



VISIÓN TECNOLÓGICA VOLUMEN 11

Número 1 / 2009





MIEMBROS ACTUALES DEL CEDI

Presidente

Javier Pérez

Presidente Alterno

Galanda Morfes

Secretario

Luis Tovar

Secretario Suplente

Mary Berroterán

Miembros

Rosa Elena la Cruz
 Rosa Linda Márquez
 Xiomara Gutiérrez
 Iván Machín
 Héctor Pineda
 Omayra Delgado
 Marianela Arias
 Pánfilo Masciangioli
 Luis Aquino
 Ernesto López
 Douglas Ocando
 Alí Hernández

Visión Tecnológica es una publicación multidisciplinaria de circulación semestral, editada por el Centro de Información Técnica (CIT) de PDVSA Intevep. Su objetivo primordial es difundir la gestión científica y tecnológica de la industria petrolera venezolana en el ámbito nacional e internacional. Para información sobre la adquisición, suscripción y canje de esta revista, favor dirigirse al Centro de Información Técnica, apartado postal 76343, Caracas 1070-A, Venezuela. Microformas disponibles a través de University Microfilms International, 300 N Zeeb Road, Ann Arbor, MI 48106, EE.UU.

Diseño: Laura M. Falcón / María N. Fuentes PDVSA Intevep
 Fotografía: Fotos de autores
 Impresión: Imprenta Nacional

© 2009, Intevep, S. A.
 Hecho el depósito legal de ley
 Depósito Legal 199302MI44

Se prohíbe la reproducción parcial o total, el almacenamiento en cualquier sistema de recuperación o la transcripción por medios electrónicos, mecánicos u otros, de cualquier artículo de esta revista, sin la autorización por escrito del editor técnico.

Visite nuestro sitio web: <http://www.pdvsa.com.ve>

ISSN 1315-0855



INFORMACIÓN PARA LOS AUTORES

Visión Tecnológica es una publicación de carácter tecnológico y científico en materia petrolera, petroquímica y afines, cuyo objetivo primario es difundir las innovaciones tecnológicas y científicas del personal de la industria petrolera, petroquímica y carbonífera venezolana, en el ámbito nacional e internacional.

En esta revista serán publicados:

- artículos de carácter tecnológico y científico, los cuales describen un conjunto de conocimientos técnicos, producto de actividades de investigación, asistencia e ingeniería; o de la experiencia de trabajo, que permitan crear o mejorar un proceso, un producto o una técnica;
- revisiones del estado del arte en temas de carácter tecnológico;
- comunicaciones cortas relacionadas con avances y nuevas técnicas desarrolladas o empleadas en la Industria;
- alertas tecnológicas sobre tópicos de interés particular;
- notas breves, eventos tecnológicos y noticias relativas al área.

Las siguientes normas rigen la revista Visión Tecnológica y son de obligatorio cumplimiento por los autores:

Idiomas oficiales: Los idiomas aceptados son el castellano y el inglés.

Derechos de autor: El envío del trabajo por el autor y su aceptación por el Comité Editorial Técnico representan un contrato por medio del cual se transfieren los derechos del autor a la revista Visión Tecnológica.

Envío de trabajos: Se aceptarán trabajos inéditos no publicados, anterior o simultáneamente en otras revistas. Deberán ser enviados a la Secretaría del Comité Editorial, ubicada en el Centro de Información Técnica (CIT), Intevp, S. A., en Los Teques, en papel o por correo electrónico (comiteeditor@pdvsa.com). A los efectos de facilitar el proceso de producción, se sugiere utilizar para la elaboración de los trabajos, programas editores que funcionen en ambiente Windows 95, o superior, o sus similares en Macintosh.

Los textos se prepararán en formato tamaño carta, a doble espacio y con todas sus páginas numeradas. Los artículos deberán contener entre 6 y 40 cuartillas, las revisiones entre 40 y 60, las comunicaciones cortas y alertas tecnológicas entre 2 y 5, y las notas breves y noticias, un máximo de 1 cuartilla.

Los artículos y las revisiones serán arbitrados. La publicación del resto del material será potestad del Comité Editorial Técnico.

Título del trabajo: El título completo del trabajo deberá aparecer centrado y en mayúsculas, seguido del nombre del autor y el departamento u organización a la que pertenece. Aparte se colocará el título completo traducido al otro idioma.

Subdivisiones del trabajo: El autor puede subdividir su trabajo de la manera que estime conveniente. Un artículo típico consta de las siguientes partes: (i) título del trabajo; (ii) resumen; (iii) abstract; (iv) cuerpo del trabajo; (v) agradecimientos; (vi) referencias. Debe evitarse el uso de notas al pie de página.

Resumen: Es la representación abreviada del contenido de un documento. Incluye el objetivo principal, la metodología, los resultados y las conclusiones. En el caso de artículos y de las revisiones del estado del arte, su extensión debe oscilar entre 200-250 palabras, y en el caso de comunicaciones cortas, no debe contener más de 100 palabras. El resumen se incluirá tanto en español como en inglés.

Cuerpo del trabajo: Consta de i) un enunciado introductorio, el cual formula el objeto del trabajo y hace referencia a los antecedentes y al alcance; ii) el desarrollo del trabajo propiamente dicho; iii) los resultados, en los que se presenta una explicación e interpretación precisa de los hallazgos; y iv) las conclusiones, donde se describe las implicaciones de los resultados y su relación con el objetivo propuesto. Estas deben ser concisas y no constituir una repetición resumida de la discusión de los resultados. Es posible incluir, en recuadros, información adicional o de soporte, la cual complementa la información presentada en el texto central, pero independiente de éste.

Agradecimientos: Serán muy breves y sólo se incluirán aquellas contribuciones substanciales para el desarrollo del trabajo.

Referencias: Los trabajos citados deben ser de dominio público, fácilmente accesibles. Las referencias se registrarán según la norma ANSI. Se colocarán al final, y serán ordenadas según su aparición en el texto. Las llamadas se harán después de cada cita y entre corchetes. La abreviación de los títulos seguirá las normas del Chemical Abstracts Service Source Index (CASSI). A continuación, se muestran ejemplos de referencias a: 1) monografía, 2) capítulo de una

monografía, 3) publicación periódica, 4) congreso, 5) patente.

1. Dart, R.K.; Stretto, R.J. Microbiological aspects of pollution control. Elsevier Scientific, Amsterdam, 1977.
2. Bluck, B.J. Introduction to sedimentology. En: Eglinton, G; Murphy, M.T.J. eds., Organic chemistry. Springer-Verlag, Nueva York, 1969, pp. 245-261.
3. Galya, L.G.; Suatonil, J.C. Rapid SARA separations by high performance liquid chromatography. J. Liq. Chrom, 3(2):229-242, 1980.
4. Abdul, M.F.S.; Eyre, T.S. Wear coatings on aluminium and its alloys. Bucklow, I.A. ed. The First Int. Conf. on Surface Engineering, 1985, June 25-28; Brighton. Cambridge: The Welding Institute; 1986; 1:203-222.
5. Arias, B. y col.. Hydrocracking catalyst. U.S. patent 4,499,202, 1986.

Ilustraciones: Se mencionarán en el texto. Las figuras se colocarán en páginas separadas, cada una debidamente identificada, y no deberán ocupar más del 50% de la extensión total del trabajo. Debe evitarse el exceso de espacios blancos en las ilustraciones.

Si se utilizan fotografías, se elaborarán en papel brillante con buen contraste en los tonos y se colocará la leyenda correspondiente por la parte posterior de la foto.

Tablas: Se incluirán igualmente en páginas separadas, con sus respectivos títulos, y se mencionarán en el texto. Cada columna tendrá un encabezamiento que incluya las unidades de medición. No se usará rayado alguno, excepto líneas horizontales para el encabezamiento.

Unidades de medida: Se empleará el Sistema Internacional de Unidades (SI), salvo en el caso de unidades de uso frecuente por la industria petrolera. Las unidades serán abreviadas solamente si las preceden cifras numéricas. Las abreviaturas no son seguidas por puntos.

Pruebas de galera: Las pruebas serán enviadas al autor para correcciones con respecto al manuscrito original (el cual no podrá ser alterado). Las pruebas corregidas deberán ser devueltas en un plazo no mayor de 5 días.

Separatas: Se entregarán 20 separatas de cada documento mayor de 6 cuartillas.

Sabemos que actualmente las reservas mundiales de hidrocarburos no son muy elevadas y, siendo optimistas, al ritmo con que se están consumiendo, se contarían con 40 años de extracción para el petróleo y 70 años para el gas natural. Sin embargo, las últimas cifras de producción sugieren que el ritmo de consumo está acelerando y la tasa de agotamiento de los yacimientos es mayor que lo anticipado. Si se toma en cuenta la evolución de la demanda considerando la creciente necesidad de energía, en particular, en los países emergentes como India y China, y suponiendo una extracción equilibrada, se podría pensar en disponer de suficientes hidrocarburos sólo hasta la segunda mitad del siglo XXI. Si a esto le añadimos que producto de la declinación de los yacimientos tradicionales caracterizados como “livianos y medianos” y del descubrimiento de yacimientos de crudos pesados y extrapesados, se genera la imperiosa necesidad de impulsar nuevos desarrollos para la extracción, el tratamiento y el procesamiento “aguas abajo” en las plantas de refinación y conversión. La orientación internacional en actividades de investigación para ayudar a subsanar esta situación está soportada por las actividades medulares del negocio petrolero: Exploración, Producción y Refinación.

Existen dos formas de incrementar las reservas de hidrocarburos, siendo una de ellas la exploración en busca de nuevos yacimientos y la otra aumentar el factor de recobro en los yacimientos existentes. Los factores geopolíticos del negocio petrolero que provocan que los precios se incrementen, alientan a los países a explorar en zonas cada vez más difíciles como ocurrió en los años 70 cuando se exploró y descubrió petróleo en zonas como el Mar del Norte y Alaska. Los grandes retos planteados con la exploración de nuevas áreas imponen la búsqueda de hidrocarburos en condiciones mucho más complejas y agresivas (incremento en la profundidad, operaciones costa afuera, exploración en zonas de mayor complejidad estructural y estratigráfica). El problema es que los yacimientos que se descubren son cada vez más pequeños y deben optimarse los costos que representan las actividades de exploración.

Los estudios interdisciplinarios son una alternativa a la hora de enfrentar estos retos y la geoquímica isotópica representa una herramienta de gran utilidad que proporciona información muy valiosa con respecto al origen y procesos que caracterizan a los sistemas naturales. En este nuevo número de Visión Tecnológica se presenta, entre otros trabajos de interés, una revisión de los aportes más importantes propuestos por diferentes investigadores en el estudio de los isótopos de carbono y azufre y que puedan ser de utilidad en la exploración petrolera. Es en gran parte debido a la ciencia isotópica que la geoquímica, la geología y otras disciplinas han desarrollado estudios regionales en la investigación de nuestro planeta, su evolución y la dinámica de los procesos que ocurren en el interior de la corteza de La Tierra así como sobre la superficie, por lo que es evidente su utilización en la exploración geoquímica.

Como se mencionó anteriormente, la segunda forma de incrementar las reservas de hidrocarburos es aumentar el factor de recobro en los yacimientos existentes debido a la falta de nuevos descubrimientos que compensen la declinación de la producción. Según algunas estimaciones optimistas, los recursos no valorados actualmente y que podrían ser extraídos mediante la aplicación de tecnologías que aumenten el factor de recobro multiplicarían las reservas actuales por un factor de tres. Sin embargo, esta confianza no es generalizada y los recursos que pueden pasar a valorarse como reservas pudieran ser menores que lo esperado y deben evitarse situaciones como la de las operadoras de Mar del Norte quienes han sido siempre demasiado optimistas al pronosticar el tamaño de una prospección de exploración y producción. La suma de todos los descubrimientos reales equivale a solamente el 38% del tamaño pronosticado inicialmente.

Para incrementar o estimar con mayor precisión las reservas de hidrocarburos, se hace necesario contar con información fidedigna sobre los yacimientos con el fin de conocer el petróleo in situ para luego determinar las reservas, por lo que se hace necesario no restringir la adquisición de datos imprescindibles en la etapa de exploración y conocer los datos durante la caracterización. En un trabajo de este ejemplar de VT se demuestra la factibilidad de utilizar la técnica de resonancia magnética nuclear como herramienta de toma de información para determinar las propiedades petrofísicas (porosidad, permeabilidad, saturación de agua irreducible, fluidos móviles) de rocas no consolidadas. Debido a que Venezuela está actualmente en la etapa de certificación y desarrollo de sus reservas petroleras de crudos pesados en arenas no consolidadas en la Faja Petrolífera del Orinoco, la aplicación de esta técnica podría ser de mucha utilidad.

De igual manera se presentan los avances tecnológicos actualizados en la caracterización termodinámica de los fluidos de yacimientos (condensado, volátil, liviano, mediano, pesado y extrapesado), donde se evalúan las mejoras en la toma de muestras en campo y en los estudios experimentales. Esta caracterización termodinámica de los fluidos de yacimiento contribuye a resolver aspectos importantes como la cuantificación de las reservas de hidrocarburos, el alcance de la recuperación primaria, la caracterización del crudo producido, el establecimiento de su posible mercado, la elección de los procesos de recuperación factibles con mayor factor de recobro en función de costos, etc. Obtener la composición de los fluidos extendida hasta pseudocomponentes pesados tales como C_{20+} , C_{30+} , C_{40+} , etc., incluyendo CO_2 , N_2 y H_2S , es de vital importancia para nuestros yacimientos de crudos pesados.

En el mismo orden de ideas, se presenta el método integrado Ammot Harvey/USBM aplicado a seis rocas consolidadas de distintos yacimientos de Venezuela para evaluar la mojabilidad de rocas de yacimiento, siendo este uno de los aspectos más relevantes a considerar en la definición de un plan de explotación para obtener una mayor recuperación.

La demanda de petróleo ha impulsado la explotación de crudos pesados y extrapesados, y Venezuela cuenta con enormes reservas probadas de estos hidrocarburos. Sin embargo, la refinación de este tipo de alimentaciones demanda un mejor conocimiento de su estructura molecular para permitir el desarrollo de novedosos sistemas catalíticos. En esta edición se presenta una revisión en torno a metodologías computacionales aptas tanto para la generación de moléculas representativas de complejos sistemas de hidrocarburos como para el desarrollo de eficientes modelos cinéticos y termodinámicos de los procesos de refinación.

Finalmente, y como se ha hecho costumbre en VT, se presenta un resumen de algunas patentes desarrolladas en Intevep con prometedor uso en la optimización de los procesos propios de nuestra industria petrolera como información divulgativa del esfuerzo técnico-científico del Centro Tecnológico de Petróleos de Venezuela.



VISIÓN TECNOLÓGICA

VISIÓN TECNOLÓGICA

VISIÓN TECNOLÓGICA

TABLA DE CONTENIDO | VISIÓN TECNOLÓGICA

- 9 **MEJORES PRÁCTICAS EN LA CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA DE FLUIDOS DE YACIMIENTOS**
BEST PRACTICES IN THERMODYNAMIC CHARACTERIZATION OF RESERVOIR FLUIDS
Arturo Borges, Yessica Peralta
- 21 **ACCUMULATION PROCESS AND PHENOMENA IN CHAMBER LIFT COMPLETIONS**
PROCESO Y FENÓMENO DE ACUMULACIÓN EN COMPLETACIONES DE LEVANTAMIENTO CON CÁMARA
Sergio Caicedo
- 29 **MÉTODO INTEGRADO AMOTT-HARVEY/USBM PARA EVALUAR MOJABILIDAD EN ROCAS DE YACIMIENTO**
INTEGRATED AMOTT-HARVEY/USBM METHODS TO EVALUATE WETTABILITY IN RESERVOIR ROCKS
Yefrenck Enrique Castro, Marbelia Cabrera
- 37 **ESTADO DEL ARTE: REVISIÓN DE IMPORTANTES AVANCES EN LA APLICACIÓN DE LA GEOQUÍMICA DE ISÓTOPOS ESTABLES DE LOS ELEMENTOS CARBONO (C) Y AZUFRE (S)**
REVIEW OF IMPORTANT ADVANCES IN THE USE OF STABLE ISOTOPE GEOCHEMISTRY OF CARBON (C) AND SULFUR (S)
José Centeno
- 49 **LA QUÍMICA COMPUTACIONAL: HERRAMIENTA TECNOLÓGICA DE LA NUEVA PDVSA**
CHEMICAL COMPUTATION: TECHNOLOGICAL TOOL USED BY THE NEW PDVSA
Iván Machín, Juan Carlos de Jesús, Guaicaipuro Rivas
- 63 **DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES PETROFÍSICAS EN ARENAS NO CONSOLIDADAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR**
DETERMINATION OF PETROPHYSIC PROPERTIES OF UNCONSOLIDATED SANDS THROUGH NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE TECHNIQUE
Alida Véliz, Neel Montoya
- 71 **PATENTES**
- 77 **ÍNDICE DE AUTORES**



VISIÓN TECNOLÓGICA

VISIÓN TECNOLÓGICA

VISIÓN TECNOLÓGICA

MEJORES PRÁCTICAS EN LA CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA DE FLUIDOS DE YACIMIENTOS

RESUMEN

Arturo Borges
PDVSA Intevep

Yessica Peralta
PDVSA Intevep

La caracterización termodinámica de los fluidos de yacimiento contribuye a resolver aspectos importantes dentro de la Industria Petrolera como lo son: la cuantificación de las reservas de hidrocarburos, el alcance de la recuperación primaria, la caracterización del crudo producido (según su diagrama de fase), el establecimiento de su posible mercado, predicción de los daños en las tuberías e instalaciones debido a la presencia de H_2S , CO_2 , H_2O , asfaltenos, finos, hidratos, escamas, sales, etc., la determinación de las presiones de los separadores para obtener la mayor cantidad de líquidos, la optimización del uso del gas producido en superficie, por ejemplo, reinyección, venta, tratamiento o quema del gas, la elección de los procesos de recuperación factibles con mayor factor de recobro en función de costos, etc.

El objetivo de este trabajo es presentar los avances tecnológicos actualizados en la caracterización termodinámica de los fluidos de yacimientos (condensado, volátil, liviano, mediano, pesado y extrapesado), donde se evaluarán las mejoras en los siguientes aspectos; toma de muestras en campo (superficie, cabezal y fondo), estudios experimentales, validación y presentación de resultados.

Se presentan las herramientas actualizadas, los equipos PVT empleados, los procesos involucrados, los avances en análisis complementarios (cromatografía, peso molecular promedio, densidad, destilación simulada y PNA), alternativas de validación, entre otros.

Entre las herramientas actualizadas para tomar muestra de fluido de yacimiento se encuentran las convencionales utilizadas para muestreo de fondo las cuales poseen una cámara de fluidos para compensar la pérdida de presión durante la subida de la herramienta. También se describen otras herramientas menos comunes que se utilizan para tomas de muestra durante las pruebas de DST (*Drill Stem Test*) y MDT (*Modular Formation Dynamics*). Los equipos PVT se pueden dividir en equipos de pesado y extrapesados los cuales generalmente manejan mercurios y los equipos de crudos medianos, livianos y condensados los cuales son más sofisticados y versátiles. En lo referente a las pruebas de validación, existe una cantidad apreciable de consideraciones que se deben tomar en cuenta para asegurar la calidad de una prueba PVT, encontrándose entre las más importantes el balance de masa.

BEST PRACTICES IN THERMODYNAMIC CHARACTERIZATION OF RESERVOIR FLUIDS

ABSTRACT

The thermodynamic characterization of reservoir fluids contributes to solve important aspects of the oil industry. Aspects such as: hydrocarbon reserves quantification; primary recovery achievement; produced oil characterization (according to its phase diagram); possible market set up; forecast of pipes and facilities damages due to the presence of H_2S , CO_2 , H_2O , asphaltenes, fines, hydrates, scales, salts, etc.; separator pressures determination to obtain the greater amount of liquids; improvement of the use of gas produced in surface, for example, gas reinjection, sale, treatment or burning; selection of the recovery processes more feasible and with higher recovery factor regarding costs, etc.

This research is aimed to show the updated technological improvements about thermodynamic characterization of reservoir fluids (condensate, volatile, light, medium, heavy and extraheavy). Besides, improvement on field sampling (surface, wellhead and bottomhole), pilot researches and, results validation and presentation are evaluated.

The updated tools, the used PVT equipment, the involved complementary analysis advances (chromatography, average molecular weight, density, simulated distillation and PNA), the validation alternatives, among others, are as well presented.

Among the updated tools to sample reservoir fluids, we can mention the conventional ones, used to sample bottomhole, that have a fluids chamber to compensate pressure loss while bringing up the tool. Other less common tools are also described. They are used to sample during DST (*Drill Stem Test*) and MDT (*Modular Formation Dynamics*). PVT equipment can be for heavy or extraheavy crude oil, which usually handle mercury; and the medium, light and condensate crude oil equipment, which are more sophisticated and versatile. Regarding the validation tests, there are a great amount of factors to take into account to assure a PVT test quality. Being mass balance one of them.

Con el surgimiento de la industria petrolera se comenzaron a llevar a cabo los primeros estudios para determinar el comportamiento de los fluidos de yacimiento, dentro y fuera de éste, los cuales empleaban cálculos y correlaciones empíricas que suministraban resultados imprecisos dificultando la predicción de la vida útil de los yacimientos petrolíferos. Con el pasar del tiempo se fue buscando mayor precisión en estos estudios. En los años cuarenta se emplean los primeros equipos para la determinación experimental de las propiedades PVT los cuales tenían como elemento clave el único metal líquido: el mercurio (Hg). El empleo del mercurio conlleva considerables inconvenientes ya que es un elemento sumamente tóxico y la mayoría de los petróleos negros forman una emulsión estable con el mercurio en el cual no se distingue fácilmente la interfase petróleo-mercurio, perdiéndose así parte de la certeza del estudio [1].

Para solventar estos inconvenientes y lograr una mejor caracterización termodinámica de los fluidos de yacimiento, a comienzo de los años noventa, se desarrollaron los primeros equipos comerciales para los estudios PVT y tomas de muestras totalmente libres de mercurio. También los avances en las técnicas de análisis instrumental y en las aplicaciones de informáticas contribuyeron a esta caracterización.

Existen cinco tipos de fluidos de yacimiento, los cuales se conocen como petróleo negro, petróleo volátil, gas retrógrado, gas húmedo y gas seco. Esta clasificación se debe a que cada uno de estos tipos de crudo requiere diferentes enfoques por los ingenieros de yacimiento y los ingenieros de producción [4].

Los ingenieros de petróleo deben determinar el tipo de fluido al inicio de la explotación de sus yacimientos ya que éste es un factor determinante en muchas decisiones importantes tales como el método de tomar muestra, los tipos y tamaños de equipos de superficie, los procedimientos para la determinación del gas y petróleo en sitio, las técnicas de predicción de las reservas de gas y petróleo, el plan de explotación y la selección de los métodos de recuperación.

El objetivo de este trabajo es presentar las tecnologías actualizadas en las distintas actividades que contribuyen a mejorar las prácticas para una caracterización termodinámica de los fluidos de yacimiento más precisa. Los aspectos que se consideraron fueron; toma de muestras, estudios experimentales, validación de resultados y presentación de resultados.

Las mejores prácticas en la caracterización termodinámica de los fluidos de yacimiento permiten obtener un mejor grado de confiabilidad en las distintas actividades donde se utiliza y aplica la información experimental obtenida a través de los estudios de los fluidos de yacimiento.

TOMA DE MUESTRAS

El éxito de un análisis PVT requiere que las muestras de fluido sean lo más representativas posibles del fluido original del yacimiento. Diferente a los programas de registros y tomas de núcleos, los cuales son realizados rutinariamente a través de los desarrollos del yacimiento, las muestras de fluidos para los análisis PVT deben tomarse tempranamente después que los pozos de exploración hayan sido perforados, para caracterizar el fluido original del yacimiento. En el caso contrario, la composición total del fluido en la cercanía del pozo es distinta a la del fluido original de yacimiento puesto que en los crudos negros una vez que la presión del yacimiento cae por debajo de la presión de burbuja, comienza a salir el gas en solución y se acumula hasta una saturación crítica en el poro de la roca antes de fluir al pozo. Igualmente, en pozos de gas condensado, el líquido comienza a condensar una vez que la presión cae por debajo de la presión de rocío. El líquido en un sistema de gas condensado fluye alcanzando la saturación crítica de éste. Si esto ocurre, existe la posibilidad de arrastre (despojamiento capilar) ocasionado por las altas tasas de flujo.

Los procedimientos para la toma de muestras dependen del estado del fluido a condiciones de yacimiento, es decir, si el yacimiento es saturado (su presión es igual a la presión de saturación) o subsaturado (su presión está por encima de la presión de saturación). Antes de tomar la muestra, se usan correlaciones para estimar la presión de saturación utilizando los datos de pruebas de pozos, presión inicial, presión actual, temperatura de yacimiento, gravedades específicas del líquido y gas, la RGP producida y estabilizada en superficie. También se debe tomar en consideración si el pozo es horizontal, vertical o inclinado, tipo de completación, estado mecánico, restricciones de tuberías, etc.

La mayoría de los pozos deben ser acondicionados antes de tomar la muestra, debido a la declinación de la presión inicial con la producción y a la consecuente alteración de la naturaleza de los fluidos alrededor de la cercanía del pozo. El objetivo del acondicionamiento es asegurar que el fluido total en las cercanías del pozo sea similar al fluido original del yacimiento. Éste es alcanzado por la producción del pozo con la estabilización de RGP a sucesivas disminuciones (cambio de reductor) en las tasas de flujo, generando incrementos en la presión de fondo fluyente. Se recomienda un flujo estable por lo menos de doce horas en cada reductor. Existen unos procedimientos actualizados para el acondicionamiento de pozos para la toma de muestra elaborados por "American Petroleum Institute" (API) [2].

Los fluidos de yacimientos pueden ser tomados en el fondo del pozo o en superficie. En la toma de muestra de superficie; las muestras de gas y líquido en el separador son colectadas simultáneamente, a una tasa medida para luego ser recombinados hasta formar una muestra de fluido de yacimiento (Fig. 1).

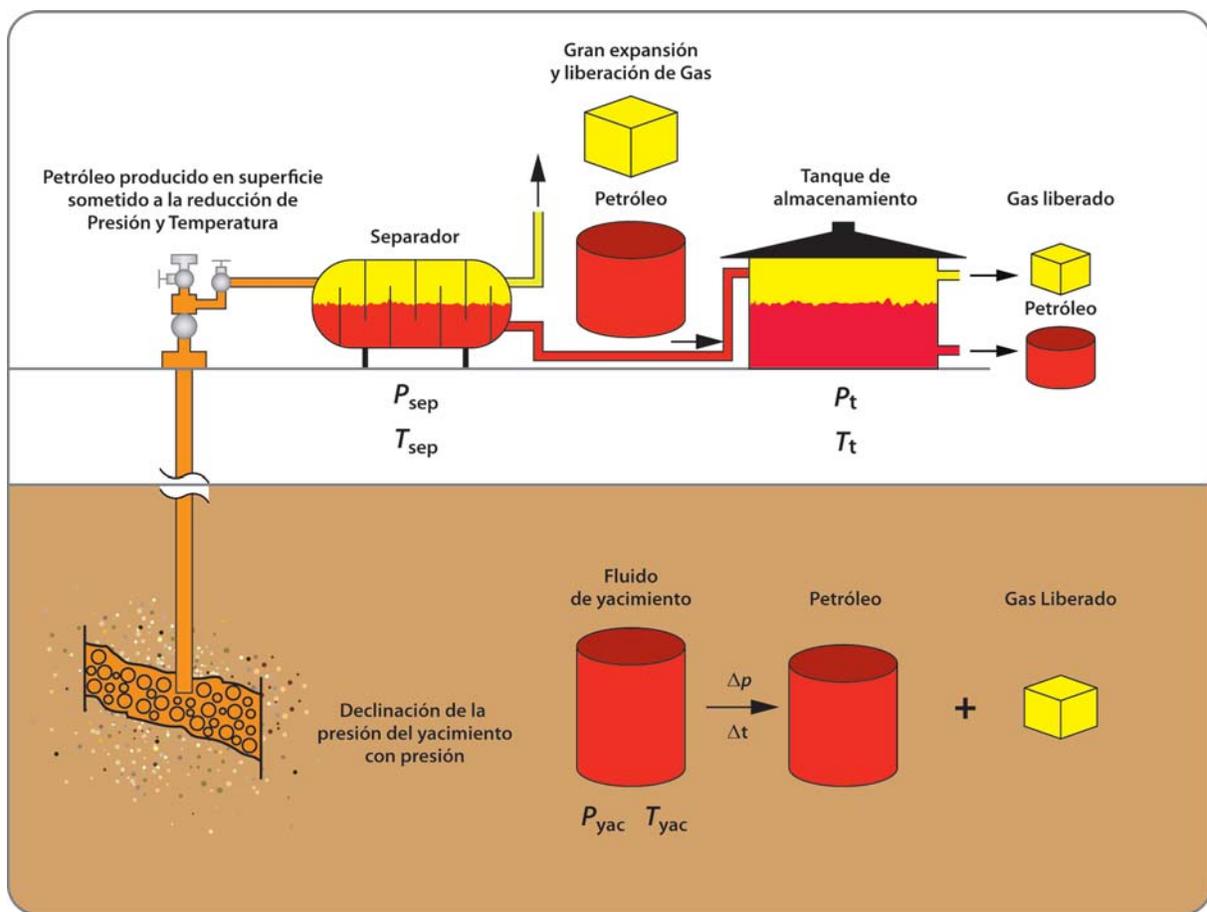


Fig. 1. Cambios ocurridos en el fluido de yacimiento a través del sistema de producción

TOMA DE MUESTRA DE SUPERFICIE

La toma de muestra en superficie puede ser de dos tipos en los separadores y en el cabezal del pozo, las mismas se describen a continuación.

TOMA DE MUESTRA DE SEPARADOR

Métodos para la recolección de gas

Para la recolección de gas la API ha propuesto cuatro métodos, los cuales se explican a continuación:

•Método 1. Llenado de un cilindro evacuado

Este método consiste en evacuar el aire contenido dentro del cilindro dejando una presión de vacío para luego introducir el gas asociado al fluido de yacimiento. Este método es el más utilizado debido a la simplicidad del procedimiento y a la confiabilidad que proporciona en la recolección de muestras representativas. Además, permite utilizar cilindros de gran capacidad reduciendo el tiempo de muestreo.

•Método 2. Llenado de un cilindro con pistón

Este método consiste en que a medida que el gas va ingresando dentro del cilindro va desplazando el pistón que separa el fluido hidráulico de la muestra, manteniéndose

la presión constante. La desventaja de este método es que en caso donde los sellos presenten algún desperfecto, la muestra se contamina. Es recomendable si se quiere mantener la presión del gas en todo momento.

•Método 3. Purgado con gas de separador

En este método se purga el aire contenido dentro del cilindro utilizando el gas del separador. Para ello, se pueden seguir dos procedimientos: a) dejar entrar y salir el gas del separador de tal forma que vaya desplazando el aire o b) llenar el cilindro varias veces con el gas de separador para luego botarlo. Este método tiene el riesgo de que puede ocurrir condensación de líquido puesto que el gas cuando sale pierde temperatura. Este líquido queda generalmente en las paredes del cilindro y se tendría una muestra con una cantidad excesiva de pesados.

•Método 4. Desplazamiento de líquido

En este método se introduce gas en un cilindro llenado inicialmente con un líquido el cual va siendo expulsado a medida que entra el gas. La desventaja de este método es que algunos compuestos se pueden disolver más que otros en el líquido utilizado inicialmente en el cilindro (por

ejemplo, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno), lo cual puede ocasionar alteraciones en la composición del gas de separador.

Métodos para la recolección de líquido

Para la recolección de líquido se conocen cinco métodos a saber:

•Método 1. Desplazamiento de un líquido

Este método consiste en desplazar un líquido dentro del cilindro a medida que éste se llena de crudo. El líquido debe ser inmiscible en hidrocarburos (típicamente se utiliza agua, salmuera o mezclas de agua y glicol). Posee el mismo problema explicado en el método 4 de recolección de gas, sin embargo, es sencillo de llevar a cabo.

•Método 2. Llenado de un cilindro evacuado

Este método consiste en llenar de líquido del separador un cilindro al cual se le ha evacuado todo el gas y posee una presión de vacío interna. Pueden ocurrir problemas debido a: a) pérdida de vacío durante el transporte, b) recolección de menor cantidad del líquido debido a la vaporización del primer líquido que entra al cilindro debido a que se encuentra a presión de vacío o c) una toma de muestra puede alterar la composición.

•Método 3. Llenado de un cilindro tipo pistón

Este método consiste en llenar un cilindro de fluido hidráulico a la presión deseada previa ejecución de la toma de muestra. Luego, se llena el cilindro con la muestra de líquido manteniendo la presión constante lo cual evita la vaporización del líquido. Este es el método más utilizado ya que es simple y tiene la ventaja de que no existe contaminación con otro fluido ni ocurre vaporización del líquido.

•Método 4. Purgue con líquido del separador

Consiste en llenar un cilindro en posición vertical desde abajo con líquido del separador y desplazar todo el aire retirando fluido por la válvula del tope. Se debe retirar aproximadamente el doble del volumen del cilindro para asegurar que no quede nada de aire en el interior. Se debe tomar una alícuota pequeña en la parte inferior antes de finalizar el método. Las desventajas son: a) es un método poco limpio debido a la gran cantidad de líquido que se debe retirar, b) se debe tomar una alícuota lo cual puede alterar la composición del fluido y c) si se trata de gas condensado, se vaporiza durante la salida y no es posible

contabilizar el volumen retirado. Por otra parte, este método es sencillo, no requiere preparación previa y la muestra no se contamina con otro fluido.

•Método 5. Desplazamiento de gas de separador

Este método consiste en desplazar el aire que se encuentra dentro del cilindro con el gas del separador. Para lograr esta actividad se introduce gas del separador en el tope del cilindro mientras se retira gas y aire por el fondo. Una vez realizado esto, se procede a llenar el cilindro de líquido de la misma manera.

Usualmente, para el gas se toman entre dos y cuatro muestras de 10-20 litros, dependiendo del RGP y dos muestras de 500 cc, para el líquido.

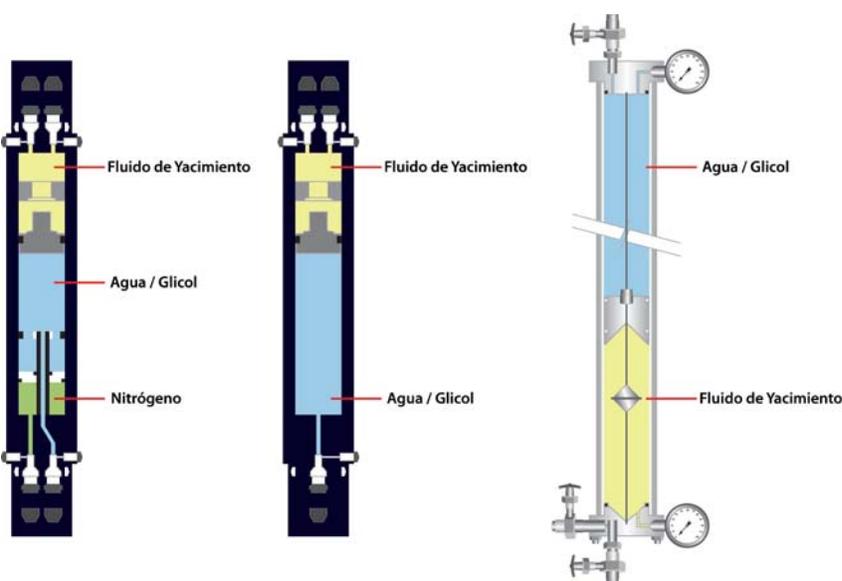


Fig. 2. Recipientes de presión para fluidos monofásicos de yacimiento

En la Fig. 2 se presentan los recipientes de pistón utilizados para las transferencias y traslados de muestras hasta los laboratorios. Tienen las siguientes ventajas: funcionan libres de mercurio, poseen dispositivos de seguridad, sistemas de agitación y mínimo volumen muerto [3].

La ventaja de la toma de muestra de superficie es que se adquieren fácilmente grandes volúmenes de muestras, pero, la RGP utilizada para recombinar las muestras de gas y líquido debe ser cuidadosamente medida, la representatividad de las muestras depende directamente de la precisión y confianza de esas mediciones.

TOMA DE MUESTRA EN EL CABEZAL DE POZO

Este tipo de toma de muestra es poco común por las condiciones que debe cumplir. Se aplica para yacimientos

de gas condensado y petróleo negro que se encuentren subsaturados y las condiciones de presión y temperatura en el cabezal del pozo garanticen que el fluido se encuentre monofásico (una sola fase gas o líquido) solo si se cumplen estas condiciones el fluido será representativo del fluido del yacimiento. Son frecuentemente utilizadas en yacimientos de gas seco, gas húmedo, gas condensado con alta RGP, alta diferencia entre la presión del yacimiento y la presión de rocío, y en petróleos negros con características muy peculiares como baja RGP, y alta diferencia entre la presión del yacimiento y la presión de saturación. Esto se puede comprobar al generar un diagrama de Presión - Temperatura del fluido del yacimiento.

Este método no requiere acondicionamiento previo del pozo para la toma de muestras, solamente se desea que el pozo mantenga una presión estable en el cabezal y no este produciendo por baches o acumulación de fluidos entre las perforaciones y la tubería de producción hasta el cabezal.

La ventaja de la toma de muestras en el cabezal de pozo es que no requieren recombinación de los fluidos, no requiere acondicionamiento previo del pozo, no hay pérdidas por producción diferida, se puede disponer de grandes volúmenes y su costo es relativamente bajo en comparación con los otros métodos de toma de muestra (a nivel de separador y de fondo).

