima después del LCTD no debe superar 1,0°C / 2,0°F sobre el LCTD.

El API identifica al control del superenfriamiento como el mayor desafío con el método. El método API intenta superar el superenfriamiento mediante la introducción de un requisito para las tasas de enfriamiento lentas y nucleación de cristales con sólidos de siembra seleccionados. El API ha identificado ciertos tipos genéricos de partículas de siembra para que sirvan como sitios de nucleación para salmueras. Ejemplos típicos son el óxido de bario, hidróxido de bario, carbonato de calcio y bentonita. El carbonato de

calcio se recomienda para salmueras orgánicas. Los problemas identificados con el método del API cuando se utiliza con salmueras de formiato son:

- Aunque el superenfriamiento puede ser superado por bajas tasas de enfriamiento, esto todavía requiere que la muestra de salmuera no se superenfrie a temperaturas inferiores a la temperatura más baja de los equipos de medición. En salmueras de formiato tal superenfriamiento extremo es a menudo el caso. Esto típicamente resulta en el fracaso para medir TCTs con TCT informados como 'demasiado baja para medir'.
- Los materiales de siembra genérica son ineficaces en las salmueras de formiato. El API proporciona la siguiente definición para TCT: "la temperatura real de cristalización de salmuera es aquella temperatura en la cual un sólido empezará a formarse de la solución si se le da tiempo suficiente y condiciones adecuadas de nucleación." Sin embargo su método recomendado no provee condiciones de correcta nucleación para todas las salmueras.
- El API recomienda agregar material de siembra a la muestra antes del inicio de la refrigeración. Esto sólo es conveniente cuando se utiliza cristales de sal insolubles para la siembra.
- El API no proporciona ninguna guía para el manejo de salmueras que forman cristales metaestables. Tasas de enfriamiento lentas simplemente significan que la temperatura de cristalización medida puede derivar desde la fase metaestable a Fase estable durante el ciclo de temperatura, pero no hay garantía de que esto sucederá. El operador no tiene medios para saber si ellos están midiendo la temperatura de cristalización.

En los últimos años, Cabot ha evaluado varios procedimientos para la determinación de TCT en salmueras de formiato. Las pruebas han demostrado que es crítico sembrar las salmueras de formiato con material de siembra apropiado (efectivo) y que este material de siembra sea añadido a la muestra de salmuera en el momento correcto, algo que no se aborda en los lineamientos del API. Las recomendaciones claves en el método de Cabot en oposición con el método del API son:

- Debería utilizarse un cristal siembra preparado a partir de la propia muestra de salmuera.
- El cristal de siembra no se debe agregar antes del inicio de la refrigeración, sino más bien cuando se alcanza una temperatura ligeramente inferior a la TCT esperada.
- Agitar en los momentos correctos durante los ciclos de enfriamiento y calentamiento es importante.
- Las tasas de refrigeración y calentamiento no parecen ser tan críticas como señala el API.

Sin siembra adecuada el gran grado de superenfriamiento en las salmueras de formiato, especialmente la salmuera de formiato de cesio, hace que sea difícil incluso enfriar la muestra lo suficiente para obtener la cristalización en primer lugar. Además, cuando se considera el formiato de potasio, es imposible saber si la cristalización es metaestable o estable. Para realizar buenas mediciones de TCT en salmueras de formiato, es fundamental para el operador entender los conceptos básicos de los mecanismos de comportamiento y precipitación de cristalización de la salmuera que está siendo probada.

El método desarrollado por Cabot consta de cuatro pasos. El último paso corresponde al método recomendado por el API, pero tiene reglas mucho más estrictas para la siembra y agitación y es menos estricto en las tasas de refrigeración y calefacción.

A5.5.1 Técnica recomendada de medición de TCT de cuatro pasos

Basándose en muchos años de investigación en métodos de medición para TCT en salmueras de formiato, Cabot recomienda el siguiente método de cuatro pasos.

Paso 1: preparación del material de siembra

El material de siembra recomendado para salmueras de formiato es un cristal de la salmuera que está siendo probada. Este se obtiene manteniendo la salmuera en un congelador a baja temperatura o enfriando la muestra en una placa bien fría o en el equipo de medición de TCT. Para el formiato de potasio, es posible producir ambos cristales, estables y metaestables.

