

## VISIÓN TECNOLÓGICA

Volúmen 17, Número 2-3, 2014

Memorias del 1<sup>er</sup> Congreso Venezolano de Gas Natural



**CUERPO EDITORIAL DE VISIÓN TECNOLÓGICA**

**EDITOR**

Jose Vicente García

**Editor Adjunto**

Jowar Peña

**MIEMBROS DEL CUERPO EDITORIAL**

Luis Felipe D' Elia  
Ezequiel Zamora - Ledezma  
Jowar Peña  
Gustavo Gragirena  
Juan Negrín  
Rosa Elena La Cruz  
Adriana Brito  
Omayra Delgado  
Norma Vivas

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.

Diseño: Carol Garcia Meza- PDVSA Intevep  
Diseño de Portada: Carol García Meza- PDVSA Intevep  
Fotografías: Fotos de autores  
Impresión: Artes gráficas PDVSA Intevep  
© 2016, 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.

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

**ISSN 1315-0855**



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), Intevep, 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

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.

**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 regirán 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.

Para mayor información visite sitio:  
<http://pubc.acs.org/doi/pdf/10.1021/bk-2006-STYG.ch014>

**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.

El 1<sup>er</sup> Congreso Venezolano de Gas Natural (ICVGAS) abrió un espacio que permitió promover el intercambio de experiencias, en las diferentes áreas técnicas que comprenden la cadena de valor del gas natural, además de buscar la integración industria-academia, con la finalidad de potenciar soluciones tecnológicas y mejoras operacionales, que permitan apalancar el desarrollo de la industria del gas en Venezuela, en concordancia con la Ley Plan de la Patria, Proyecto Nacional Simón Bolívar, Segundo Plan Socialista de Desarrollo Económico y Social de la Nación 2013-2019.

En esta oportunidad, la revista Visión Tecnológica se encuentra al servicio de todos los profesionales que muestran el interés en publicar sus importantes avances que contribuyen a los grandes desarrollos para la producción de gas natural; uno de los motores del desarrollo económico y social de la Nación, el cual impulsará otros desarrollos medulares petroleros y sociales. Nuestra insigne revista, es el canal de comunicación para el intercambio de los trabajos presentados por los profesionales de la Nueva PDVSA, de sus filiales, empresas mixtas y licencias, en sinergia con las universidades y empresas nacionales e internacionales relacionadas con el tema del gas natural.

Este número está dedicado a la presentación de los trabajos seleccionados de acuerdo a los estándares establecidos por nuestro comité técnico evaluador, los cuales fueron presentados en el 1er Congreso Venezolano de Gas Natural. Esperamos que el esfuerzo de preparar este llene todas las expectativas para incentivar la comunicación entre las diferentes instituciones y a la vez, sirva para acumular una gran cantidad de información relativa al tema del gas natural en un medio que pueda ser consultado por todos los profesionales de PDVSA que con su diario empeño buscan el desarrollo económico, social y cultural de la Nación Bolivariana.