Métodos para la recolección de gas seco, gas húmedo y gas condensado

Para la recolección de gas la API ha propuesto métodos, los cuales se explican a continuación:

•Método 1. Llenado de un cilindro con pistón

Este método consiste en que a medida que el gas va ingresando dentro del cilindro va desplazando el pistón que separa el fluido hidráulico de la muestra, manteniéndose la presión constante. La desventaja de este método es que en caso donde los sellos presenten algún desperfecto, la muestra se contamina. Es recomendable si se quiere mantener la presión del gas en todo momento hacer la transferencia lentamente para producir la menor caída de presión durante el llenado.

•Método 2. Desplazamiento de líquido

En este método se introduce gas en un cilindro llenado inicialmente con un líquido el cual va siendo expulsado a medida que entra el gas. La desventaja de este método es que algunos compuestos se pueden disolver más que otros en el líquido utilizado inicialmente en el cilindro (por ejemplo, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno), lo cual puede ocasionar alteraciones en la composición del gas de separador. También es recomendable, si se quiere mantener la presión del gas en todo momento, hacer la transferencia lentamente para producir la menor caída de presión durante el llenado.

Métodos para la recolección de líquido (petróleos negros y volátiles)

Para la recolección de líquido se conocen los siguientes métodos a saber:

•Método 1. Desplazamiento de un líquido

Este método consiste en desplazar un líquido dentro del cilindro a medida que éste se llena de crudo. El líquido debe ser inmiscible en hidrocarburos (típicamente se utiliza agua, salmuera o mezclas de agua y glicol).

•Método 2. Llenado de un cilindro tipo pistón

Este método consiste en llenar un cilindro de fluido hidráulico a la presión deseada previa ejecución de la toma de muestra. Luego, se llena el cilindro con la muestra de líquido manteniendo la presión constante lo cual evita la vaporización del líquido. Este es el método más utilizado ya que es simple y tiene la ventaja de que no existe contaminación con otro fluido ni ocurre vaporización del líquido.

•Método 3. Purgue con líquido del cabezal

Consiste en llenar un cilindro en posición vertical desde abajo con líquido del cabezal y desplazar todo el aire retirando fluido por la válvula del tope. Se debe retirar aproximadamente el doble del volumen del cilindro para asegurar que no quede nada de aire en el interior. Se debe tomar una alícuota pequeña en la parte inferior antes de finalizar el método. Las desventajas son: a) es un método poco limpio debido a la gran cantidad de líquido que se debe retirar, b) se debe tomar una alícuota lo cual puede alterar la composición del fluido y c) si se trata de gas condensado, se vaporiza durante la salida y no es posible contabilizar el volumen retirado. Por otra parte, este método es sencillo, no requiere preparación previa y la muestra no se contamina con otro fluido.

TOMA DE MUESTRA DE FONDO

Herramientas empleadas para tomar muestra del fluido de yacimiento

Las compañías de servicios desarrollan cada vez herramientas más sofisticadas, eficientes y efectivas, para ser utilizadas en los procesos de toma de muestras.

Para la toma de muestra de fondo (*Bottom Hole Sample*, BHS) se emplea una herramienta que funciona utilizando el sistema de guaya fina o guaya eléctrica. Después de bajar la herramienta hasta el tope de la zona productora (lo más cerca posible de las perforaciones), la cámara de ésta se abrirá por medio de un reloj programado o una señal eléctrica desde superficie. El fluido de yacimiento fluye suavemente dentro de la herramienta a presión constante para evitar la separación de fases. Una cámara con fluido de compensación y un sistema de válvulas evita la caída de

presión en la muestra por cambio de temperatura mientras es llevada a superficie. Un mínimo de tres muestras deben ser tomadas para asegurar que por lo menos una sea válida.

En la Fig. 3 se presenta una herramienta para la toma de muestra de fondo de pozo SRS (*Single-phase Reservoir Sample*). Ésta dispone de una cámara para compensación de presión a condiciones de fondo que mantiene el fluido de yacimiento en una sola fase. No es necesario la recombinación de los fluidos ya que no hay separación de fases durante la toma de muestra. La operación de esta herramienta es libre de mercurio. Es utilizada para tomar fluido de yacimiento monofásico (gas o petróleo), sin contaminación ni alteraciones del mismo. Además, es esencial para asegurar estudios de flujo (asfaltenos y parafinas) y de pH de acuíferos. Entre las ventajas que presenta ésta se pueden mencionar que las muestras son recuperadas sin cambio de fases ni alteraciones, la operación es confiable y la transferencia de la muestra es rápida.

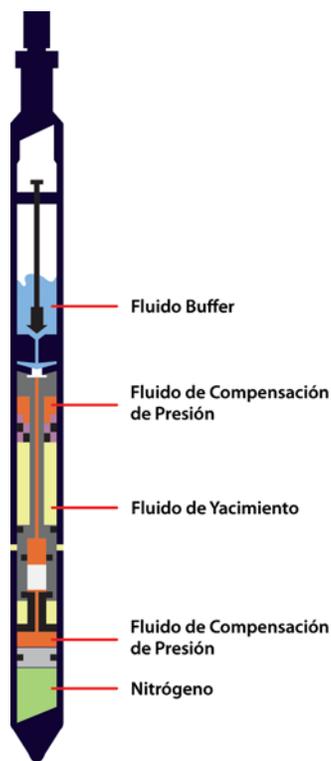


Fig. 3. Herramienta para la toma de muestra de fluido de fondo con guaya fina

También existen otros tipos de herramientas para tomar muestras de fondo obtenidas durante el proceso de perforación y completación del pozo durante las pruebas DST (*Drill Stem Test*) y MDT (*Modular Formation Dynamics Testing*). Sin embargo, antes de emplearlas hay que determinar el grado de contaminación con lodos.

En la Fig. 4 se presenta la herramienta SCAR (*Sample Carrier*), ésta se caracteriza por ser activada a través de la presión anular, posee una capacidad para tomar muestra en tuberías de 9 5/8 ó 7 5/8 y toma las muestras durante diferentes periodos de flujo. Entre las ventajas se mencionan ahorros de tiempo en el montaje de los equipos, costos efectivos y capacidades de toma de muestras múltiples. Ésta se utiliza en las pruebas DST la cual puede llevar hasta 6 u 8 herramientas para evaluar igual número de zonas en el momento de la perforación del pozo. Además, es empleada donde la guaya fina no es un costo efectivo práctico o seguro, en pozos con altas presiones o temperaturas (HP/HT), en pozos de crudos pesados y con contenido de H₂S, en aguas profundas y en yacimientos cercanos a su presión de saturación.



Fig. 4. Herramienta para la toma de muestra de fluido de fondo en pruebas de perforación y completación DST

En la Fig. 5 se presenta la herramienta SPMC (*Single Phase Multi-sample Chamber*), ésta se caracteriza por tomar muestras sin separación de fases, es completamente compatible con MDT y las operaciones son libre de mercurio. Entre sus ventajas se puede mencionar que las muestras son recuperadas sin cambio de fases, la validación, análisis y transferencia es rápida, genera exactitud y consistencia en los valores de relación gas – petróleo y proporciona parámetros críticos necesarios para optimizar la completación y diseños de producción. Ésta se emplea para tomar muestras de fluido de yacimiento sometidos a análisis PVT de rutina y avanzados, tales como solubilidad de asfaltenos y parafinas. Además, se puede utilizar para muestras de crudos pesados, para fluidos cercanos a la presión de saturación del yacimiento y para muestras de agua necesaria en el estudio de escamas, corrosión, salinidad y pH.

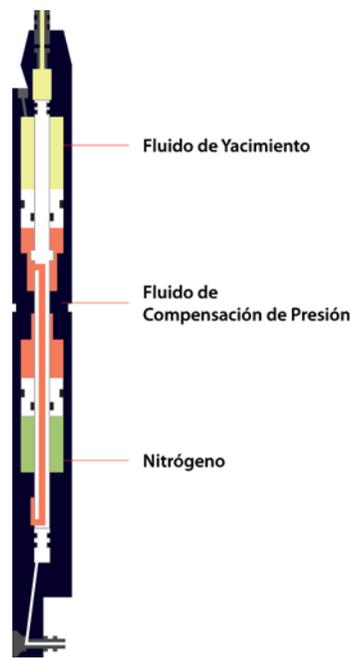


Fig. 5. Herramienta para la toma de muestra de fluido de fondo en pruebas de completación MDT

A continuación se presenta un cuadro resumen que contiene las características, aplicaciones y ventajas de las herramientas mencionadas anteriormente. Las muestras de fondo son validadas inicialmente en el campo y más tarde en el laboratorio PVT mediante la

verificación de la presión de apertura de cada cilindro donde está contenida la muestra y la presión de saturación de la misma. Ésta debe ser menor o igual a la presión de yacimiento. Otra manera de comprobar la representatividad de las muestras es comparar las presiones de saturación y las RGP para cada muestra, si el error absoluto entre los parámetros comparados es mayor a 5%, las muestras se descartan. También, si la medida de presión de saturación excede la presión de fondo del pozo, entonces, la muestra tomada presentó fuga de líquido o se recolectó parte del gas libre.

ESTUDIOS EXPERIMENTALES PARA ANÁLISIS PVT

Para una adecuada caracterización termodinámica de los fluidos de yacimiento se requiere de laboratorios PVT donde se emplean una cantidad de equipos e instrumentación para determinar el comportamiento termodinámico experimental del fluido de yacimiento y sus propiedades, a partir de las muestras de gas y petróleo tomadas en campo. El objetivo de estos estudios es simular físicamente los cambios ocurridos desde el yacimiento hasta la superficie durante los procesos de producción. Los análisis PVT se fundamentan en los cambios de fases ocurridos en los equilibrios gas-petróleo desde las condiciones iniciales, atravesando las condiciones de saturación, hasta condiciones de abandono. Se evalúan los cambios cuando la presión disminuye a temperatura de yacimiento, así como las composiciones de los fluidos, los factores volumétricos de formación y las variaciones de las propiedades de los fluidos (compresibilidad, densidad, saturación, viscosidad).

Herramienta	SRS	SCAR	SPMC
Características	<ul style="list-style-type: none"> • Presión de compensación en una sola fase. • Operación de desplazamiento positivo. • Operación libre de mercurio. • No es necesaria la recombinación. • No hay separación de fases durante la toma de muestra. 	<ul style="list-style-type: none"> • Activada la presión anular. • Muestras durante diferentes periodos de flujo. • 2,25 pulg de hoyo completo. • Concéntricos en los diámetros internos y externos (ID y OD). • Capacidad de muestreos en tuberías de 9 5/8 ó 7 5/8. 	<ul style="list-style-type: none"> • Muestras sin separación de fases. • Completamente compatible con MDT y el módulo de muestras múltiple MRMS. • Pozo cerrado. • Muestras monofásicas. • Elimina los tiempos de muestreos por recombinación en campo. • Funciona con seis herramientas MRMS recolectando hasta 36 muestras SPMC. • Operaciones totalmente libres de mercurio.
Aplicaciones	<ul style="list-style-type: none"> • Para todas las operaciones de toma de muestra de fondo que requieran no ser alteradas, sin contaminación y en una sola fase. • Esencial para asegurar estudios de flujo (asfaltenos y parafinas). • Para estudios de PH de acuíferos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Donde la guaya fina no es un costo efectivo, práctico o seguro. • Pozos con altas presiones o temperaturas (HP/HT). • Pozos de crudo pesados. • Pozos con H2S. • Aguas profundas. • Yacimientos cercanos a su presión de saturación. 	<ul style="list-style-type: none"> • Muestras para estudios PVT de rutina o avanzados. • Análisis de solubilidad de asfaltenos y parafinas. • Muestras de crudos pesados, donde es muy difícil llevar a cabo la recombinación. • Muestras de agua para estudios de escamas, corrosión, salinidad y pH. • Muestras cercanas a la saturación del yacimiento usando una mínima caída de presión.
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> • Muestras recuperadas sin cambio de fases. • Operación confiable. • Rápida transferencia de muestra. • Muestras inalteradas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Ahorros en tiempo de montaje de equipos. • Costos efectivos. • Capacidades de muestreos múltiples. 	<ul style="list-style-type: none"> • Muestras recuperadas sin cambio de fases. • Rápida validación, análisis y transferencia de las muestras. • Exactitud y consistencia de los valores de relación gas-petróleo. • Transferencias y servicios completados en el campo. • Proporciona parámetros críticos necesarios para optimizar la completación y los diseños de producción.

El análisis composicional de las muestras de yacimiento es un componente clave en un análisis PVT, tiene muchas aplicaciones en la Ingeniería de Producción y Yacimiento. Lo más importante es establecer el contenido de gasolina, querosén, *fuel oil*, petróleo pesado y bitumen que será refinado a partir de un barril de crudo, lo cual determina el valor comercial del crudo en el mercado. Las refinerías están configuradas para procesar un rango de crudo dependiendo de su capacidad, de los procesos involucrados y de la rentabilidad total, por lo cual no aceptan cualquier tipo de crudo. Otra aplicación es determinar los componentes corrosivos que requieren equipos especiales para la producción y transporte.

Métodos para determinar la composición total del fluido de yacimiento

La principal técnica para los análisis composicional es la cromatografía la cual se utiliza para los gases y los líquidos obtenidos en los procesos de estudios PVT. Los arreglos, configuraciones, detectores, columnas, etc., permiten obtener la composición de los fluidos extendidas hasta pseudocomponentes tales como C_{20+} , C_{30+} , C_{40+} , etc., incluyendo CO_2 , N_2 y H_2S .

Entre las técnicas cromatográficas con mayor uso en la actualidad se encuentran:

•**Cromatografía de gas natural:** consiste en un arreglo de columnas con distintas polaridades que permiten la detección de los componentes de un gas asociado a un crudo. Para ello utiliza dos tipos de detectores: FID (*Flame Ionization Detector*) para los hidrocarburos y TCD (*Thermal Conductivity Detector*) para los compuestos no hidrocarburos tales como el nitrógeno y el dióxido de carbono.

•**Análisis de Parafinas, Naftenos y Aromáticos (PNA):** consiste en un arreglo de columnas que varían de acuerdo a su polaridad, porosidad (en el caso de tamices moleculares) y rampa de calentamiento para detectar todos los componentes de bajo peso molecular (desde C_1 hasta C_{17}).

•**Destilación simulada:** utiliza el punto de ebullición como principio físico para la separación de los compuestos y luego utiliza un detector FID (*Flame Ionization Detector*) para la identificación y cuantificación de los hidrocarburos.

Con los avances recientes en la tecnología se están desarrollando otros métodos más sofisticados para el análisis composicional de crudos tales como:

•**GC-MS (Chromatograph-Mass Spectrometer):** consiste en una separación utilizando una columna de *silica gel*, donde los compuestos pasan a través de un espectrómetro de masas y las moléculas se fragmentan por un haz de electrones que permite la cuantificación de los analitos.

•**FT-ICR espectrometría de masa:** la espectrometría de masa por resonancia de iones a través de un ciclotrón con Transformada de Fourier (FT-ICR-MS) consiste en un tipo de analizador de masa utilizado para determinar la relación masa/carga (m/s) de iones basado en la frecuencia de un ciclotrón de iones bajo un campo magnético fijo. En la FT-ICR-MS los iones son atrapados en una trampa donde éstos son excitados en un ciclotrón a través de un campo eléctrico oscilante perpendicular al campo magnético. La excitación también promueve el movimiento de los iones en forma de paquetes. La señal es detectada en forma de corriente a medida que los paquetes de iones pasan cerca de los platos. La señal resultante es un decaimiento de inducción libre que consiste en la superposición de ondas sinusoidales. La señal arrojada es extraída y se le aplica Transformada de Fourier para dar origen a un espectro de masas. La FT-ICR-MS tiene muy alta resolución permitiendo determinar las masas con alta precisión.

Tipos de estudios experimentales para fluidos de yacimiento PVT

En la Fig. 6 se muestra la secuencia de los estudios experimentales comúnmente utilizada para los estudios convencionales y especiales en los laboratorios de propiedades de los fluidos de yacimiento. En esta se puede





Fig. 6. Secuencia de los estudios experimentales en los laboratorios PVT

apreciar la diferencia en el caso de petróleo negro y petróleo volátil con respecto a los sistemas de gas condensado.

Equipos para realizar estudios experimentales para fluidos de yacimiento PVT

En las Fig. 7, 8 y 9 se presentan distintos equipos utilizados en PDVSA Intevp para estudios PVT con fluidos de yacimientos. Cada uno adecuado a cada tipo de fluido a estudiar: a) petróleos pesados y extrapesados, b) petróleo negro y volátiles, y c) sistemas de gas condensados, respectivamente. Todos estos equipos presentan las siguientes características: totalmente libres de mercurio, alta precisión (monitoreo digital de presiones, volúmenes y temperaturas), reproducibilidad, visualización de cambios de fases, etc. Los sistemas de calibración de estos equipos son verificados automáticamente antes de cada prueba y se lleva control periódico de los procesos de verificación con patrones de calibración. Los equipos para crudos pesados y extrapesados generalmente trabajan con mercurio, sin embargo, PDVSA Intevp ha diseñado uno que trabaja libre de mercurio como el que se muestra a continuación.

Validación de las pruebas de laboratorio PVT



Fig. 7. Equipos PVT DB Robinson (Petróleos pesados y extrapesados)



Fig. 8. Equipos PVT 2370 Chandler Engineering (Petróleo negro y volátiles)



Fig. 9. Equipo PVT Vinci Technologies (Sistema de gas condensado)

La validación de las pruebas de laboratorio PVT incluye desde la revisión de la representatividad de la muestra hasta la comprobación de la consistencia en los resultados; donde se incluyen: chequeo de temperatura de la prueba, chequeo de condiciones de recombinación (en caso de muestra recombinada), prueba de densidad, prueba de linealidad de la función "Y", prueba de balance de masa y prueba de la desigualdad.

Un análisis PVT debe ser representativo y consistente para poder ser utilizado en estudios integrados de yacimiento. Si un análisis PVT es consistente pero no representativo puede ser usado en la elaboración de correlaciones y en ajustes de ecuaciones de estado.

•**Prueba de densidad:** para crudos negros se debe cumplir que la densidad del petróleo saturado con gas a la presión de burbujeo en la prueba de liberación diferencial sea igual a la calculada a partir de los datos de la prueba de separadores. Esta prueba se considera válida si la diferencia no es mayor a 5%.

•**Prueba de linealidad de la función "Y":** en el proceso de expansión a composición constante (PV) de petróleos negros y volátiles para optimizar la presión de burbuja se emplea una relación empírica llamada función "Y" la cual utiliza los volúmenes medidos experimentalmente para cada presión por debajo de la presión de burbuja. En el caso de sistemas de gas condensados esta función no aplica y solamente se determina de manera visual o midiendo los volúmenes de líquido retrógrados en función de la presión. Los valores de presión de saturación (burbuja o rocío) deben coincidir o tener una mínima diferencia con el observado de manera visual a través de las celdas de equilibrio.

•**Prueba de balance de masa:** el balance de masa es aplicado a los distintos procesos involucrados, tales como: liberación instantánea, liberación diferencial y agotamiento a volumen constante. Para realizar el balance de masas de la liberación diferencial se necesita la siguiente información experimental: gravedad API del crudo residual, relación gas-petróleo en solución a diferentes presiones, factor volumétrico del petróleo a diferentes presiones y gravedad específica del gas liberado en cada etapa.[5] Esta prueba consiste en chequear si la R_s experimental de la prueba de liberación diferencial es igual a la R_s calculada por balance de materiales. La diferencia entre las dos no debe exceder el 5%.

•**Prueba de desigualdad:** la prueba de desigualdad

$$\left(\frac{\partial B_{od}}{\partial P} \angle B_g \frac{\partial R_{sd}}{\partial P} \right)$$

es una expresión matemática que deben cumplir los datos PVT para que sean consistente y está relacionada con la derivada parcial con respecto a la presión (P) del factor volumétrico de formación del petróleo (B_{od}) y el gas en solución (R_{sd}) del diferencial, incluyendo el factor volumétrico del gas (B_g).

Las ecuaciones de estado emplean las composiciones de los fluidos y sus mezclas para estimar parámetros teóricos PVT y se comparan con los obtenidos en el laboratorio. Las ecuaciones de estados pueden ser calibradas o ajustadas

cuando se requieren extrapolar información PVT para otros cálculos. Esto se logra por medio del ajuste de parámetros en la ecuación hasta predecir de manera adecuada los actuales datos PVT. Cuando se dispone de una ecuación de estado que predice acertadamente los resultados experimentales se puede generar su respectiva envolvente de fases con sus líneas de calidad que define el tipo de fluido que se encuentra en el yacimiento.

Una apropiada validación de los estudios PVT para la caracterización termodinámica de los fluidos de yacimiento permite generar y almacenar información (bancos de datos) para realizar correlaciones de propiedades PVT para: áreas, campos, yacimientos, pozos, profundidades, etc, evitando de esta manera la utilización de correlaciones foráneas que en muchos casos no se ajustan a yacimientos venezolanos.

En el caso de gas condensado, el análisis PVT debe ser representativo y consistente para poder ser utilizado en estudios integrados de yacimientos. Si es consistente pero no representativo puede ser utilizado en el uso de correlaciones y en el ajuste de ecuaciones de estado. La representatividad consiste en chequear si la muestra de gas condensado es representativa del fluido original existente en el yacimiento, se debe comprobar que: la temperatura del experimento sea igual a la temperatura del yacimiento, la relación gas-condensado debe ser similar a la inicial de las primeras pruebas de producción del yacimiento o de la zona donde se tomó la muestra, la prueba de expansión a composición constante debe mostrar punto de rocío, verificar que el pozo haya estado produciendo estabilizadamente antes de la toma de la muestra y por último la presión y la temperatura del separador debieron permanecer constantes durante las tomas de muestra de gas y líquido.

La consistencia de los análisis PVT en sistemas de gas condensado se basa en chequear que los resultados experimentales de las pruebas no tengan errores de medición. Esto se realiza a través de la recombinación matemática, balance molar y criterio de Hoffman, Crump y Hoccott. La recombinación matemática se realiza por medio de un balance molar de las muestras de gas y líquido tomadas en el separador a una presión y temperatura, el balance molar consiste en determinar las fracciones molares del condensado retrógrado haciendo un balance molar de fluidos en las diferentes etapas de agotamiento de la prueba de agotamiento a volumen constante y el criterio de Hoffman, Crump y Hoccott es un método gráfico que consiste en correlacionar valores de las constantes de equilibrio de los componentes de mezclas de hidrocarburo con los factores de caracterización de dichos componentes [6].

Presentación de resultados de los análisis PVT

Existe en el mundo una gran cantidad de laboratorios que realizan estudios PVT. La presentación de los resultados debe

seguir un formato normalizado con toda la información generada, de manera tal que pueda ser interpretada y validada de manera sencilla por usuarios de todas las compañías que requieren de los servicios de estudios PVT. Otra aplicación es que la recopilación de información PVT digital puede ser utilizada para generar bancos de datos o correlaciones de propiedades de fluidos de yacimientos por áreas o zonas de interés.

Una secuencia apropiada para los reportes de los estudios convencionales para los fluidos de yacimiento debe incluir por medio de tablas y gráficos los siguiente aspectos:

•**Información del pozo:** características de la formación, características del pozo, condiciones durante la toma de muestra, herramientas utilizadas para la toma de muestra.

•**Composición de los fluidos de yacimiento:** composición molar del gas de separador, del líquido del separador y del fluido total lo más extendido posible (hasta C_{20+} , C_{30+} , C_{40+} , etc.), incluyendo CO_2 , N_2 y H_2S . También se debe presentar las propiedades del pseudocomponente (peso molecular y gravedad específica).

•**Envolvente de fase:** obtenida con la ecuación de estado que mejor se ajustó a los parámetros PVT experimentales, con la finalidad de hacer futuras correlaciones y predicciones.

•**Prueba de separadores:** Relaciones gas-petroleo o gas-condensado, presión óptima de separación, y la composición molar de los gases y líquidos de separador.

•**Proceso de expansión a composición constante:** se presentan los siguiente datos: presión de saturación (burbuja o rocío), volúmenes relativos, densidades y compresibilidades en función de la presión.

•**Proceso de liberación diferencial:** se muestra la composición de los gases producidos, factor de compresibilidad, gravedades específicas, densidad de los líquidos y relaciones volumétricas (B_o y R_s).

•**Proceso de agotamiento en sistemas de gas condensado:** se despliegan los siguientes resultados: factor de compresibilidad de los gases producidos y de la mezcla bifásica, densidades de fases líquida y gaseosa, volúmenes de líquido retrógrado y relaciones volumétricas (B_g y R_s).

•**Medida de Viscosidad:** viscosidad de la fase líquida en función de la presión a temperatura de yacimiento. También se puede medir la viscosidad del crudo a diferentes temperaturas para calibrar correlaciones y extrapolar valores de viscosidad a temperaturas superiores.

En el caso de análisis especiales PVT la presentación de los resultados varía según las pruebas que se efectúen:

solubilidad de asfaltenos en función de la presión, factor de hinchamiento en función del porcentaje molar de gas inyectado, constantes de equilibrio para cada componente en función de la presión y temperatura, composición en función de las etapas de vaporización, etc. La presentación de resultados en la mayoría de las compañías se ha mantenido en el tiempo.

CONCLUSIONES

• Los fluidos de yacimientos pueden ser tomados en el fondo del pozo o en superficie. La ventaja de la toma de muestra de superficie es que se adquieren fácilmente grandes volúmenes de muestras.

• Para la recolección de gas en superficie la API ha propuesto cuatro métodos, siendo el método de llenado de un cilindro evacuado el más utilizado debido a la simplicidad del procedimiento y a la confiabilidad que proporciona en la recolección de muestras representativas. Además, permite utilizar cilindros de gran capacidad reduciendo el tiempo de muestreo.

• Para la recolección de líquido en superficie se conocen cinco métodos, siendo el método de llenado de un cilindro tipo pistón el más utilizado ya que es simple y tiene la ventaja de que no existe contaminación con otro fluido ni ocurre vaporización del líquido.

• Las compañías de servicios desarrollan herramientas para ser utilizadas en los procesos de toma de muestras de fondo, cada vez más sofisticadas, eficientes y efectivas, que poseen un mecanismo de compensación de presión permitiendo obtener muestras de los fluidos del yacimiento sin cambio de fases, algunas de éstas son: SRS, SCAR y SPMC. Las dos últimas son empleadas en conjunto a las herramientas DST y MDT, respectivamente, durante el proceso de la perforación de los pozos.

• Las muestras de fondo son validadas inicialmente en el campo y más tarde en el laboratorio PVT mediante la verificación de la presión de apertura del cilindro que contiene la muestra, de la presión de saturación y de la RGP.

• La principal técnica para los análisis composicional es la cromatografía la cual se utiliza para los gases y los líquidos obtenidos en los procesos de estudios PVT, los cuales permiten obtener la composición de los fluidos extendida hasta pseudocomponentes tales como C_{20+} , C_{30+} , C_{40+} , etc., incluyendo CO_2 , N_2 y H_2S .

• Los estudios experimentales PVT se determinan de acuerdo al tipo de fluido dentro del yacimiento, bien sea petróleo negro y volátil o gas condensado. A ambos tipos de fluidos se le realiza la prueba de liberación instantánea

(*flash*) y la prueba de expansión a composición constante. Para sistemas de gas condensado se realiza la prueba de agotamiento a volumen constante, a diferencia del sistema de petróleo negro y volátil que se realiza la prueba de liberación diferencial.

- Los equipos para realizar los estudios experimentales PVT actualmente presentan las siguientes características: totalmente libres de mercurio, alta precisión (monitoreo digital de presiones, volúmenes y temperaturas), reproducibilidad, visualización de cambios de fases, entre otras.

- Un análisis PVT debe ser representativo y consistente para poder ser utilizado en estudios integrados de yacimiento. Si un análisis PVT es consistente pero no representativo puede ser usado en la elaboración de correlaciones y en ajustes de ecuaciones de estado.

REFERENCIAS

[1] Ruska Instrument Corporation Ruska Mercury-Free PVT School. Houston.TX.USA. 1992.

[2] API Recommended practice for sampling petroleum reservoir fluids. Segunda edición. Dallas.TX.USA. Abril 2003.

[3] Oilphase DBR-Schlumberger. Reservoir fluid sampling and analysis. March 2003. Bradley,

[4] Howard. Petroleum Engineering Handbook. Richardson. TX. USA.1992.

[5] Rojas, Gonzalo. Análisis PVT: Nivel Avanzado (Petróleo Negro y Gas Condensado). PDVSA CIED. Puerto La Cruz, 2003.

[6] Rojas, G. Ingeniería de yacimientos de gas condensado. 2da Edición. Puerto la Cruz.Venezuela.2005.

ACCUMULATION PROCESS AND PHENOMENA IN CHAMBER LIFT COMPLETIONS

ABSTRACT

Two-packer and insert chambers can be used as artificial lift methods in wells with high GOR, high productivity index and low reservoir pressure. In western Venezuela there are many wells with these production conditions. However, chamber's efficiency and production can be highly decreased by accumulation of formation gas in the annulus. To avoid this problem a gas-bleeding valve is employed to get the expected oil rates. Although chamber lift technology has been used for the last four decades, little information can be found in the literature; therefore, the bleed port size has been designed considering field experiences and heuristic rules, which have not been good enough as can be seen in low efficiency installations. The purpose of the present paper is to show the development of the theoretical equations and resolution algorithms for proper port size calculation of the chamber accumulation process. Finally, based on results obtained through simulations, some conclusions and recommendations about chamber lift completions are given.

Sergio Caicedo
PDVSA Intevep

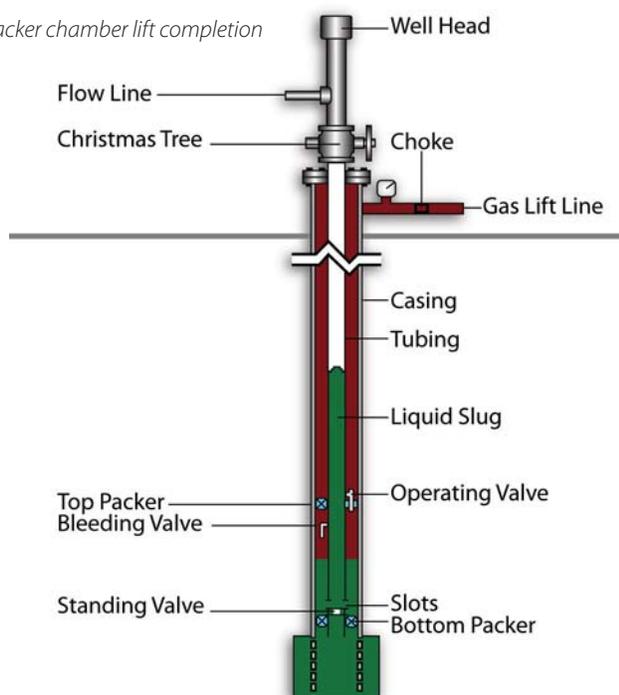
PROCESO Y FENÓMENO DE ACUMULACIÓN EN COMPLETACIONES DE LEVANTAMIENTO CON CÁMARA

RESUMEN

Las cámaras de doble empacadura e insertadas pueden ser utilizadas como métodos de levantamiento artificial para pozos con alta RGP, alto índice de productividad y baja presión de yacimiento. En el occidente de Venezuela existen muchos pozos con estas condiciones de producción. Sin embargo, la eficiencia de la cámara y la producción pueden ser altamente reducidas por la acumulación del gas de formación en el anular de la cámara. Para evitar este problema, una válvula de alivio es utilizada para obtener las tasas esperadas de petróleo. Aunque la tecnología de levantamiento con cámaras ha sido empleada por décadas, poca información se encuentra en la literatura; por consiguiente, el tamaño del puerto de la válvula de alivio ha sido estimado considerando experiencias de campo y reglas heurísticas, lo cual no ha sido suficientemente bueno como se refleja en las bajas eficiencias de las instalaciones de campo. El propósito de este trabajo es mostrar el desarrollo de las ecuaciones teóricas y los algoritmos de resolución que permiten el cálculo apropiado del dimensionamiento del puerto. Finalmente, basado en los resultados obtenidos a través de las simulaciones, se emiten algunas conclusiones y recomendaciones.

As any other artificial lift method, chamber lift has its own application window. This is a type of the intermittent gas lift (IGL) methods and it is particularly suitable for wells with very low reservoir pressure, high GOR and high productivity index because the chamber is designed to accumulate more liquid volume per bottom hole flowing pressure. Fig. 1 shows a two-packer chamber completion and operation. After the accumulation stage, the injection of high-pressure gas displaces the liquid from the chamber into the tubing. In this way, the liquid column to be lifted is higher than the column obtained with a traditional IGL completion with the same bottom hole flowing pressure (P_{wf}).

Fig. 1 Two-packer chamber lift completion



The insert chamber (Fig. 2) objective is to reduce even more the flowing pressure by setting the standing valve (SV) below the perforations. To accomplish this objective a pipe is inserted between the casing and the tubing, which creates two annular volumes. The inner is the chamber itself, the outer faces the perforations and is expected to have a low pressure. In order to fill out the chamber and to have low pressure at perforations, two (one for each annular) properly sized venting valves are required. Field experience is the most common method used to determine the port size, but the low rates obtained in some cases in Venezuela [1], suggest that field experience cannot be applied when the operational conditions change significantly.

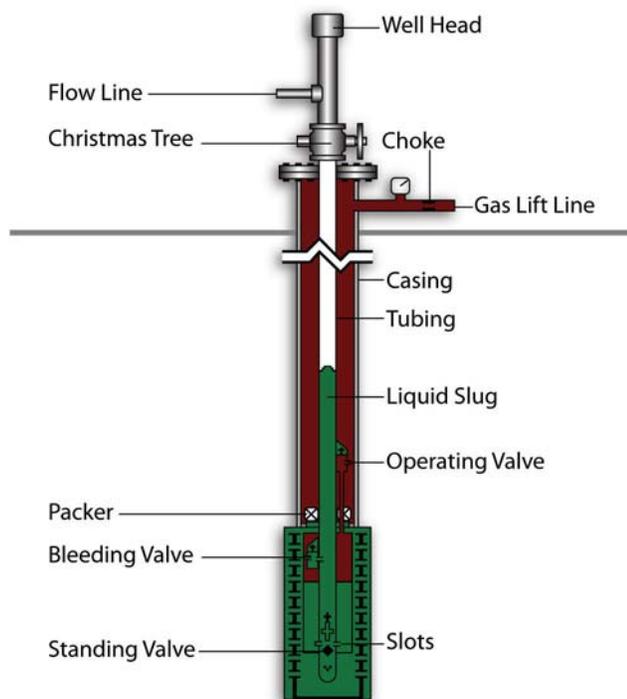


Fig. 2 Insert chamber lift completion

Some authors [2, 3] had addressed different design issues such as chamber length, cycle time, etc. The bleeding valve, which appears to be an insignificant detail, has been neglected and in this paper it will be shown that the bleeding valve needs more attention to ensure the chamber success. Clearly, a detailed study concerning the accumulation stage is required. Such study must develop theoretical equations and numerical algorithms to allow a better simulation for these kinds of completions.

APPROACH

The study of the dynamics during the accumulation stage in chamber lift completions involves liquid and gas balance coupled to the reservoir inflow and constrained with pressure relationships. Considering low pressures (between 200-400

psi) the oil phase can be considered incompressible and all formation gas free.

Even though there are little differences between two-packer and insert chambers completions, the equations in each case are so different that it is necessary to deduct different equations. Let's start with two-packer chambers because they have only one annulus then the equations are easier to understand and it will help to introduce the insert chamber case.

TWO-PACKER CHAMBER

The development of the following equations needs a better understanding of the geometry tubing-annulus. The Fig. 3 shows in detail the accumulation process and the

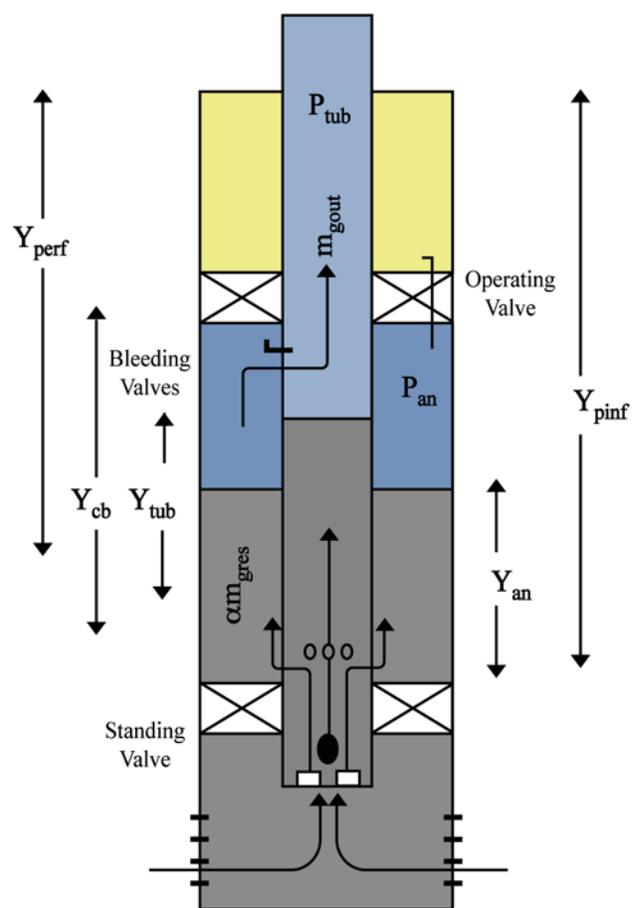


Fig. 3 Scheme of the accumulation stage in two-packer chambers

nomenclature employed in this paper. Obviously, there is a relationship between the oil reservoir inflow and the liquid levels in the tubing and in the annulus.