- Los cristales metaestables pueden ser producidos a partir de una muestra de formiato de potasio concentrado si se coloca en un congelador en su posición más baja (-40°C / -40°F) y se le permite cristalizar espontáneamente. Estos cristales generalmente permanecen metaestables cuando son mantenidos en el congelador. Sin embargo, existe un leve riesgo de que convertirán en cristales estables.
- Los cristales estables se producen fácilmente al remover del congelador la salmuera de formiato de potasio cristalizado (con cristales metaestables) y agitar a una temperatura alrededor de la TCT metaestable. Esto se consigue más fácil en el equipo de medición de TCT descrito en el paso 2. A menudo se requiere paciencia ya que la transformación no siempre ocurre fácilmente.

Con el siguiente material de siembra en el congelador, la TCT puede ser medida en todas las salmueras de sal única y mezcladas de formiato:

- Cristales de formiato de cesio

- Cristales estables de formiato de potasio
- Cristales metaestables de formiato de potasio
- Cristales de formiato de sodio

Es una buena idea probar los cristales metaestables de formiato de potasio contra una salmuera con TCT conocido antes de su uso, ya que hay una pequeña posibilidad de que se puedan haber convertido a cristales estables durante el almacenamiento. Las curvas de la TCT para la salmuera de formiato de potasio de sal única, que se muestran en la figura 5, pueden utilizarse para verificar si un cristal es estable o metaestable.

Paso 2: selección de material de siembra

El material de siembra debe seleccionarse basado en el conocimiento sobre composiciones de salmuera. Las Figura 4 a 7 pueden ser utilizadas como guía.

- En salmueras muy diluidas, es decir, en salmueras donde el agua se cristaliza como hielo (la curva de equilibrio izquierda en la figura 1), no es necesario sembrar.
- En salmueras de sal única concentrada, sembrar con un cristal de la propia salmuera. Para formiato de potasio, el cristal de siembra depende de si se medirá la temperatura de cristalización estable o metaestable.
- En salmuera muy altamente concentrada, es decir, en la región a la derecha en la figura 1 donde la sal seca se cristaliza fuera de la solución, la siembra podría no ser necesaria. Ya que la TCT es alta en esta región, no debería ser difícil formar cristales.
- En salmueras mezcladas, se debe utilizar un cristal de la sal predominante. Si es incierto que sal cristalizará en primer lugar, agregar un cristal de cada una.

Paso 3: determinación de TCT aproximado

Es necesaria una TCT aproximada para programar el regulador de temperatura utilizado en el paso 4 a continuación y también para determinar cuándo se debe agregar el cristal de siembra. La TCT aproximada se determina basada en el conocimiento sobre la muestra de salmuera. En salmueras de sal única, la densidad es un buen indicador de la TCT. Utilice las curvas de TCT de salmuera medidas (ver figura 4 y figura 6) para estimar la TCT.

Es más difícil aproximar la TCT en salmueras mezcladas. Si se trata de una mezcla directa de estándares de salmueras formiato de cesio y formiato de potasio sin agregar ni quitar agua, se puede predecir la TCT a partir de una curva de medición de TCT estándar (ver figura 7). De lo contrario, si se cree

que la salmuera puede contener algo de agua extra, deben restarse unos grados. Igualmente, si el agua podría haber sido removida de la mezcla, por ejemplo por evaporación o por adición de sal seca, la TCT aproximada debe ajustarse hacia arriba unos pocos grados.

Paso 4: Determinación precisa de la TCT

El método utilizado para este paso se basa en el método recomendado del API [6]. Cabot utiliza un baño de enfriamiento Grant GR-150, que es controlado por software Labwise™. Una taza de líquido de muestra enfriado con agitador está adosada al baño. La salmuera de la prueba se agrega directamente a la taza de muestra y se enciende el agitador. La copa debe estar cubierta por una película plástica para eliminar la absorción de agua de la salmuera desde el aire.