*Jowar A. Peña Rujano*  
*Editor Adjunto*



PDVSA Intevep

VISIÓN TECNOLÓGICA

VISIÓN TECNOLÓGICA

# TABLA DE CONTENIDO | VISIÓN TECNOLÓGICA

- 7 **SECUESTRANTES DE H<sub>2</sub>S DEL GAS NATURAL BASADOS EN ARCILLAS MODIFICADAS**  
Jeannette Zárraga - Karina Matos- Eduardo González- Víctor Ferrer -Juan Chirinos - Darmenia Ibarra  
Universidad del Zulia
- 15 **ANÁLISIS DE EXERGÍA EN PROCESOS DE LICUEFACCIÓN DE GAS NATURAL PARA POTENCIALES DESARROLLOS EN VENEZUELA**  
Ramiro Guerrero -PDV Caribe - Marco Gonzalez Universidad Simón Bolívar
- 25 **EVALUACIÓN DEL DAÑO A LA FORMACIÓN EN POZOS DEL CAMPO SAN JOAQUÍN DISTRITO GAS ANACO - EDO. ANZOÁTEGUI, SOMETIDOS A TRABAJOS DE REACONDICIONAMIENTO Y COMPLETACIÓN ORIGINAL EN EL PERÍODO 2012-ABRIL 2013**  
Julyanis Alfonzo - José Rodríguez- Universidad de Oriente - Thaydeé Dávila - PDVSA Anaco -  
María Ventresca - Nélon Márquez - PDVSA Intevep
- 33 **EVALUACIÓN DE LA PRODUCTIVIDAD EN POZOS VERTICALES SOMETIDOS A FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO EN COMPARACIÓN CON POZOS PERFORADOS BAJO UN ESQUEMA HORIZONTAL EN LOS YACIMIENTOS MÁS EMBLEMÁTICOS DEL CAMPO EL ROBLE PERTENECIENTE AL ÁREA MAYOR DE ANACO DEL DISTRITO GAS ANACO**  
Thaydeé Dávila - PDVSA Anaco - Richard Angarita - Universidad de los Llanos Ezequiel Zamora
- 39 **DISEÑO CONCEPTUAL DE UN ROV PARA CONDICIONES METEOCEÁNICAS DE VENEZUELA**  
Mahumapy Salazar - Manuel Delgado - Ángel Omaña - Pedro Delgado - Francisco Pinto - Argel Michinel  
Eudes Hernanadez - PDVSA Intevep - Omelis Jiménez - PDVSA Costa Afuera
- 49 **UN NUEVO ENFOQUE PARA EL COMPORTAMIENTO DE FASE EN LOS POZOS DE GAS CONDENSADO**  
Miguel Maregatti - Mikhail Karnauhov - Lyudmila Kravchenko - Viktor Spasibov - Vladimir Novosyolov  
State University Tyumen Región Russian Federation
- 59 **ELABORACIÓN DE ESPONJAS CERÁMICAS DE ZEOLITAS COMO ALTERNATIVA A LAS FORMAS CONVENCIONALES PARA LA REMOCIÓN DE AGUA Y CO<sub>2</sub> DE CORRIENTES DE GAS NATURAL**  
Adriana García - Katherin Falancia - Reina Manfredi - Luis García - Johliny Casanova - Carmen López  
Universidad Central de Venezuela
- 69 **AISLAMIENTO ZONAL DE POZOS CON LECHADA ANTIMIGRATORIA PARA LA PRODUCCIÓN DE GAS DE YACIMIENTOS DEPLETADOS EN B6 LL 570 Y B6 LL 603 - AREA TÍA JUANA LAGO**  
Isnauady Toro – Wuilmen Jiménez - PDVSA Gas - PDVSA Intevep
- 79 **SELECCIÓN DE MODELOS TERMODINÁMICOS QUE PREDIGAN ADECUADAMENTE EL COMPORTAMIENTO OPERACIONAL DE UN TREN DE REFRIGERACIÓN CON PROPANO**  
Pedro Luis Zalazar Márquez - PDVSA Gas
- 89 **DISMINUCIÓN DEL IMPACTO DE CONDENSACIÓN RETRÓGRADA MEDIANTE LA CARACTERIZACIÓN DE FLUIDOS EN ARENAS GASÍFERAS. CASO DE ESTUDIO: CAMPO RÍO CARIBE, NORTE DE PARIA -VENEZUELA**  
Moisés Pierela- PDVSA Intevep - Alex Cea - Bassam Naime - Gustavo Soto - Luis Rondón - PDVSA Oriente  
Tomás Saldo CITGMA

# TABLA DE CONTENIDO | VISIÓN TECNOLÓGICA

- 99 **COQUES DE PETRÓLEO MODIFICADOS. SÓLIDOS POTENCIALES PARA EL ENDULZAMIENTO DE GAS**  
Yanine González - Jowar Peña - Marvin Ricaurte - Luis D´Elia - Maria Valera - PDVSA Intevep
- 107 **INTAV®: INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES DE CARBONATO DE CALCIO PARA LA INDUSTRIA DE LOS HIDROCARBUROS**  
Elluz Torín - Rosa Nadales - Jorge Quiva - Carlos Urbina - Luis Castillo - Alfredo Viloría - PDVSA Intevep  
María Carrasquero - Universidad Central de Venezuela
- 115 **INHIBICIÓN DE HIDRATOS DE TETRAHIDROFURANO (THF) MEDIANTE COMPUESTOS NATURALES POLIHIDROXILADOS**  
Elluz Torín - Rosa Nadales - Marvin Ricaurte - Alfredo Viloría - Maria Valera PDVSA Intevep  
María Carrasquero - Universidad Central de Venezuela