Through liquid mass balance, variations in the tubing and annular levels (their equivalent in volume) can be related

with the reservoir inflow. It must be highlighted that reservoir inflow is always positive but the annulus level variation could be negative due to the gas displacement. In this case the tubing level increment is accelerated. This relationship is expressed by:

$$\dot{V}_{Liqres} = \dot{V}_{Liqtub} + \dot{V}_{Liqan} \quad (1)$$

The gas mass balance in the annulus must take into account that the volume (gas trapped) changes its pressure as well as its volume (since liquid volume in the annulus changes). In Fig. 3, it can be appreciated that only a portion (α) of the reservoir gas comes into the annulus through the communication holes at the bottom of the chamber close to the standing valve and goes back into the tubing trough the bleeding valve at the top of the chamber. Using the state equation along with the gas balance:

$$\dot{m}_{gin} - \dot{m}_{gout} = \frac{d(P_{an} V_{gasan} M_w / ZRT)}{dt} \quad (2)$$

Since the annulus and the tubular are communicated through big holes at the bottom of the chamber, then the tubing and annular pressures at that depth are the same, therefore:

$$P_{tub} + \rho Y_{tub} = P_{an} + \rho Y_{an} \quad (3)$$

Equations 1 to 3 is a system of nonlinear differential equations (SNLDE) which can be expressed in terms of the liquid levels and annular pressure as primary variables. Equation 1 can be transformed by introducing the tubing and annulus transversal areas:

$$\frac{\dot{V}_{res}}{A_{tub}} = \dot{Y}_{tub} + \frac{A_{an}}{A_{tub}} \dot{Y}_{an} \quad (4)$$

Knowing by geometry that $V_{an} = A_{an}(Y_{ch} - Y_{an})$ and developing the time derivative on the right hand side in equation 2, for the expected columns about 300 ft temperature changes 4°F and pressure changes approximately 120 psi, so gas compressibility do not change significantly, then, the mass balance (equation 2) can be rewritten as follows:

$$\frac{(\alpha \dot{m}_{gres} - \dot{m}_{gout})ZRT}{M_w} = \dot{P}_{an} A_{an} (Y_{ch} - Y_{an}) - P_{an} A_{an} \dot{Y}_{an} \quad (5)$$

Taking time derivative in both sides of the equation 3.

$$\dot{P}_{tub} + \rho \dot{Y}_{tub} = \dot{P}_{an} + \rho \dot{Y}_{an} \quad (6)$$

Introducing explicitly equation 6 into equations 5, and expressing gas mass rate in terms of volumetric flow at standard conditions (520°R and 14.7psi), the following 2x2 system is obtained:

$$\frac{\dot{V}_{res}}{A_{tub}} = \dot{Y}_{tub} + \frac{A_{an}}{A_{tub}} \dot{Y}_{an} \quad (7)$$

$$\frac{(\alpha \dot{V}_{gres} - \dot{V}_{gscout})}{A_{an}} \frac{14.7(T + 460)Z}{\rho(Y_{ch} - Y_{an})520} - \frac{\dot{P}_{tub}}{\rho} = \dot{Y}_{tub} - \left(1 + \frac{P_{an}}{\rho(Y_{ch} - Y_{an})}\right) \dot{Y}_{an} \quad (8)$$

For coupling the reservoir inflow in the model, the bottom hole flowing pressure (P_{wf}) is expressed in terms of the liquid level in the tubing (Y_{tub}) and the distance between perforations (Y_{perf}) and inferior packer (Y_{pinf}).

$$P_{wf} = P_{tub} + \rho Y_{tub} + \rho(Y_{perf} - Y_{pinf}) \quad (9)$$

The inflow performance (IPR) curve given by equation 10, as a useful example Vogel's IPR is used.

$$\dot{V}_{res} = \frac{5.615 Q_{res}}{24 * 3600} = \frac{5.615 Q_{max}}{24 * 3600} \left(1 - 0.2 \frac{P_{wf}}{P_{res}} - 0.8 \frac{P_{wf}^2}{P_{res}^2}\right) \quad (10)$$

It should be noticed that there are some known fixed parameters, such as Q_{max} , that do not change during the accumulation. Reservoir gas rate (\dot{V}_{gres}) is given by the GOR times the oil rate:

$$\dot{V}_{gres} = \frac{GOR}{24 * 3600} Q_{res} \quad (11)$$

Finally, the gas flow through the bleeding valve (\dot{V}_{gscout}) mainly depends on the dynamic upstream and downstream pressures (P_{an} , P_{tub}), the port diameter (D_{orif} fixed) and gas properties also fixed. Thorhill&Craver equation could be used to determine that magnitude.

$$\dot{V}_{gscout} = \frac{Q_{sc \text{ Dorif}}}{24 * 3600} = f(P_{an}, P_{tub}, D_{orif}) \quad (12)$$

The system of equations 7 and 8 does not have analytical solution, meaning that a numerical algorithm must be

employed to study the behavior of the accumulation stage. That algorithm will be described after studying the insert chamber case in the next section.

INSERT CHAMBER

Since the Insert Chamber has an additional external annulus then its liquid level and pressure are the two additional variables to be considered. Internal an external annulus will be denoted with the indexes 1 and 2, respectively. Fig. 4 shows the nomenclature and the complexity of the filling process in insert chambers. The percentage of the reservoir gas that flows directly to the external annuli depends on the position of the admission of the chamber (standing valve); in this case, the chamber admission is below the perforations. In this paper the percentage of gas is a fixed parameter because its determination is a research topic beyond the objectives of the present work.

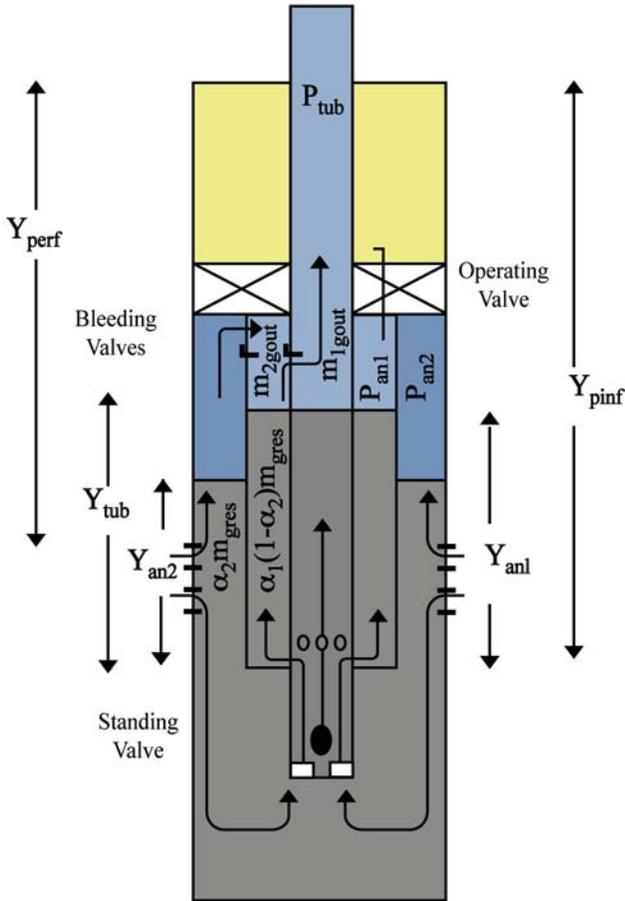


Fig. 4 Scheme of the accumulation stage in insert chambers

In insert chambers the liquid mass balance has an additional term, therefore, equation 1 transforms into:

$$\dot{V}_{res} = \dot{V}_{tub} + \dot{V}_{an1} + \dot{V}_{an2} \quad (13)$$

On the other hand, two control volumes must be analyzed, thus, obtaining two gas balance equations (14 and 15) for the internal annulus and external annulus respectively:

$$\dot{m}_{gin1} - \dot{m}_{gout1} = \frac{d(P_{an1}V_{an1}M_w / ZRT)}{dt} \quad (14)$$

$$\dot{m}_{gin2} - \dot{m}_{gout2} = \frac{d(P_{an2}V_{an2}M_w / ZRT)}{dt} \quad (15)$$

The double communication between the tubing and both annular volumes at the bottom of the chamber implies two pressure relationships:

$$P_{tub} + \rho Y_{tub} = P_{an1} + \rho Y_{an1} \quad (16)$$

$$P_{tub} + \rho Y_{tub} = P_{an2} + \rho Y_{an2} \quad (17)$$

The 5x5 system given by equations (13-17) can be reduced analogously to the following 3x3 system:

$$\frac{\dot{V}_{res}}{A_{tub}} = \dot{Y}_{tub} + \frac{A_{an1}}{A_{tub}} \dot{Y}_{an1} + \frac{A_{an2}}{A_{tub}} \dot{Y}_{an2} \quad (18)$$

$$\frac{(\alpha_1(1-\alpha_2)\dot{V}_{gscres} + \dot{V}_{gscout2} - \dot{V}_{gscout1})}{A_{an1}} \frac{14.7(T+460)Z}{\rho(Y_{ch} - Y_{an1})520} \quad (19)$$

$$-\frac{\dot{P}_{tub}}{\rho} = \dot{Y}_{tub} - \left(1 + \frac{P_{an1}}{\rho(Y_{ch} - Y_{an1})}\right) \dot{Y}_{an1}$$

$$\frac{(\alpha_2\dot{V}_{gscres} - \dot{V}_{gscout2})}{A_{an2}} \frac{14.7(T+460)Z}{\rho(Y_{ch} - Y_{an2})520} \quad (20)$$

$$-\frac{\dot{P}_{tub}}{\rho} = \dot{Y}_{tub} - \left(1 + \frac{P_{an2}}{\rho(Y_{ch} - Y_{an2})}\right) \dot{Y}_{an2}$$

Should be noticed that the fractional portions of gas (α_1 , α_2) have different values. α_2 is close to 1 because most of the gas tends to flow into the external annulus (reaching 100% if the standing valve is below the perforations). On the other hand α_1 is lower than 0.5, because the gas that flows through the SV tends to stay in the tubing, as will be confirmed later in the simulations results.

Considering that the liquid level in the external annulus could be below the perforations, then, the bottom hole flowing pressure is given by:

$$P_{wf} = P_{an2} + \rho \cdot \max(Y_{an2} + Y_{perf} - Y_{pinf}, 0) \quad (21)$$

Once the P_{wf} has been calculated then the reservoir oil and gas rates are given by the equations 10 and 11. Regarding the gas rates through the bleeding valves $V_{gscout1}$ and $V_{gscout2}$ the Thornhill&Craver's equation must be evaluated keeping in mind that different upstream and downstream pressures must be used in each case:

$$\dot{V}_{gscout1} = \frac{Q_{scdorif1}}{24 * 3600} = f(P_{an1}, P_{tub}, D_{orif1}) \quad (22)$$

$$\dot{V}_{gscout2} = \frac{Q_{scdorif2}}{24 * 3600} = f(P_{an2}, P_{an1}, D_{orif2}) \quad (23)$$

ALGORITHM

Euler method was used to solve the SNLDE for two-packer and insert chamber cases; a stable solution was obtained using time steps up to 10 seconds, which is small enough considering that accumulation process takes about 20 minutes.

The algorithm works as follows; for two-packer chamber all the terms in the equations 7 and 8 are evaluated in each iteration or time step (t_n) using current values of Y_{an}^n , Y_{tub}^n and P_{an}^n ; in this way, the SNLDE is transformed in the following algebraic system:

$$\begin{pmatrix} a_{11}^n & a_{12}^n \\ a_{21}^n & a_{22}^n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{Y}_{tub}^n \\ \dot{Y}_{an}^n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1^n \\ b_2^n \end{pmatrix} \quad (24)$$

Solving the system updates the new values Y_{tub}^{n+1} and Y_{an}^{n+1} by the Euler's explicit first order approximation:

$$Y_{tub}^{n+1} = Y_{tub}^n + \dot{Y}_{tub}^n \Delta t \quad (25)$$

$$Y_{an}^{n+1} = Y_{an}^n + \dot{Y}_{an}^n \Delta t \quad (26)$$

Knowing Y_{tub}^{n+1} and Y_{an}^{n+1} the new annular pressure is given by:

$$P_{an}^{n+1} = P_{tub} + \rho Y_{tub}^{n+1} - \rho Y_{an}^{n+1} \quad (27)$$

$$t^{n+1} = t^n + \Delta t \quad (28)$$

An equivalent numerical solution is applied for the insert chamber case. The key to simulate the accumulation process in both cases is to introduce the proper initial conditions and suitable boundary or limit conditions. For instance, the initial level in the annulus is zero because all the liquid has been displaced during the previous injection stage. Meanwhile, the initial liquid level depends on the fall

back of the slug in the previous production cycle. Among the limit conditions, the limit when the liquid level in the annulus approaches zero requires special care in order to keep the system consistent.

RESULTS

Field experience has proven that a bleeding port of 3/16" is enough for two-packer chambers; simulation confirms that statement for a 100-foot chamber and an assumed value α of 0.1 (10%). As can be appreciated in Fig. 5, the chamber is completely filled. On the other hand, Fig. 6 shows that for the same case a 1/32" port is not enough.

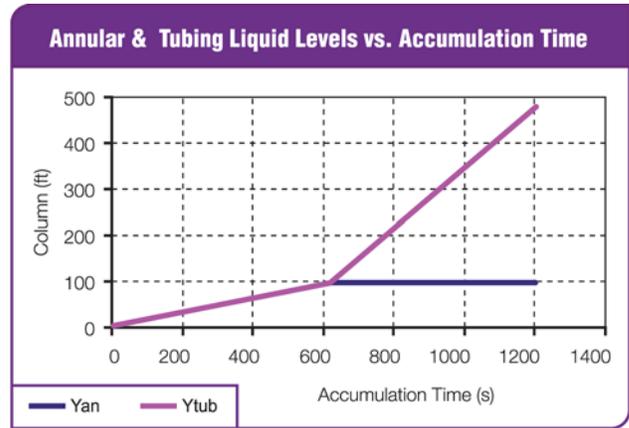


Fig. 5. Liquid levels vs. time for a 100-foot two-packer chamber with a 3/16" bleeding port and 10% of gas coming into the annulus

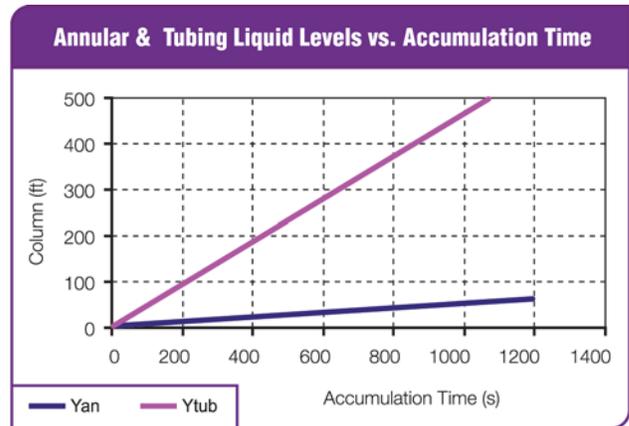


Fig. 6. Liquid levels vs. time for a 100-foot two-packer chamber with a 1/32" bleeding port and 10% of gas coming into the annulus

The low liquid level in the annulus in Fig. 7 suggests that the percentage of gas coming into the annulus is lower than 50%; otherwise, field experiences with two-packer chamber would fail.

Insert chambers have been less successful in field because the expected production increments have not been reached. Maybe, the reason for this low production is that

the complexity of the phenomena makes the rules of thumb and the intuition fail.

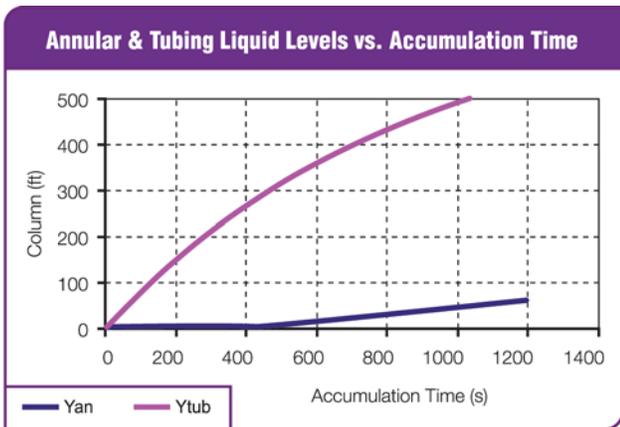


Fig. 7. Liquid levels vs. time for a 100-foot two-packer chamber with a 3/16" bleeding port and 50% of gas coming into the annulus

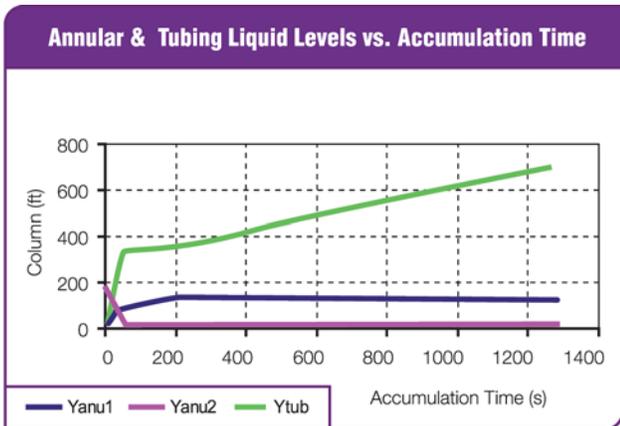


Fig. 8. Liquid levels vs. time for a 200-foot Insert Chamber with a 3/16" internal and external bleeding ports

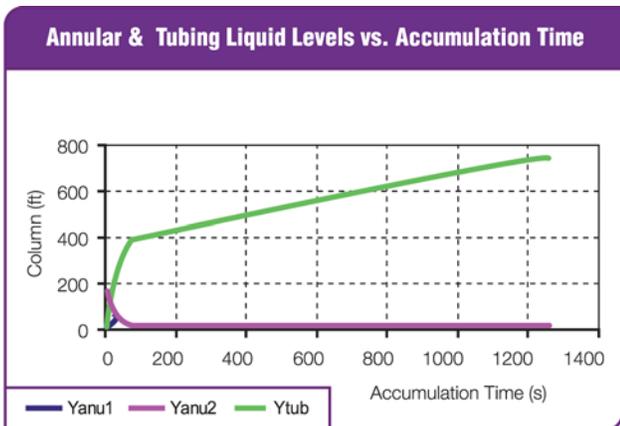


Fig. 9. Liquid levels vs. time for a 200-foot Insert Chamber with a 3/16" internal and a 1" external bleeding ports

Let's analyze the same well with a 200-foot insert chamber, with a 3/16" port in both bleeding valves. Note in Fig. 4 that the vented gas from the external annulus comes into the internal annulus and, after that, goes into the tubing. In this

case, α_2 is close to 1 (100%). Fig. 8 shows that the external annulus is empty and the inner annulus is half filled, which means that there are high gas pressures in both annuli (inner slightly lower). It is clear that a 3/16" bleeding port does not work for the external annulus and it is not large enough for the inner bleeding port. In other words, the field experience with two-packer chambers does not apply for insert chambers.

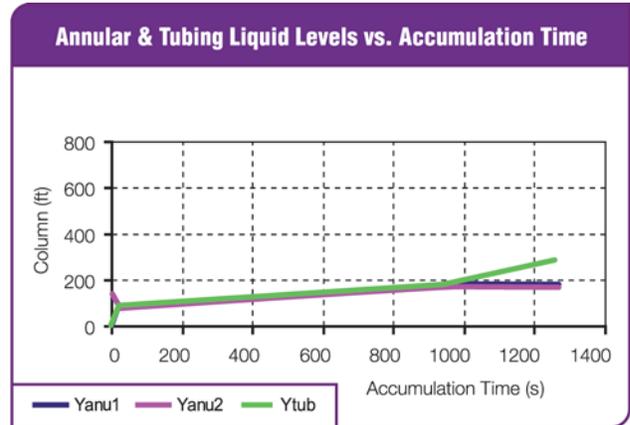


Fig. 10. Liquid levels vs. time for a 200-foot Insert Chamber with 1" internal and external bleeding ports

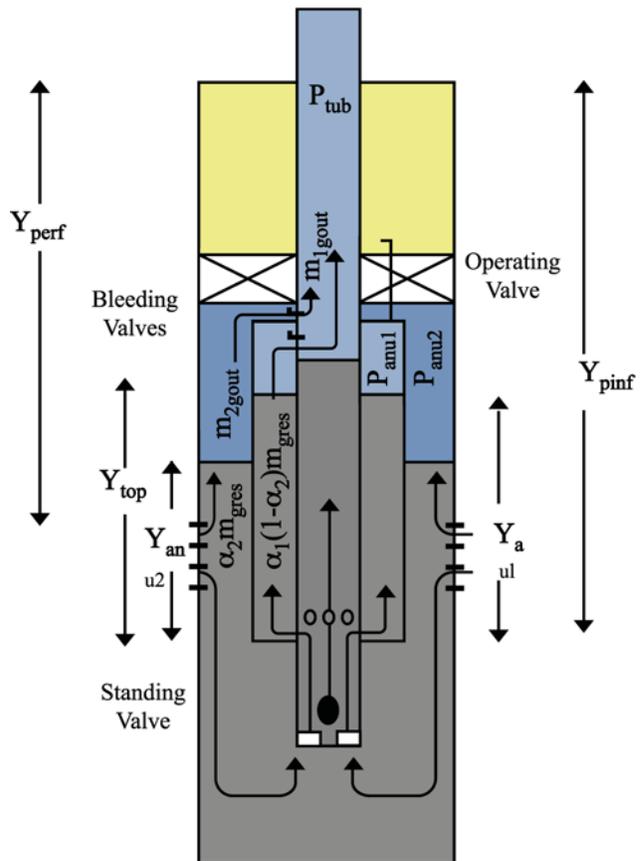


Fig. 11. Scheme of the accumulation stage in a modified insert chamber

A careless guess would suggest that using an external port of 1" and internal port of 3/16" would be the solution. Fig. 9 shows that this configuration would decrease even more the chamber's efficiency, since both annuluses are displaced by gas, meaning that the inner valve is the bottleneck. A final configuration, with both bleeding valves of 1", is analyzed in Fig. 10. In that figure is clear that both annular volumes are completely filled, confirming that the bottleneck was eliminated.

Fig. 11 shows an insert chamber modification proposed by Winkler [3]. This completion handles the gas problem by connecting directly the external annulus with the tubing, which reduces the gas load in the inner valve.

This little modification requires to adjust the theoretical model (equations 18-20) in the terms associated with mass balance and perform the corresponding simulations. Such results can be appreciated in Fig. 12.

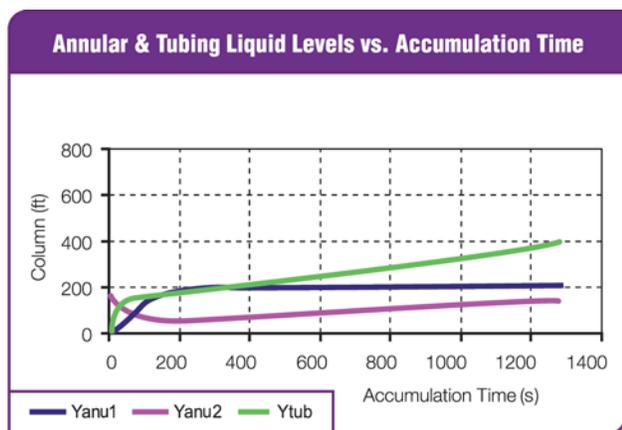


Fig. 12. Liquid levels vs. time for a 200-foot Insert Chamber with a 3/16" internal and a 1/2" external bleeding ports

Fig. 12 shows that inner annulus is full and external annulus is almost full after 20 minutes of accumulation. Therefore, in this configuration it is enough to have 3/16" in the inner port and 1/2" in the outer port, which is attractive considering the lack of space to install bigger valves in insert chambers.

CONCLUSIONS

The complexity of the accumulation process in chamber lift requires the previous analysis for a better sizing of the bleeding valves.

The coherence and physical behavior of the results along with the field experiences backup the theoretical model and the numerical method.

Slight differences between two-packer and insert chamber completions do not allow applying the same practices for both installations.

RECOMMENDATIONS

In insert chamber completions it is highly recommended to connect directly the external annulus with the tubing whether it is possible.

Apply the model developed in this paper when designing or simulating wells with two-packer or insert chamber lift installations.

Start a research work to determine the gas percentages that flow into the annulus and tubing in chamber lift installations in order to include that key information in the presented model.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author thanks PDVSA Intevop (Research and Technical Support Center of Petróleos de Venezuela) for allowing the publication of this paper.

NOMENCLATURE

A	Transversal Area	ft ²
m	Mass Flow	lbm/s
M	Molecular Weight	lbm-mol
P	Pressure	psi
Q	Rate	bpd or scfd
R=10.731	Universal Gas Constant	psi ft ³ /lbm-mol °R
T	Temperature	F
t	Time	s
V	Volume	ft ³
	Volumetric Flow	ft ³ /s
Y	Fluid Level	ft
	Fluid Level Variations	ft/s
Z	Gas Compressibility	
-	Fractional Gas	
-	Liquid Gradient	psi/ft

SUBSCRIPTS

an	Annulus in Two-Packer Chambers
an1	Internal Annulus in Insert Chambers
an2	External Annulus in Insert Chambers
ch	Chamber
g	Gas
in	Input
o	Oil
out	Output
orif	Orifice
res	Reservoir
sc	Standard Conditions

tub	Tubing
top	At Slug's Top in Tubing
wf	Well Flowing

REFERENCES

[1] Gasbarri S., Marcano L., Inciarte J., Faustinelli J.: "Insert Chamber Lift Experiences in Mara-La Paz Field, Venezuela", paper SPE 54389. Presented at the 1999 Annual Technical Exhibition held in Houston, Texas, 3-6 October 1999.

[2] Hernandez A., Perez C., Navarro U., Lobo W.: "Increasing Fluid Production by properly Venting Formation Gas in Insert Chamber Installations", paper SPE 56664. Presented at the 1999 Annual Technical Exhibition held in Houston, Texas, 3-6 October 1999.

[3] Winkler, H.W.: "Re-Examine Insert Chamber-Lift for High Rate, Low BHP, Gassy Wells", paper SPE 52120. Presented at the 1999 Mid-Continent Operations Symposium held in Oklahoma City, Oklahoma, 23-28 March 1999.

Yefrenck Enrique Castro
PDVSA Intevep

Marbelia Cabrera
PDVSA Intevep

MÉTODO INTEGRADO AMOTT-HARVEY/USBM PARA EVALUAR MOJABILIDAD EN ROCAS DE YACIMIENTO

RESUMEN

La presencia de diferentes fases dentro del medio poroso genera interacciones entre la roca y los fluidos contenidos en ella. Estas interacciones afectan significativamente la distribución y el flujo de fluidos. Manifestaciones macroscópicas de estas interacciones roca-fluido son la mojabilidad, la presión capilar y la permeabilidad relativa, entre otras. La mojabilidad es una propiedad definida como la tendencia de un fluido a adsorberse sobre una superficie en presencia de otro fluido inmiscible y su evaluación a escala de laboratorio puede proporcionar información acerca de la ubicación relativa de los fluidos en la red de poros.

El conocimiento de la manera en la cual el petróleo se adhiere a la roca permite al ingeniero de yacimientos diseñar estrategias de explotación para poder obtener una mayor recuperación. Existen muchas técnicas que permiten evaluar la condición de mojado en rocas de yacimiento siendo el método de Amott-Harvey una de las técnicas más utilizadas en laboratorios de análisis de núcleos. Esta consiste en una serie de desplazamientos de fluidos de manera espontánea y forzada mediante los cuales se pueden obtener unos índices de la condición de mojado. Otro de los métodos usados es el propuesto por el USBM (*United States Bureau of Mines*), que utiliza datos generados de la curva de presión capilar para obtener un índice que infiere la mojabilidad.

Este trabajo propone una metodología integrada que permita obtener los índices de mojado por ambas técnicas y poder inferir de manera precisa la mojabilidad de rocas de yacimiento.

Se utilizaron 6 muestras de arenas representativas de yacimientos venezolanos con diferentes propiedades físicas (porosidad y permeabilidad); las muestras fueron restauradas y luego sometidas a la evaluación integrada Amott-USBM.

Los resultados obtenidos permiten diferenciar, tanto las condiciones extremas de mojado (fuerte al agua y/o al crudo) como las intermedias. En los casos donde el índice de mojado obtenido por Amott no es concluyente, el índice de USBM sirve para dilucidar la respectiva condición de mojado.

INTEGRATED AMOTT-HARVEY/USBM METHODS TO EVALUATE WETTABILITY IN RESERVOIR ROCKS

ABSTRACT

Several phases inside reservoir rocks generate rock fluid interactions which significantly affect distribution and flow of the fluids in porous media being wettability, capillary pressure and relative permeability some macroscopic variables that reflect this kind of interactions.

Wettability is a property defined as the trend of a fluid to be adsorbed on a surface in presence of another immiscible fluid. Its evaluation, at laboratory scale, allows to supply relative location information of fluids into reservoir rocks. The knowledge on how oil is adsorbed on rocks allows to design exploitation strategies of reservoir in order to improve oil recovery. There are many methods that evaluate wet condition in reservoir rocks, being one of them the Amott-Harvey method. Wet condition indexes can be evaluated by using a series of fluid displacements either in a spontaneous or forced way. Another used method is USBM (United States of Bureau of Mines) where data generated by capillary pressure curve are used to calculate wettability through a specific index.

This scientific article shows an integrated methodology, where wet condition indexes are calculated by using both methods in order to obtain precise values of reservoir rocks wettability. Six (6) representative sand samples of Venezuelan reservoirs with different physical properties (porosity and permeability) were used; the samples were restored and evaluated by integrated Amott-USBM method.

The results allow making differences in either extreme wet condition (strongly water wet or strongly oil wet) or intermediating conditions. In the cases where the wet index obtained by using Amott is not conclusive, USBM can be used in order to calculate the representative wet condition.

La mojabilidad es una propiedad de interacción roca-fluido de gran importancia en el área de yacimientos de petróleo. El conocimiento de la manera en la cual el petróleo se adhiere a la roca permite al ingeniero de yacimientos diseñar las estrategias para obtener una mejor recuperación. Uno de los aspectos más relevantes a considerar en la definición de un plan de explotación es la mojabilidad; de allí la importancia de una evaluación precisa de esta propiedad.

La condición de mojado de una superficie mineral depende de la naturaleza de las paredes de los poros de las rocas, la composición química del crudo, química del agua (concentración, pH, presencia de iones), presión y temperatura de yacimiento, y presencia de componentes activos en la superficie.

Araujo y col. [1] presentaron una revisión donde se observa la existencia de un amplio espectro de condiciones de mojado:

- **Mojabilidad Completa (Uniforme):** comprende superficies minerales que presentan una afinidad marcada por un fluido. El fluido mojante se distribuye en el espacio poroso entre la superficie de los poros y la fase no mojante.
- **Mojabilidad Débil:** se presenta en superficies minerales que no poseen una afinidad muy marcada por un fluido, pero significativa si se compara con la afinidad hacia otros.
- **Mojabilidad Intermedia o Neutra:** comprende superficies minerales que no presentan preferencia marcada por un fluido u otro.
- **Mojabilidad Fraccional:** en este caso una porción de la roca es fuertemente mojada por agua, mientras que la restante es mojada por el petróleo.

A escala de laboratorio existen muchas técnicas que permiten evaluar la mojabilidad en rocas, entre las cuales destacan las técnicas de ángulos de contacto, índices de Amott-Harvey, metodología propuesta por la USBM, e interpretación de las curvas de permeabilidad relativa y presión capilar.

Este trabajo tiene como propósito mostrar una metodología que permite evaluar la condición de mojado de rocas de yacimiento utilizando de forma integrada los métodos de Amott-Harvey y USBM. Esta metodología, además de inferir de manera más precisa la condición de mojado de una muestra de roca en un mismo experimento a condiciones de presión y temperatura de yacimiento, proporciona información primordial como son las curvas de presión capilar.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y muestras

Muestras de rocas. Se seleccionaron 6 muestras de arenas consolidadas, provenientes de diferentes yacimientos venezolanos de manera que el conjunto de muestras presentara permeabilidades absolutas (k) y porosidad (ϕ) bien diferenciadas, evaluadas usando el sistema automatizado CMS 300. El tamaño nominal de estas muestras fue de 3,9 cm de diámetro y 5,9 cm de longitud.

Fluidos de yacimiento. Los fluidos utilizados para la evaluación de la presión capilar fueron crudo (densidad 903,6 kg/m³, viscosidad 0,032 Pa.s) y agua de formación sintética, cuya composición es: NaHCO₃ 3,2299 g/l, Na₂SO₄ 0,4790 g/l, NaCl 13,2476 g/l, CaCl₂·2H₂O 0,3668 g/l, MgCl₂·6H₂O 0,1004 g/l.

Metodología

Preparación de muestras

Limpieza de rocas. Se empleó el método de Destilación-Extracción, método tradicional de limpieza en la industria petrolera que se rige por la Norma ASTM G120-95 [2]. El equipo utilizado para la limpieza fue un sistema Dean-Stark o Soxhlet, donde las muestras se limpian mediante el reflujo de tolueno en la columna principal del equipo que contiene las muestras. El solvente se distribuye en la parte superior de las muestras hasta remover completamente los hidrocarburos. El mismo procedimiento aplica para la eliminación de sales, pero en este caso el solvente es metanol. El tiempo estimado para la limpieza de muestras oscila entre 12 y 24 horas.

Secado. Luego que las muestras se encuentran libres de hidrocarburos y sales, es necesario secarlas para garantizar que no quede solvente en el espacio poroso. El secado de muestras se realiza en un horno al vacío. La temperatura a la cual se realiza el secado es aproximadamente 88°C, durante un tiempo de 48 horas [3].

Evaluación de las propiedades físicas

La porosidad y la permeabilidad absoluta de las muestras se obtiene por medio del Equipo CMS-300 (Core Laboratories). Este sistema permite medir 18 muestras de 2,54 cm de diámetro o 12 de 3,81 cm de diámetro, operando a presiones de confinamiento que van desde 800 a 10000 psi. La presión de confinamiento se aplica a la muestra de forma axial y radial, de manera de obtener medidas más representativas de las condiciones en los yacimientos. En este caso en particular se utilizó un confinamiento de 2500 psi.

Restauración de la mojabilidad

Luego de la limpieza, las muestras de roca se someten a un proceso de restauración de la mojabilidad con los fluidos a condiciones de yacimiento, para llevar el sistema experimental a condiciones más reales [3]. La restauración consiste en las etapas de saturación del medio poroso con agua de formación, desplazamiento con crudo en la roca por el método de la centrifuga y envejecimiento de la muestra por período de 1.080 horas [1].

Imbibición espontánea

La muestra previamente envejecida se sumerge en la celda de desplazamiento espontáneo con agua de formación sintética y se mide el volumen de crudo (V_{osp}) espontáneamente desplazado mediante imbibición de agua de formación (Fig. 1). Los volúmenes desplazados espontáneamente son utilizados para el cálculo de los índices de Ammot Harvey.

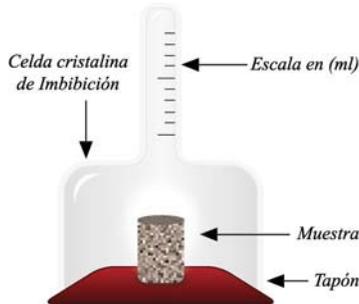


Fig. 1 Celda para desplazamiento espontáneo

Imbibición forzada

Se utiliza una centrifuga Beckman (Modelo L8-60M/PHT) que contiene un panel electrónico para controlar la velocidad, temperatura, presión de vacío y tiempo. Además, posee una cámara de centrifugación al vacío, un rotor y celdas especiales de imbibición.

La muestra se coloca en el equipo y se desplaza el fluido contenido en ella por efecto de rotación de la centrifuga. El volumen de fluido desplazado se recoge en un tubo graduado que se encuentra ubicado en la celda de la centrifuga dependiendo del desplazamiento [3].

Se centrifuga la muestra en agua de formación como se señala en la Fig. 2 hasta alcanzar la saturación residual de crudo y medir el volumen de aceite desplazado (V_{od}).

Utilizando los parámetros de configuración de la centrifuga se puede obtener la curva de presión capilar por la ecuación:

$$P_c = B(\rho_1 - \rho_2)RPM^2(r_b^2 - r_t^2) \quad (1)$$

donde ρ_1 es la densidad del líquido que satura, ρ_2 es la

densidad del líquido que desplaza, RPM es la velocidad de centrifugación, r_b es la distancia desde el centro de rotación al fondo de la muestra, r_t es la distancia desde el centro de rotación al tope de la muestra y B es una constante que depende de la centrifuga.

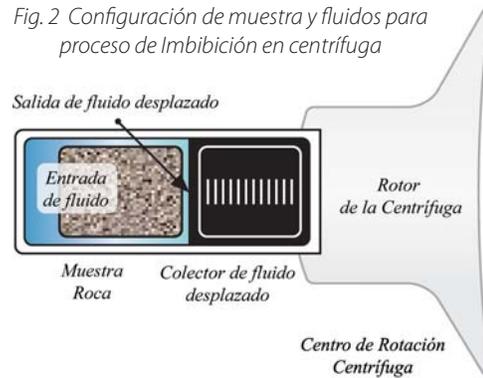


Fig. 2 Configuración de muestra y fluidos para proceso de Imbibición en centrifuga

Drenaje espontáneo

Se sumerge la muestra a saturación residual de crudo en la celda de desplazamiento espontáneo con crudo y se mide el volumen de agua de formación (V_{wsp}) espontáneamente desplazado.

Drenaje forzado

Se centrifuga la muestra en crudo (Fig. 3) hasta alcanzar la saturación irreducible de agua y se mide la cantidad de agua desplazada (V_{wd}).