El regulador de temperatura está programado para establecer la primera meta de temperatura a aproximadamente 8°C / 14°F debajo de la TCT aproximada determinada en el paso 1. La velocidad de enfriamiento no es crítica cuando la salmuera se siembra con un cristal de sal. El cristal de siembra se debe agregar a aproximadamente 1°C / 2°F debajo de la TCT aproximada determinada en el paso 3. Esto se hace simplemente al tocar con una aguja o una espátula la muestra de cristal semilla y luego insertar éste en la muestra de prueba. Incluso si los cristales no pueden ser vistos todavía estarán allí. No es necesario ni deseable agregar una gran cantidad de cristales de siembra. Vigile cuidadosamente la cristalización. Si la cristalización no ocurre, baje la TCT aproximada a 5°C / 9°F e intente nuevamente. El enfriamiento debe apagarse después de haber alcanzado el pico de temperatura (TCT). La segunda meta de temperatura debe ajustarse algunos grados más alto que la LCTD esperada (el valor exacto es menos crítico cuando se utiliza un cristal de siembra adecuado). La velocidad de calentamiento tampoco es importante. Tan pronto como se alcance el LCTD, se debe apagar el agitador. Este ciclo de refrigeración / calefacción debe repetirse tres veces, o hasta que la TCT medida no tenga más cambios. Por favor tenga en cuenta que la muestra sólo debe ser sembrada una vez. Para el segundo y tercer ciclo, no se requiere siembra, y el agitador debe activarse primero cuando se alcanza el TCT (pico máximo). Para cada ciclo, la temperatura debe ajustarse a 8°C / 14°F bajo la TCT (pico máximo) medido en el ciclo anterior. La figura 9 muestra la secuencia de estos tres ciclos, indicando los distintos pasos necesarios para la medición.

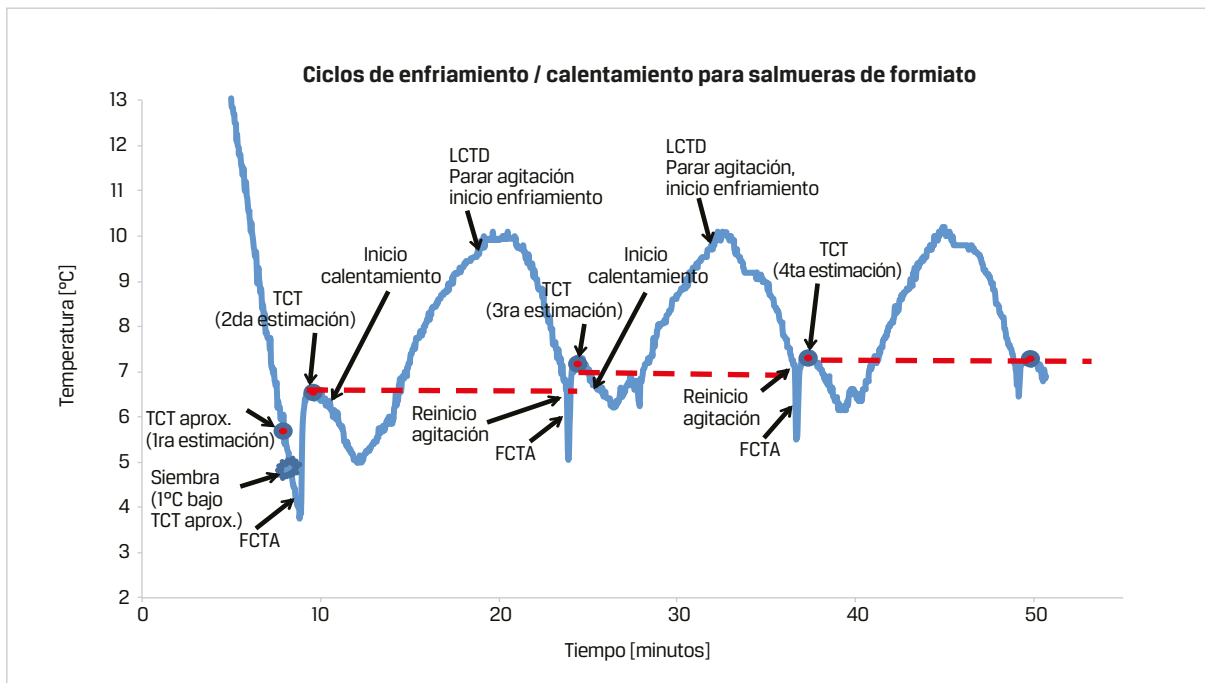


Figura 9 Diagrama típico de temperatura versus tiempo durante los ciclos de enfriamiento / calefacción cuando se mide la TCT en salmueras de formiato. Se muestran los pasos requeridos. La temperatura verdadera de cristalización se abrevia TCT, El primer cristal en aparecer se abrevia FCTA y último cristal en Disolver es abreviado a LCTD (las tres abreviaciones por sus respectivas siglas en inglés).