## SECUESTRANTES DE H<sub>2</sub>S DEL GAS NATURAL BASADOS EN ARCILLAS MODIFICADAS

Jeannette ZÁRRAGA  
Karina MATOS  
Eduardo GONZÁLEZ  
Francisco DOMÍNGUEZ  
Víctor FERRER

Instituto de Superficies y Catálisis (INSUC),  
Universidad del Zulia  
Facultad de Ingeniería

Juan CHIRINOS  
Darmenia IBARRA  
Laboratorio de Polímeros  
Universidad del Zulia  
Facultad Experimental de Ciencias  
Maracaibo, Zulia, Venezuela

### RESUMEN

AC-19

Se emplearon arcillas modificadas mediante intercambio iónico con órgano-cationes voluminosos de imidazolio y piridinio, como materiales sorbentes en la captura de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S). Los ensayos de laboratorio se realizaron en un sistema para sorción de flujo continuo. Los sólidos fueron empacados en un reactor tubular en forma de "U" haciendo pasar una corriente de 5 cc/min de un gas modelo compuesto de 50.000 ppm H<sub>2</sub>S en CH<sub>4</sub>. Las "curvas de ruptura" fueron determinadas mediante el monitoreo de la concentración residual de H<sub>2</sub>S durante la sorción, lo cual permitió calcular la capacidad de sorción de los sólidos utilizados.

Las arcillas sin modificar STx-1 y SWy-2, presentaron menores tiempos de saturación que sus correspondientes sólidos modificados. La capacidad de sorción de H<sub>2</sub>S para ambas arcillas sin modificar, fue similar. Esta capacidad de sorción aumenta considerablemente en las arcillas intercambiadas con los líquidos iónicos. Los sólidos preparados con el bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio (ST-BM y SW-BM), mostraron una capacidad de sorción de H<sub>2</sub>S similar entre ellos. Mientras que los intercambiados con bromuro de butil-piridinio (ST-BPy y SW-BPy) fueron superiores, con un incremento del 40 % de sorción en la SW-BPy. Esto indica que las arcillas intercambiadas con un adecuado organocación son materiales potencialmente útiles para la sorción selectiva de H<sub>2</sub>S.

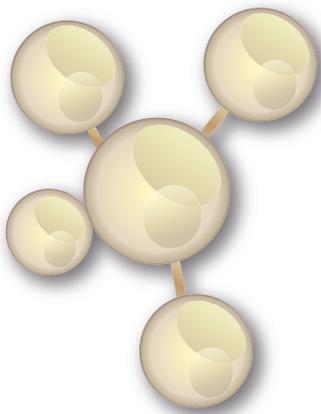
**Palabras claves:** líquidos iónicos, H<sub>2</sub>S, gas natural, sorción

### ABSTRACT

Modified clay, by ionic exchange with bulky organic cation of imidazolium and pyridinium, were synthesised, characterised and used to capture hydrogen sulphide (H<sub>2</sub>S). Desulphuration tests were carried out in a continuous flow reaction line. Solids were packed in a "U" shaped tubular reactor and a gas stream of 5 cc/min containing 50.000 ppm H<sub>2</sub>S in CH<sub>4</sub> was passed through. The "breakthrough curves" were obtained by monitoring the residual H<sub>2</sub>S concentration. From this data, sorption capacities were calculated.

Unmodified clay, STx-1 y SWy-2, showed lower saturation time that the corresponding modified clay. Sorption capacities of H<sub>2</sub>S for both clays were similar. The sorption capacities of solids prepared with 1-butyl-3-methylimidazolium (ST-BM and SW-BM) were higher than those obtained for STx-1 but similar each other. Solids prepared with butyl-pyridinium (ST-BPy and SW-BPy) resulted in a sorption capacity of about 30% higher than SW-BPy. Results presented in this work reveals that exchanged clays with a suitable bulky organic cation are promising materials as efficient and selective H<sub>2</sub>S sorbents.