Fig. 3 Configuración de muestra y fluidos para proceso de drenaje en centrifuga

MÉTODO DE AMOTT-HARVEY

Los volúmenes de fluidos obtenidos en las etapas de drenaje e imbibición se emplean para determinar los denominados índices de Ammot-Harvey. Así se obtiene,

un índice de mojabilidad al agua (δ_w) definido por [1]:

$$\delta_w = \frac{V_{osp}}{V_{osp} + V_{od}} \quad (2)$$

un índice de mojabilidad al petróleo (δ_o) definido por:

$$\delta_o = \frac{V_{wsp}}{V_{wsp} + V_{wd}} \quad (3)$$

y un índice de mojabilidad neutra δ_n definido mediante

$$\delta_n + \delta_w + \delta_o = 1 \quad (4)$$

En la Fig. 4. se muestra la interpretación de condición de mojado por el método Amott-Harvey

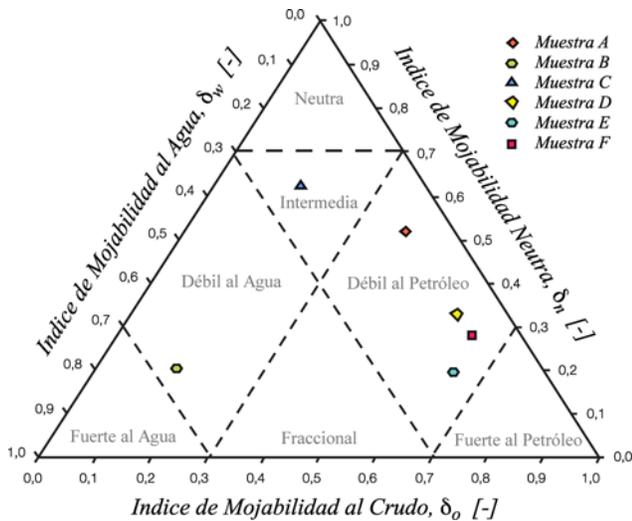


Fig. 4 Interpretación de condición de mojado por método Amott-Harvey

MÉTODO USBM

Para calcular los índices que se relacionan con la condición de mojado por este método, es necesaria la construcción de la curva completa de presión capilar. Luego, se calcula el área bajo las curvas de drenaje (A_w) y de imbibición (A_o) interpretando la mojabilidad como [1]:

Mojabilidad uniforme al agua:

$$A_w > A_o \text{ y } \log(A_w/A_o) > 0$$

Mojabilidad Neutra:

$$\log(A_w/A_o) \sim 0$$

Mojabilidad uniforme al petróleo:

$$A_w < A_o \text{ y } \log(A_w/A_o) < 0$$

RESULTADOS

Caracterización petrofísica

La Tabla 1 resume los resultados de las propiedades físicas de las muestras. Se observa un amplio intervalo de permeabilidades absolutas desde 15 hasta 327 mD, lo cual valida la metodología para un intervalo aceptable de permeabilidades de rocas consolidadas. Los volúmenes porosos se encontraron entre 6 y 9 ml y las porosidades entre 10 y 12%.

Tabla 1. Propiedades físicas de las muestras

Muestra	V_p (ml)	ϕ (%)	k (mD)
A	6,38	10,92	15
B	8,42	12,24	115
C	9,26	12,38	97
D	9,02	12,19	206
E	7,51	10,65	238
F	8,03	11,27	327

Curvas de presión capilar

Los valores experimentales de Presión Capilar y Saturación de Agua se presentan en las Fig. 5 a 10. Las muestras fueron sometidas a procesos de drenaje primario, imbibición y drenaje secundario para reproducir la historia de saturación. Para cada caso, se representó gráficamente la presión capilar en función de la saturación de agua.

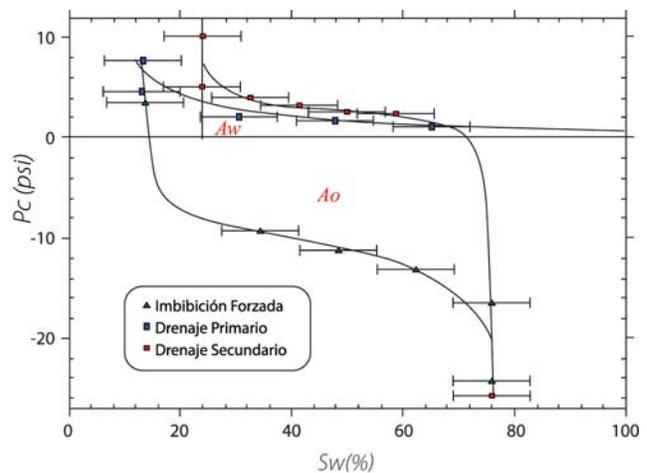


Fig. 5 Curva de Presión Capilar muestra A

Se observa en las curvas de presión capilar para el conjunto de muestras una gran heterogeneidad del medio poroso característico de muestras extraídas de yacimientos, es:

por ello que existe una amplia separación entre las curvas de drenaje e imbibición característica del fenómeno de histerésis.

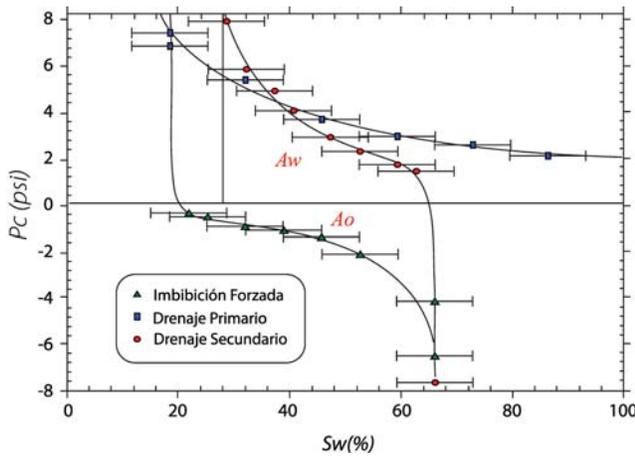


Fig. 6 Curva de Presión Capilar muestra B

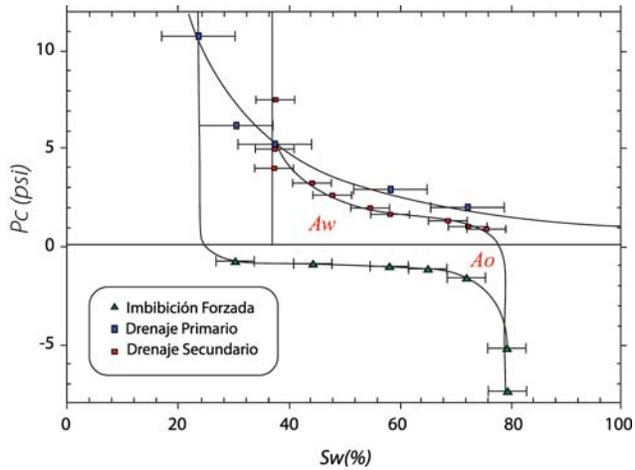


Fig. 7 Curva de Presión Capilar muestra C

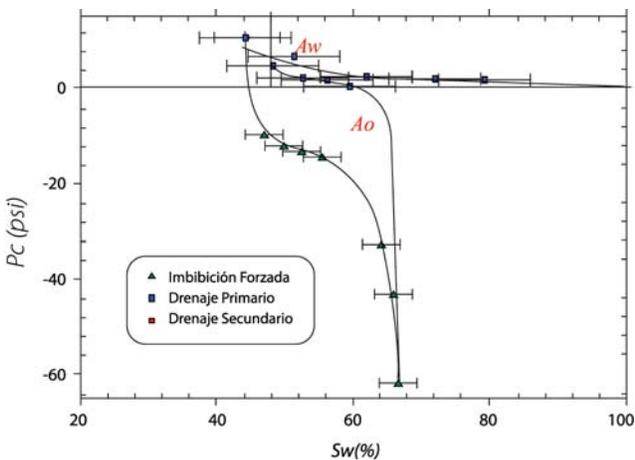


Fig. 8 Curva de Presión Capilar muestra D

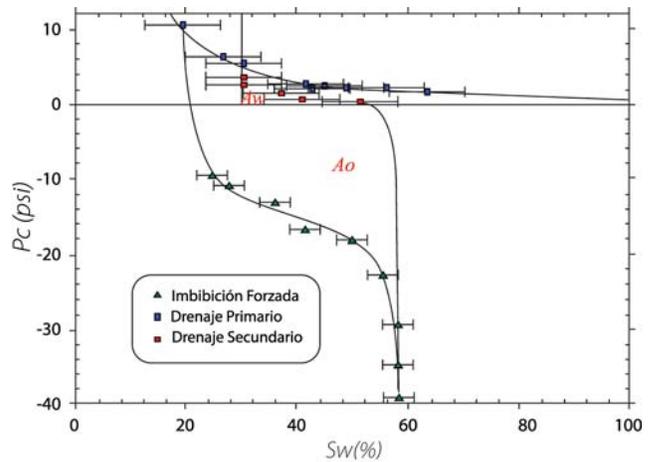


Fig. 9 Curva de Presión Capilar muestra E

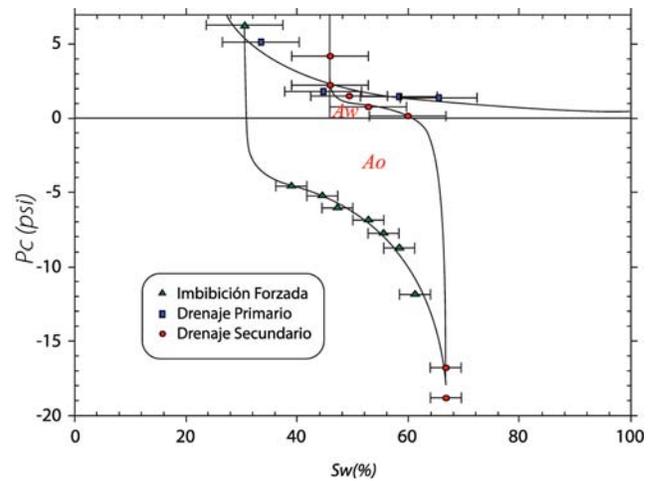


Fig. 10 Curva de Presión Capilar muestra F

Para las muestras con tendencia de mojado al crudo se visualizan valores elevados de saturación residual de crudo en las curvas de presión capilar (aproximadamente un 40%). Esto hace pensar que existe una distribución del petróleo en forma de películas sobre la superficie de la roca, mientras que el agua ocupa el interior de los poros.

Es importante destacar que el error asociado a la saturación del fluido desplazado es significativo. Se observa un intervalo mayor en comparación con el de la presión capilar, el cual se desprecia por su pequeña magnitud, ya que la medición de la presión capilar usando el método de la centrifuga es precisa, pero el cálculo de la saturación lleva asociado mayor incertidumbre.

Mojabilidad

La Tabla 2 muestra los resultados de los índices de mojabilidad obtenidos por el método de Amott- Harvey y la Fig. 4 muestra la interpretación de la condición de mojado

según ese método. Los valores encontrados para los índices de mojabilidad al petróleo más altos implican cierta afinidad de las muestras por esta fase. También se encontró una muestra que presenta una condición de mojado intermedio y una muestra con afinidad al agua.

Tabla 2. Índices de mojabilidad por el método Amott-Harvey

Muestra	δ_w	δ_o	δ_n	Mojabilidad
A	0,09	0,39	0,52	Débil al Petróleo
B	0,65	0,14	0,21	Débil al Agua
C	0,22	0,15	0,62	Intermedia
D	0,09	0,58	0,33	Débil al Petróleo
E	0,16	0,64	0,20	Débil al Petróleo
F	0,09	0,63	0,28	Débil al Petróleo

En la Tabla 3 se observan los índices obtenidos aplicando el método USBM a través de la interpretación de las curvas de presión capilar con la ayuda del método de Simpson para el cálculo de áreas [4]. Este método es preciso para evaluar condiciones de mojado extremas (al agua, neutra o al petróleo), como en los casos A, D, E y F. En las muestras B y C es necesario poder validar la condición de mojado con otro método como el de Amott- Harvey.

Tabla 3. Mojabilidad por el método USBM

Muestra	A_o	A_w	$\text{Log}(A_w/A_o)$	Condición Mojado
A	816,8	352,8	-0,36	Al Petróleo
B	152,1	190,2	0,10	Al agua
C	167,0	172,5	0,01	Neutra
D	755,6	368,0	-0,31	Al Petróleo
E	379,2	68,0	-0,75	Al Petróleo
F	775,4	117,8	-0,82	Al Petróleo

A las muestra B y C, a pesar de tener un bajo índice de mojabilidad por el método USBM, se les valida claramente su condición de mojado al agua mediante el método de Amott-Harvey.

CONCLUSIONES

La metodología Amott-Harvey permite verificar un amplio intervalo de condiciones de mojado, en conjunto con la propuesta por la USBM que proporciona información importante para el diseño de esquemas de explotación de yacimientos eficientes.

El principal error asociado con las curvas de presión capilar por el método de la centrífuga es el relacionado con la saturación de fluidos.

NOMENCLATURA

grav: gravedad [m/s^2]

P: presión [psi]

r_b : distancia desde el centro de rotación al fondo de la muestra [L]

RPM: velocidad de centrifugación [rev/min]

r_c : radio característico [L]

r_t : distancia desde el centro de rotación al tope de la muestra [L]

S_{or} : saturación residual [-]

S_w : saturación de la fase mojante [-]

S_{wi} : saturación Irreducible [-]

V_p : volumen poroso [cm^3]

V_{osp} : volumen de crudo espontáneamente desplazado mediante imbibición [ml]

V_{od} : volumen de crudo desplazado mediante imbibición forzada [ml]

V_{wsp} : volumen de agua espontáneamente desplazado [ml]

V_{wd} : volumen de agua desplazado forzadamente [ml]

δ_o : índice de mojabilidad al aceite [-]

δ_w : índice de mojabilidad al agua [-]

δ_n : índice de mojabilidad neutra [-]

ϕ : porosidad [%]

μ : viscosidad dinámica [cP]

ρ_1 : densidad del líquido que satura [g/ml]

ρ_2 : densidad del líquido que desplaza [g/ml]

REFERENCIAS

[1] Araujo, Y. C. (2004). "Taller Interacción Roca- Fluido, Nivel Básico". PDVSA Intevep. Venezuela.

[2] Norma ASTM G120-95(2001): "Standard Practice for Determination of Soluble Residual Contamination in Materials and Components by Soxhlet Extraction".1995R.

[3] Castro, Y.(2005). "Diseño de una metodología para generar curvas de permeabilidad relativa a partir de

medidas de presión capilar en medios porosos de diferentes propiedades físicas". Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.

[4] Kwan, M. (1998). "Measuring wettability of unconsolidated oil sands using the USBM method". Journal of petroleum science and engineering 21(1998)61-78.



VISIÓN TECNOLÓGICA

VISIÓN TECNOLÓGICA

VISIÓN TECNOLÓGICA

REVISIÓN DE IMPORTANTES AVANCES EN LA APLICACIÓN DE LA GEOQUÍMICA DE ISÓTOPOS ESTABLES DE LOS ELEMENTOS CARBONO (C) Y AZUFRE (S)

RESUMEN

Los grandes retos planteados a la industria petrolera venezolana y presentados en el Plan Siembra Petrolera, en particular aquellos que tienen que ver con la exploración de nuevas áreas y la explotación de nuevos yacimientos petroleros, a objeto de incrementar la producción, imponen la búsqueda de petróleo y gas en condiciones mucho más complejas que las conocidas hasta ahora. El incremento en profundidad de los pozos en yacimientos continentales (áreas tradicionales) y las operaciones costa afuera (eje Delta – Caribe) generan las llamadas condiciones agresivas, las cuales están caracterizadas por presentar altas presiones y temperaturas, aguas de formación enriquecidas en diversas especies químicas y gases ácidos (H_2S , CO_2); tales condiciones, aunadas a la complejidad estructural y estratigráfica, dificultan la exploración, construcción de pozos y el manejo de la producción incrementando los costos de producción. Es por ello que los estudios interdisciplinarios representan una alternativa a la hora de enfrentar tales retos. En este contexto, la Geoquímica Isotópica es un campo del saber científico que permite abordar los fenómenos relacionados con las interacciones entre el sistema natural y los constituyentes del pozo petrolero, considerado este último como un sistema invasor. En particular, el estudio de los isótopos estables de carbono (C) y azufre (S), en el marco de los ciclos geoquímicos de estos elementos y su vinculación, representa una herramienta de gran utilidad para la interpretación de tales interacciones. Lo que sigue es una revisión de algunos de los aportes más importantes propuestos por diferentes investigadores en el campo de la ciencia isotópica, específicamente en la utilización de los isótopos de los elementos carbono (C) y azufre (S).

REVIEW OF IMPORTANT ADVANCES IN THE USE OF STABLE ISOTOPE GEOCHEMISTRY OF CARBON (C) AND SULFUR (S)

ABSTRACT

The great challenges of the Venezuelan Oil Industry, presented in "Plan Siembra Petrolera", in order to increase production, especially those related with the exploration of new areas and development of new oilfields, impose the search for oil and gas in more complex conditions than those known so far. The increase in depth of the wells in onshore reservoirs (traditional areas) and offshore operations (Delta - Caribbean axis) generates critical conditions characterized by: high pressures and temperatures and formation water enriched with chemical species and inorganic gases (H_2S , CO_2). These conditions, coupled with the stratigraphic and structural complexity, difficult exploration, wells construction and management of production by increasing production costs. For this reason, interdisciplinary studies represent an alternative to reach these challenges. In this context, the Isotope Geochemistry is a field of scientific knowledge that let to describe the phenomena related to the interactions between the natural system and the components of oil wells, considering the last one as an invader system. In particular, the study of stable isotope of carbon (C) and sulfur (S), under the geochemical cycles of these elements, represents a very useful tool for the interpretation of these interactions. Following is a review of some of the most important contributions proposed by different researchers in the field of isotope science, specifically in the use of isotopes of carbon (C) and sulfur (S).

José Centeno
Gerencia de Exploración y Producción
PDVSA Intevep

La tendencia actual en las Ciencias de la Tierra es hacia una relación interdisciplinaria entre las diversas disciplinas que tiene como objeto de estudio al sistema Tierra. El estudio de los fenómenos que caracterizan al sistema Tierra incluye la participación de diversos investigadores representantes de las más variadas ramas del saber. Si existe algún campo del conocimiento que haya servido para borrar los límites entre las múltiples disciplinas que estudian la Tierra es el de la Geociencia Isotópica [1]. El presente artículo es una revisión de aportes recientes relacionados con la aplicación de los estudios de isótopos estables de

los elementos c y s. Está enfocado, desde la perspectiva geoquímica, en un marco conceptual interdisciplinario.

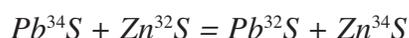
La geoquímica de isótopos estables está relacionada principalmente con la distribución de los isótopos estables entre sustancias que intervienen en procesos fisicoquímicos que ocurren en los sistemas naturales. Está más interesada en la variación de dicha distribución que en las cantidades absolutas de los isótopos [2,3]. La composición isotópica original de los elementos químicos presentes en el sistema Tierra es una consecuencia de los procesos nucleares

sucedidos en el sol durante la formación del sistema solar [4]. Después de cierto tiempo, la composición isotópica en la Tierra ha cambiado como consecuencia de diversos procesos, entre ellos, el decaimiento radiactivo, las interacciones del planeta con los rayos cósmicos y debido a las actividades antropogénicas. Ejemplos de estos últimos son la utilización de combustibles nucleares, los accidentes en reactores, la prueba de armas atómicas y su uso.

Un isótopo de un elemento es definido por el número total de protones (Z) y neutrones (N) presentes en su núcleo, partículas que en conjunto constituyen el llamado número de masa (A). Existen dos tipos de isótopos, los estables y los radiogénicos. Los isótopos estables son aquellos cuyos núcleos no decaen a otros isótopos durante el tiempo geológico, aunque ellos mismos pueden ser generados por el decaimiento de otros isótopos radiactivos. Por el contrario, los núcleos de los isótopos radiogénicos presentan un proceso de desintegración espontánea durante un cierto período de tiempo originando otros isótopos. Durante la desintegración, estos isótopos emiten partículas alfa (α) o rayos beta (β) y a veces también radiaciones gamma (γ).

Los isótopos de un elemento tienen características químicas y físicas ligeramente diferentes debido a sus diferencias de masas. Para los elementos de números atómicos bajos, estas diferencias de masa son lo suficientemente grandes para que en muchos procesos físicos, químicos y biológicos ocurra un fraccionamiento que cambia las proporciones relativas de los diversos isótopos [5,6]. Dos tipos de procesos inciden en el fraccionamiento isotópico: efectos de equilibrio y efectos cinéticos.

Las reacciones de equilibrio isotópico implican una redistribución de los isótopos de un elemento entre las diversas especies o compuestos reaccionantes y sus productos. Por ejemplo, el equilibrio isotópico entre esfarelita (ZnS) y galena (PbS) puede ser descrito como una reacción de intercambio isotópico:



En el equilibrio, la velocidad de reacción de cualquier isótopo particular es idéntica en ambos sentidos del proceso [4,6]. Esto no significa que las composiciones isotópicas de los compuestos en el equilibrio sean idénticas, sino únicamente que las relaciones de isótopos diferentes en cada compuesto son constantes. Durante las reacciones de equilibrio, generalmente, ocurre un enriquecimiento del isótopo más pesado, es decir, es acumulado preferencialmente en la especie o compuesto que posea el estado de energía más alto. Por ejemplo, el sulfato está enriquecido en ^{34}S con relación al sulfuro; por lo tanto, el sulfuro es descrito como empobrecido en ^{34}S con respecto al sulfato. Durante los cambios de fase, la relación isótopo pesado a ligero en las

moléculas presentes en ambas fases cambia. Por ejemplo, durante la condensación del vapor de agua (un proceso de equilibrio isotópico), el agua de la fase líquida es enriquecida en los isótopos más pesados (^{18}O y 2H), mientras que los isótopos más ligeros (^{16}O y 1H) tienden a enriquecerse en el agua de la fase vapor.

El fraccionamiento isotópico cinético ocurre en sistemas que no han alcanzado el equilibrio isotópico y donde las velocidades de reacción no son idénticas. Estas últimas pueden, de hecho, ser unidireccionales si los productos de la reacción quedan aislados físicamente de los reactivos.

Las velocidades de reacción dependen de las relaciones de masa de los isótopos y de sus energías vibracionales; como regla general, los enlaces entre los isótopos más ligeros son más débiles que los enlaces entre los isótopos pesados. Por lo tanto, los isótopos más ligeros reaccionan más fácilmente y tienden a concentrarse en los productos, mientras que los reactivos residuales quedan enriquecidos en los isótopos pesados.

Los procesos biológicos son generalmente unidireccionales y son buenos ejemplos de las reacciones isotópicas donde el mecanismo de fraccionamiento es cinético [2,4,5]. Los organismos vivos utilizan preferencialmente la especie isotópica más ligera debido a que el costo energético para romper los enlaces es menor; el resultado es un fraccionamiento significativo entre el substrato, enriquecido en el isótopo pesado y el producto mediado biológicamente enriquecido en el isótopo ligero. La intensidad del fraccionamiento depende del mecanismo de reacción y de las energías relativas de los enlaces rotos y neoformados durante la reacción. En general, durante los pasos más lentos de la reacción hay un mayor fraccionamiento isotópico que durante los pasos rápidos porque el organismo tiene tiempo de ser más selectivo. Las reacciones cinéticas pueden resultar en fraccionamientos muy diferentes y típicamente más grandes que aquellos producidos en reacciones equivalentes de equilibrio.

Muchas reacciones pueden ocurrir en condiciones únicamente de equilibrio o ser afectadas por un adicional fraccionamiento isotópico cinético. Por ejemplo, aunque la evaporación puede tomar lugar en condiciones de equilibrio de las fases líquido-vapor, los productos quedan parcialmente aislados de los reactivos (el vapor de agua resultante es arrastrado por el viento). Bajo estas condiciones, las composiciones isotópicas del agua líquida y el vapor son afectadas por un fraccionamiento cinético isotópico adicional de magnitud variable. Un fraccionamiento extremo de cualquier isótopo estable en la naturaleza es siempre de gran interés ya que proporciona inestimable información acerca de las condiciones físicas y químicas que caracterizaron antiguos ambientes [5].

Nomenclatura isotópica

La nomenclatura acostumbrada, "¹³C", señala que el exponente a la izquierda del símbolo del elemento indica el número de protones más los neutrones en el isótopo.

La abundancia isotópica absoluta es denotada en términos del porcentaje atómico del isótopo de interés; por ejemplo, para ¹³C se expresa como sigue:

$$\%^{13}\text{C} = \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C} + ^{13}\text{C}} \right) 100$$

La abundancia fraccional de un isótopo es:

$$^{13}\text{C} = ^{13}\text{F} = \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C} + ^{13}\text{C}} \right)$$

el uso del superíndice a la izquierda indica la especie atómica considerada.

Otra forma de expresar la abundancia absoluta de un isótopo respecto a aquel que presenta la mayor abundancia

natural es mediante la siguiente relación:

$$^{13}\text{R} = \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}, \text{ donde } ^{12}\text{C} \text{ es el isótopo más abundante}$$

El símbolo griego δ (delta) es utilizado para expresar la composición en isótopos estables de los elementos de bajo peso atómico, tales como oxígeno, hidrógeno, carbón, nitrógeno y azufre. Es expresada en valores de partes por mil (‰), lo cual significa que hay un enriquecimiento o empobrecimiento con respecto a un estándar de composición isotópica conocida. En el caso del carbono (PDB - Pee Dee Belemnite) es utilizada la relación isotópica ¹³C/¹²C que contiene los carbonatos de origen marino de la formación cretácica Peedee en Carolina del Sur, EE.UU. y para el azufre (CDT - Troilita Cañón Diablo) es utilizada la relación ³⁴S/³²S presente en el mineral troilita encontrada en un meteorito hallado en el Cañón del Diablo, EE.UU. Escalas prácticas de abundancia isotópica son definidas en términos de estándares sustitutos (VPDB, VCDT) y son distribuidas por los laboratorios de la autoridad internacional de la energía atómica en Viena.

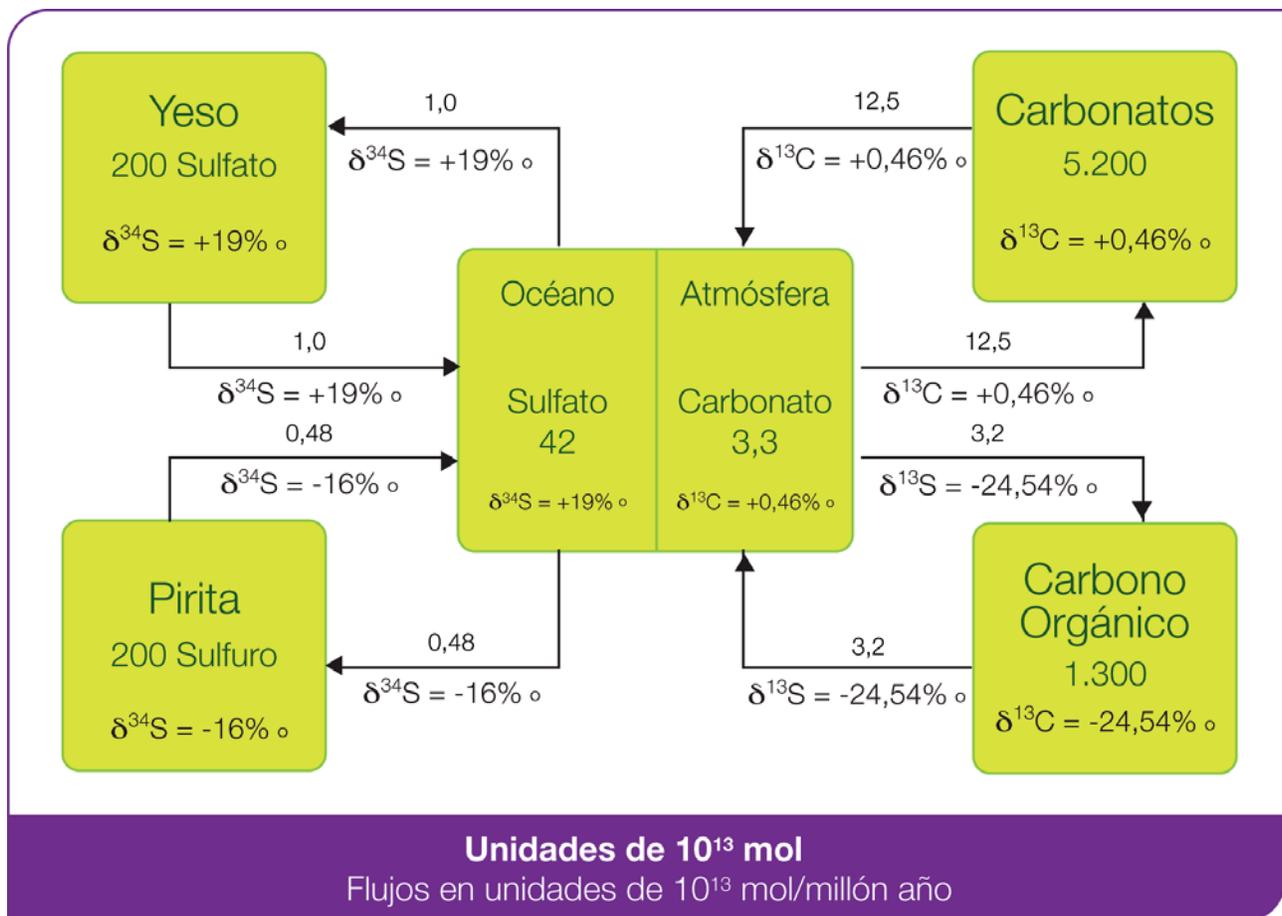


Fig. 1. Ciclo combinado de carbono y azufre (Modificado de Garrells y Lerman, 1984)

El cálculo es realizado mediante la expresión:

$$\delta \text{‰}E = \left(\frac{R_{\text{muestra}}}{R_{\text{estándar}}} - 1 \right) \times 1.000 = \text{‰}$$

donde "R" es la relación entre el isótopo pesado y el ligero en la muestra o el estándar.

El factor isotópico de fraccionamiento alfa (α) es utilizado para expresar la distribución de isótopos estables entre dos sustancias A y B:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B}$$

donde R es la relación del isótopo pesado al isótopo ligero (por ejemplo, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$). Los valores de alfa tienden a estar muy cerca de 1. El fraccionamiento isotópico también puede ser descrito en términos del factor de enriquecimiento o discriminación (ϵ):

$$\epsilon_{A-B} = (\alpha_{A-B} - 1) \times 1.000$$

El carbono tiene dos isótopos estables naturales: ^{12}C (98,89%) y ^{13}C (1,11%). Las relaciones de estos isótopos son reportadas en ‰ relativas al estándar VPDB (Viena – Pee Dee Belemnite). El azufre tiene cuatro isótopos estables: ^{32}S (95,02%), ^{33}S (0,75%), ^{34}S (4,21%), y ^{36}S (0,02%). Las composiciones isotópicas estables son reportadas como cocientes de $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ en ‰ relativo al estándar VCDT (Viena - Troilita Cañón Diablo).

LAINVESTIGACIÓNISOTÓPICAYLOSCICLOSACOPLADOS DE CARBONO Y AZUFRE

En 1981, Garrels y Lerman presentaron una propuesta que vinculaba los ciclos sedimentarios del carbono y el azufre; tal

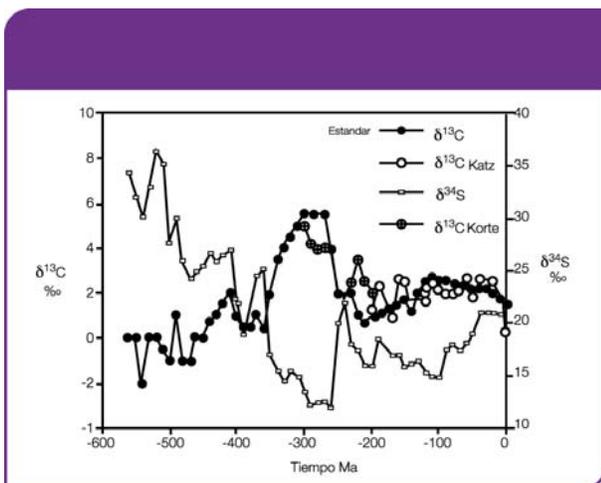
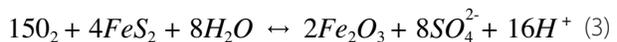
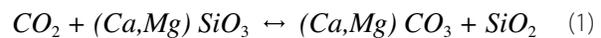


Fig. 2. Información isotópica para C(carbonática) y S(sulfato) en GEOCARBSULF (Modificado de Berner, 2006)

interpretación fue mejorada y replanteada por ellos en 1984 (Fig. 1) [7]. Las evidencias que sugerían un acoplamiento en los ciclos sedimentarios de carbono y azufre provienen del estudio del registro isotópico de carbono en carbonatos y de azufre en sulfatos durante el Proterozoico tardío y el Fanerozoico [8-10].

En 2006, Robert Bernert presentó su modelo de los ciclos de c y s denominado GEOCARBSULF (Fig. 2), en el cual hay una combinación del balance de masas isotópicas con su previo modelo del ciclo de carbono GEOCARB. Este nuevo modelo pone de manifiesto la dependencia del fraccionamiento isotópico de carbono y azufre de los niveles atmosféricos de oxígeno y es un interesante desarrollo de trabajos anteriores [11-18].

Ambas interpretaciones consideran el hecho de que los elementos c y s están vinculados en la mayoría de los procesos geoquímicos de los ciclos exogénico y endogénico. Es posible expresar esta relación mediante las siguientes reacciones químicas generales:



La reacción (1) de izquierda a derecha representa la meteorización de los silicatos de calcio y magnesio por el CO_2 proveniente de la atmósfera con la generación de Ca^{2+} y Mg^{2+} , HCO_3^- y H_4SiO_4 en solución; estas especies son transportadas y depositadas en los océanos como carbonatos y sílice biogénica. De derecha a izquierda representa la descomposición térmica de los carbonatos mediante volcanismo, metamorfismo y diagénesis con la liberación de CO_2 a la atmósfera y océanos y la formación de silicatos de Ca y Mg. La reacción (1) ejerce el principal control del CO_2 atmosférico.

La reacción (2) afecta al CO_2 y al O_2 . De izquierda a derecha representa el soterramiento en los sedimentos de la materia orgánica formada durante la fotosíntesis. De derecha a izquierda representa la meteorización oxidativa de materia orgánica contenida en sedimentos antiguos en los continentes o la descomposición térmica a profundidad de materia orgánica con el resultado de CO_2 emitido a la atmósfera y océanos. La reacción (2) ejerce el principal control del O_2 atmosférico.

La reacción (3) de izquierda a derecha representa la meteorización oxidativa de pirita en los continentes o la descomposición térmica de pirita a profundidad con el resultado de gases compuestos de azufre reducido y otros oxidados emitidos a la atmósfera y océanos. De derecha a izquierda es una sumatoria de procesos como la

fotosíntesis, sulfato-reducción bacterial y la formación de pirita sedimentaria. La reacción (3) expresa el efecto del ciclo global del azufre sobre el O_2 atmosférico.

A continuación, son presentados algunos de los trabajos de investigación más recientes, en los cuales es posible verificar la íntima relación que existe entre el carbono y el azufre, y cómo es posible utilizar la información proveniente del fraccionamiento isotópico para interpretar los procesos geoquímicos.

Geoquímica isotópica del Carbono (C)

Cadena alimenticia

El $\delta^{13}C$ de la atmósfera es -7‰ ; durante la fotosíntesis, el carbono fijado en el tejido de las plantas está significativamente empobrecido en ^{13}C relativo a la atmósfera. En las plantas terrestres ocurre una distribución bimodal en los valores de $\delta^{13}C$ como resultado de las diferencias en las reacciones fotosintéticas utilizadas por las plantas. El tipo C3 representa el mayor conjunto de plantas terrestres, con valores de $\delta^{13}C$ ubicados en un intervalo de -24 a -34‰ . Un segundo tipo de plantas es el C4, integrado por las plantas acuáticas, plantas de desierto, plantas de pantanos salinos y las hierbas tropicales; éstas poseen valores de $\delta^{13}C$ en un intervalo de -6 a -19‰ . Existe además un grupo intermedio de plantas integrado por algas y líquenes que poseen valores de $\delta^{13}C$ que van de -12 a -23‰ . Más específicamente, es posible registrar la composición isotópica de compuestos individuales como n-alcanos en las plantas superiores. Para las plantas C3 los n-alcanos presentan valores de $\delta^{13}C$ de aproximadamente $-35 \pm 5\text{‰}$, mientras que para las plantas C4 es de $-20 \pm 5\text{‰}$. Esta variación de $\delta^{13}C$ entre estos grupos de plantas es debida principalmente a la magnitud del fraccionamiento isotópico durante la fotosíntesis y biosíntesis de compuestos n-alcanos acetogénicos [19].

El $\delta^{13}C$ de plantas y organismos puede proporcionar información útil sobre fuentes de alimentos y de relaciones en la cadena alimenticia que caracteriza el entorno donde viven o existieron tales organismos, especialmente cuando están combinados con análisis de $\delta^{15}N$ o de $\delta^{34}S$.

Condiciones paleoambientales

Los análisis isotópicos de ^{13}C y ^{34}S en facies microbiales de origen béntico permiten inferir procesos de significancia paleoambiental [20]. La técnica utilizada es la quimioestratigrafía, aplicada en secuencias sedimentarias neoproterozoicas que contienen láminas carbonáceas en lutitas negras de variadas edades. Los resultados de estos estudios indican que es posible establecer diferencias en el aporte de materia orgánica proveniente de biotas primarias diversas. De igual forma, permiten reconocer comunidades de bacterias sulfuro-oxidantes del Proterozoico tardío.