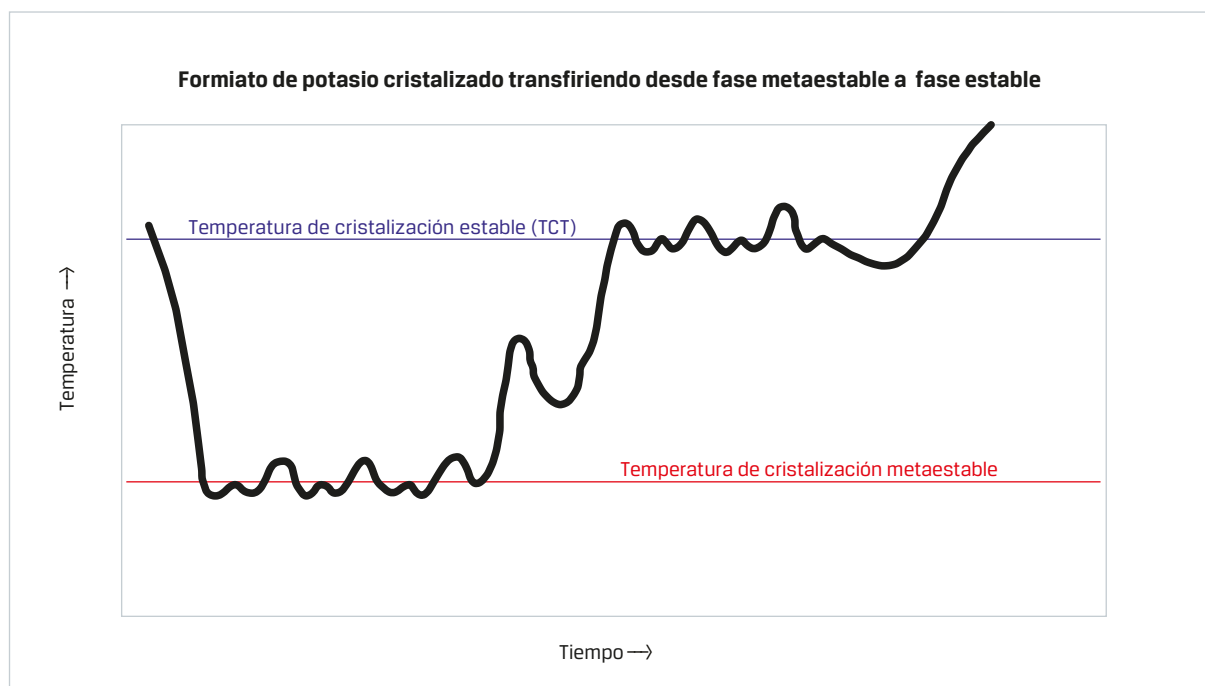


Figura 10 Temperatura como una función del tiempo durante una prueba de medición de TCT donde el formiato de potasio cristalizado se transfiere de un cristal metaestable a un cristal estable.

Si se ha utilizado material de siembra apropiada, los tres valores TCT (FCTA, TCT, LCTD) deben ser muy similares. Si no se utilizó ningún material de siembra, es muy factible que el primer TCT sea sumamente bajo debido a superenfriamiento. Para formiato de potasio, si se aplica un cristal metaestable o no se utiliza ningún material de siembra en absoluto, el valor registrado de la TCT podría derivar hacia arriba con el tiempo en la medida que los cristales de precipitado se transformen desde la fase metaestable a la fase estable. Esto se ilustra en la figura 10. Se recomienda seguir los informar el FCTA (primer cristal que aparezca, por sus siglas en inglés) y LCTD (último cristal en disolverse, por sus siglas en inglés).

Se debe tener cuidado al medir la TCT en o alrededor del punto eutéctico o del punto crítico. Es mejor medir a ambos lados de estos puntos y extrapolar las curvas de TCT medidas.

A5.6 Temperatura de cristalización presurizada (PCT)

A5.6.1 Introducción

En ambientes de aguas profundas, la cristalización puede convertirse en un serio problema. La alta presión y baja temperatura (HPLT, por sus siglas en inglés) pueden causar que las sales en las salmueras en soluciones de alta densidad sean más susceptibles a la cristalización. En la línea de lodo y durante el ensayo de presión del equipo, normalmente se encuentra presiones extremadamente altas y temperaturas extremadamente bajas.