**Keywords:** ionic liquids, H<sub>2</sub>S, natural gas, sorption



## NOMENCLATURA

**BET:** Brunauer, Emmett and Teller

**[bmim][Br]:** Bromuro de 1,3-butil-metil-imidazolío

**[bmim][Cl]:** Cloruro de 1,3-butil-metil-imidazolío

**[bmim][BF4]:** Tetrafluoroborato de 1,3-butil-metil-imidazolío

**Co:** concentración de  $H_2S$  (ppm) en la mezcla [emim][BF4]:

Tetrafluoroborato de 1,3-etil-metil-imidazolío

**[emim][Br]:** Bromuro de 1,3-etil-metil-imidazolío

**FRX:** Fluorescencia de rayos x.

**FTIR:** infrarrojo con transformada de Fourier

**m:** metro

**ml:** mililitro

**mmol:** milimol

**MW:** masa molar del  $H_2S$  en mg/mmol

**ppm:** partes por millón

**Q:** caudal en  $m^3/s$

**s:** segundo

**ts:** tiempo de saturación (segundos)

**Vm:** volumen molar de  $H_2S$  (22,4 ml/mmol) modelo

**w:** masa del líquido iónico en gramos

**x/M:** Capacidad de absorción expresada en miligramos de  $H_2S$  por gramos de líquido iónico

El gas natural ocupa una fuente importante de energía a nivel mundial. Venezuela cuenta con grandes reservas las cuales ascienden a 195.096 MMMPCN, gran parte del mismo se encuentra como gas asociado al crudo [1].

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos ligeros, compuesto principalmente por metano, y en proporciones menores etano, propano, butano, y otros; también puede contener impurezas y sustancias indeseables tales como vapor de agua, sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono, nitrógeno, helio, entre otros [2].

De estos componentes, el sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), genera problemas en el manejo y procesamiento del gas natural debido a sus propiedades tóxicas y corrosivas [3]. Además, sus productos de oxidación (dióxido de azufre y trióxido de azufre) contribuyen a la formación de la lluvia ácida [4].

Actualmente, se utiliza el proceso de absorción química con alcanolaminas; como la monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y metildietanolamina (MDEA), para reducir la concentración de gases ácidos ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ , entre otros) en el gas natural (endulzamiento del gas natural) [5].

Sin embargo, todas estas alcanolaminas son cancerígenas, además producen serios problemas ambientales debido a que son volátiles, reaccionan de manera irreversible con compuestos de azufre y carbono, absorben hidrocarburos y su degradación ocasiona la formación de subproductos corrosivos [6].

En los últimos años, se ha reportado el uso de líquidos iónicos como materiales novedosos para el endulzamiento del gas natural [7].

Estos líquidos iónicos son sales con puntos de fusión por debajo de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , la mayoría de estas sales se encuentran como líquidos a temperatura ambiente. La diferencia de los líquidos iónicos con las sales fundidas, es el amplio intervalo de temperatura en el que permanecen líquidos [8, 9].

Por otra parte, los materiales tipo arcillas se emplean ampliamente en procesos industriales, debido a que son abundantes, de fácil disponibilidad, presentan alta capacidad de sorción y de intercambio iónico, además de su bajo costo [10].

Las arcillas son filosilicatos de tamaño de grano muy fino y morfología laminar, lo que les confiere un elevado valor de superficie específica y por lo tanto, una amplia superficie para diferentes reacciones, lo que facilita su interacción con una variedad de sustancias, en especial con compuestos polares [11].

En este trabajo se modificaron arcillas naturales tipo montmorillonita, mediante intercambio catiónico con líquidos iónicos, basados en piridinio e imidazolío y se evaluó su potencial aplicación como sorbentes del  $H_2S$  en una mezcla modelo  $H_2S/CH_4$  (principales componentes del gas natural).

## PROCEDIMIENTOS

### Síntesis de Arcillas Modificadas con Líquidos Iónicos

Las arcillas STx-1 (Texas, USA) y SWy-2 (Wyoming, USA) se modificaron con los líquidos iónicos, bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM]Br y bromuro de N-butil piridinio [Bpy] Br, ambos sintetizados siguiendo la metodología reportada en el estudio realizado por Takahashi y colaboradores [10]. Todos los sólidos se modificaron bajo las mismas condiciones, siguiendo una metodología similar a la empleada en la investigación realizada por Rajkumar y Ranga [12]. Se colocaron 2 g de la arcilla en 200 ml de agua desionizada. La solución se agitó durante 2 h a 25 °C a 400 rpm. Posteriormente, se añadió el líquido iónico (con un volumen de 5 veces la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla) y se agitó la mezcla nuevamente durante 3 h. El sólido obtenido se filtro al vacío y lavado con 300 ml de agua desionizada. Finalmente, este sólido se llevo a la estufa a 75 °C durante 12 horas. Los sólidos resultantes se denominaron como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Nomenclatura de las arcillas modificadas