Desde el punto de vista paleoambiental la existencia de tales bacterias es un indicador de condiciones ambientales muy específicas, ya que los requerimientos de oxígeno sugieren que la columna de agua suprayacente no presentaba condiciones de anoxia.

Los estudios de la composición isotópica de carbono ($\delta^{13}C$) combinados con estudios del isótopo radiogénico ^{14}C permiten interpretar los diferentes modos en los que la materia orgánica es atrapada en los sedimentos [21]. Experimentos realizados con sedimentos superficiales extraídos de ambientes próximo-costeros y de margen continental, con variaciones en el aporte y en las condiciones depositacionales, proveen evidencias de la conservación del carbono lábil marino mediante asociación química. Tales estudios permiten llenar el vacío de conocimientos existente entre el nivel molecular y los resultados de los análisis de la materia orgánica total en los sedimentos marinos.

Los compuestos orgánicos derivados de plantas terrestres y preservados en sedimentos marinos pueden ser herramientas útiles para comprender la vegetación del pasado y por inferencia del paleoclima. Debido a ello, registros de $\delta^{13}C$ en ceras de hojas de plantas vasculares generados a partir de biomarcadores preservados en sedimentos marinos de la cuenca de Cariaco han permitido inferir cambios climáticos regionales a escala de milenios entre el último glacial y el período preboreal [22]. Los biomarcadores terrestres utilizados fueron ácidos n-alcanoicos de C_{24} - C_{32} ; el registro de $\delta^{13}C$ exhibió un enriquecimiento durante los períodos fríos y áridos del último glacial y un empobrecimiento durante la etapa caliente y húmeda que caracterizó al período preboreal. El registro de $\delta^{13}C$ en los biomarcadores está de acuerdo con la información obtenida de polen proveniente de los sedimentos de la cuenca de Cariaco y confirman que compuestos de ceras de hojas preservados en sedimentos marinos pueden con bastante exactitud proveer información sobre cambios en la vegetación terrestre.

Sistema carbonato

El fraccionamiento isotópico en el sistema $CO_2 - HCO_3^- - CaCO_3$ da lugar a una calcita enriquecida cerca de 10‰ en ^{13}C relativo a CO_2 a $20^\circ C$. Las rocas carbonáticas marinas tienen típicamente valores de $\delta^{13}C$ muy cercanos al VPDB ($0 \pm 5\text{‰}$); mientras que los carbonatos lacustrinos tienen generalmente valores más bajos de $\delta^{13}C$ debido a la incorporación de CO_2 derivado del decaimiento en suelos de materiales provenientes de plantas. Los carbonatos formados por la oxidación de CH_4 biogénico, el cual está muy empobrecido en ^{13}C [23], también tienen valores más negativos de $\delta^{13}C$, mientras que los carbonatos formados en sistemas enriquecidos en materia orgánica (donde la metanogénesis ha reducido significativas porciones del carbono inorgánico disuelto total -CID- en la fase de gas) pueden tener valores muy positivos de $\delta^{13}C$ ($> +20\text{‰}$).

Los carbonatos empobrecidos en $\delta^{13}\text{C}$ como consecuencia de la oxidación de metano están restringidos a los sedimentos y a la parte anóxica de la columna de agua, lo cual revela el importante papel de la oxidación anaeróbica de metano en la precipitación de carbonatos.

Las relaciones isotópicas en el carbono inorgánico disuelto (CID) pueden ser utilizadas para trazar las múltiples fuentes del carbono y permitir la identificación de procesos biogeoquímicos en la hidrósfera. Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ del CID en aguas subterráneas están generalmente en intervalos de -5 a -25‰. Las reacciones primarias que producen CID son: (1) meteorización de los minerales carbonáticos a consecuencia de lluvias ácidas; (2) meteorización de los minerales silicatados por la acción del ácido carbónico producto de la disolución del CO_2 biogénico del suelo y de la infiltración del agua de lluvia; y, (3) meteorización de los minerales carbonáticos por la acción del ácido carbónico. La primera y segunda reacción producen CID con un $\delta^{13}\text{C}$ idéntico a la composición del carbonato o del ácido carbónico que reaccionan, respectivamente. La tercera reacción produce CID con un valor de $\delta^{13}\text{C}$ intermedio entre las composiciones del carbonato y el ácido carbónico. Por lo tanto, sin información adicional, el CID producido

únicamente por la tercera reacción es idéntico al CID producido en cantidades iguales de la primera y segunda reacción. La formación de CID en aguas subterráneas inicia con la disolución de CO_2 proveniente de la respiración de las raíces de plantas y de la descomposición de la vegetación en el suelo. En consecuencia, la huella isotópica del carbono estará afectada por el $\delta^{13}\text{C}$ de la vegetación. En condiciones favorables, los isótopos del carbono permiten comprender las reacciones biogeoquímicas que controlan la alcalinidad en las cuencas hidrográficas. Si los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de las especies reaccionantes (minerales y rocas) que contienen carbono son conocidos y es posible determinar el $\delta^{13}\text{C}$ del CID de las aguas corrientes, en teoría, es posible calcular las contribuciones relativas de estas dos fuentes de carbono a la producción del nuevo CID de las corrientes o de las aguas subterráneas, así como también, la alcalinidad generada por el carbonato. Las condiciones supuestas son: (1) en el sistema no existen otras fuentes o sumideros de carbono; y (2) que la disolución de la calcita ocurre en condiciones de sistema cerrado. Con información química o isotópica adicional, los valores de $\delta^{13}\text{C}$ permiten estimar las proporciones de CID derivadas de las tres reacciones enumeradas anteriormente.

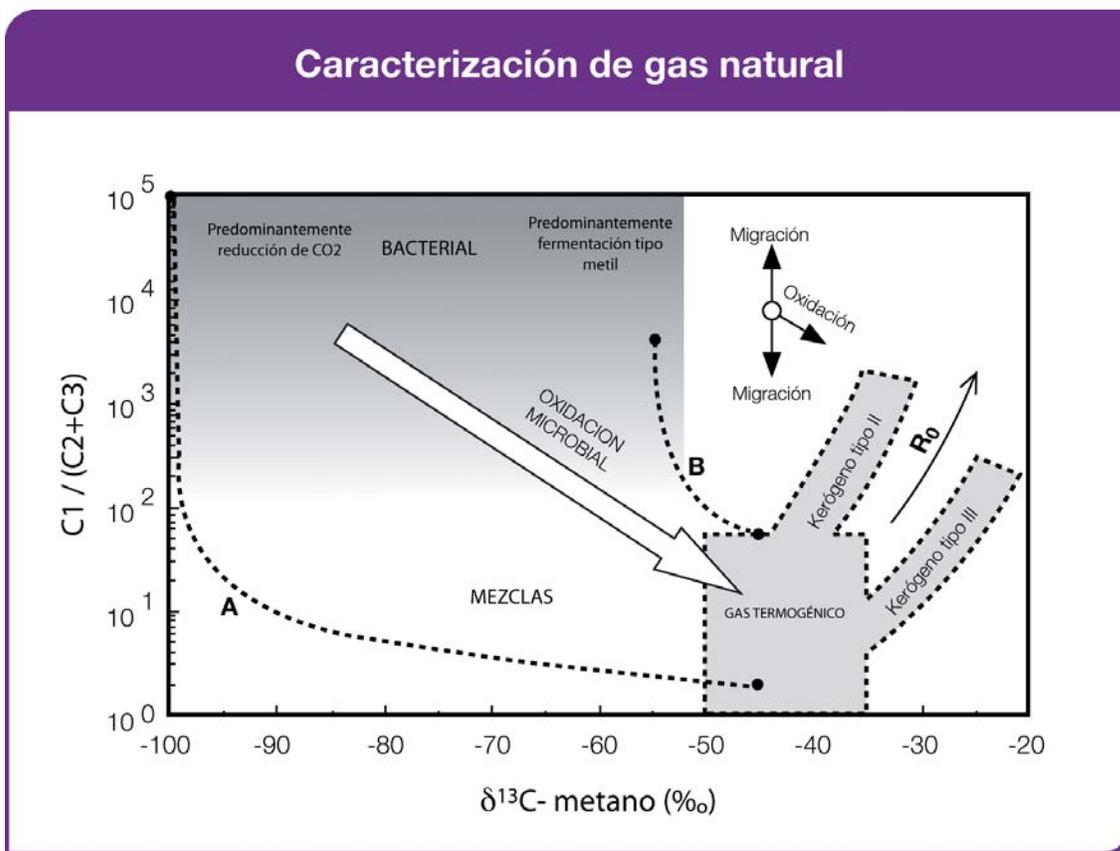


Fig. 3. Diagrama de caracterización del gas natural, utiliza información composicional molecular e isotópica (Modificado de Whiticar, 1999)

Otros procesos que pueden complicar la interpretación de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de aguas superficiales y subterráneas incluyen la desgasificación del CO_2 , la precipitación de carbonatos, el intercambio con CO_2 atmosférico, la captura de carbono por organismos acuáticos, la metanogénesis y la oxidación del metano. Los isótopos del carbono pueden también ser trazadores útiles de las contribuciones estacionales y relacionadas con la descarga de diversos flujos hidrológicos y corrientes. Los valores de carbono inorgánico disuelto (CID) y de $\delta^{13}\text{C}$ indican la evolución de los carbonatos en sistema abiertos y cerrados. Si los valores de $\delta^{13}\text{C}$ son interpretados en combinación con las concentraciones de Ca^{2+} , Mg^{2+} y SO_4^{2-} , entonces es posible evaluar la evolución de las aguas subterráneas en función de la disolución de yeso y la precipitación de calcita. En terrenos pobres en carbonatos, las aguas que circulan a lo largo de flujos someros sobre suelos tienen valores característicamente ligeros de $\delta^{13}\text{C}$ lo cual refleja la meteorización por acción atmosférica de silicatos a consecuencia del ácido carbónico. Las aguas a lo largo de flujos o corrientes más profundas dentro de materiales menos meteorizados tienen valores intermedios de $\delta^{13}\text{C}$ característicos de los efectos de la meteorización de carbonatos por la acción atmosférica del ácido carbónico [24].

Exploración y producción de hidrocarburos

La geoquímica isotópica del carbono es de gran utilidad en el establecimiento de relaciones entre escapes naturales de gas y petróleo, sistemas de fracturas y fallas con la existencia de yacimientos de hidrocarburos. Fluidos como el petróleo y el gas pueden escapar de los yacimientos de hidrocarburos a través de redes permeables de fracturas, inyecciones de areniscas (inyectitas) y filtraciones en rocas de baja permeabilidad. Los análisis de isótopos estables de carbono en cementos carbonáticos relacionados con tales estructuras indican que el petróleo fluido está íntimamente relacionado con la precipitación de dichos cementos carbonáticos. Dentro de las fracturas e inyectitas mencionadas, la oxidación de las cadenas de hidrocarburos suministra el bicarbonato necesario para la coexistencia con soluciones acuosas a partir de las cuales precipitan los carbonatos; su huella isotópica es de $\delta^{13}\text{C}$ aproximadamente -20‰. Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ en las costras carbonáticas asociadas son más bajos (-50‰) sugiriendo la presencia de un componente de metano dentro de estas estructuras. Esto indica una separación dentro del fluido petrolero que escapa del yacimiento, con hidrocarburos encadenados que permanecen atrapados dentro de las fracturas y de las inyecciones de areniscas, mientras que fluidos más ligeros (metano) continúan escapando a través de la roca de baja permeabilidad [25].

La geoquímica de superficie utiliza información isotópica en la exploración de hidrocarburos. El valor y la proporción de $\delta^{13}\text{C}$ en metano son parámetros que permiten inferir

procesos geoquímicos relacionados con la migración y segregación de hidrocarburos [26], fenómenos estos vinculados al llenado de los yacimientos.

La caracterización del gas natural, en cuanto a su origen, es de vital importancia en la exploración de yacimientos de gas. De igual forma, los procesos de metanogénesis y oxidación aeróbica de CH_4 son de gran interés para los geoquímicos ya que ellos son sensibles indicadores del estado diagenético de un particular ambiente sedimentario. La distribución de los isótopos pesados y livianos de carbono y la huella isotópica resultante puede ser evidencia para la identificación del tipo de metano (biogénico o termogénico) y de los procesos de su generación (Fig. 3) [27].

Como es conocido, el gas natural está dominado por hidrocarburos de bajo peso molecular ($\text{C}_1 - \text{C}_5$) y la mayor información genética y diagenética es obtenida principalmente de la composición isotópica del carbono. Tradicionalmente, una herramienta utilizada para analizar la información isotópica son los gráficos propuestos por Chung et al., en los cuales se contrasta la composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) con el recíproco del número de carbonos ($1/\text{C}_n$) que caracterizan la composición del gas natural (Fig. 4) [28]. Cuando la composición isotópica no está alterada, la curva isotópica tipo de estos diagramas tiene una traza

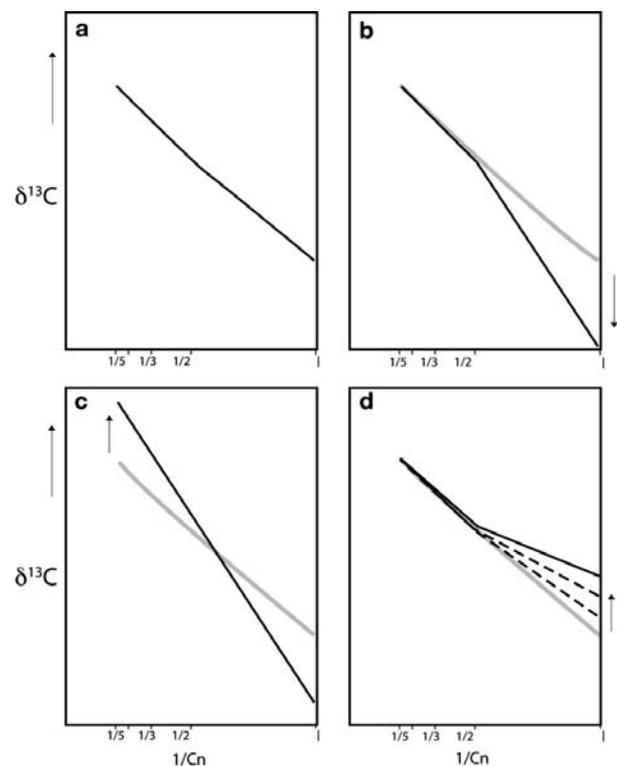


Fig. 4. Patrones conocidos de curvas isotópicas tipo. a) Inalterada; b) mezcla con gas biogénico; c) oxidación bacterial; d) difusión (fuga) de metano. (Modificado de Zou et al, 2007)

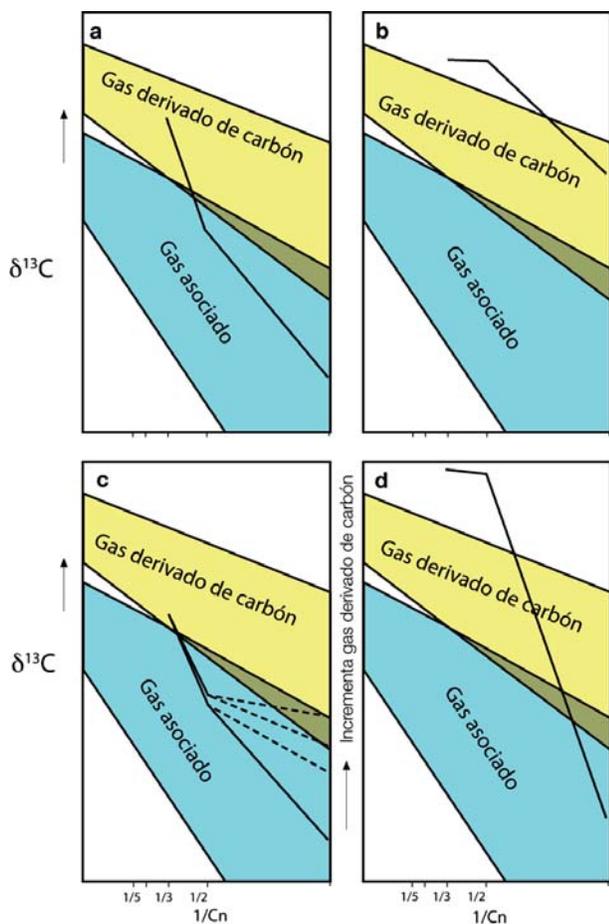


Fig. 5. Patrones de curvas isotópicas tipo asociadas con alto estrés térmico. a) gas asociado a crudo con alta madurez; b) gas derivado de carbón con alta madurez; c) mezcla de gases asociados a carbón y de crudo; d) curva isotópica tipo relacionada con procesos de sulfatoreducción termoquímica (SRT). (Modificado de Zou et al, 2007)

muy cercana a una línea recta. Cualquier alteración de la linealidad es atribuida a la actividad microbiana y la difusión o fuga de gases. Recientemente, un nuevo aporte fortalece la capacidad de interpretación de la información proveniente de los análisis de composición isotópica del gas natural [29]. Dicho aporte está basado en información experimental y estadística, y propone nuevos patrones de alteración de las curvas isotópicas tipo que permiten identificar procesos de craqueo secundario, sulfato-reducción termoquímica (SRT) y mezcla de gases de diferentes fuentes (Fig. 5).

Ciclo del carbono

De gran importancia son los estudios relacionados con el ciclo del carbono durante importantes segmentos del tiempo geológico [30-32]. Los análisis isotópicos hechos en cementos marinos precipitados abióticamente, presentes en diversos intervalos estratigráficos, han permitido evaluar las variaciones seculares en $\delta^{13}\text{C}$ en los océanos del Fanerozoico. En dichos estudios son utilizados igualmente los valores de

$\delta^{34}\text{S}$ en sulfatos marinos. Ambas consideraciones son una consecuencia de la intrínseca relación que mantienen los ciclos de carbono y azufre.

En el estudio del ciclo del carbono para grandes intervalos de la historia geológica de la Tierra, es importante considerar la fracción de carbono que es soterrada en forma orgánica (f_o) y el fraccionamiento isotópico promedio (ϵ_{cot}) entre el carbono orgánico total (COT) y el carbonato sedimentario, ya que estas variables son las que conducen estos procesos [4,29]. La primera de estas variables refleja el balance redox total y la segunda varía en respuesta a los cambios medioambientales y evolutivos. La comparación de la información existente acerca de la abundancia de ^{13}C en carbonatos sedimentarios ha permitido elaborar un registro del fraccionamiento isotópico promedio (ϵ_{cot}) vinculado a la producción y soterramiento de la materia orgánica. Hayes et al. [31] llegaron a la conclusión de que es posible establecer tres grandes intervalos de variación de (ϵ_{cot}):

i) Valores de ϵ_{cot} mayores que 32 ‰ revelan una importante presencia de bacterias sulfuro-oxidantes o quimioautotróficas durante el período interglacial del Proterozoico tardío a 752, 740 – 732 y 623 – 600 Ma.

ii) Valores entre 28 – 32 ‰ indican un fraccionamiento máximo de isótopos de carbono por fitoplancton durante el Neoproterozoico desde 800 – 750 y de 685 – 625 Ma; también durante el Fanerozoico hasta el Oligoceno temprano.

iii) Valores menores que 28 ‰ reflejan una reducción del fraccionamiento primario por una combinación de bajos niveles de CO_2 , rápidas tasas de crecimiento y altas relaciones entre volumen celular y área superficial durante las glaciaciones del Neoproterozoico (740, 720 y 575 Ma) y desde el Oligoceno temprano.

Oceanografía

Las variaciones seculares en la química de los océanos han quedado registradas en la composición isotópica de carbono, azufre, oxígeno y estroncio en minerales sedimentarios [33]. El balance isotópico de masas [4], aplicado a sistemas de flujos hidrotermales del piso oceánico, ha permitido correlacionar las composiciones isotópicas de c y s, estableciéndose una relación $d\delta^{13}\text{C}/d\delta^{34}\text{S}$ de aproximadamente $-0,24$; dicha relación considera el azufre reducido de las manifestaciones hidrotermales del piso oceánico (H_2S y sulfuros metálicos), la anhidrita precipitada por las interacciones del agua de mar con basaltos y la producción de dimetilsulfuro por el fitoplancton.

Otra aplicación de interés indica que la evolución de las señales isotópicas en el agua de mar de C, S, O y Sr durante el Paleozoico temprano es una consecuencia de la oxidación progresiva de un gran yacimiento de carbono

reducido exhumado durante la orogenia Pan-Africana. Para ello, utilizan el hecho de que los valores actuales de la señal isotópica de los elementos mencionados son similares a las obtenidas de finales del Proterozoico [25]. Como tales valores actuales han sido atribuidos al levantamiento y subsecuente metamorfismo y erosión de los Himalayas y el Tibet, la comparación parece obvia.

Adicionalmente, valores de $\delta^{13}\text{C}$ en rocas carbonáticas y braquiopodos del Triásico han permitido estudiar cambios del nivel del agua en los mares de ese período geológico, concluyendo que estas variaciones del nivel del mar ocasionaron inestabilidad biológica en el ciclo del carbono posterior a la extinción ocurrida a finales del Pérmico; también sugieren la posibilidad de un aporte de CO_2 derivado del manto mediante la actividad volcánica [34].

ISÓTOPOS ESTABLES DE AZUFRE (S)

Trazador

El intervalo general del $\delta^{34}\text{S}$ terrestre es de +50 a -50‰, con raros valores mucho más pesados o más ligeros. El $\delta^{34}\text{S}$ del océano está actualmente sobre +20‰, con un intervalo cerca de +10‰ (principio del Mesozoico) a +30‰ (principio del Paleozoico). Otros investigadores proporcionan una evaluación muy comprensiva de los isótopos estables del azufre como trazador del azufre natural y del antropogénico en suelos. Las variaciones en los valores de $\delta^{34}\text{S}$ son causadas por dos clases de procesos: reducción de sulfato a sulfuro por las bacterias anaeróbicas, lo cual da lugar a un aumento en el ^{34}S del sulfato residual y varias clases de reacciones de intercambio que dan lugar a una concentración de ^{34}S en aquellos compuestos donde el azufre presenta su más alto estado de oxidación [35].

Génesis de depósitos de sulfuros

Los isótopos del azufre han sido utilizados para comprender la formación de los depósitos de minerales de sulfuro; éstos ocurren en ambientes sedimentarios o ígneos. El azufre asociado a procesos sedimentarios refleja generalmente la composición isotópica del sulfuro biogénico producido por la reducción bacteriana del sulfato marino y tiene valores negativos de $\delta^{34}\text{S}$ [36-38]. Por otra parte, el S asociado a las rocas ígneas derivadas del manto es isotópicamente similar a los meteoritos y tiene valores de $\delta^{34}\text{S}$ cerca de 0‰.

Cuando los sulfuros precipitan, el equilibrio isotópico entre los sólidos y la solución puede causar pequeñas diferencias en los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de minerales cogenéticos. Estas diferencias permiten estimar la temperatura de equilibrio del sistema. Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{34}\text{S}$ de carbonatos y sulfuros que coexisten son útiles para determinar el pH y la fugacidad del oxígeno de las soluciones que dieron lugar a la formación de los minerales presentes en el depósito [39].

Fuentes de azufre

En la mayoría de los ecosistemas de bosques y selvas, el sulfato proviene principalmente de la atmósfera en los aerosoles marinos, aunque la meteorización de sulfuros minerales en afloramientos y minas, al igual que las secuencias evaporíticas también contribuyen con algo de azufre. Dado que las relaciones isotópicas de azufre en sedimentos y rocas sedimentarias están fuertemente fraccionadas por procesos biogeoquímicos, hay dudas con respecto al uso de $\delta^{34}\text{S}$ para identificar fuentes de azufre en yacimientos, ya que algunos yacimientos parecen estar afectados por procesos de fraccionamiento isotópico, mientras que otros parecen mostrar solamente efectos de menor importancia sobre el $\delta^{34}\text{S}$ en lagos o corrientes como consecuencia de los procesos que ocurren en la cuenca hidrográfica. El grado de fraccionamiento pudiera ser una función del tiempo de residencia del agua en la cuenca, debido a que en aquellas partes de la cuenca que presentan relieves más escarpados el fraccionamiento es menor. Por ejemplo, en regiones de altas latitudes los aumentos en el $\delta^{34}\text{S}$ del sulfato presente en las corrientes durante el invierno puede ser el resultado del flujo a través de los microporos durante el período en que la nieve cubre la superficie, más que debido al flujo en macroporos característico de las tormentas [36-39].

El uso de una aproximación isotópica dual para trazar fuentes de azufre (por ejemplo, medidas de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{34}\text{S}$ en sulfato) permite una mejor separación de fuentes potenciales del azufre y, en condiciones favorables, proporciona información sobre los procesos responsables del ciclo del azufre en el ecosistema.

Es posible, en algunos casos, interpretar las variaciones en la composición isotópica como consecuencia de procesos en los que intervienen microorganismos, por ejemplo, la reducción disimilatoria de sulfatos [40]. Cuando tales procesos ocurren cercanos a la quimioclina (límite en el cual ocurre la transformación de sulfuro a sulfato y viceversa en la columna de agua), las variaciones en el $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ son del orden de menos de 1‰ de los valores conocidos para el agua de mar.

Condiciones ambientales y biológicas

El interés geoquímico en el ciclo sedimentario del azufre está enfocado principalmente en dos formas importantes de ocurrencia del azufre: el sulfato evaporítico (anhidrita y yeso) y la pirita biogénica. Esto es debido a que el fraccionamiento isotópico del azufre es consecuencia de procesos abióticos y bióticos [6]. Las evaporitas marinas (por ejemplo, anhidrita y yeso) son el resultado de procesos inorgánicos y generalmente reflejan la composición isotópica del agua de mar con un incremento de 0 a +2‰ [36]. En cambio, los procesos mediados biológicamente imponen un importante fraccionamiento isotópico entre reactivos y productos. El registro isotópico de azufre de

la pirita sedimentaria marina es un medio de gran utilidad para la deducción del papel de la sulfato-reducción bacteriana en ambientes anóxicos vinculado al ciclo global del azufre, tipo y disponibilidad de materia orgánica y disponibilidad de sulfato. Asimismo, la pirita sedimentaria presenta valores fuertemente negativos de $\delta^{34}\text{S}$ debido al uso preferencial de ^{32}S por las bacterias sulfato reductoras en condiciones de sistema abierto [37,38], es decir, los sulfuros producidos en estos procesos estarán empobrecidos en ^{34}S comparados con el sulfato inicial que les dio origen. Este efecto isotópico oscila en un intervalo de +4 a -46‰. El fraccionamiento isotópico neto refleja condiciones ambientales y biológicas.

Ciclo del azufre

La composición isotópica del azufre sedimentario, bien sea en su forma oxidada como sulfato disuelto en el agua de mar o como sulfato evaporítico o en su forma reducida como sulfuro de hierro, provee información importante sobre el ciclo global exogénico y sobre las variaciones correspondientes a parámetros geológicos, geoquímicos y biológicos durante la historia de la Tierra [6,36]. Sin embargo, la utilidad del registro isotópico de azufre como una poderosa herramienta para el estudio de la evolución del ciclo global de azufre está fuertemente limitada debido a su naturaleza fragmentaria y a que el registro marino no necesariamente refleja variaciones medio ambientales relacionadas con los climas del interior de los continentes [41].

En yacimientos sedimentarios con altas concentraciones de gas natural pueden estar presentes otras especies que contienen azufre, en particular H_2S , tioles y tiofenos. La presencia de tales compuestos está relacionada a reacciones de sulfato-reducción termoquímica (SRT); en estos procesos reaccionan los sulfatos con el petróleo, en particular con las fracciones más livianas [42]. El estudio de la composición isotópica de los compuestos de azufre permite establecer el origen de los mismos respecto de los sulfatos presentes en la secuencia estratigráfica.

A MANERA DE REFLEXIÓN

La perspectiva que ofrece la interdisciplinariedad está implícita en la aproximación isotópica de las geociencias. Queda claro que abordar temas tan variados como: el desarrollo de facies microbiales, condiciones paleoambientales, procesos biogeoquímicos en la hidrosfera, variaciones seculares de la química de los océanos, sedimentación y estratigrafía en el tiempo geológico y la formación de depósitos minerales, entre los más importantes, es posible gracias al hilo conductor que ofrecen los estudios de isótopos estables. Es decir, la composición isotópica de algunos elementos proporciona una señal que brinda información muy valiosa con respecto al origen y procesos que caracterizan a los sistemas naturales de la Tierra. Por otro lado, su utilización en la exploración geoquímica parece obvia.

Es en gran parte debido a la ciencia isotópica que la geoquímica, la geología y otras disciplinas han desarrollado sus estudios regionales en la investigación de nuestro planeta, su evolución y la dinámica de los procesos que ocurren en el interior de la corteza de la Tierra así como sobre la superficie. Por otra parte, la investigación isotópica ha permitido colocar a nuestro planeta en el marco de otros cuerpos del Sistema Solar. La herramienta de gran alcance que proviene de la utilización de los isótopos estables ha dado a las ciencias de la Tierra una nueva dimensión.

REFERENCIAS

- [1] Lyons T., Zhang C. y Romanek C. (2003). *Isotopic records of microbially mediated processes*. Chemical Geology, 195, pp. 1 – 4.
- [2] White W. M. (2003). *Geochemistry*. An on-line textbook, eventually to be published by: John-Hopkins University Press. Disponible en: <http://www.geo.cornell.edu/geology/classes/Chapters/Chapter09.pdf>.
- [3] Seal R. (2006). *Sulfur Isotope Geochemistry of Sulfide Minerals*. Reviews in Mineralogy & Geochemistry. Vol. 61, pp. 633-677.
- [4] Hayes J. (2004). *An Introduction to Isotopic Calculations*. Woods Hole Oceanographic Institution, Wood Hole, MA 02543, USA. Disponible en <http://www.whoi.edu/scitech/dept.jsp>
- [5] Leśniak P., Łacka B., Krajewski K., Zawadzki P. y Hladikova J. (2003). *Extreme sulfur isotopic fractionation between sulfate of varbonate fluorapatite and authigenic pyrite in the Neocomian sequence at Wąwał, Central Poland*. Chemical Geology, 200, pp. 325 – 337.
- [6] Sørensen K. y Canfield D. (2004). *Annual fluctuations in sulfur isotope fractionation in the water column of a euxinic marine basin*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 68, N° 3, pp. 503 – 515.
- [7] Garrels R. y Lerman A. (1984). *Coupling of the sedimentary sulfur and carbon cycles an improved model*. American Journal of Science, V. 284, pp. 989 – 1007.
- [8] Claypool G., Holser, W., Kaplan, I., Sakai, H. & Zak, (1980). *The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulphate and their mutual interpretation*. Chemical Geology 28, 199 - 260.
- [9] Veizer J., Ala D., Azmy K., Bruckschen P., Buhl D., Bruhn F., Carden G., Diener A., Ebner S., Godderis Y., Jasper T., Korte C., Pawellek F., Podlaha O., y Strauss H. (1999). *$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, ^{13}C and ^{18}O evolution of Phanerozoic seawater*. Chemical Geology. 161, 59–88.

- [10]Veizer J., Godd ris Y., y Fran ois L. (2000). *Evidence for decoupling of atmospheric CO₂ and global climate during the Phanerozoic eon*. Nature 408, 698–701.
- [11]Berner, R. y Raiswell, R., (1983). *Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory*. Geochimica et Cosmochimica. Acta 47, 855–862.
- [12]Berner, R. (1987). *Models for carbon and sulfur cycles and atmospheric oxygen: application to Paleozoic history*. American of Journal Science. 287, 177–196.
- [13]Berner, R., Canfield, D. (1989). *A new model of atmospheric oxygen over Phanerozoic time*. American of Journal Science. 289, 333–361.
- [14]Berner, R. (2001). *Modeling atmospheric O₂ over Phanerozoic time*. Geochimica et Cosmochimica Acta 65, 685–694.
- [15]Berner, R., Kothavala, Z. (2001). *GEOCARB III: a revised model of atmospheric CO₂ over Phanerozoic time*. American Journal Science. 301, 182–204.
- [16]Berner, R. (2004). *The Phanerozoic Carbon Cycle: CO₂ and O₂*. Oxford University Press, Oxford, 150p.
- [17]Berner, R. (2005). *The carbon and sulfur cycles and atmospheric oxygen from Middle Permian to Middle Triassic time*. Geochimica et Cosmochimica Acta 69, 3211–3217.
- [18]Berner, R.A., 2006. Inclusion of the weathering of volcanic rocks in the GEOCARBSULF model. American of Journal Science. 306 (in press).
- [19]Chikaraishi Y. y Naraoka H. (2007). *δ¹³C and δD relationships among three n-alkyl compound classes (n-alkanoic acid, n-alkane and n-alkanol) of terrestrial higher plants*. Organic Geochemistry. Volume 38, Issue 2, February 2007, pp 198-215.
- [20]Logan G., Calver C., Gorjan P., Summons R., Hayes J. y Walter M. (1999). *Terminal Proterozoic mid-shelf benthic microbial mats in the Centralian Superbasin and their environmental significance*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 63, N° 9, pp. 1345 – 1358.
- [21]White H. *, Reddy C., Eglinton T. (2007). *Relationships between carbon isotopic composition and mode of binding of natural organic matter in selected marine sediments*. Organic Geochemistry, V38, pp. 1824–1837.
- [22]Makou M., Hughen K., Xu L., Sylva S. y Eglinton T. (2007). *Isotopic records of tropical vegetation and climate change from terrestrial vascular plant biomarkers preserved in Cariaco Basin sediments*. Organic Geochemistry V38, pp. 1680–1691.
- [23]Peckmann J., Reimer A., Luth U., Luth C., Hansen B., Heinicke C., Hoefs J. y Reitner J. (2001). *Methane-derived carbonate and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea*. Marine Geology 177, pp. 129 – 150.
- [24]Marfia A., Krishnamurty R., Atekwana E. y Panton W. (2004). *Isotopic and geochemical evolution of ground a surface waters in a karst dominated geological setting: a case study from Belize, Central America*. Applied Geochemistry. Volume 19, Issue 6, June 2004, pp. 937-946.
- [25]Jonk R., Mazzini A., Duranti D., Parnell J., Cronin B. y A. Hurst (2003). *Fluid escape from reservoirs: implications from cold seeps, fractures and injected sands Part II. The fluids involved*. Journal of Geochemical Exploration 78 – 79 (2003) 297– 300.
- [26]Prinzhofer A., Rocha M. y Takaki T. (2000). *Geochemical Characterization of Natural Gas: A Physical Multivariable Approach and its Applications in Maturity and Migration Estimates*. AAPG Bulletin, V. 84, No. 8 (August 2000), P. 1152–1172.
- [27]Whiticar M. (1999). *Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane*. Chemical Geology 161 1999 291–314.
- [28]Chung, H., Gormly, J. y Squires, R. (1988). *Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: theoretical considerations of carbon isotope distribution*. Chemical Geology V71, pp. 97–103.
- [29]Zou Y-R., Cai Y., Zhang C., Zhang X. y Peng P. (2007). *Variations of natural gas carbon isotope-type curves and their interpretation – A case study*. Organic Geochemistry V38, pp. 1398–1415.
- [30]Carpenter S. y Lohman K. (1997). *Carbon isotope ratios of Phanerozoic marine cements: Reevaluating the global carbon and sulfur systems*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 61, N° 22, pp. 4831 – 4846.
- [31]Hayes J., Strauss H. y Kaufman A. (1999). *The abundance of ¹³C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biochemical cycle of carbon during the past 800 Ma*. Chemical Geology, 161, pp. 103 – 125.
- [32]Godd ris Y., Francois L. y Veizer J. (2001). *The early Paleozoic carbon cycle*. Earth and Planetary Science Letters. 190, pp. 181 – 196.
- [33]Mariotti A., Germon J. C., Hubrt P., Kaiser P., Leto Ile R., Tardieux A. y Tardieux P. (1981) *Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: some principles; illustration for the denitrification and nitrification processes*. Pl. Soil 62, 413 – 430.

- [34]Korte C., Kozur H. y Veizer J. (2005). $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of Triassic brachiopods and carbonate rocks as proxies for coeval seawater and palaeotemperature. *Palaeo*, 226 (2005) 287– 306.
- [35]Novák M., Buzek F., Harrison A., Přečková E., Jačková I. y Fottová D. (2003). *Similitary between C, N and S stable isotope profiles in European spruce forest soils: implications for the use of $\delta^{34}\text{S}$ as a tracer*. *Applied Geochemistry*, 18, pp. 765 – 779.
- [36]Strauss, H. (1999). *Geological evolution from isotope proxy signals – sulfur*. *Chemical Geology*, 161, pp. 89 – 101.
- [37]Berner Z., Stüben D., Leosson M. y Klinge H. (2002). *S- and O-isotopic character of dissolved sulphate in the cover rock aquifers of a Zechstein salt dome*. *Applied Geochemistry*, 18, pp. 765 – 779.
- [38]Neretin L., Böttcher M. y Grinenko V. (2003). *Sulfur isotope geochemistry of the Black Sea water column*. *Chemical Geology*, 200, pp. 59 – 69.
- [39]Bellanger B., Huon S., Steinmann P., Chabaux F., Velázquez F., Valles V., Arn K., Clauer N. y Mariotti A. (2004). *Oxic-anoxic conditions in the water column of a tropical freshwater reservoir (Peña-Larga dam, NW Venezuela)*. *Applied Geochemistry*, Volume 19, Issue 8, August 2004, Pages 1295-1314.
- [40]Mandernack K., Krouse R. y Skei J. (2003). *A stable and oxygen isotopic investigation of sulfur cycling in a anoxic marined basin, Framvaren Fjord, Norway*. *Chemical Geology*, 195, pp. 181 – 200.
- [41]Watanabe T., Naraoka H., Nishimura M. y Kawai T. (2004). *Biological and environmental changes in Lake Baikal during the late Quaternary inferred from carbon, nitrogen and sulfur isotopes*. *Earth and Planetary Science Letters*. 222, pp. 285 – 299.
- [42]Cai C., Worden R., Bottrell S., Wang L. y Yang C. (2003). *Thermochemical sulphate reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols (mercaptans) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan Basin, China*. *Chemical Geology*, 202, pp. 39 – 57.