Por lo tanto, es muy importante saber la temperatura de cristalización del fluido en condiciones realistas de presión. Hay dos grandes problemas asociados con las mediciones de temperatura de cristalización presurizada PCT (por sus siglas en inglés), en general. El primero es la falta de un método estandarizado confiable. El segundo problema es la pobre disponibilidad de equipo de prueba de alta presión para medir la TCT bajo condiciones de presión y temperatura dinámicas. Para salmueras de formiato, con dificultades adicionales de superenfriamiento extremo y la existencia de fases metaestables, estas mediciones se vuelven cada vez más complicadas.

A5.6.2 Métodos para la determinación de PCT en salmueras de formiato

Se ha realizado mediciones de PCT de salmueras de formiato en dos laboratorios de prueba: Westport Technology Center International y Baroid. Los métodos de ensayo utilizados para determinar el PCT en formiatos son:

Westport Technology Center International: método acústico

Westport ha elegido un método acústico para la determinación de PCT debido a serias limitaciones en las técnicas de determinación estándar, como la detección visual, diagrama tiempo temperatura, y cambio de volumen. El equipo puede medir hasta -30°C / -22°F . La presión es de 0,07 a 140 MPa / psi 10 a 20.000 y el volumen de muestra de 5 a 350 mL. Tanto el tiempo de llegada de la onda acústica como la atenuación de la amplitud de onda son funciones del número de partículas sólidas en la solución de salmuera.

Para asegurar la homogeneidad de la temperatura y la composición, la célula es sacudida hacia adelante y hacia atrás, lo que también ayuda a reducir los efectos de superenfriamiento. La célula acústica se encuentra en una cámara de temperatura controlada con un sistema de circulación que proporciona una distribución uniforme de la temperatura y de las tasas de enfriamiento.

Baroid (Halliburton): técnica de fibra óptica

Baroid utiliza los siguientes métodos para la determinación de cristalización:

- Visual (fibra óptica)
- Cambio de volumen
- Punto de inflexión de la temperatura

La célula de 70mL de volumen está equipada con un disco agitador. La prueba comienza a 10.000 psi y disminuye a la línea de base de 100 psi en incrementos de 2.500 psi. La prueba incluye cuatro ciclos en cada etapa de presión para comprobar efectos de superenfriamiento. Cada prueba dura 16 a 21 horas con 0,05 g de mármol de cinco micrones utilizado como agente de siembra.

A5.6.3 Datos PCT para salmueras de formiato

Mediante el uso de los métodos de dos mediciones descritos anteriormente, se han determinado algunos valores limitados de PCT.

Datos PCT para salmuera de formiato de cesio de $2,195 \text{ g/cm}^3$ / $18,3 \text{ lb/gal}$ con y sin KCl 5%

La TCT se midió en función de la presión de salmuera de formiato de cesio tamponada de $2,195 \text{ g/cm}^3$ / $18,3 \text{ lb/gal}$ con y sin adición de KCl 5%, que fue agregada para bajar la TCT. Las pruebas se completaron en el Westport Technology Center según su técnica acústica descrita en esta página. Los resultados son listados en la tabla 4 y graficados en la figura 11.

Datos PCT para varias salmueras de formiato y mezclas
Baroid Ha llevado cabo una serie de pruebas PCT en los

fluidos de formiato usando su técnica de detección de fibra óptica mencionado arriba.

TCT como una función de la presión (hasta 20.000 psi) fue medida en el búfer, salmuera de formiato de cesio saturada de (2,18 g/cm³ / 18,18 lb/gal). Los resultados de la prueba se muestran en la tabla 5 y están graficados en la figura 11.

Pruebas similares se llevaron a cabo en varias salmueras de formiato tamponada: formiato de sodio de 1,32 g/cm³ / 11,01 lb/gal, formiato de cesio de 2,18 g/cm³ / 18,18 lb/gal, formiato de cesio de 2,20 g/cm³ / 18,34 lb/gal y formiato de cesio / potasio de 1,52 g/cm³ / 12,67 lb/gal. La figura 11 muestra la excelente consistencia entre los dos métodos de medición de PCT. También, comparando TCTs sin presión aplicada, se encuentra que los medidos con estos instrumentos son similares a los medidos en las pruebas estándar de TCT.