Arcilla	Líquidos iónicos	Arcilla modificada
STx-1	[BMIM]Br	ST-BM
	[Bpy]Br	ST-Bpy
SWy-2	[BMIM]Br	SW-BM
	[Bpy]Br	SW-Bpy

Los sólidos resultantes basados en arcillas intercambiadas con cationes imidazolios y piridinio se caracterizaron por técnicas espectroscópicas: espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR, Shimadzu Prestige-21), fluorescencia de rayos x (FRX, Shimadzu EDX-700HS) y difracción de rayos x (XRD, Difractómetro Bruker D8 Focus). Adicionalmente, se determinó el área superficial mediante el método BET.

## Experimentos de Sorción de H<sub>2</sub>S

En la Figura 1 se esquematiza el arreglo instrumental empleado para evaluar la capacidad de sorción de los sólidos sintetizados. 1, 2) válvula de alimentación; (3,4) válvulas de regulación de flujo másico; (5, 6, 9) válvulas de 3 vías; (7) reactor de vidrio; (8) válvula de 4 vías; (10) medidor de caudal; (11) sensor de H<sub>2</sub>S.

El diseño del sistema permite realizar la prueba de sorción de H<sub>2</sub>S in situ.

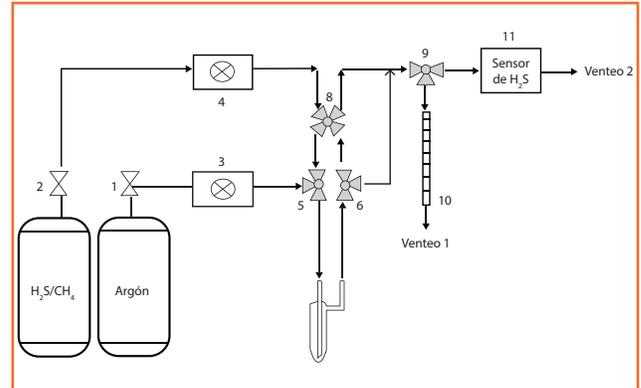


Figura 1. Diagrama del sistema para la sorción de H<sub>2</sub>S

Para la sorción de H<sub>2</sub>S, se colocaron 200 mg de muestra dentro de un reactor de lecho fijo. A temperatura ambiente, se hizo pasar argón (Praxair, 99.999%) como gas de arrastre a través de la muestra durante 5 minutos a un flujo de 5 ml/min con el propósito de eliminar los gases retenidos en el sistema.

Para simular la composición química del gas natural, se utilizó una mezcla de H<sub>2</sub>S/CH<sub>4</sub> (Praxair, 5 %). Se hizo pasar la mezcla a un flujo de 5 ml/min a través del sólido, hasta una concentración de ruptura de 10.000 ppmv de H<sub>2</sub>S.

A partir de la curva de ruptura de cada una de las muestras se calculó la capacidad de sorción (x/M), integrando el área bajo la curva de ruptura y aplicando la siguiente ecuación [13]:

$$\frac{x}{M} = \frac{Q \times MW}{w \times V_M} \left( c_o \times t_s - \int_0^{t_s} c(t)dt \right) \quad (1)$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El intercambio iónico de los cationes de las arcillas ( $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{+2}$ ) por los cationes de los líquidos iónicos ( $\text{BMIM}^+$  y  $\text{Bpy}^+$ ), ocurre rápidamente mediante intercalación del órgano-catión ( $\text{BMIM}^+$  y  $\text{Bpy}^+$ ) dentro de las laminas de silicatos y posterior floculación del órgano-compuesto [14]. Este proceso de floculación ocurrió de manera inmediata para estas muestras.

En la Figura 2 se muestran las fotografías del proceso de floculación para la formación del ST-BM a pocos segundos del contacto de la arcilla STx-1 con el líquido iónico,  $[\text{BMIM}]\text{Br}$ . El resto de los sólidos sintetizados presentaron el mismo comportamiento.