LA QUÍMICA COMPUTACIONAL: HERRAMIENTA TECNOLÓGICA DE LA NUEVA PDVSA

RESUMEN

Se hace una revisión de la aplicación de la Química Computacional a los siguientes problemas típicos que comúnmente debe resolver PDVSA en sus desarrollos tecnológicos: (a) los protocolos para la búsqueda de nuevos catalizadores, (b) metodologías para la generación de moléculas en sistemas complejos, (c) reactividad química de cargas y procesos químicos, (d) metodologías para el desarrollo de modelos cinéticos y (e) metodologías para el desarrollo de modelos termodinámicos.

Iván Machín
PDVSA Intevep

Juan Carlos de Jesús
PDVSA Intevep

Guaicaipuro Rivas
PDVSA Intevep

CHEMICAL COMPUTATION: TECHNOLOGICAL TOOL USED BY THE NEW PDVSA

ABSTRACT

It is presented a review of the Chemical Computation application in the following typical problems that commonly have to solve PDVSA in their technological developments: (a) Protocols for the search of new catalysts, (b) methodologies to generate molecules in complex systems (c) chemical reactivity of feeds in Chemical Engineering processes, (d) methodologies to develop kinetic models, and (e) methodologies to develop thermodynamic models.

Desde el punto de vista experimental el estudio de un sistema implica la introducción de fuerzas para obtener respuestas (R) del sistema. Estas respuestas permiten construir teorías y modelos del sistema en estudio. Desde el punto de vista esquemático, la Química Computacional genera modelos de los sistemas en estudio en términos de átomos y moléculas. La Química Teórica construye las teorías que permiten emular las respuestas (R') del sistema teórico o modelo bajo el efecto de las fuerzas. La Química Computacional trata de resolver las ecuaciones asociadas con las teorías para poder obtener R' y posteriormente intenta establecer correlaciones entre R' con R con la finalidad de predecir reactividad química. Todo esto usando las herramientas de la computación.

Se hace una revisión conceptual de los métodos que usa la Química Computacional para desarrollar modelos que explican los resultados experimentales relacionados con: Mecánica Molecular, Mecánica Cuántica y Mecánica Estadística. Esta revisión sirve para definir la Química

Computacional como una aplicación de la Química Teórica cuyo objetivo es resolver las ecuaciones que describen a los sistemas en el ámbito molecular por medio de métodos computacionales. Los resultados teóricos aportados por la Química Computacional son correlacionados con los valores experimentales con la finalidad de poder hacer predicciones y racionalización de los resultados experimentales, buscando ahorrar tiempo y dinero en ensayos experimentales. Se dan las filosofías necesarias para alinear los resultados y las metodologías de la Química Computacional hacia los negocios de la Nueva PDVSA, lo que implica el desarrollo de modelos que pueden ser evaluados de manera rápida y además que contengan parámetros de fácil caracterización vía teórica o experimental. Se resumen los niveles de escala de la modelación, mostrándose que la Química Computacional está en los niveles electrónicos y atómicos. Sin embargo, es posible que la Química Computacional pueda llegar al nivel de simulación y diseño de procesos a través de la cinética y la termodinámica de los procesos, con la condición de conocer la estructura molecular de las

cargas típicas de los procesos. En cuanto a la cinética y la termodinámica de los procesos, la Química Computacional tiene dos problemas claves a resolver: a) el problema de la evaluación de la E_a (energía de activación) y b) el problema de la evaluación de ΔS^\ddagger (entropía de activación). En esta revisión se dan las metodologías recomendadas para resolver estos dos problemas en función de la experiencia en el desarrollo de modelos cinéticos desarrollados para los procesos de craqueo térmico, gasificación de coque y DISOL. Finalmente, se hace una revisión de la aplicación de la Química Computacional a los siguientes problemas típicos que comúnmente debe resolver PDVSA en sus desarrollos tecnológicos: a) los protocolos para la búsqueda de nuevos catalizadores, (b) metodologías para la generación de moléculas en sistemas complejos, (c) reactividad química de cargas y procesos químicos, (d) metodologías para el desarrollo de modelos cinéticos y (e) metodologías para el desarrollo de modelos termodinámicos.

de la Ingeniería Química con los objetivos de la Química Computacional, es necesario encontrar un punto de unión entre ambas ramas del conocimiento. Este punto común es la Cinética y la Termodinámica Química, las cuales son la base de la Ingeniería Química. La Química Computacional necesita como punto de partida sine qua non la estructura molecular de los sistemas típicos de las Ingeniería Química, que tienen que ver con el negocio de PDVSA, específicamente, los procesos de HDH Plus, Aquaconversion, DISOL, ISAL, por mencionar algunos. Una vez establecido el modelo molecular que representa la carga típica de los procesos, así como el modelo molecular en cuanto a catalizadores, es posible usar todo el poder de la Química Computacional para evaluar las constantes cinéticas y los parámetros termodinámicos de los modelos cinéticos y termodinámicos planteados en dichos procesos. La Fig. 1 sintetiza de manera esquemática lo anteriormente expuesto.

En INTEVEP la conexión de la QC con la Ing. Química (refinación y procesamiento de CP/XP/R) se da a través de la termodinámica y la cinética química.

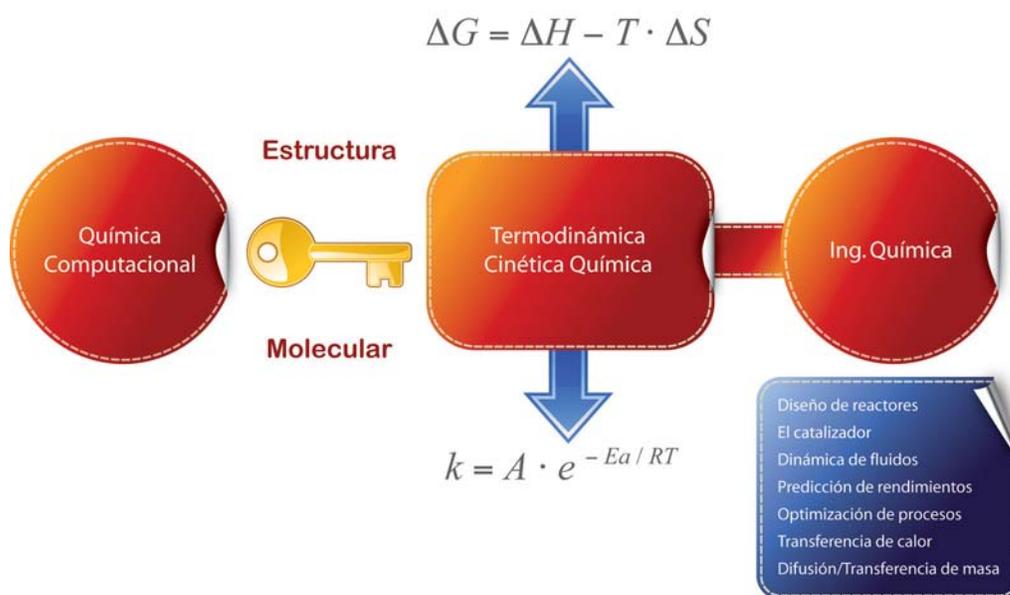


Fig. 1. La conexión de la Química Computacional con la Ingeniería Química viene a través de la termodinámica y la cinética química

QUÍMICA COMPUTACIONAL Y LA NUEVA PDVSA

PDVSA es una organización cuyo negocio y objetivos son la explotación y refinación del petróleo. Para poder lograr estos objetivos necesita la mejor y más avanzada tecnología. Esta tecnología apoya los métodos y procedimientos de la Ingeniería Química. La Química Computacional tiene objetivos que son esencialmente de fundamentos y búsqueda de explicaciones y las causas de los fenómenos en el ámbito molecular. Para poder conciliar los objetivos

En esta sección se presenta una serie de estrategias que proponemos en este estudio para afrontar de manera práctica y eficiente los problemas relacionados con el desarrollo de catalizadores, metodologías para generar moléculas de sistemas complejos, reactividad química de cargas y procesos químicos, metodologías para el desarrollo de modelos cinéticos y termodinámicos. Estos problemas son de suma importancia en los desarrollos tecnológicos de PDVSA y es aquí donde la Química Computacional puede

dar sus mejores aportes a Intevap y PDVSA. Es importante darse cuenta que los modelos que necesita PDVSA deben estar alineados a los problemas de la Ingeniería Química y se necesita que estos modelos sean de fácil manejo y resolución; esto significa que dichos modelos sean resueltos con sistemas de computación de potencia razonable, de fácil acceso, bajo costo, bajo mantenimiento, preferiblemente, con licencias permanentes o programas propios (desarrollados en PDVSA o institutos de investigación venezolanos).

Los protocolos para la búsqueda de nuevos catalizadores

Los catalizadores permiten, de manera rápida y selectiva, convertir un reactante en un producto determinado. Los catalizadores tienen un conjunto de propiedades fisicoquímicas. Estas propiedades son características de cada tipo específico de catalizador y son las responsables de la selectividad y rendimiento, que están asociadas a la actividad del catalizador (ActCat). El parámetro A_c se define como moles convertidos de reactante por unidad de tiempo y por unidad de área del catalizador, hacia la generación de un producto de interés de manera rápida, específica y eficiente. La actividad catalítica ActCat puede estar asociada con una constante cinética heterogénea K_i que da la velocidad de reacción para la conversión de un reactante sobre la superficie catalítica hacia la generación de un dado producto. Esta constante K_i , tiene la forma clásica de Arrhenius:

$$K_i = A e^{-E_a / RT} \quad (1)$$

Donde A es una constante preexponencial y E_a es la energía de activación de la reacción sobre la superficie del catalizador. En principio, es posible establecer correlaciones entre las propiedades que caracterizan a un catalizador con los parámetros A y E_a , cuya forma matemática puede ser:

$$A = F_1 (X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (2)$$

$$E_a = F_2 (X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (3)$$

Donde X_i ($i=1,2,\dots,n$) representa las propiedades del catalizador, F_1 y F_2 representan unas funciones que conecta las propiedades del catalizador con A y E_a . Con las ecuaciones (2) y (3) es posible establecer qué propiedades debe tener un catalizador para maximizar el rendimiento a un dado producto. Este proceso de búsqueda de variables óptimas se denomina diseño de catalizadores. Una vez establecidas las propiedades óptimas, la tecnología disponible del momento puede o no, ser capaz de sintetizar un catalizador con las propiedades X_i que queremos. Las variables X_i pueden ser macroscópicas (acidez, dispersión de la fase metálica, porosidad, energía de adsorción sorbato-superficie, etc.) o microscópicas (densidad electrónica sobre sitios activos,

energía π , energías de enlace, etc.). El trabajo de Dumesic y colaboradores [1] es un excelente ejemplo de aplicación de esta metodología al mejoramiento de catalizadores usados en la industria química. Estos autores establecen los siguientes pasos para el diseño de catalizadores:

a) Establecimiento del mecanismo de reacción

Este es el punto de partida fundamental hacia el diseño de un catalizador. Esta etapa implica el establecimiento de los posibles intermediarios y reacciones elementales.

b) Construcción del modelo cinético

Establecer los valores de las constantes cinéticas de los diferentes pasos elementales por medio de las bases de datos cinéticos. Establecer qué constantes cinéticas serán los parámetros de ajuste del modelo cinético. Establecer si es posible estimar las constantes preexponenciales.

c) Calibración del modelo cinético

Esta etapa implica la confrontación del modelo con los resultados experimentales que permiten la corrección del modelo.

d) Diseño del catalizador

Una vez que el modelo es capaz de reproducir la distribución de productos, ahora se pueden evaluar los parámetros de ajuste del modelo que son las constantes cinéticas heterogéneas. Posteriormente, se establecen correlaciones entre estos parámetros de ajuste y las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores disponibles. Esto permite establecer qué valores deberían tener los parámetros del catalizador para obtener un dado rendimiento hacia el producto de interés.

En Intevap se han aplicado los pasos del (a) al (c) de la metodología de Dumesic y colaboradores creando un modelo cinético para el proceso de conversión de parafinas livianas [2]. También se ha completado la etapa (d) de la metodología de Dumesic y colaboradores, desarrollando un modelo denominado KCFQ2 que permite una correlación entre la actividad catalítica para catalizadores metal soportados con las siguientes propiedades catalíticas: dispersión de la fase metálica (Disp), área del catalizador (A'), tamaño del *cluster* de la fase activa metálica (r_M), densidad del metal de la fase activa (d_M), fracción de sitios activos metálicos ocupados por el reactante (θ_M°), calor de sublimación de la fase metálica (ΔH_s), electronegatividad de la fase metálica (X_M), acidez del catalizador (A_c), factor estérico de la molécula reactante sobre el sitio de reacción del catalizador (σ_i), y la interacción metal soporte (EIMS). El modelo KCFQ2 actualmente se ha convertido en un programa que contiene una interfase amigable y está dirigido a los usuarios de catálisis.

En todo estudio experimental con catalizadores se varía una o más propiedades catalíticas en forma simultánea. Estos

catalizadores definen una serie catalítica. Es posible definir una serie catalítica en función del tipo de parámetro que se está variando. En este estudio se ha creado en la Tabla 1 unas columnas que permiten definir una serie catalítica a través de los siguientes parámetros:

o varias temperaturas para evaluar la actividad catalítica como función de la temperatura. Si en la serie sólo hay una temperatura (temperatura fija para todo el estudio de la actividad catalítica de la serie) se coloca la letra F, si hay varias temperaturas en la serie se coloca la letra V.

Serie	Sistema Catalítico	Metal	Soporte	Reactante	Temperatura	EIMS
1	Metal/Soporte	F	F	F	F	0/F
2	Metal/Soporte	F	F	F	V	0/F
3	Metal/Soporte	V	F	F	F	0/F
4	Metal/Soporte	V	F	F	V	0/F
5	Metal/Soporte	V	F	F	F	V
6	Metal/Soporte	V	F	F	V	V
7	Metal/Soporte	F	V	F	F	0/F
8	Metal/Soporte	F	V	F	V	0/F
9	Metal/Soporte	F	V	F	F	V
10	Metal/Soporte	F	V	F	V	V
11	Metal/Soporte	V	V	F	F	0/F
12	Metal/Soporte	V	V	F	V	0/F
13	Metal/Soporte	V	V	F	F	V
14	Metal/Soporte	F	F	V	F	0/F
15	Soporte	0	F	F	F	0
16	Soporte	0	F	F	V	0
17	Soporte	0	F	V	F	0
18	Soporte	0	V	F	F	0
19	Soporte	0	V	V	F	0
20	Soporte	0	V	F	V	0

(*): Explicación de los símbolos usados en la tabla:

- F = Parámetro fijo en la serie catalítica
- V = Parámetro variable en la serie catalítica
- 0 = El parámetro es cero o no existe en la serie catalítica
- 0/F = El parámetro es cero o fijo en la serie catalítica

Tabla 1. Definición de las series catalíticas para sistemas de catalizadores tipo Metal/Soporte en función de las propiedades catalíticas estudiadas(*)

Sistema catalítico. Esta columna indica si el catalizador es metal soportado o si el catalizador es solamente el puro soporte.

Metal. Esta columna indica si en la serie de catalizadores en estudio se está usando uno o varios tipos distintos de metales como fase activa. Si en la serie sólo hay un metal se coloca la letra F, si hay varios metales en la serie se coloca la letra V.

Soporte. Esta columna indica si en la serie de catalizadores en estudio se está usando uno o varios tipos distintos de soportes. Si en la serie sólo hay un tipo de soporte se coloca la letra F, si hay varios soportes en la serie se coloca la letra V.

Reactivo. Este parámetro indica si en la serie de catalizadores en estudio se está usando uno o varios tipos distintos de reactivos para ser convertidos en productos. Si en la serie hay un solo reactivo se coloca la letra F, si hay varios reactivos en la serie se coloca la letra V.

Temperatura. Este parámetro indica si en la serie de catalizadores en estudio se está usando una sola temperatura

EIMS. Este parámetro es la energía de interacción metal-soporte del catalizador. Este parámetro toma en cuenta el hecho de que el soporte puede afectar la actividad catalítica de la fase metálica [3]. Si en la serie EIMS es constante se coloca la letra F, si hay variación en la serie se coloca la letra V.

La definición de una serie catalítica según el criterio de la Tabla 1 tiene implicaciones sobre cuáles propiedades catalíticas son constantes o varían en los catalizadores que pertenecen a dicha serie catalítica. Aquellas propiedades catalíticas que son constantes en una serie catalítica pueden ser incluidas en las constantes de ajuste de las ecuaciones de correlación F1 y F2 definidas en las ecuaciones (2) y (3). En la Tabla 2 se definen las propiedades catalíticas que son constantes o varían para cada una de las series catalíticas definidas en la Tabla 1. En la Tabla 3 se muestran las distintas correlaciones para cada uno de los diferentes tipos de series derivadas del modelo KCFQ2. Este modelo es un generador de correlaciones de tipo fenomenológicas. Actualmente, las correlaciones fenomenológicas usadas en catálisis heterogénea están limitadas a un parámetro de tipo teórico o experimental que está asociado directamente con la energía

Series (ver Tabla1)	Sistema Catalítico	Disp	A'	r _M	d _M	θ ^o _M	ΔHs	XM	Ac	oi
1	Metal/Soporte	V	V	V	F	F	F	F	0	F
2	Metal/Soporte	V	V	V	F	F	F	F	0	F
3	Metal/Soporte	V	V	V	V	V	V	V	0	V
4	Metal/Soporte	V	V	V	V	V	V	V	0	V
5	Metal/Soporte	V	V	V	V	V	V	V	0	V
6	Metal/Soporte	V	V	V	V	V	V	V	0	V
7	Metal/Soporte	V	V	V	F	F	F	F	0	F
8	Metal/Soporte	V	V	V	F	F	F	F	0	F
9	Metal/Soporte	V	V	V	F	F	F	F	0	F
10	Metal/Soporte	V	V	V	F	F	F	F	0	F
11	Metal/Soporte	V	V	V	V	V	V	V	0	V
12	Metal/Soporte	V	V	V	V	V	V	V	0	V
13	Metal/Soporte	V	V	V	V	V	V	V	0	V
14	Metal/Soporte	V	V	V	F	F	F	F	0	V
15	Soporte	0	V	0	0	0	0	0	V	F
16	Soporte	0	V	0	0	0	0	0	V	F
17	Soporte	0	F	0	0	0	0	0	F	V
18	Soporte	0	V	0	0	0	0	0	V	V
19	Soporte	0	V	0	0	0	0	0	V	V
20	Soporte	0	V	0	0	0	0	0	V	V

(*): Explicación de los símbolos usados en la tabla:

F = Propiedad fija en la serie catalítica

V = Propiedad variable en la serie catalítica

0 = El parámetro es cero o no existe en la serie catalítica

Disp = Dispersión de la fase metálica

A' = Área del catalizador

r_M = Tamaño del cluster de la fase activa metálica

d_M = Densidad del metal de la fase activa

θ^o_M = Fracción de sitios activos metálicos ocupados por el reactante

ΔHs = Calor de sublimación de la fase metálica

XM = Electronegatividad de la fase metálica

Ac = Acidez del catalizador

oi = Factor estérico de la molécula reactante sobre sitio catalítico

Tabla 2. Definición de las propiedades catalíticas que son constantes o variables para cada una de las series catalíticas(*)

de activación (correlaciones basadas en el principio de Sabatier o en el principio de Evans-Polanyi) o están asociadas indirectamente con la energía de activación (correlaciones derivadas del efecto de compensación y correlaciones con parámetros de Mecánica Cuántica). Estas correlaciones no toman en cuenta la estructura del catalizador. El modelo KCFQ2 incorpora aditivamente los efectos asociados con la estructura del catalizador y los efectos asociados con la energía de activación del proceso de quimisorción. El modelo KCFQ2 es una adaptación de las teorías desarrolladas por Trapnell [4] para la constante cinética heterogénea de la reacción de moléculas gaseosas sobre superficies ideales y por Eley [5] para la energía de activación de las reacciones de moléculas gaseosas sobre superficies metálicas ideales.

Series (Tabla1)	Sistema Catalítico	Correlación
1	Metal/Soporte	$\text{Ln}(K_i) = I + A \text{Ln} \left(\frac{\text{Disp}}{r_M^3 A'} \right)$
1A	Metal/Soporte	$\text{Ln}(K_i) = I + A \text{Ln} \left(\frac{\text{oi Disp } \theta_M^o}{r_M^3 A' d_M} \right) + C \text{ EIMS}$
2	Metal/Soporte	$\text{Ln}(K_i) = I + A \text{Ln} \left(\frac{\text{Disp } T^{1/2}}{r_M^3 A'} \right) + B/T$
3	Metal/Soporte	$\text{Ln}(K_i) = I + A \text{Ln} \left(\frac{\text{oi Disp } \theta_M^o}{r_M^3 A' d_M} \right) + B[\text{Ea}]$
4	Metal/Soporte	$\text{Ln}(K_i) = I + A \text{Ln} \left(\frac{\text{oi Disp } T^{1/2} \theta_M^o}{r_M^3 A' d_M} \right) + B[\text{Ea}]/T$
5	Metal/Soporte	$\text{Ln}(K_i) = I + A \text{Ln} \left(\frac{\text{oi Disp } T}{r_M^3 A' d_M} \right) + B [\Delta E] + C \text{ EIMS}$
6	Metal/Soporte	$\text{Ln}(K_i) = I + A \text{Ln} \left(\frac{\text{oi Disp } T}{r_M^3 A' d_M} \right) + B [\Delta E]/T + C [\text{EIMS}/T]$

Tabla 3. Correlación para diferentes tipos de series derivadas del modelo KCFQ2

7	Metal/Soporte	$\text{Ln}(K_i) = I + A \text{Ln} \left(\frac{\text{Disp}}{r_M^3 A'} \right)$
8	Metal/Soporte	$\text{Ln}(K_i) = I + A \text{Ln} \left(\frac{\text{Disp} T^{1/2}}{r_M^3 A'} \right) + B/T$
9	Metal/Soporte	$\text{Ln}(K_i) = I + A \text{Ln} \left(\frac{\text{Disp}}{r_M^3 A'} \right) + B \text{ EIMS}$
10	Metal/Soporte	$\text{Ln}(K_i) = I + A \text{Ln} \left(\frac{\text{Disp}}{r_M^3 A'} \right) + B [\text{EIMS}/T]$
11	Metal/Soporte	Idem Serie 3
12	Metal/Soporte	Idem Serie 4
13	Metal/Soporte	Idem Serie 5
14	Metal/Soporte	$\text{Ln}(K_i) = I + A \text{Ln} \left[\frac{\sigma_i}{A' r_M^3 (PM)^{1/2}} \right] + B [E_a]$
15	Soporte	$\text{Ln}(K_i) = I + A \text{Ln} (\text{Acid}^*)$
16	Soporte	$\text{Ln}(K_i) = I + A \text{Ln} (\text{Acid}^* T^{1/2}) + B/T$
17	Soporte	$\text{Ln}(K_i) = \text{Ln} [(\sigma_i \text{Acid}^* T^{1/2}) / PM^{1/2}] + B [E_a]$
18	Soporte	$\text{Ln}(K_i) = I + A \text{Ln} (\sigma_i \text{Acid}^*) + B [E_a]$
19	Soporte	$\text{Ln}(K_i) = I + A \text{Ln} [(\sigma_i \text{Acid}^*) / PM^{1/2}] + B [E_a]$
20	Soporte	$\text{Ln}(K_i) = I + A \text{Ln} (\sigma_i \text{Acid}^* T^{1/2}) + B [E_a/T]$

Tabla 3. Continuación

Estas modificaciones permitieron la aplicación del presente modelo a catalizadores reales. Este modelo es aplicable a sistemas catalíticos metal soportados o sin metal soportados. El modelo KCFQ2 permite la correlación entre la actividad catalítica hacia la conversión de hidrocarburos livianos con propiedades del catalizador (tamaño de la partícula metálica, dispersión, acidez del soporte y área del catalizador) y usa las siguientes suposiciones: a) el paso lento para la reacción catalítica de la conversión de un hidrocarburo es la adsorción disociativa (implica ruptura del enlace C-C o C-H del hidrocarburo) donde están envueltos dos o más sitios activos de la superficie catalítica. En general, toda reacción que siga este mecanismo necesariamente es una reacción dependiente de la estructura del catalizador. Esto se debe a que la reacción depende de la distancia de los sitios de reacción del catalizador. En otras palabras, la reacción depende de la geometría de la superficie catalítica. b) Existe una distribución al azar de las distintas caras cristalinas de las partículas de la fase activa metálica. Esta distribución no depende del tamaño del cristal (*cluster*) de la fase activa metálica. (c) La fase activa metálica está constituida por un solo tipo de metal. (d) El mecanismo de

reacción no cambia al modificar el tamaño de la partícula de la fase activa metálica.

La Tabla 3 permite establecer una estructura general de las correlaciones derivadas del modelo KCFQ2:

$$\text{Ln}(K_i) = I + A \text{Ln}(F(x_1, x_2, \dots, x_j)) + B E_a + C \text{ EIMS} \quad (4)$$

Donde:

Ln = logaritmo neperiano.

Ki = constante cinética heterogénea (equivalente a actividad catalítica).

I, A, B, C = parámetros de ajuste.

F(x₁, x₂, ..., x_j) = función con variables de caracterización del catalizador.

E_a = energía de activación del paso lento (reacción disociativa del enlace C-C, C-H).

EIMS = energía de interacción metal-soporte.

Esta relación general permite identificar dos conjunto importantes de parámetros. El primer conjunto es el asociado con la función F que contiene parámetros de

caracterización del catalizador (dispersión de la fase metálica, acidez del soporte, área total del catalizador, radio del *cluster* metálico, factor estérico). Estos parámetros son de naturaleza experimental y no pueden ser simulados o modelados a través de la Química Computacional. El segundo conjunto de parámetros está asociado con Ea y EIMS. Estos parámetros pueden ser evaluados experimentalmente, pero también es posible calcularlos por medio de la Química Computacional. Por lo tanto, no es posible una descripción completa de la catálisis usando puramente Química Computacional, es necesario un mínimo de datos experimentales para un conjunto de catalizadores (una serie catalítica) con la finalidad de evaluar las constantes de ajuste I,A,B,C y tener una relación válida para cualquier otro catalizador nuevo sintetizado dentro de la serie catalítica. La relación de la ecuación (4) permite predecir qué valores de sus parámetros son tales que se pueda llegar a un máximo del $\ln(K_i)$. Esto ilustra dónde puede la Química Computacional hacer sus aportes a la síntesis de catalizadores.

Metodologías para la generación de moléculas en sistemas complejos

El negocio de PDVSA tiene que ver con el procesamiento de CP/XP/R cuya estructura molecular es muy compleja. Para poder aplicar todas las capacidades de la Química Computacional a los problemas típicos de la industria petrolera es necesario disponer de herramientas tanto de caracterización como de generación de estructuras moleculares. En Intevep se ha desarrollado el programa GENEMOL que permite convertir datos de caracterización relacionados con RMN- H^1 , RMN- C^{13} , análisis elemental, peso molecular de cada componente SARA (Saturados, Alifáticos, Resinas y Asfaltenos) [6] en estructuras moleculares. Con estos datos se calculan los parámetros moleculares experimentales, que brindan información gruesa sobre la estructura molecular del material analizado. El programa GENEMOL genera al azar estructuras, las cuales a través de una serie de correlaciones se verifican que sean químicamente correctas. Se evalúan unos índices moleculares que dan idea exacta de la estructura molecular generada por el programa. Con los índices moleculares se evalúan los parámetros moleculares teóricos. Se comparan los parámetros moleculares teóricos contra los experimentales con la idea de seleccionar aquellas estructuras con la menor diferencia entre estos dos parámetros. Es interesante observar que existen dos filosofías para representar la estructura molecular de la carga. Una filosofía establece que la carga debe ser representada como una distribución de moléculas [7], la otra filosofía afirma que la carga puede ser representada por una o varias moléculas promedio; esta última ha sido la filosofía que ha seguido Intevep para representar la estructura de los crudos pesados, extrapesados, residuales y materiales carbonosos (carbón, coque, brea) [8,9]. La razón de escoger esta filosofía reside en cuestiones prácticas. Los modelos cinéticos basados en moléculas promedio son considerablemente

menos complejos que los modelos cinéticos basados en una distribución de moléculas. También es más sencillo establecer correlaciones entre la estructura molecular de la carga con las propiedades fisicoquímicas macroscópicas de valor industrial, bajo una representación tipo molécula promedio para la carga.

Reactividad química de cargas y procesos químicos

Las propiedades termodinámicas de los compuestos permiten establecer su espontaneidad ante un proceso o reacción por medio del cálculo de la energía libre de reacción. Para poder aplicar tanto los métodos basados en correlaciones empíricas como los métodos de la Química Computacional para la investigación de la reactividad de la carga, se necesita la estructura molecular de la carga. Si la carga está constituida por gases, es posible a través de programas de mecánica cuántica (DIMOL) y también de dinámica molecular (COMPASS y DISCOVER) [10], calcular las propiedades termodinámicas de cada uno de los componentes gaseosos. Sin embargo, los métodos más seguros para evaluar las propiedades termodinámicas de compuestos orgánicos siguen siendo actualmente los métodos de adición de grupos funcionales cuyos errores son del orden del 5% [11]. Para el caso de sistemas sólidos y líquidos orgánicos es mejor evaluar sus propiedades usando correlaciones empíricas. Para el caso de sistemas inorgánicos gaseosos o sólidos, se pueden aplicar los métodos de Mecánica Cuántica y Mecánica Molecular antes mencionados. Sin embargo, son más confiables las correlaciones empíricas para la evaluación de las propiedades de compuestos inorgánicos. Por ejemplo, la regla de Latimer [12] es muy confiable para la evaluación de la entropía de formación de sólidos inorgánicos.

Metodologías para el desarrollo de modelos cinéticos

Desde un punto de vista práctico, la importancia de tener un modelo cinético detallado para una reacción se puede resumir como sigue: a) mejorar la selectividad a un producto dado por medio de una mejor escogencia de los valores de las variables de operación del proceso (temperatura, presión, etc.), b) calcular el límite inherente del rendimiento a un producto dado para una dada reacción con estructura molecular y propiedades fisicoquímicas conocidas con la finalidad de saber su potencial económico y c) disponer de una herramienta para profundizar en la naturaleza de los procesos involucrados, con el fin de detectar posibles mejoras o maneras alternas más eficientes o novedosas para obtener los mismos resultados o mejores. Existen dos formas de modelar la cinética de los procesos: a) modelos cinéticos de pseudocomponentes y b) modelos cinéticos moleculares.

Modelar a través de pseudocomponentes es muy común en los sistemas cuyas cargas son muy complejas. La carga se divide de manera arbitraria en componentes, por

ejemplo, si la carga es un residuo, entonces, se pueden definir unos componentes con base en los puntos de ebullición de una destilación simulada. Otro ejemplo muy usado para definir pseudocomponentes en una carga es por medio de un SARA. Es posible desarrollar un modelo cinético donde las reacciones elementales indican cómo se transforman los distintos pseudocomponentes en el transcurso de un proceso. Las reglas sobre las propiedades ideales de los pseudocomponentes indican que debería haber una compatibilidad entre el método de separación y la reactividad de los pseudocomponentes para garantizar la calidad del modelo cinético generado. Se ha encontrado que los modelos cinéticos de pseudocomponentes derivados de la separación SARA no tienen una diferencia química discernible entre sí, por ejemplo, resinas y asfaltenos [13], y su interconversión puede o no ser compatible con reacciones químicas, o cambios físicos significativos. No es sorprendente que los estudios sobre interconversión de las fracciones SARA no han llevado a un entendimiento significativo en el procesamiento de los residuos del petróleo. También los intentos de correlacionar las fracciones SARA con procesabilidad de los residuos han sido de poco éxito [14]. Procesos tales como gasificación de carbón requiere de un modelo detallado para poder explicar la distribución de los distintos productos [15].

En cuanto a los modelos cinéticos moleculares, los mismos dependen de la complejidad de la carga o de la cantidad de reacciones elementales involucradas en el modelo. Puede haber un modelo cinético cuyos reactantes (carga) tienen estructuras moleculares sencillas, pero, se necesita un modelo cinético detallado y, por lo tanto, existe un gran número de reacciones elementales. Por otro lado, si se tiene una carga con una estructura molecular compleja, forzosamente se genera un modelo cinético con muchas reacciones. Para poder construir un modelo cinético molecular se requiere un conjunto de reglas que definen cómo construir el mecanismo. Estas reglas permiten construir el mecanismo de reacción.

En Intevap se han desarrollado modelos cinéticos moleculares del craqueo térmico de residuos y de la gasificación de coque [16]. Partiendo de una estructura molecular promedio del residuo, se procede a evaluar las energías de todos los enlaces de la molécula por medio del programa CATIVIC [25]. Se propone como regla de construcción del modelo cinético que la primera reacción del mecanismo está asociada con la ruptura del enlace más débil, siendo el enlace más débil aquél que tiene la menor energía. La segunda reacción del mecanismo será el segundo enlace más débil y así sucesivamente. Este procedimiento tiene la ventaja de que guía al usuario en el desarrollo del mecanismo, pero, se lleva a cabo manualmente, ya que los intermediarios y productos sufren una variación continua en su estructura molecular, por lo tanto, no es sencillo establecer

unas reglas definidas de transformación. Esto significa que es difícil construir un algoritmo matemático para luego convertirlo en programa de computación (FORTRAN, C++, JAVA). Otros procesos implican mecanismos donde están involucrados intermediarios de estructura sencilla y, además, son susceptibles de agrupar las distintas transformaciones en conjuntos definidos de reacciones, como por ejemplo, los procesos de DISOL y conversión de hidrocarburos de livianos. Estos procesos permiten generar reglas definidas y sencillas de construcción del mecanismo de reacción y, por lo tanto, es posible crear programas que automaticen la generación de los mecanismos de reacción de los procesos en cuestión [18].

El siguiente paso, una vez construido el mecanismo, es determinar los parámetros cinéticos (la constante preexponencial A y la energía de activación E_a). A continuación se dan procedimientos alternativos para la evaluación de estos parámetros. La Química Computacional puede ayudar a la evaluación de los parámetros Energía de activación (E_a), cambio de entropía de activación (ΔS^\ddagger) y el factor de efectividad (η) (este factor toma en cuenta el efecto de la difusión de los reactantes y productos sobre la constante cinética) que juegan un papel clave en el desarrollo y diseño de reactores. Estos parámetros son los tres problemas fundamentales de la Química Computacional cuya resolución permitiría la unión con la Ingeniería Química y cuyo fruto será la Ingeniería Química del siglo XXI. A continuación sólo se trazan estrategias para la resolución de los dos primeros problemas.

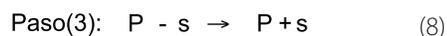
El problema de la evaluación de la E_a (energía de activación)

La metodología de la evaluación de la E_a se ilustrará a través de un ejemplo sencillo, sin embargo, el esquema es perfectamente extrapolable a sistemas de mayor complejidad. Si partimos de una reacción sencilla:



Donde:
R = reactante.
P = producto.

Suponiendo que esta reacción tenga el siguiente mecanismo:



Donde:
s = sitio activo de un catalizador.
R-s = reactante adsorbido por el sitio s del catalizador.
P-s = producto adsorbido por el sitio activo s del catalizador.

Supongamos que el paso lento del mecanismo es el Paso(1). Por lo tanto, la actividad catalítica (ActCat) hacia la conversión de R en P tiene la forma:

$$\text{ActCat} = aV_R + b \quad (9)$$

Donde:

a,b = parámetros de ajuste.

V_R = velocidad de consumo de R del Paso(1).

La velocidad V_R tiene la forma clásica de la ley de Langmuir:

$$V_R = k_c \cdot f(\theta) \cdot C_R \quad (10)$$

Donde:

k_c = constante cinética pura del Paso(1).

$f(\theta)$ = función del grado de recubrimiento de la superficie por la adsorción de R.

C_R = concentración de R.

θ = grado de recubrimiento.

La ecuación (10) permite definir una nueva constante cinética k' (suponiendo θ constante):

$$k' = k_c \cdot f(\theta) \quad (11)$$

El parámetro E_a se puede evaluar usando el principio de BEP¹:

$$E_a = \alpha \cdot \Delta H_1 + \beta \quad (12)$$

Donde:

α, β = parámetros de ajuste.

ΔH_1 = calor de la reacción asociado con el Paso(1).

¹BEP = Principio de Bell-Evans-Polanyi. Existen reacciones que pueden ser representadas muy bien en términos de rupturas y formaciones independientes de enlaces. La E_a de este tipo particular de reacciones se puede expresar como una relación lineal respecto al calor de reacción. Ver Dewar and Dougherty, "The PMO theory of organic chemistry", Plenum (1975).

El parámetro E_a se puede evaluar directamente usando métodos de Química Computacional basados en mecánica cuántica (programa DMOL). Desde el punto de vista práctico es más fácil evaluar el parámetro ΔH_1 que evaluar directamente E_a . Existen tres maneras de evaluar ΔH_1 . La primera manera de obtener ΔH_1 es a través de la siguiente relación:

$$\Delta H_1 = E(R-s) - E(R) - E(s) - \Delta n \cdot R^*T \quad (13)$$

Donde:

$E(R-s)$ = energía del sistema R adsorbido sobre el sitio s de la superficie.

$E(R)$ = energía de la molécula R libre.

$E(s)$ = energía del sitio catalítico.

Δn = cambio de moles de la reacción (en este caso es igual a cero).