Para formiato de cesio y mezclas de formiato de cesio / potasio, se aplica la siguiente regla general:

Formiato de cesio y formiato de cesio /potasio:
Aumentar en TCT ~ 1°F por 1.000 psi
de aumento de presión.

A5.7 Cómo aplicar los datos de TCT / PCT en el campo

Aunque el TCT fluido científicamente correcto es el termodinámicamente estable, es decir, el más alto medido, este podría no ser el valor más adecuado de TCT para utilizar en la formulación de fluidos de perforación y terminación. Como las salmueras de formiato – especialmente la salmuera de formiato de cesio – se superenfían más que otras salmueras y las salmueras de formiato de potasio y sus mezclas precipitan cristales metaestables con TCT más bajo, existe discrepancia significativa entre la TCT (PCT) real y la temperatura donde pueden ocurrir problemas de cristalización.

El almacenamiento de salmuera de formiato de potasio y de mezclas de formiato con alto contenido de formiato de potasio en tanques es un buen ejemplo de ello. Sin un cristal de siembra estable de formiato de potasio, un cristal termodinámicamente estable no se puede formar antes de que existan cristales metaestables en el líquido. Por lo tanto, este líquido puede ser almacenado con seguridad en temperaturas de hasta la TCT de la fase metaestable o incluso menor debido al superenfriamiento. En períodos cuando

las temperaturas fuera del tanque van más allá de la fase metaestable de TCT, se pueden formar cristales metaestables localmente en los lados del tanque, aunque la temperatura a granel del líquido dentro del tanque está significativamente por encima de esta temperatura. El alcance de esta cristalización es limitado, pero dentro de unas horas puede ocurrir transformación a cristales termodinámicamente estables. Estos cristales estables siembran la formación de cristales termodinámicamente estables en el tanque de almacenamiento entero, asumiendo que la mayor temperatura dentro del tanque está por debajo de la TCT del cristal estable. La cristalización es sustancial en la medida que el fluido es efectivamente altamente sobresaturado para este tipo de cristalización. Para disolver estos cristales una vez más, la temperatura obviamente debe estar por encima del valor LCTD del cristal estable, que es significativamente mayor que la temperatura LCTD del cristal metaestable.

Por lo tanto, los formiatos de potasio pueden ser almacenados en forma segura hasta la más baja TCT del cristal metaestable y aún más bajo debido al superenfriamiento. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el enfriamiento y cristalización localizado en la pared del tanque puede tener consecuencias drásticas para el grado de cristalización y la capacidad para disolver cristales posteriormente.

A5.8 Cómo bajar la temperatura de cristalización de salmueras de formiato

En algunas aplicaciones, puede ser deseable reducir la temperatura de cristalización de las salmueras y mezclas de formiato.

A5.8.1 Disminución de la TCT en salmueras de formiato de sal única

Es bien sabido que cuando se mezcla dos salmueras, la TCT a menudo es menor que las TCTs de las salmueras individuales. Un ejemplo de esto se muestra en la figura 7, donde se mezcla salmuera de estándar de formiato de cesio y de formiato de potasio. Debe señalarse también que la adición de cloruro de potasio puede bajar la TCT de la salmuera de formiato de sodio. La disminución de la TCT agregando 15% y 20% de cloruro de potasio a la salmuera de formiato de sodio ha sido demostrada por Shell [2]. Del mismo modo, agregar algo de cloruro de potasio puede disminuir la TCT de la salmuera de formiato de cesio puro.

Tabla 4 TCT en función de la presión para salmuera de formiato de cesio tamponada de 2,195 g/cm³ / 18,3 lb/gal con y sin KCl 5%. Medido en Westport Technology Center International.

Presión		PCT 2.195 g/cm ³ / 18.3 lb/gal CsFo		PCT 2.195 g/cm ³ / 18.3 lb/gal CsFo + 5% KCl	
[MPa]	[psi]	[°C]	[°F]	[°C]	[°F]
0,14	21	7,2	41,0	-4,7	23,6
20,7	3.000	-	-	-2,3	27,8
34,5	5.000	7,5	42,0	-	-
48,3	7.000	-	-	-1,9	28,6
68,9	10.000	10,2	50,4	-0,33	31,4

Tabla 5 TCT en función de la presión para una variedad de salmueras y mezclas de formiato. Las mediciones han sido realizadas por Baroid. La mezcla de formiato de potasio / cesio de 1,52 g/cm³ / 12,7 lb/gal ha sido diseñada específicamente para bajar TCT / PCT.