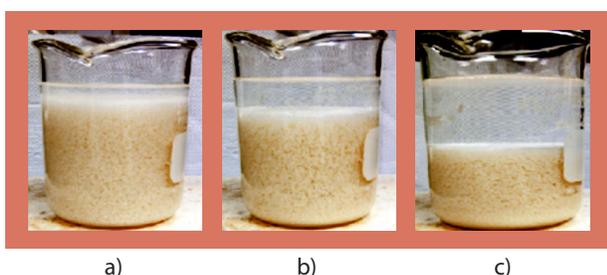


Figura 2. Floculación de la arcilla STx-1, luego de agregarle el  $[\text{BMIM}]\text{Br}$ : a) 4 s, b) 16 s y c) sedimentación total del ST-BM (1 min 49 s)

### Caracterización de las Arcillas

La composición química de las arcillas y de los sólidos sintetizados se determinó mediante análisis semicuantitativo multielemental por fluorescencia de rayos x.

En la Tabla 2 se muestran los iones característicos de las arcillas, junto con el Br. Como consecuencia del intercambio de cationes en las Arcillas se produjo una drástica disminución del contenido de calcio y sodio (iones intercambiables) que presentaban inicialmente las arcillas STx-1 y SWy-2, respectivamente.

En los sólidos SW-BM y SW-Bpy ocurrió la sustitución total del catión intercambiable de la arcilla SWy-2 ( $\text{Na}^+$ ), mientras que para ST-BM y ST-Bpy la sustitución del catión intercambiable de la arcilla STx-1 ( $\text{Ca}^{+2}$ ) fue de aproximadamente 85 %.

Además se observa, que luego de los lavados con agua desionizada, el bromo permaneció en los sólidos (ST-BM y SW-BM), producto de los residuos del anión del líquido iónico.

Tabla 2. Composición química de las arcillas y de los sólidos sintetizados

Muestras	Si	Al	Fe	Mg	K	Ti	Mn	Br	Na	Ca
STx-1	71.72	13.68	4.65	1.56	0.70	0.53	-	-	-	7.15
ST-BM	76.88	14.32	4.65	1.51	0.89	0.75	0.11	0.11	-	0.89
ST-BPy	78.97	14.39	2.98	1.41	0.86	0.58	0.09	-	-	0.72
SWy-2	57.00	17.67	15.26	1.75	2.04	0.51	0.14	-	0.35	5.27
SW-BPy	59.29	17.01	13.14	1.33	2.15	0.47	0.14	4.30	-	3.18
SW-BM	57.43	17.39	16.04	1.22	2.60	0.51	0.16	0.76	-	3.89

Las áreas superficiales (Tabla 3) de las arcillas STx-1 y SWy-2 fueron de 91.77 y 26.55  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectivamente. En la arcilla modificada ST-BM, con la presencia del catión  $\text{BMIM}^+$  en la estructura, no se observaron cambios en el área superficial (90,85  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Mientras que el sólido ST-Bpy presentó una disminución apreciable del área superficial (73.88  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Caso similar ocurre con los sólidos SW-BM (19.63  $\text{m}^2/\text{g}$ ) y SW-Bpy (21.49  $\text{m}^2/\text{g}$ ), los cuales presentaron una disminución del 26 y 19 % respectivamente. La disminución del área superficial, puede deberse al bloqueo de algunos de los sitios de adsorción por los cationes ( $\text{BMIM}^+$  y  $\text{Bpy}^+$ ).

Tabla 3. Área BET y volumen de poro de las muestras

Muestras	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
STx-1	91.77	0.160
ST-BM	90.85	0.150
ST-BPy	73.88	0.127
SWy-2	26.55	0.050
SW-BM	19.63	0.054
SW-BPy	21.49	0.054

Por otra parte, el volumen de poro (Tabla 3) se mantuvo casi constante en los sólidos SW-BM, SW-Bpy y ST-BM, en relación a la arcilla de partida. Mientras que el ST-Bpy, presentó una disminución del volumen de poro aproximada del 20 %.

La Figura 3 muestra las isotermas de adsorción-desorción de la arcillas STx-1 y los sólidos ST-BM y ST-Bpy.

Todas las isotermas son típicas de los sólidos mesoporosos (isoterma tipo IV), con lazo de histéresis del tipo  $H_3$  [15].