R^* = constante de los gases ideales (1.98726 cal K⁻¹ mol⁻¹).

T = temperatura absoluta en Kelvin.

Para poder evaluar $E(R-s)$ y $E(s)$ se requiere la postulación de un modelo microscópico del sitio activo. Si la superficie del catalizador es extendida (no existe efectos de borde), entonces, el interés reside únicamente en la diferencia $E(R-s)-E(s)$ para poder evaluar a ΔH_1 . Esto implica que el modelo del sitio activo no necesita ser demasiado extendido en el espacio lo cual representa un ahorro de tiempo de computación. La segunda manera de calcular ΔH_1 se basa en el concepto de que el calor de una reacción es igual a los enlaces rotos menos los formados:

$$\Delta H_1 = ED(s) + ED(R) - ED(R-s) \quad (14)$$

Donde:

$ED(s)$ = energía de disociación de los enlaces del catalizador.

$ED(R)$ = energía de disociación de algún enlace de la molécula R.

$ED(R-s)$ = energía de disociación del enlace R-s.

Existe una correlación entre las energías de disociación de enlace (ED) con un parámetro de mecánica cuántica denominado energía diatómica de enlace (EDB). Las EDB son evaluadas a través del programa CATIVIC.

Un tercer método de evaluar a ΔH_1 es por medio de la siguiente relación fenomenológica y que ha sido aplicada en el desarrollo de modelos cinéticos de gasificación de coque [20]:

$$\Delta H_1 = ED(R) - \Delta E \quad (15)$$

Donde:

$ED(R)$ = energía de disociación del enlace que se rompe en el paso.

ΔE = diferencia de energía entre los átomos de la superficie versus *bulk*² del catalizador.

El parámetro ΔE se obtiene por medio de la siguiente ecuación:

$$\Delta E = EMS - EMB \quad (16)$$

Donde EMS y EMB son las energías monoatómicas de la superficie y del *bulk* respectivamente del catalizador. Las energías monoatómicas son calculadas a través del programa CATIVIC.

²Bulk = Sistema másico. Esta expresión se usa para diferenciar desde el punto de vista fisicoquímico un átomo de la superficie de un catalizador respecto al mismo

átomo en el seno del sólido. Los átomos que están en el seno del sólido (rodeado por otros átomos) se denominan átomos del *bulk* del catalizador. También este término se usa para diferenciar los átomos que conforman agregados muy pequeños (*clusters*) respecto a los mismos átomos contenidos en un sólido macroscópico.

Cuando la fase activa llega a niveles del tamaño de *clusters* (<50Å) comienza a operar una nueva química distinta del *bulk* [21]. Esto trae como consecuencia que la diferencia E(R-s)-E(s) dependa del tamaño de la fase activa catalítica y se requiera de modelos extendidos de la fase activa. En otras palabras, se necesita que el modelo sea del tamaño del *cluster* para poder modelar correctamente el sitio activo. Esto también implica que ΔH_1 depende del tamaño del *cluster*:

$$Ea = \alpha \cdot \Delta H_1(r) + \beta \quad (17)$$

Donde r es el radio del *cluster*. Para poder evaluar el efecto del tamaño del *cluster* sobre ΔH_1 se puede usar la Química Computacional para crear modelos de los *clusters* de las fases activas con la idea de calcular las propiedades electrónicas de estos *clusters* como función de su tamaño y establecer correlaciones con la reactividad química dada por la reacción del Paso(1). Es necesario observar que a medida que el *cluster* se hace más grande los tiempos de computación crecen también. Esta es la razón por la cual el método de mecánica cuántica debe ser del tipo semiempírico. Actualmente el IVIC está desarrollando el programa CATIVIC, el cual ha sido aplicado de manera muy exitosa en Intevap a una serie de problemas relacionados con cálculos de Ea por medio de relaciones del tipo de la ecuación (17). Este programa permite cálculos muy complejos en tiempos cortos con lo que es posible construir *clusters* razonablemente grandes (incluso en el ámbito de nanopartícula) y poder calcular en tiempos razonables sus parámetros electrónicos. Entre los parámetros claves para poder estudiar la reactividad química de los *clusters* están: cargas tipo Mulliken, densidad electrónica, orden de enlaces y energías diatómicas de enlace.

Un problema que ha sido evidenciado en los estudios experimentales en catálisis es la interacción metal-soporte o la interacción fase activa-soporte [3], donde el soporte puede ser sílica, alúmina, zeolitas, etc., así como también, fases de coque que se forman o, inclusive, que sean introducidas a propósito en un dado proceso. Esta interacción metal-soporte afecta la energía de activación y en este estudio se propone que la relación entre Ea y la interacción metal-soporte, se pueden expresar como:

$$Ea = \alpha \cdot \Delta H_1 + \beta \cdot EIMS + \gamma \quad (18)$$

Donde:

α, β, γ = parámetros de ajuste.

ΔH_1 = calor de la reacción asociado con el Paso(1).

EIMS = energía de interacción metal-soporte.

El parámetro EIMS se puede evaluar a través de los métodos de la Química Computacional (métodos de mecánica cuántica) como si el soporte y la fase activa fuesen unos reactantes cuyo producto es la fase activa adsorbida sobre el soporte. El cambio de energía de esta "reacción" se puede correlacionar con la energía de interacción metal-soporte. Recientemente, se están desarrollando catalizadores emulsionados donde una serie de componentes que constituyen la emulsión es introducida de manera altamente dispersa junto con la carga que va al reactor. Esta nueva forma de hacer catálisis implica que la emulsión se transforma al entrar al reactor generando la fase activa y seguramente otros componentes no activos catalíticamente. Estos componentes no activos probablemente tengan la función de estabilizar la fase activa a manera de un microsoporte. Otra posibilidad de generar microsoportes pudiera ser, el introducir agentes sólidos al reactor (por ejemplo coque). En todos estos casos debido al tamaño reducido del microsoporte, se esperan efectos sobre la energía de interacción metal-soporte como función del tamaño del microsoporte. Las nanopartículas (tamaño de nanómetros) de catalizador y particularmente las partículas de *clusters* (tamaño de angstroms) de catalizador hacen que los parámetros ΔH_1 y EIMS sean fuertemente dependientes del tamaño de la partícula del catalizador y, por lo tanto, Ea necesariamente depende también del tamaño del catalizador.

El problema de la evaluación de ΔS^\ddagger (entropía de activación)

La evaluación de ΔS^\ddagger es un problema de difícil resolución. Los actuales programas de Química Computacional no lo evalúan directamente. Se pueden plantear cuatro estrategias para afrontar el problema del ΔS^\ddagger . Una estrategia consiste en definir ΔS^\ddagger como un parámetro de ajuste cuyo valor es el mismo para una familia de reacciones. Específicamente, es clasificar las reacciones elementales de un mecanismo de reacción en familias de reacciones, donde las reacciones elementales de cada familia tienen un mismo valor de ΔS^\ddagger . Esta idea ha sido aplicada [15] en el desarrollo de modelos cinéticos para pirólisis de crudos, así como también en el desarrollo de modelos cinéticos en Intevap en craqueo térmico de crudos pesados [22] y en gasificación de coque [20,16]. La segunda estrategia consiste en establecer, vía Química Computacional, la estructura del estado de transición y evaluar sus propiedades termodinámicas. La tercera estrategia consiste en el establecimiento de una correlación entre el ΔS^\ddagger y el ΔS de una reacción elemental:

$$\Delta S^\ddagger = \alpha \cdot \Delta S + \beta \quad (19)$$

Esta correlación es consecuencia del concepto de correlaciones de energía libre [23]. Para evaluar los cambios

de entropía de las reacciones de los Pasos (1) a (3), ecuaciones (6) a (8), se hace a través de las siguientes relaciones:

$$\text{Paso(1): } R + s \rightarrow R - s \quad \Delta S (1) = Sf (R - s) - Sf (R) - Sf (s) \quad (20)$$

$$\text{Paso(2): } R - s \rightarrow P - s \quad \Delta S (2) = Sf (P - s) - Sf (R - s) \quad (21)$$

$$\text{Paso(3): } P - s \rightarrow P + s \quad \Delta S (3) = Sf (P) + Sf (s) - Sf (P - s) \quad (22)$$

Donde Sf(R-s), Sf(P-s), Sf(R), Sf(P) y Sf(s) son las entropías de formación de R-s, P-s, R, P y s. Se usan las siguientes aproximaciones:

$$Sf(Ys) - Sf(s) \approx Sf(Y) - ST(Y) + SV(Ys) \quad (23)$$

$$Sf(Y's) - Sf(Ys) \approx (Sf(Y') - Sf(Y)) + (-ST(Y') + ST(Y)) + (SV(Y's) - SV(Ys)) \quad (24)$$

Los parámetros ST(Y) y ST(Y') son las entropías de translación, las cuales tienen la forma [24]:

$$ST(Y) = 37.0 + \frac{3}{2} R \cdot \ln\left(\frac{M}{40}\right) + \frac{3}{2} R \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) \quad (25)$$

Donde Y y Y' pueden ser iguales a R o P. La ecuación (23) asume que la diferencia de entropías S(Ys)-S(s) es casi igual a la entropía de la molécula libre Y (ya que estamos restando la contribución del sitio catalítico), sin embargo, cuando la molécula Y es adsorbida, pierde los grados de libertad de translación, pero, gana un grado de libertad de vibración debido al enlace Y-s que se forma.

Donde M es el peso molecular de Y. Los parámetros SV(Y's) y SV(Ys) representan las entropías de vibración, las cuales pueden ser despreciadas frente a las entropías de translación [24]. Aplicando las aproximaciones (23) y (24) a las ecuaciones (20), (21) y (22) se tiene:

$$\text{Paso(1): } R + s \rightarrow R - s \quad \Delta S (1) \approx Sf (R) - ST (R) \quad (26)$$

$$\text{Paso(2): } R - s \rightarrow P - s \quad \Delta S (2) \approx (Sf (R) - Sf (P)) + (ST (R) - ST (P)) \quad (27)$$

$$\text{Paso(3): } P - s \rightarrow P + s \quad \Delta S (3) \approx ST (P) - Sf (P) \quad (28)$$

Estas metodologías han sido usadas para el desarrollo del modelo cinético de DISOL. Finalmente la cuarta estrategia para la evaluación de ΔS^\ddagger es por medio del concepto *single event* [18]. La reacción del Paso(1) va por una vía que implica un estado de transición $[R-s]^\ddagger$ antes de generar el intermediario R-s. En principio, si la estructura de R y $[R-s]^\ddagger$ es conocida, entonces, es posible evaluar sus entropías por medio de los métodos de adición de grupos. Pero, debe hacerse una corrección $+RLn\sigma$ para el valor de la entropía del reactante y de $-RLn\sigma^\ddagger$ para $[R-s]^\ddagger$, donde σ y σ^\ddagger son los números de simetría de R y $[R-s]^\ddagger$. Estos parámetros, σ y σ^\ddagger , representan el número de permutaciones que generan configuraciones indistinguibles respecto a la configuración de partida de R y $[R-s]^\ddagger$, respectivamente. Por ejemplo, al metano se le pueden permutar sus átomos de tal

manera que genera cuatro configuraciones indistinguibles asociadas con las permutaciones de los hidrógenos. Para el caso de la acetona, las permutaciones se hacen respecto al oxígeno, el carbono carbonílico y los dos metilos. La acetona tiene dos permutaciones indistinguibles asociadas con la permutación de los metilos. Por lo tanto, ΔS^\ddagger se calcula por medio de [18]:

$$\Delta S^\ddagger = \hat{\Delta S} + R \cdot \ln\left(\frac{\sigma}{\sigma^\ddagger}\right) \quad (29)$$

Donde $\hat{\Delta S}$ es el cambio de entropía asociado a la contribución de grupos, se denomina también entropía intrínseca, independiente de los cambios de simetría durante el proceso de formación del estado de transición. El cociente entre σ y σ^\ddagger se denomina número de *single events*.

Metodologías para el desarrollo de modelos termodinámicos.

Los modelos termodinámicos dan los límites superiores en los rendimientos de los procesos. Esto permite tener una idea del funcionamiento en la práctica de un proceso, así como una guía hacia su optimización.

Partiendo de que se tienen las estructuras moleculares de los sistemas típicos (cargas en procesos) usados en PDVSA, es posible evaluar sus propiedades termodinámicas. Si los sistemas son gaseosos, es posible aplicar los programas DIMOL, COMPASS, y DISCOVER para calcular dichas

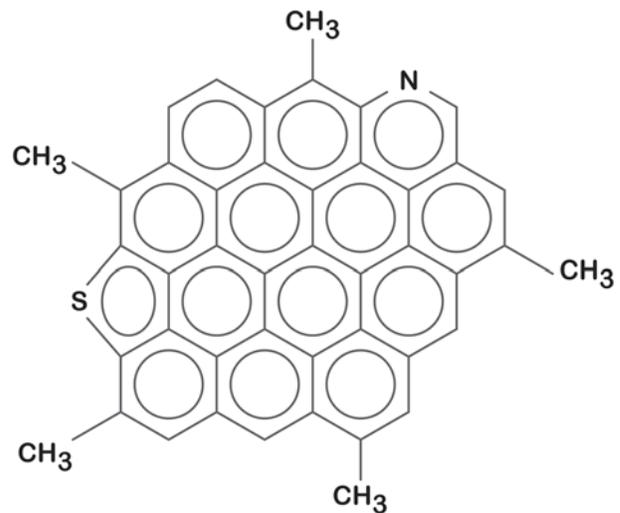


Fig. 2. Estructura molecular propuesta para coque proveniente de la coquificación retardada del residuo de Petrozuata

propiedades. También es posible usar métodos de adición de grupos funcionales, los cuales son muy confiables y de aplicación más simple [11]. Para el caso de sólidos orgánicos e inorgánicos, existe una serie de correlaciones empíricas que son muy confiables [11,12]. En Intevp se ha desarrollado un

modelo termodinámico molecular para la gasificación de coque proveniente de la coquificación retardada del residuo de Petrozuata. Usando información de caracterización de dicho coque y usando como guía las estructuras típicas de asfaltenos [9,17], se propuso un modelo molecular, ver Fig. 2. Con esta estructura molecular, se evaluaron las propiedades termodinámicas usando métodos de adición de grupos [11] y, posteriormente, se usaron métodos de multiequilibrios para calcular la distribución de productos de la gasificación de este coque (hidrógeno, CO, CO₂, H₂S, NO_x). Es bueno mencionar que normalmente estos estudios se hacen usando grafito como una representación del coque. Por lo tanto, el usar una molécula representativa tiene la ventaja de que los resultados están más apegados a la realidad del proceso de gasificación.

CONCLUSIONES

(a) La cinética y termodinámica conforman una plataforma natural donde la Química Computacional puede apoyar los desarrollos tecnológicos de PDVSA Intevep en el área de la Ingeniería Química, por medio de la evaluación de las constantes cinéticas y las constantes de equilibrio a través de metodologías basadas en Mecánica Cuántica y Mecánica Molecular.

(b) En esta revisión se han identificado los dos problemas fundamentales que la Química Computacional necesita resolver para poder tener acceso al nivel de simulación y diseño de procesos. Estos problemas son: el problema de la evaluación de la energía de activación y el problema de la evaluación de la entropía de activación.

(c) En esta revisión se mostraron varias aplicaciones de las metodologías de la Química Computacional en varios problemas típicos de los desarrollos tecnológicos que viene afrontando PDVSA Intevep, así como también las recomendaciones sobre cómo aplicarlas. Se describieron las aplicaciones en síntesis de catalizadores siguiendo un conjunto de protocolos recomendados para la búsqueda de nuevos catalizadores. Se recomendaron metodologías para la generación de moléculas en sistemas complejos. Se propusieron métodos para estudios de reactividad química de cargas en procesos. Finalmente, también se dieron recomendaciones metodológicas para el desarrollo de modelos cinéticos y termodinámicos.

REFERENCIAS

[1] Dumesic J., Milligan B., Greppi L., Balse V., Sarnowski K., Beall Ch., Beall Ch., Kataoka T., Rudd D., Trevino A.; "A Kinetic Modeling Approach to the Design of Catalysts: Formulation of a Catalyst Design Advisory Program", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1399 (1987).

[2] I. Machín, Trino Romero, M. M. Ramírez de Agudelo, in

Elsevier Science B.V., "Dynamics of Surfaces and Reaction Kinetics in Heterogeneous Catalysis", G.F. Froment and K.C. Waugh Editors, pp 517, (1997).

[3] Hegedus L., Aris R., Bell A., Chen N., Gates B., Haag W., Somorjai G., Wei J. Boudart M.; "Catalyst Design: Progress and Perspectives"; John Wiley & Sons: Wiley-International Publication, p.7-10, p.231-244, p.103-139 (1987).

[4] (a) Trapnell W., "Chemisorption", Butterworths, London (1955). (b) Fowler R.; *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **31**, 260 (1935).

[5] Eley D. D.; "Calculation of Heats of Chemisorption", *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 34 (1950).

[6] PDVSA Intevep. Métodos de ensayo para la determinación de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos por cromatografía en capa fina acoplada a un detector de ionización a la llama (TLC-FID). (2001). **AE-0207, 2001**. Petróleos de Venezuela S.A.

[7] R. Neurock, M. Libanati, C. Y. Klein (1989). Modelling asphaltene reaction pathways: Intrinsic Chemistry. *AIChE Symposium series*, University of Delaware, Newark, DE 19716.

[8] González G.; "Programa para la generación de estructuras moleculares promedio de un residuo de vacío proveniente de un crudo pesado venezolano a partir de datos de RMN H¹"; Para optar al título de Ingeniero Químico. Tutor académico: Ing. Karina Álvarez, Tutor industrial: Dr. Iván Machín. Escuela de Ingeniería, Universidad Metropolitana, Venezuela, Caracas, Septiembre de 2005.

[9] Higuerey, I. "Estudio comparativo de la distribución de productos de las reacciones de craqueo térmico y vapocraqueo termocatalítico del residuo Tía Juana Pesado". Tesis Doctoral, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2001.

[10] COMPASS Molecular Mechanics force field, Accelrys - MS Modeling. DISCOVER forcefields for dynamics simulation, Accelrys - MS Modeling.

[11] Perry R., Green D.; "Perry's Chemical Engineers' Handbook", Sixth Edition, McGraw-Hill Book Company (1984). Section 3 pag. 275.

[12] Swalin F.; "Thermodynamics of solids", John Wiley & Sons, Inc. (1962).

[13] Strausz O.; "Structural Studies on Resids: Correlation Between Structure and Reactivity", *AIChE Symp. Ser.*, **85** (273), 1-6 (1989).

- [14] Reynolds J.; "Effect of Prehydrogenation on Hydroconversion of Maya residuum, Part III: Predicting Residuum Processibility by the SARA Separation Method", *AIChE Symp. Ser.*, **87** (282), 62-71 (1991).
- [15] Gavalas G., Cheong P., Jain R., "Model of Coal Pyrolysis. 1. Qualitative Development", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20**, 113-122 (1981).
- [16] Patete M.; "Desarrollo de un modelo cinético detallado para la gasificación con vapor de coque usando una molécula modelo representativa del coque retardado de Petrozuata", Tesis de pregrado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Noviembre de 2004.
- [17] Speight J.; "The chemistry and technology of petroleum", Marcel Dekker, INC. (1980).
- [18] Martinis J.; "Single event kinetic modeling of solid acid alkylation of isobutane with butenes over proton-exchanged Y-zeolites", Thesis Dissertation, Submitted to the Office of Graduate Studies of Texas A&M University, December 2004.
- [19] Thomas J., Thomas W.; "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis", Academic Press, p.34-35, p.24 (1967).
- [20] Acosta A.; "Modelo cinético para la gasificación de coques venezolanos con vapor de agua y catalizadores de níquel", Tesis de Maestría, Escuela de Ingeniería Mecánica, Universidad Simón Bolívar, Caracas, 2006.
- [21] (a) Boudart M., Aldag A., Ptak L., Benson J.; "On the Selectivity of Platinum Catalysts.", *J. Catal.* **11**, 35 (1968).
(b) Poltorak O., Boronin V.; *Zh. Fiz. Khim.*, **40**, 2671 (1966).
(c) Van Hardeveld R., Van Montfoort A.; *Surface Sci.*, **4**, 396 (1966).
- [22] Machín I., Cotte E.; "Pyrolysis Kinetics and Mechanism for Average Molecular Structures of Heavy Oil Crudes". *Computational Chemistry and Molecular Modeling. A Symposium Sponsored by the Petroleum Chemistry Division of the American Chemical Society, 216th ACS National Meeting. August 23-28, 1998 Boston.*
- [23] Neurock M., Klein M.; "When You Can't Measure-model", *Chemtech* 26, September 1993.
- [24] Benson S.; "Thermochemical Kinetics", Wiley-Interscience Publication, (1976).
- [25] (a) Ruetter F., Poveda F.M., Sierraalta A., Rivero J.; *Surf. Sci.* **349** (1996) 241.
- (b) M. Sánchez, F. Ruetter, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **254** (1992) 335



VISIÓN TECNOLÓGICA

VISIÓN TECNOLÓGICA

VISIÓN TECNOLÓGICA

DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES PETROFÍSICAS EN ARENAS NO CONSOLIDADAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

RESUMEN

La técnica de la resonancia magnética nuclear (NMR) es una herramienta usada para determinar propiedades petrofísicas de las rocas de yacimientos en la escala del campo.

Según referencias [1,2], las medidas a escala del campo y sus evaluaciones a escala de laboratorio en muestras consolidadas de roca han logrado exitosamente determinar propiedades petrofísicas tales como: porosidad efectiva (ϕ), saturación irreducible del agua, permeabilidad, fluidos móviles (FFI) y no móviles (BVI) que contribuyen a la definición de un plan de la explotación del yacimiento.

Los resultados indican valores de porosidad entre 30 y 42%, permeabilidad entre 1602 y 2046 mD, y saturación de agua irreducible entre 6,54 y 18,8%. De igual manera, se observaron excelentes correlaciones entre los resultados usando la técnica de RMN y las técnicas convencionales con una desviación de las medidas que alcanzó el 1%. Con base en estos resultados, se demuestra a factibilidad para utilizar la técnica RMN para caracterizar muestras de roca no consolidadas.

Alida Véliz
PDVSA Intevep

Neel Montoya
PDVSA Intevep

DETERMINATION OF PETROPHYSIC PROPERTIES OF UNCONSOLIDATED SANDS THROUGH NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE TECHNIQUE

ABSTRACT

The Nuclear Magnetic Resonance (NMR) technique is a tool used to determine petrophysic properties of reservoir rocks at field scale.

According to references [1, 2], field scale measurements and their lab scale evaluations on consolidated rock samples are accomplished to determine petrophysic properties successfully such as effective porosity (ϕ), irreducible water saturation, permeability, movable (FFI) & non-movable (BVI) fluids. These properties contribute to the definition of a reservoir exploitation plan. In this work, feasibility to use NMR technique in order to characterize 40 unconsolidated rock samples from Orinoco Oil Belt is studied. Additionally, a methodology to determine petrophysic properties through distribution curves of relaxation time (T_2) from samples is developed. NMR measurements were carried out by using MARAN Ultra II equipment, Resonance Instruments. In this study, special cells to pack sands by using brine were designed.

Results indicate porosity values between 30 and 42%, permeability 1602 and 2046 mD and irreducible water saturation 6, 54 and 18, 89%. As well, excellent correlations between results by using NMR technique and conventional techniques were also obtained with a measurement deviation that reached 1%. On the basis of results, feasibility to use NMR technique to characterize unconsolidated rock samples is demonstrated.

El fenómeno de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) fue descubierto en el año 1946 por los físicos estadounidenses Purcell y Bloch, quienes en 1952 reciben el premio Nobel en Física por sus trabajos en esta área. En la actualidad es una herramienta de gran utilidad, no sólo en la física sino también en otras ciencias como la medicina, biología y química. Es importante destacar su auge actual en la industria del petróleo.

Con la invención de las herramientas de perfilaje con RMN, las cuales usan imanes permanentes y radio frecuencias pulsantes, es posible la aplicación de técnicas sofisticadas para determinar propiedades de las formaciones *in situ*. Esta capacidad inicia una nueva era en la evaluación de yacimientos y análisis de muestras de rocas consolidadas o no consolidadas, así como muestras de fluidos. Las mediciones en campo, a través de los denominados perfiles y sus correspondientes evaluaciones en laboratorio sobre muestras representativas de rocas, han logrado dar

soluciones en la determinación de variables petrofísicas, tales como: porosidad total y efectiva, permeabilidad, índice de fluido libre y fluido ligado, que han contribuido en la industria petrolera a la toma de decisiones significativas en la evaluación de formaciones.

Las mediciones de RMN se basan en la manipulación de los núcleos de hidrógeno contenidos en los fluidos, una vez sometidos a la influencia de campos magnéticos en la que se produce una señal denominada relajación magnética transversal la cual es captada por una antena.

Esta señal es producto de la interacción de los momentos magnéticos de los núcleos de hidrógeno con las paredes del poro y con propiedades intrínsecas de los fluidos. La primera provee información acerca del tipo de roca y del tamaño de poros; la segunda está vinculada con la generación de campos magnéticos en el seno del fluido, relacionados con su densidad y viscosidad.

Las compañías petroleras utilizan las mediciones de RMN en una variedad de aplicaciones cada vez más numerosas. Hoy en día, las aplicaciones de la tecnología de RMN permiten obtener información confiable sobre la porosidad y la permeabilidad de la formación, además de la caracterización de los fluidos contenidos dentro de la misma.

En el presente trabajo se evalúa la factibilidad de usar RMN para caracterizar rocas no consolidadas y desarrollar una metodología que permita estimar las propiedades petrofísicas a través de las curvas de distribución del tiempo de relajación T_2 de las señales RMN. La curva de distribución suministra información de la distribución de tamaño de poro, fluido libre y fluido irreducible, así como la porosidad y la permeabilidad con la finalidad de mejorar la descripción del yacimiento.

TEORÍA RMN

Fundamentos físicos de la aplicación de RMN en la evaluación de formaciones

La técnica de resonancia magnética nuclear (RMN), como herramienta petrofísica para la evaluación y cuantificación de yacimientos, ha proporcionado importantes avances

en la determinación de medidas como la porosidad efectiva, estimación de la saturación irreducible de agua, permeabilidad y tipo de hidrocarburo. La porosidad RMN se deriva independientemente de la litología de la formación y los ecos de resonancia magnética permiten relacionar la granulometría con el tamaño de los poros, para establecer la permeabilidad del yacimiento.

Principios físicos

A continuación se resume el principio físico de RMN: los núcleos atómicos poseen un momento magnético y se comportan como imanes en rotación. Estos imanes interactúan con los campos magnéticos externos y producen señales que son medibles y se pueden maximizar si los campos oscilan a la frecuencia de resonancia de un núcleo en particular. Los perfiles basados en la técnica RMN utilizan esta señal para medir la cantidad y distribución espacial del hidrógeno. El hidrógeno tiene un momento magnético relativamente grande, por lo que la RMN en las rocas da una indicación directa de los fluidos contenidos en los poros.

Las mediciones que se realizan en RMN consisten en una serie de manipulaciones de los núcleos de hidrógeno

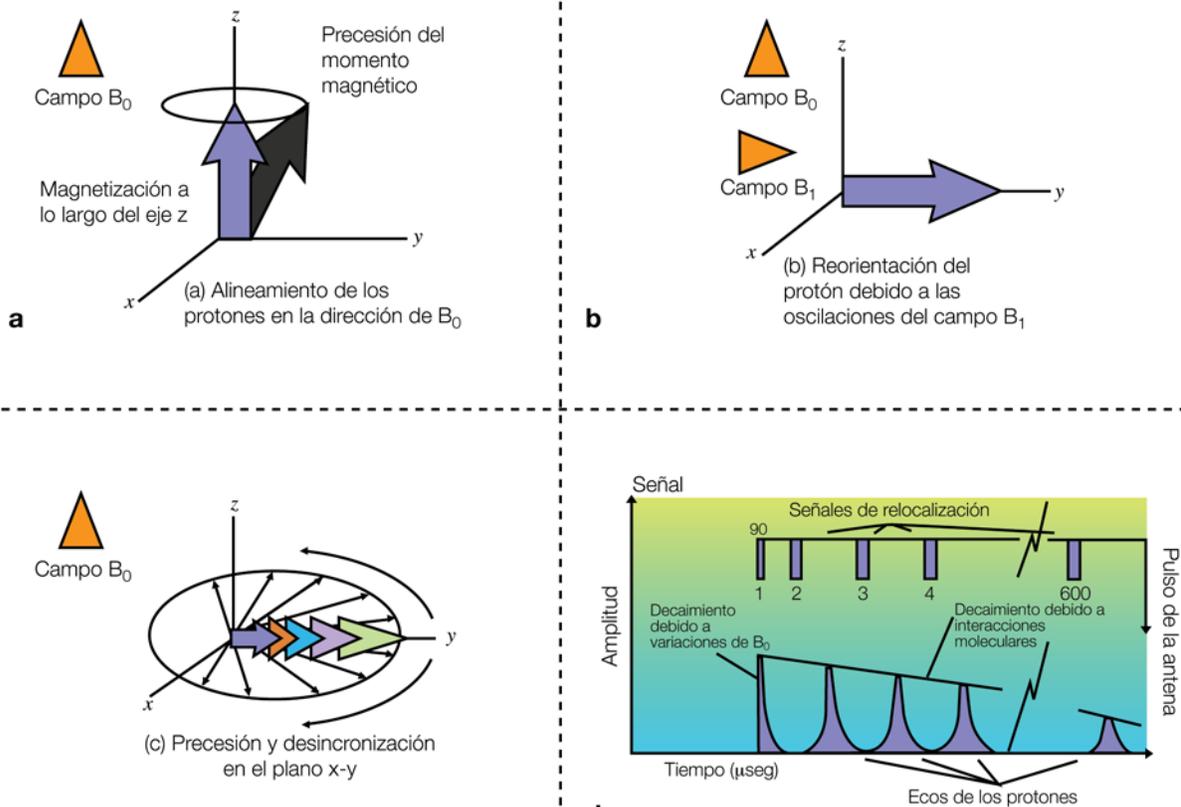


Fig. 1. Principio físico de la técnica de RMN [2]

(protones). Una secuencia de mediciones comienza con una alineación de los núcleos de hidrógeno, seguidos por perturbaciones que causan la inclinación y precesión de los ejes de rotación de los protones, seguidos con desfasajes y refocalización repetidos (Fig. 1)

La alineación de los protones (Fig. 1 a) se obtiene aplicando un campo magnético estático grande B_0 . Dicha alineación toma un tiempo finito caracterizado por la constante de tiempo T_1 . La perturbación del eje de rotación de los protones (Fig. 1 b) se genera al transmitir un campo magnético oscilante B_1 , perpendicular a la dirección de B_0 . La inclinación del eje de rotación de los protones se controla con la intensidad del campo B_1 y su tiempo de activación. La frecuencia de oscilación se escoge de tal modo que coincida con la frecuencia de resonancia del hidrógeno en el campo B_0 .

Una vez que los ejes de los protones se han inclinado de acuerdo con el nuevo campo existente, inician un movimiento de precesión en el plano perpendicular a B_0 (Fig. 1 c). Esto genera un campo magnético pequeño detectado como una señal por la misma antena que transmite el campo B_1 . Esta señal decae a medida que los protones pierden sincronización debido a variaciones locales en el campo B_0 y a interacciones moleculares (Fig. 1 d).

La desincronización causada por las variaciones de B_0 se puede restaurar temporalmente mediante manipulaciones de enfoques repetidas. Luego de cada resincronización, o eco, la señal habrá perdido energía debido a interacciones moleculares de acuerdo con una constante de tiempo T_2 , conocida como decaimiento (o relajación). Los parámetros T_1 y T_2 son diferentes, pero se ha demostrado en pruebas de laboratorio que se encuentran estrechamente relacionados y se ha reportado que para la mayoría de las rocas saturadas con agua la relación entre ambos varía entre 1,5 y 2,5. Aún así, la constante T_2 es el parámetro de RMN que se utiliza con más frecuencia, debido a que requiere de un tiempo más corto para su determinación, por lo cual resulta más conveniente para el perfilaje continuo [2].

Petrofísica y RMN

Porosidad de RMN y su caracterización

Se ha demostrado con análisis de laboratorio que, al realizar mediciones de RMN en rocas mojada y saturadas con agua, a cada tamaño de poro le corresponde un tiempo de relajación T_2 . A medida que el tamaño de poro es menor el T_2 disminuye y viceversa.

La forma de la curva de distribución de T_2 representa la distribución de porosidad de acuerdo con el tamaño de

poro. Como en la práctica es muy difícil considerar a cada poro individualmente, todos los poros con relaciones superficie–volumen similares se agrupan juntos [3]. Por lo tanto, en una curva de distribución de T_2 , la porosidad total está representada por la suma de las porosidades asociada a cada tamaño de poro. De esta manera, el área bajo la curva de distribución de T_2 es proporcional a la porosidad total de una roca.

La relación utilizada para obtener la porosidad total de una muestra 100 % saturada con agua, con datos provenientes de la curva de distribución de T_2 , es la siguiente:

$$\Phi_{RMN} = \frac{A_1}{A_2} \times 100\% \quad (1)$$

donde Φ_{RMN} es la porosidad obtenida por RMN, A_1 es el área bajo la curva de distribución de T_2 para el tapón saturado y A_2 es el área bajo la curva del volumen de agua o área bajo la curva del volumen equivalente de agua.

Debido a la dificultad y el error que se induce al tratar de realizar la medición de RMN para cada uno de los volúmenes netos de las muestras, se realizó la medición RMN del agua para 5 volúmenes fácilmente reproducibles y se obtuvo una correlación lineal, la cual fue utilizada para obtener el volumen equivalente de agua para cada tapón.

Cabe destacar que el área bajo la curva de distribución de T_2 obtenida con el equipo de RMN debe dividirse entre el número de mediciones (NS) realizada en el experimento para cada muestra, para obtener un área promedio equivalente, debido a que el área que se refleja originalmente en el equipo es la suma del área obtenida para cada medición.

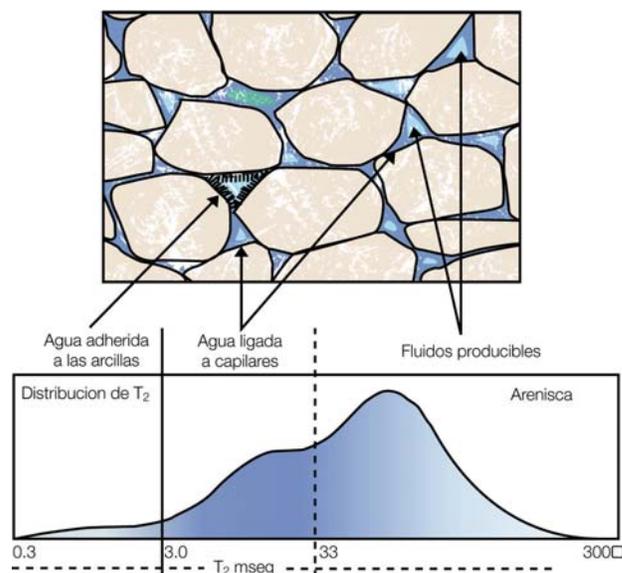


Fig. 2. Modelo de porosidad en comparación con la distribución T_2 [3]

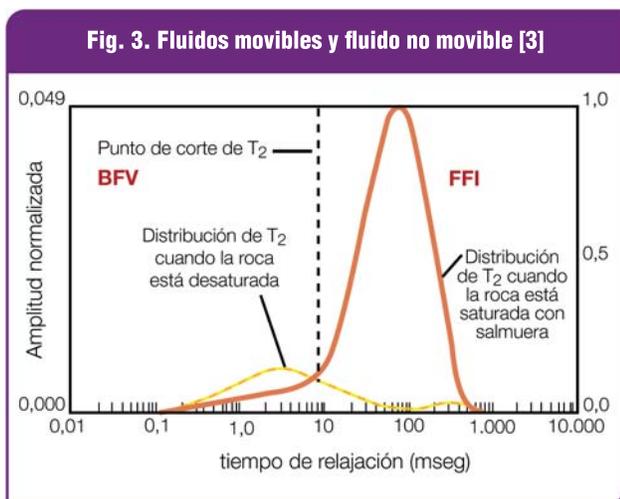
En la Fig. 2 se muestra un modelo de porosidad de un yacimiento de arenisca relacionado con la distribución de la señal T_2 .

Se observa que los picos de la distribución reflejan las porosidades parciales de la roca que dependen de diferentes estados físicos del agua. El agua ligada a las arcillas, debido a fuerzas electroquímicas que mantienen el agua en las arcillas (capacidad de intercambio catiónico), tiene el intervalo de tiempos cortos, de 0,1 a 3 ms aproximadamente. Fuerzas mecánicas mantienen el agua fija contra los granos de la matriz (presiones capilares), que se denomina agua ligada a los capilares o agua irreducible. Estos volúmenes de agua representan un intervalo de T_2 entre 3 y 33 ms aproximadamente. Por último, el agua libre almacenada en los poros grandes tiene los tiempos de relajación más largos que van de 33 a 3000 ms dependiendo del tamaño de los poros y de la cantidad de fluidos almacenados [4, 5, 6].

Saturación de agua irreducible (S_{iw}), fluido movable (FFI) y volumen de fluido no movable (BFV)

La saturación de agua irreducible corresponde a la porción de agua contenida en la roca que no es posible producir. Al realizar las mediciones de RMN en muestras saturadas en condición de agua irreducible, es posible obtener parámetros de relevancia que posteriormente permitirán conocer la capacidad de producción de fluidos que posee una formación; estos parámetros son: el fluido movable (FFI), el cual representa la cantidad de fluidos que se pueden producir de la roca; y el volumen de fluido no movable (BFV), el cual es denominado volumen bruto de agua irreducible (BVI) y representa los fluidos que quedarán atrapados, es decir, inmóviles dentro del volumen poroso; estos parámetros son indicativos de la cantidad (saturación) de fluidos que se puede producir en la roca medida.