Salmuera	Presión		PCT	
	[MPa]	[psi]	[°C]	[°F]
1.32 g/cm ³ / 11.0 lb/gal NaFo	0,69	100	10,39	61,2
	17,24	2.500	12,78	62,3
	34,47	5.000	12,33	63,0
	51,71	7.500	16,28	63,5
	68,95	10.000	17,06	65,5
1.52 g/cm ³ / 12.7 lb/gal K / CsFo	0,69	100	-6,03	21,2
	17,24	2.500	-4,67	23,6
	34,47	5.000	-3,42	25,9
	51,71	7.500	-2,18	28,1
	68,95	10.000	-2,40	27,7
2.20 g/cm ³ / 18.3 lb/gal CsFo tamponado	0,69	100	5,3	41,5
	17,24	2.500	6,7	44,0
	34,47	5.000	8,2	46,7
	51,71	7.500	9,6	49,3
	68,95	10.000	11,2	52,2
2.18 g/cm ³ / 18.2 lb/gal CsFo	132,5	19.221	15,5	59,9
	117,8	17.086	13,9	57,1
	102,2	14.830	12,6	54,7
	86,7	12.574	11,0	51,8
	71,4	10.352	9,2	48,5
	68,2	9.888	10,8	51,4
	51,2	7.433	8,4	47,2
	34,3	4.969	7,2	44,9
	17,1	2.476	5,7	42,3
0,56	81	4,2	39,6	

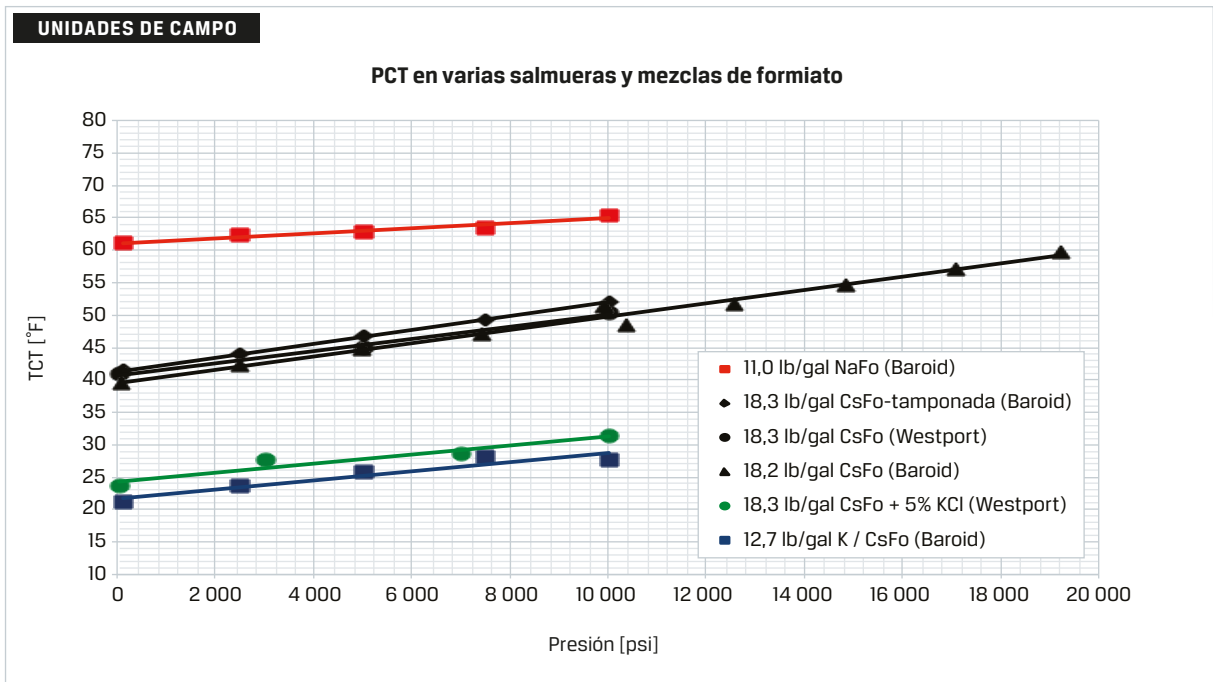
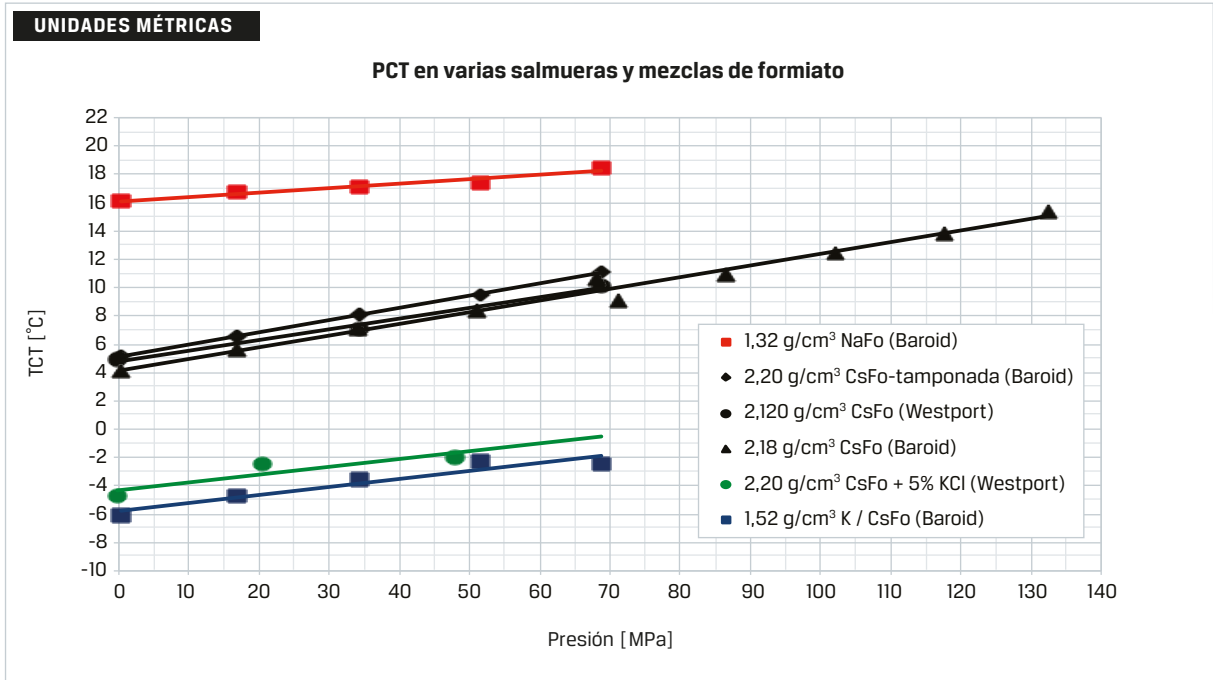