Los sólidos modificados mostraron las mismas características de adsorción que la arcilla de partida. No obstante, estas muestran una menor adsorción que la STx-1

Los espectros de infrarrojo de la arcilla SWy-2 y de los sólidos modificados con el [BMIM]Br y [Bpy]Br se muestran en las figuras 4 y 5, respectivamente.

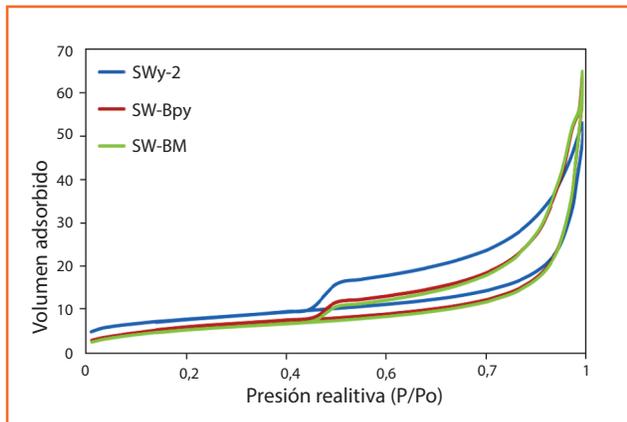
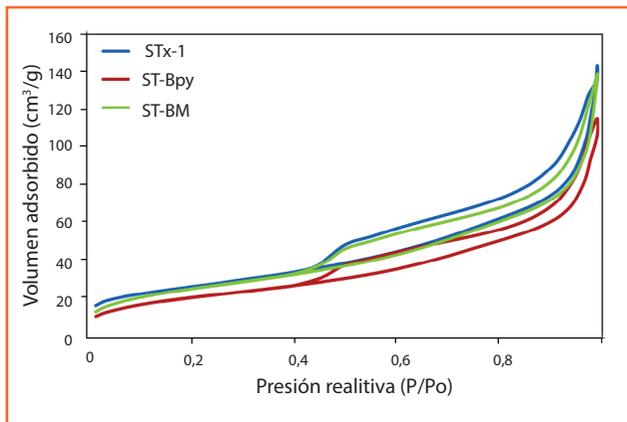


Figura 3. Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de las arcillas y sólidos modificados

En la Figura 4 se observan los picos característicos del grupo funcional imidazolio del [BMIM]Br: a  $673,8\text{ cm}^{-1}$  (flexión C2-N1-C5 anillo imidazolio),  $773,8\text{ cm}^{-1}$  (flexión fuera del plano del anillo imidazolio),  $805,7\text{ cm}^{-1}$  (flexión en el plano del anillo imidazolio),  $1111,7\text{ cm}^{-1}$  (flexión H-C-C y H-C-N del anillo imidazolio),  $1438,8\text{ cm}^{-1}$  señal débil (estiramiento del anillo imidazolio),  $2664,6 - 2572,7\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento del enlace C-H del anillo imidazolio),  $2781,7 - 2851,7\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento del enlace C-H alquílico) y entre  $3019 - 3340\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda de agua [16].

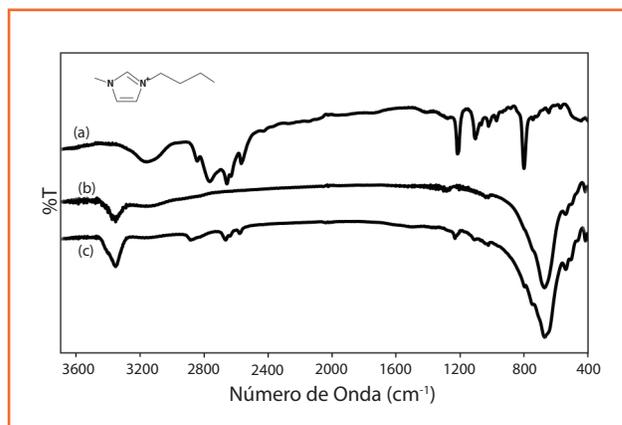


Figura 4. Espectros de infrarrojo de las muestras: (a) [BMIM]Br (b) SWy-2 (c) SW-BM

En el espectro de la arcilla SWy-2 (Figura 4b) se identificaron las señales vibracionales del Si-O-, Al-O- y Mg-O- ( $422$  y  $564\text{ cm}^{-1}$ ); deformación del Al-Al-OH ( $576 - 928\text{ cm}^{-1}$ ); estiramiento del Si-O-Si, flexión del Si-O-Al y a  $3370\text{ cm}^{-1}$  las vibraciones estiramiento de los grupos OH de la arcilla [17].