Los valores del índice de fluido movable y fluido no movable



se determinan aplicando un tiempo de corte denominado T_2 de corte, a la distribución del tiempo de relajación T_2 . El área bajo la curva a la derecha del valor de corte indica los poros grandes donde se encuentran los fluidos producibles (agua y petróleo) y el área a la izquierda del T_2 de corte representa los poros pequeños que contienen los fluidos que están atrapados por presión capilar o por la atracción de las arcillas incapaces de producir [2, 4,5] (Fig. 3).

Uno de los objetivos en el análisis de Resonancia Magnética en muestras de roca es determinar la distribución de T_2 para el tapón 100% saturado de agua y su comparación con otra distribución, que se obtiene después de la centrifugación de la muestra a una presión capilar específica. Esta curva se conoce como la distribución de fluido ligado y su integración produce la fracción de porosidad de agua irreducible, ϕ_{BFV} . También equivale a la saturación de agua irreducible RMN que es comparable con la S_{wi} calculada por la centrifugación de las muestras.

Estimación de la permeabilidad a partir de RMN

La permeabilidad es una de las propiedades más importantes tanto en la caracterización como en la simulación de yacimientos y, por ende, influye en las decisiones que determinan el desarrollo de los mismos. El problema radica en que existen pocas fuentes para obtenerla directamente. Las pruebas de pozos (pruebas de presiones y pruebas durante la perforación) proveen información de la productividad o la capacidad de flujo; sin embargo, no generan información referente a la heterogeneidad del yacimiento. Las pruebas hechas a la formación por medio de trabajos con guaya (RFT o DMT) también proporcionan datos de permeabilidad, pero con un intervalo de investigación mucho menor que los anteriores, además de que no generan información confiable de la capacidad de flujo del yacimiento por el poco volumen de fluidos que pueden manejar. La mayor desventaja que presentan estas opciones son sus limitaciones por costo y tiempo; además, no es posible con estas herramientas generar un registro detallado de permeabilidad de la formación analizada [7].

Una de las aplicaciones más importantes obtenidas de los registros de RMN es la capacidad que poseen para generar un perfil de permeabilidad en tiempo real.

Para estimar la permeabilidad con RMN es necesario aplicar métodos que básicamente son una combinación de modelos y relaciones experimentales, y teóricas, en los cuales la permeabilidad se relaciona con la porosidad y en algunos casos con el radio de garganta de poro [8].

Entre los modelos más utilizados para determinar permeabilidad con los datos de RMN están el modelo de fluido libre (o de Timur-Coates) y el modelo del T_2 medio.

Modelo de fluido libre (Timur-Coates)

Este modelo en su forma general expresa la permeabilidad (K) de la siguiente manera:

$$K = a \cdot (\phi_{RMN})^4 \cdot \left(\frac{FFI}{BFV}\right)^2 \quad (2)$$

donde:

FFI : índice de fluido movable como fracción

BFV : volumen de fluido no movable como fracción

a : constante que depende de la formación (1×10^4 mD para areniscas)

ϕ_{RMN} : porosidad por Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Este método utiliza la relación entre el agua libre (FFI) y el agua no producible (BFV) como indicador del tamaño de la garganta de poro [2].

Modelo del T_2 Medio

Este modelo también denominado SDR (por las siglas de Schlumberger Doll Research) está descrito por la siguiente ecuación:

$$K = a \cdot (\phi_{RMN})^4 \cdot (T_{2M \text{ Log}})^2 \quad (3)$$

donde:

$T_{2M \text{ Log}}$: media logarítmica de T_2

a : constante que depende de la formación, por lo general es igual a 4 mD/(ms)² para arenisca y de 0,4 mD/(ms)² para los carbonatos.

ϕ : es la porosidad expresada como fracción

En este modelo el promedio logarítmico de T_2 ($T_{2M \text{ Log}}$) es utilizado como indicador del tamaño de la garganta de poro [2].

En los laboratorios de PDVSA Intevep se ha desarrollado un modelo que demuestra ser efectivo en el análisis de permeabilidad RMN. Este modelo básicamente es una modificación del modelo de Timur-Coates; la ecuación que rige el mismo es la siguiente:

$$K = a \cdot (\phi_{RMN})^b \cdot (FFI)^c \quad (4)$$

Tanto en este modelo como en los anteriores las constantes a , b y c son determinadas empíricamente en el laboratorio de manera de obtener una representación fiel para el modelo usado.

T_2 de corte óptimo

La determinación del T_2 de corte óptimo es uno de los principales objetivos en el análisis de Resonancia Magnética Nuclear en el laboratorio, ya que permite cuantificar el FFI y el BFV, y así poder tener un estimado de la cantidad de fluido producible y de fluido que quedará atrapado en el medio poroso. Estos datos son necesarios al momento de utilizar la herramienta de RMN en el pozo e interpretar las curvas obtenidas, para así evitar los errores que se cometen cuando se utilizan T_2 de corte estándares (por ejemplo: 33 ms para areniscas), lo cual puede generar estimaciones de fluidos producibles por encima o por debajo del valor real [8].

MEDICIONES DE LABORATORIO

Para cumplir con los requerimientos del equipo de laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear, las muestras deben empacarse a un tamaño estándar. Las muestras por lo general contienen impurezas o restos de crudo que es necesario extraer, por esto es necesario lavarlas con solventes como el tolueno y metanol. Una vez que las muestras estén limpias de crudos y sales, debe evaporarse el solvente que contiene su espacio poroso en un horno al vacío con una temperatura de secado de 100°F (38°C). Luego, los tapones se saturan con una solución salina similar al agua de formación de la cual se extrajeron las muestras.

Para realizar las mediciones de RMN, se utilizó el equipo de laboratorio Maran Ultra de Resonance Instruments. Los datos fueron adquiridos con el programa RiRMN que controla el equipo.

El tiempo de relajación transversal, T_2 , se midió usando una secuencia de pulsos Carr-Pulcell-Meiboom-Gill (CPMG). Los datos adquiridos se reflejan en un ajuste multiexponencial de la curva de decaimiento del tiempo T_2 que se realiza por el software. Luego, son calculadas las curvas de distribución T_2 por medio de la transformada inversa de Laplace.

Una vez que se evaluaron todas las muestras saturadas, se llevó a cabo el proceso de desaturación mediante centrifugación del tipo aire-agua. Se usó un equipo a una velocidad por un tiempo, que es el tiempo estimado para el cual las muestras llegan al punto de saturación irreducible. Se calculó la saturación de agua irreducible por peso (S_{iwr}). Por último, se midieron las muestras centrifugadas siguiendo el mismo procedimiento anterior, con la diferencia de que los parámetros usados en esta adquisición varían.

Para estimar la permeabilidad se utilizó el Modelo Timur-Coates y una modificación de dicho modelo (descrito en este análisis como Modelos de Timur-Coates Modificado)

RESULTADOS

De las mediciones de RMN realizadas hechas sobre las muestras de rocas no consolidadas, se obtuvo como resultado un intervalo de porosidad de (30,28 - 42,48)%. Los valores de permeabilidad varían desde 1602,32 mD hasta 2046,44 mD.

La correlación de las medidas de porosidad convencional con las obtenidas en el laboratorio por RMN es de 79%,

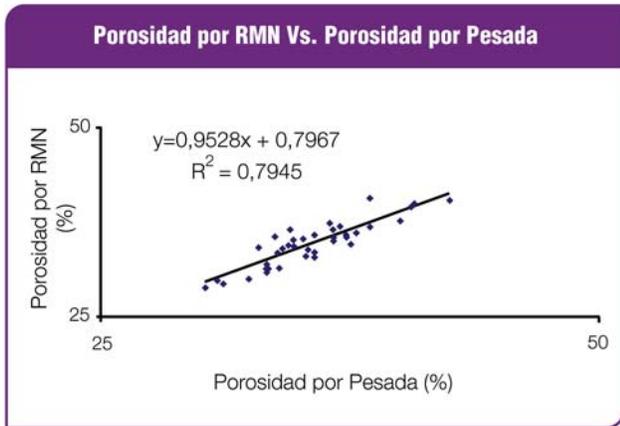


Fig. 4. Correlación porosidad

como se puede observar en la Fig. 4.

Los resultados de saturación de agua irreducible, obtenida mediante RMN y por el método de pesada para el conjunto de muestras estudiadas presentan un índice de correlación de 91%, (Fig. 5) lo cual demuestra la efectividad de la técnica de RMN para cuantificar el porcentaje de fluidos irreducible presente en el espacio poroso.

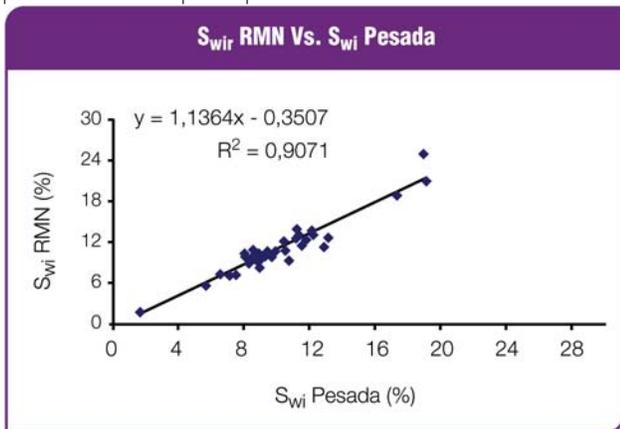


Fig. 5. Correlación saturación irreducible de agua (S_{wi})

Los modelos de laboratorio de permeabilidad RMN (Timur-Coates y Timur-Coates Modificado) presentan correlaciones buenas (68% a 76%) con la permeabilidad convencional

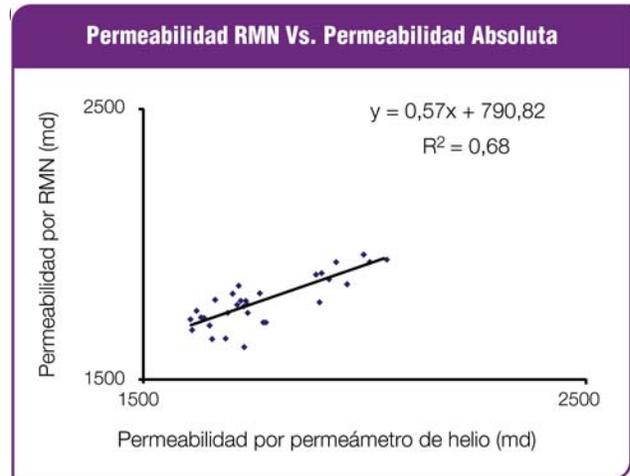


Fig. 6. Correlación entre permeabilidad Timur-Coates y convencional

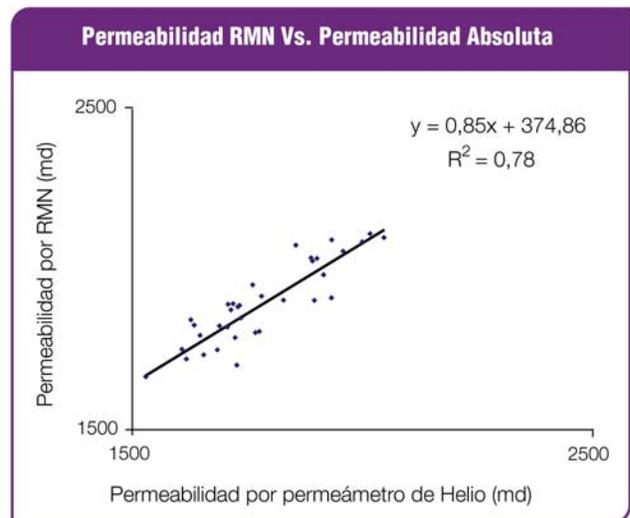


Fig. 7. Correlación entre permeabilidad Timur-Coates modificada y convencional

El T_2 corte óptimo apropiado para la zona de interés ubicada

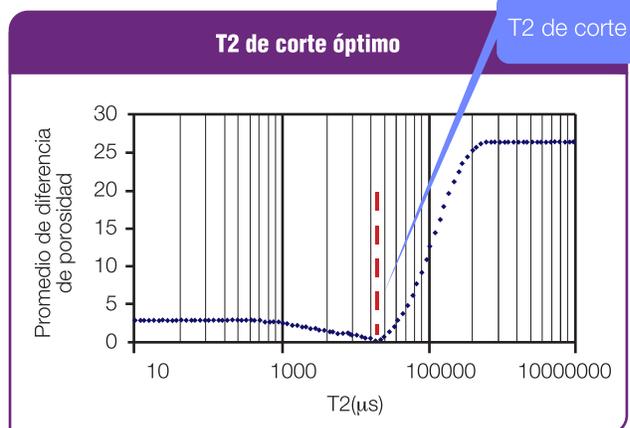


Fig. 8. T_2 corte óptimo para el grupo de muestras analizadas

entre 4000 a 5907 pies fue de 18,53 ms. Si se considera el tiempo de corte de 33 ms que se establece para arenas en el análisis de registros de Resonancia Magnética Nuclear, el fluido libre en el yacimiento se subestima y los cálculos de producción serían errados y representaría una pérdida económica importante para la industria. En la Fig. 8 se presenta el $T_{2\text{corte}}$ óptimo para el pozo analizado.

CONCLUSIONES

De las mediciones de resonancia magnética nuclear hechas sobre las muestras de rocas no consolidadas para la determinación de propiedades petrofísicas (porosidad, permeabilidad y saturación de agua irreducible) se obtuvieron excelentes correlaciones entre los resultados obtenidos utilizando RMN y aquellos obtenidos mediante análisis convencionales.

El modelo experimental para estimar permeabilidad mediante RMN que mejor correlacionó con los análisis convencionales fue el de Timur-Coates modificado (76%).

Para el conjunto de muestras no consolidadas estudiadas proveniente de un pozo del oriente del país, se obtuvieron tiempos de T_2 de corte óptimo inferiores al valor teórico estimado para las areniscas (33 ms), lo cual indica que existirá una menor cantidad de fluido que quedará atrapado en el medio poroso mientras que la mayor parte del fluido (agua de formación en este caso) será producible y de utilizarse el T_2 de corte teórico se estaría incurriendo en una subestimación de los fluidos producibles; el T_2 de corte óptimo para el pozo analizado fue de 18,53 ms.

REFERENCIAS

[1] SALAZAR, Jesús. Determinación de permeabilidad y porosidad en carbonatos a partir de mediciones de Resonancia Magnética Nuclear y registros de pozos haciendo uso de Redes Neuronales Artificiales. [Trabajo Especial de Grado]. Universidad Central de Venezuela. Los Teques, Venezuela: Intevep; 1999.

[2] SCHLUMBERGER. "Evaluación de Nuevos Pozos: Capítulo 5", WEC, Venezuela, 997.

[3] ALLEN, David; Crary, Steve; Freedman, Bob. "How to Use Borehole Nuclear Magnetic Resonance", oilfield review 9 no. 4, pag. 34-57; 1997.

[4] CEDILLO, Iván. Tecnología de Resonancia Magnética Nuclear en la Evaluación Petrofísica del Yacimiento C-5 de la Formación Misoa, Lago de Maracaibo. [Trabajo Especial de Grado]. Universidad Simón Bolívar, Sartenejas. Los Teques,

Venezuela: Intevep; 1999.

[5] RODRÍGUES, Patricia. Estimación de propiedades de fluidos en medios porosos a través de Resonancia Magnética Nuclear. [Trabajo de Grado de Maestría]. Universidad Simón Bolívar, Sartenejas. Los Teques, Venezuela: Intevep; 2000.

[6] OSTROFF, G. "Integration of NMR and Conventional Log Data for Improved Petrophysical Evaluation of Shaly Sands". En: Western Atlas Services Publications, Houston; 1999.

[7] GEORGI, D. "Permeability Profiles - Key to Reservoir Management". En: Western Atlas Services Publications, Houston; 1997.

[8] ALLEN, David; Crary, Steve; Freedman, Bob. "How to Use Borehole Nuclear Magnetic Resonance", oilfield review 9 no. 4, pag. 34-57; 1997.



VISIÓN TECNOLÓGICA

VISIÓN TECNOLÓGICA

VISIÓN TECNOLÓGICA

PATENTES

Se presenta una breve descripción de las patentes otorgadas a PDVSA Intevep en los años 2006, 2007 y 2008.

2008

Número de la Patente: US 7,316,807

Título: crystalline composition, preparation and use

Inventores: Andrés Quesada Pérez y Gerardo Vitale Rojas

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 8 de enero de 2008

Resumen:

A porous crystalline composition having a molar composition as follows: $YO_2 \cdot mX_2O_3 \cdot nZO$, wherein Y is a tetravalent element selected from the group consisting of silicon, germanium, tin, titanium and combinations thereof, X is a trivalent element selected from the group consisting of aluminum, gallium, boron, iron and combinations thereof, Z is a divalent element selected from the group consisting of magnesium, zinc, cobalt, manganese, nickel and combinations thereof, m is between about 0 and about 0.5, n is between about 0 and about 0.5; and the composition has an x-ray diffraction pattern which distinguishes it from the materials. A process for making the composition, and a process using the composition to treat an organic compound are also provided.

Número de la Patente: US 7,338,795

Título: biodesulfurization of hydrocarbons

Inventores: Gerardo Vitale Rojas y Andrés Quesada Pérez

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 4 de marzo de 2008

Resumen:

A process for treating liquid hydrocarbon, includes the steps of providing a liquid hydrocarbon containing complex sulfur-containing compounds, providing a bioactive material selected from or derived from members of genus *Alcaligenes*; and exposing the liquid hydrocarbon to the bioactive material under effective conditions such that the bioactive material interacts with the complex sulfur compounds and transforms the organic sulfur-containing compounds into inorganic sulfur compounds.

Número de la Patente: US 7,390,358

Título: modified kaolin compositions and methods for making same

Inventores: Andrés Quesada Pérez y Gerardo Vitale Rojas

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 24 de junio de 2008

Resumen:

A method for preparing a modified kaolin clay, includes the steps of providing a kaolin clay material having a starting ratio of silica to alumina; mixing the kaolin clay material with acid so as to form a substantially, homogeneous paste; calcining the paste so as to provide a calcined acid-treated clay material; mixing the calcined acid-treated clay material in water so as to form a suspension; precipitating aluminum from the suspension so as to produce a reduced aluminum suspension; and obtaining a modified clay material from the reduced aluminum suspension, wherein the modified clay material has a final ratio of silica to alumina which is higher than the starting ratio.



2008

Número de la Patente: US 7,377,314

Título: downhole gas separator

Inventores: Pedro González

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 27 de mayo de 2008

Resumen:

A downhole gas separator includes an external tube having a closed bottom and an open top; and an internal tube positioned eccentrically within the external tube and having an open bottom and a top adapted for connection to a production tube. The internal tube can alternatively be connected to a jump intake. The separator is positioned eccentrically within a casing, and provides for separation of gas from produced fluids before the fluids enter the production tube and/or pump.

Número de la Patente: US 7,413,669

Título: separator for liquids and/or multiphase fluids

Inventores: José Rafael González y Jorge Ramírez

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 19 de agosto de 2008

Resumen:

A separator including a conical member having a base; a substantially cylindrical member extending from the base; a separator inlet for introducing liquid to be separated into the conical member in a substantially tangential direction with respect to a sidewall of the conical member; a heavy phase outlet communicated with an apex portion of the conical member; and a light phase outlet communicated with the cylindrical member.

Número de la Patente: US 7,429,620

Título: surfactant package for well treatment and method using same

Inventores: Manuel Mas, Alicia colina y Williams Aular

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 30 de septiembre de 2008

Resumen:

A surfactant blend for servicing wells includes a first non-ionic surfactant having a hydrophilic-lipophilic balance of between about 10 and about 15, a second non-ionic surfactant having a hydrophilic-lipophilic balance of between about 2 and about 6, and an ionic surfactant.

Número de la Patente: US 7,446,077

Título: selective sulfur removal from hydrocarbon streams by absorption

Inventores: M. M. Ramírez-Corredores; Zaida Hernández; Julia Guerra y Raúl V. Navar

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 4 de noviembre de 2008

Resumen:

An adsorbent for selective removal of sulfur from a hydrocarbon feedstock includes a matrix material having a surface area of at least about 400m²/g and a surface acidity of less than about 0.20 μmol/m²; and a metal phase dispersed through the matrix, the metal phase being selective to reversible adsorption of sulfur. A process for using and method for making the adsorbent are also provided.

2007

Número de la Patente: US 7,166,209

Título: Hydroprocessing Process

Inventores: Carlos Gustavo Dassori

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 23 de enero de 2007

Resumen:

A process for hydroprocessing a hydrocarbon feedstock includes the steps of providing a hydrocarbon feed having an initial characteristic, providing a first hydrogen-containing gas; feeding the hydrocarbon feed and the first hydrogen-containing gas cocurrently to a first hydroprocessing zone so as to provide a first hydrocarbon product; providing a plurality of additional hydroprocessing zones including a final zone and an upstream zone; feeding the first hydrocarbon product cocurrently with a recycled gas to the upstream zone so as to provide an intermediate hydrocarbon product; and feeding the intermediate hydrocarbon product cocurrently with a second hydrogen-containing gas to the final zone so as to provide a final hydrocarbon product having a final characteristic which is improved as compared to the initial characteristic.

Número de la Patente: US 7,176,246

Título: Process for converting heavy crude oils and petroleum coke to syngas using external source of radiation

Inventores: Domingo Rodríguez, Alfredo Morales, Julián Blanco, Manuel Romero y Aldo Steinfeld.

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 13 de febrero de 2007

Resumen:

A process for thermochemical conversion of heavy oil and petroleum coke to fluid fuels includes the steps of providing a fossil fuel selected from the group consisting of heavy oil, petroleum coke and mixtures thereof; and exposing the fossil fuel to an external source of concentrated radiation so as to increase the temperature of the fossil fuel, supply high-temperature heat required for the desired endothermic conversion process, and convert the fossil fuel to a product selected from the group consisting of hydrogen, carbon monoxide, gaseous hydrocarbons and mixtures thereof.

Número de la Patente: US 7,244,351

Título: Desulfurization process of hydrocarbon feeds with electrolytic hydrogen

Inventores: Víctor Báez Báez y Diego Sánchez M.

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 17 de julio de 2007

Resumen:

A process for removing sulfur from hydrocarbon feeds, including the steps of providing a hydrocarbon feed containing sulfur; providing a cell having two compartments and a membrane separating the compartments; flowing a hydrogen source through one compartment; flowing the hydrocarbon feed through the other compartment; applying a current across the hydrogen source compartment whereby hydrogen diffuses through the membrane from the hydrogen source to the hydrocarbon feed, whereby the hydrogen reacts with sulfur to form H₂S and produce a treated hydrocarbon.

2007

Número de la Patente: US 7,256,220

Título: Hydrogenation catalyst with improved textural properties

Inventores: Jorge M. Martinis; Maria E. Valera, José R. Velásquez y Angel R. Carrasquel

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 14 de agosto de 2007

Resumen:

A method is provided for making a catalyst support, and includes the steps of providing an aqueous suspension of refractory inorganic oxide and refractory inorganic carbide; forming the suspension into droplets; exposing the droplets to a gelling agent whereby the droplets are at least partially solidified so as to provide substantially sphere-shaped portions of refractory inorganic oxide and refractory inorganic carbide; and drying and calcining the sphere-shaped portions so as to provide substantially spherical particles of catalyst support containing refractory inorganic oxide and refractory inorganic carbide. Catalytically active metal phases and hydrogenation processes using the catalyst are also described.

Número de la Patente: US 7,276,093

Título: Water in hydrocarbon emulsion useful as low emission fuel and method for forming same

Inventores: Hercilio Rivas, Xiomara Gutiérrez, Manuel A. González, Geoffrey McGrath, Migdalia Carrasqueño, Francisco López-Linares y Roberto Galiasso

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 2 de octubre de 2007

Resumen:

A water-in-hydrocarbon emulsion includes a water phase, a hydrocarbon phase and a surfactant, wherein the water phase is present in an amount greater than or equal to about 5% vol. with respect to volume of the emulsion, and the water phase and the surfactant are present at a ratio by volume of the water phase to the surfactant of at least about 1. A method for preparing the emulsion is also provided.

Número de la Patente: US D553,648 S

Título: Gasoline dispensary

Inventores: Wilburg J. Laya H, Luis Fuentes y Wilburg Laya M

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 23 de octubre de 2007

Reivindicación:

The ornamental design of a gasoline dispensary.

Número de la Patente: US 7,297,319

Título: aluminosilicate compositions, preparation and use

Inventores: Gerardo Vitale Rojas y Andrés Quesada Pérez.

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 20 de noviembre de 2007

Resumen:

A metalloaluminosilicate composition includes an aluminosilicate composition having an aluminosilicate framework and containing at least one metal, wherein a substantial portion of the metal is incorporated into the aluminosilicate framework and containing at least one metal, wherein a substantial portion of the metal is incorporated into the aluminosilicate framework. A higher concentration of the metal is incorporated into the framework of the catalyst than is present at the surface of the catalyst.



2006

Número de la Patente: US 7,028,535

Título: System and method for detecting and measuring liquid carry over in a gas stream

Inventores: Pedro Ortega y Gonzalo China

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 18 de abril de 2006

Resumen:

A system for automatically detecting liquid carry over in a gas stream includes a sample line communicated with the gas stream for separating a sample of the gas stream; and an impactometer positioned along the line for being impacted by the sample, and for generating a signal indicative of sample density.

Número de la Patente: US 7,032,449

Título: Measurement of fluid properties in vessel and sensor for same

Inventores: Oswaldo Rivas P

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 25 de abril de 2006

Resumen:

A sensor for measuring properties of a fluid in a vessel, includes a sensor mount adapted to mount within a wall of a vessel; a sensor body extending substantially vertically from the sensor mount; and a plurality of sensors spaced vertically along the sensor body, whereby at least one of level, density, temperature and pressure of fluid in the vessel can be measured.

Número de la Patente: US 7,037,961

Título: Method for preparation of asphalt composition

Inventores: Hercilio Rivas y Pedro Blanco

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 2 de mayo de 2006

Resumen:

A method for preparing an asphalt composition includes the steps of providing asphalt; mixing sulfur with the asphalt at a temperature greater than 200° C to provide a sulfur-asphalt blend; providing a heavy aromatic oil; and mixing the heavy aromatic oil with the sulfur-asphalt blend to provide the asphalt composition. Polymers can also advantageously be incorporated into the asphalt composition.

Número de la Patente: US 7,041,274

Título: Alluminosilicate compositions, preparation and use

Inventores: Gerardo Vitale-Rojas y Andrés Miguel Quesada Pérez

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 9 de mayo de 2006

Resumen:

A metalloaluminosilicate composition includes an aluminosilicate composition having an aluminosilicate framework and containing at least one metal, wherein a substantial portion of the metal is incorporated into the aluminosilicate framework. A higher concentration of the metal is incorporated into the framework of the catalyst than is present at the surface of the catalyst.

2006

Número de la Patente: US 7,067,053

Título: Additives for improving thermal conversion of heavy crude oil

Inventores: Edgar A. Cotte e Ivan C. Machin

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 27 de junio de 2006

Resumen:

A Process for upgrading a heavy crude oil includes the steps of providing a heavy crude oil; and exposing the heavy crude oil to residue conversion conditions in the presence of a free radical generator and a hydrogen donor, whereby the free radical generator enhances reactions to form distillates, and the hydrogen donor inhibits reactions to form coke.

Número de la Patente: US 7,097,815

Título: Hydroprocessing process

Inventores: Carlos Gustavo Dassori; Nancy Fernández; Rosa Arteca y Carlos Castillo

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 29 de agosto de 2006

Resumen:

A Process for hydroprocessing a hydrocarbon feedstock, includes the steps of providing a hydrocarbon feed having an initial characteristic; providing a first hydrogen-containing gas; feeding the hydrocarbon feed and the first hydrogen-containing gas cocurrently to a first hydroprocessing zone so as to provide a first hydrocarbon product; providing a plurality of additional hydroprocessing zones including a final zone and an upstream zone; feeding the first hydrocarbon product cocurrently with a recycled gas to the upstream zone so as to provide an intermediate hydrocarbon product; and feeding the intermediate hydrocarbon product cocurrently with a second hydrogen-containing gas to the final zone so as to provide a final hydrocarbon product having a final characteristic which is improved as compared to the initial characteristic.

ÍNDICE DE AUTORES VISIÓN TECNOLÓGICA

- Alida Véliz Licenciado en física, mención geofísica, Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas (2006). Ese mismo año ingresó a PDVSA Intevep en el Departamento de Esquema de Explotación en el área de interacción roca fluido. Actualmente, se desempeña en la gerencia de crudo pesado, en la pericia de recuperación térmica de crudo pesado y extrapesado.
- Arturo J. Borges G Ingeniero Industrial, Instituto Universitario Politécnico “Luis Caballero Mejías”, Caracas (1994). Técnico Superior Universitario (TSU) en procesos químicos, Instituto Universitario de Tecnología Región Capital (IUTRC) (1980). En marzo de 1981 comenzó a trabajar en Intevep en el área de propiedades de los fluidos de yacimiento (PVT) en el Departamento de Ingeniería de Petróleo. Se ha desarrollado en estudios experimentales y en estudios de campos en esta área. Ha participado en proyectos de investigación en comportamiento termodinámico de fluidos de yacimientos (petróleo negro y gas condensado), estudios de solubilidad de asfaltenos y otras pruebas especiales, participó en el 2002 en el proyecto de Plataforma Deltana (Costa Afuera) en los estudios de toma de muestra de fluido de yacimiento y experimentales. Es especialista en la pericia de propiedades de los fluidos de yacimiento (PVT) donde ha generado más de 100 publicaciones. Se desempeñó como Gerente Técnico del Departamento Esquemas de Explotación de la Gerencia General Exploración y Producción desde octubre 2006 hasta enero 2008.
- Guaicaipuro Rivas Licenciado en química, Universidad Central de Venezuela (1994). Profesional Asociado a la Investigación, Instituto Venezolano de Investigaciones (1997). Doctorado en Química, Universidad Central de Venezuela (2000). Ese mismo año ingresó a Intevep en la Gerencia Técnica de Residuales y Pesados donde se desempeñó en el área de catálisis ultradispersa, aplicada al mejoramiento de crudos pesados y residuales. Luego, entre 2001 y 2002, fue jefe del proyecto de Generación de Nuevos Materiales Base Carbono a partir de Corrientes Residuales. Durante este período participó en el desarrollo de catalizadores ultradispersos emulsionados para el mejoramiento de residuales pesados, base fundamental de las tecnologías HDHPLUS y AQUACONVERSION. En el año 2005, fue designado Gerente Técnico de la Gerencia de Residuales y Pesados. A partir de 2007, se desempeña como Gerente General de Refinación e Industrialización.
- Iván Machín Licenciado en Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas (1983). M.Sc. en Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas (1989). Ph.D. en Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas (1996). Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (1981-1982): Asistente de Investigación en el Laboratorio de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR). Universidad Central de Venezuela (1985-1986): Asistente de Investigación en el Laboratorio de Organometálicos. Siderúrgica del Orinoco, Guayana (1986-1988): Coordinador del Laboratorio de Instrumentación Analítica. Ingresó a PDVSA Intevep en 1988 formó parte del Departamento Productos del Petróleo en control de calidad del combustible diesel y aditivos (1988-1989). Asimismo, laboró en el Departamento Petroquímico en simulación de procesos y diseño de reactores (1990-1996) y en el Departamento de procesos en Catálisis Computacional, cinética y termodinámica, modelando reacciones de interés industrial (1997-1999). Desde 1999 hasta la actualidad se desempeña en el Departamento de procesamiento de crudos pesados y extrapesados, en Química Computacional aplicada a cinética y termodinámica de reacciones de conversión y reactividad de crudos pesados.

- José Centeno Licenciado en Geoquímica de la 1^{era} Promoción de Licenciados en Geoquímica de la Universidad Central de Venezuela, Caracas (2001), en la cual ocupó el primer puesto de promoción. Doctor en Ciencias, mención Geoquímica (2004) del Instituto de Ciencias de la Tierra, Universidad Central de Venezuela, Caracas (2007). Cursó estudios en la Escuela de Educación de la UCV, para la obtención del Componente Docente. En 2001 ingresó como profesor de la unidad docente de Mineralogía, Petrología y Geoquímica de la Escuela de Geología, Minas y Geofísica, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela. Desde 2005 trabaja en Intevep, donde se desempeñó como Tutor de la Pericia de Geoquímica Orgánica del Departamento de Exploración y Caracterización de Yacimientos. Actualmente es Tutor de la Pericia de Geoquímica Inorgánica en el Departamento de Esquemas de Explotación y profesor de postgrado del programa de la Maestría en Perforación de la UNEFA.
- Juan Carlos De Jesús Licenciado en Química, Universidad Simón Bolívar, Caracas (1984). Se desempeñó como responsable técnico en proyectos de química analítica en la USB e ingresó a Intevep en 1989 en el laboratorio de análisis de superficies, donde se ha desarrollado como especialista asociado al campo de ciencia de superficies. Su área de competencia técnica se ha centrado principalmente en actividades de Investigación y Desarrollo, participando en la caracterización fisicoquímica de novedosos sistemas emulsionados desarrollados en Intevep para la promoción catalítica en crudos pesados y residuales de reacciones de hidrot ratamiento y craqueo catalítico con vapor de agua. Desde el año 2002 ha participado intensamente en el área de gasificación térmica de residuales empleando fuentes renovables, donde se ha mantenido como el representante técnico por Intevep dentro de un convenio internacional que involucra centros de investigación en España y Suiza. Actualmente, es también el coordinador del área de caracterización de catalizadores de la Gerencia Técnica de Refinación.
- Marbelia Cabrera Licenciada en Química, opción Geoquímica, Universidad Central de Venezuela (2005). Actualmente cursando estudios de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería en la Facultad de Ingeniería de la UCV. En el año 2005 ingresó a PDVSA Intevep en la Gerencia Técnica Esquemas de Explotación en la Pericia Interacción Roca Fluido. Desde el año 2007 a la fecha se desempeña como profesional de la Gerencia Técnica Crudos Pesados. Ha participado en proyectos de asistencia técnica especializada en análisis convencionales y especiales de roca para áreas tradicionales y no tradicionales, proyectos de investigación estratégica y de investigación y desarrollo que involucran la utilización de agentes químicos para el mejoramiento del recobro de petróleo.
- Neel Montoya Ingeniero de Petróleo, Universidad Central de Venezuela (2001). Master en Geología, Universidad Central de Venezuela (2009). Ingresó a Intevep en el año 2001 en el Departamento de Caracterización de Yacimientos realizando análisis convencionales y especiales de núcleos. Luego, fue custodio de los laboratorios de interacción roca-fluidos de la Gerencia de Esquemas de Explotación. Durante este período se especializó en la técnica de resonancia magnética nuclear aplicada a yacimientos de hidrocarburos. Trabaja como jefe de proyecto, incorporando nuevas herramientas analíticas para su uso en actividades de exploración y caracterización de yacimientos. Actualmente, se desempeña en la Gerencia Técnica de Crudos Pesados.

Sergio Caicedo Licenciado en física e Ingeniero de computación de la Universidad Simón Bolívar, 1987 y 1991 respectivamente. Maestría en Ingeniería de petróleo, Universidad de Texas, EE.UU., 2000. Ingresó a Intevep en 1992 al Departamento de producción donde ha trabajado en Levantamiento Artificial. Ha liderizado actividades de Investigación que involucran e integran otras áreas, tales como: control de agua, estimulación de pozos, simulación de yacimientos y métodos estadísticos. Ha sido instructor en cursos de adiestramiento de levantamiento artificial desde 1997 en las divisiones de oriente y occidente, también ha dado asistencia técnica en las diferentes unidades de explotación de PDVSA. Es autor de 15 artículos técnicos en conferencias internacionales. Su trabajo principalmente se enfoca en la formulación de modelos matemáticos y el desarrollo de programas para su resolución numérica y aplicación como herramienta de trabajo de los ingenieros de campo. Actualmente, se desempeña como especialista en la gerencia de Manejo Integrado de Producción adscrita a la gerencia general de Exploración y Producción de Intevep.

Yefrenck Castro MSc en Ingeniería Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas (2008) (tesis en el área de fenómenos interfaciales). Ingeniero Químico, Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas (2005) Técnico Superior Universitario en Procesos Químicos, IUT-RC "Dr. Federico Rivero Palacio", Caracas (1999). Ingresó a PDVSA Intevep en el año 2005 en la Gerencia General de Exploración y Producción, específicamente en la Gerencia Técnica de Esquemas de Explotación en donde se ha desempeñado como profesional en el área de Interacción roca-fluido y recuperación mejorada de crudos pesados. Ha participado en el proyecto de asistencia técnica en análisis especiales de núcleos en la evaluación de mojabilidad, presión capilar y permeabilidades relativas. Adicionalmente, forma parte del proyecto inyección de vapor con aditivos como método de recuperación de crudos pesados y extrapesados en el grupo de pruebas dinámicas.

Yessica A. Peralta G.

Ingeniero de Petróleo, Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas (2004). En agosto de 2004 comenzó a trabajar en Intevep en el área de propiedades de los fluidos de yacimiento (PVT) en el Departamento Esquemas de Explotación de la Gerencia General Exploración y Producción. Ha realizado estudios experimentales y trabajos de campos en esta área donde ha generado 11 publicaciones. Trabajó en el área de estudios integrados de yacimiento y, actualmente, se está desarrollando en el área de simulación de yacimiento, asimismo, está participando en el Plan de Formación de Maestría con la Universidad de Robert Gordon (Escocia).



Publicación de PDVSA Intevep
Centro de Investigación y Apoyo Tecnológico
Filial de Petróleos de Venezuela S.A.