Figura 11 TCT en función de la presión para una variedad de salmueras y mezclas de formiato. La mezcla de formiato de potasio / cesio de 1,52 g/cm³ / 12,7 lb/gal es una mezcla más pesada de formiato de potasio / cesio cortada con agua para bajar la PCT.

A5.8.2 Disminución de la TCT en salmueras mezcladas de formiato

En ciertas aplicaciones de aguas profundas existe necesidad de salmuera de formiato con densidad típica de la salmuera de formiato de potasio de sal única, pero con TCT menor que la que se puede obtener de esta salmuera de sal única sola. En este caso, una salmuera mezclada de formiato de potasio / cesio puede ser formulada mediante la adición de agua adicional.

Referencias

[1] Downs, J.D.: "Formate Brines: Novel Drilling and Completion Fluids for Demanding Environments", SPE 25177, 1993.

[2] Howard, S.K., Houben, R.J.H., Oort, E. van, and Francis, P.A.: "Formate drilling and completion fluids – Technical Manual", Informe Shell SIEP 96-5091, 1996.

[3] Chrenowski, M.: "TCT Behaviour of Formate Drilling and Completion Fluids", Tesis MSc, Robert Gordon University, Aberdeen, Septiembre 2009.

[4] Obi, A.S.: "Measurements of True Crystallisation Temperature in High Density Caesium Brines used in Drilling Fluids", Tesis MSc, Robert Gordon University, Aberdeen, Septiembre 2008.

[5] "TCT Cesium Potassium Formate Blends", Informe Lab. LR-406, Cabot Operations & Technical Support Laboratory, Aberdeen, Septiembre 2010.

[6] "Testing of Heavy Brines", American Petroleum Institute, Estándar API RP 13 J, quinta edición, Octubre 2014.