El espectro del sólido SW-BM también presentó las bandas características de la arcilla y la del líquido iónico, indicando la presencia del catión imidazolio en la arcilla.

La arcilla modificada ST-BM mostró picos entre  $2840 - 3000\text{ cm}^{-1}$  y a  $1450\text{ cm}^{-1}$  que son indicativos de la presencia del BMIM+ en la arcilla.

Para la arcilla SWy-2, [Bpy]Br y el SW-Bpy, los espectros infrarrojo se presentan en la figura 5.

En el espectro FTIR del [Bpy][Br] (Figura 5a) se identificaron las señales características del grupo funcional piridinio:  $3363 - 34\text{ cm}^{-1}$  tensión OH;  $3025 - 3071\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes al enlace C-H modo extensión;  $1575$ ,  $1576$  y  $1702\text{ cm}^{-1}$  de los C-C y C-N (modo extensión);  $1627\text{ cm}^{-1}$  del ion piridinio (deformación del N+-H);  $2497\text{ cm}^{-1}$  (N+-H modo vibración extensión);  $1400$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$  vibraciones tipo flexión asimétrica de los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  de la cadena alquílica;  $760 - 770\text{ cm}^{-1}$  vibraciones simétricas del enlace N-H;  $1593\text{ cm}^{-1}$  señal débil asignada a los modos de flexión del N- $\text{CH}_2$  enlazados al grupo aromático [17,18].

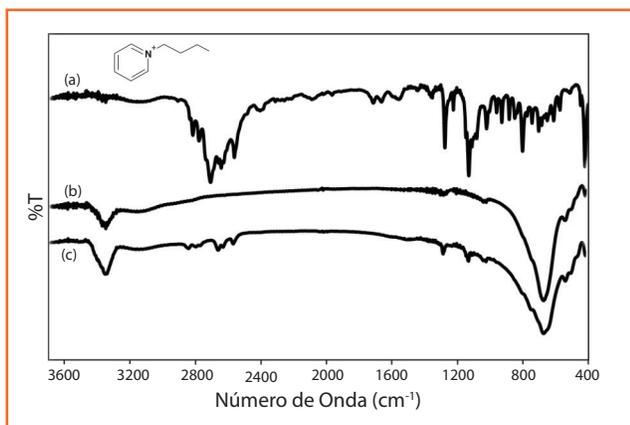


Figura 5. Espectros de infrarrojo de las muestras: (a) [Bpy]Br (b) SWy-2 (c) SW-Bpy

El espectro infrarrojo para el SW-Bpy (Figura 5c) presentó las señales de la arcilla y las correspondientes al catión Bpy<sup>+</sup>. Para el ST-Bpy el espectro infrarrojo presentó las bandas características del BMIM<sup>+</sup> y de la arcilla. Estos resultados evidenciaron la incorporación del catión del líquido iónico en los sólidos modificados.

### Pruebas de sorción de H<sub>2</sub>S

Las curvas de ruptura para todas las muestras se presentan en la Figura 6.

Para las arcillas STx-1 y SWy-2, las curvas de ruptura son semejantes y se encuentran a menores tiempos de saturación que sus correspondientes sólidos modificados (Tabla 3). La muestra SW-Bpy es la que presenta la curva de ruptura con mayor tiempo de saturación. A partir de los datos obtenidos de las curvas de ruptura, se determinaron las capacidades de sorción de las arcillas y los sólidos modificados (Tabla 3).

La capacidad de sorción de la arcilla STx-1 fue de 5,33 mg H<sub>2</sub>S/g, valor es inferior al reportado por Montes y col [19] (7,35 mg H<sub>2</sub>S/g) para materiales similares. Estas diferencias pueden originarse por las condiciones dinámicas experimentales establecidas en este trabajo. La capacidad de sorción de la arcilla SWy-2 (5,36 mg H<sub>2</sub>S/g) fue similar a la STx-1.

Sin embargo, cuando las arcillas son intercambiadas por organo-cationes voluminosos basados en imidazolio y piridinio la capacidad de sorción de los sólidos resultantes aumenta

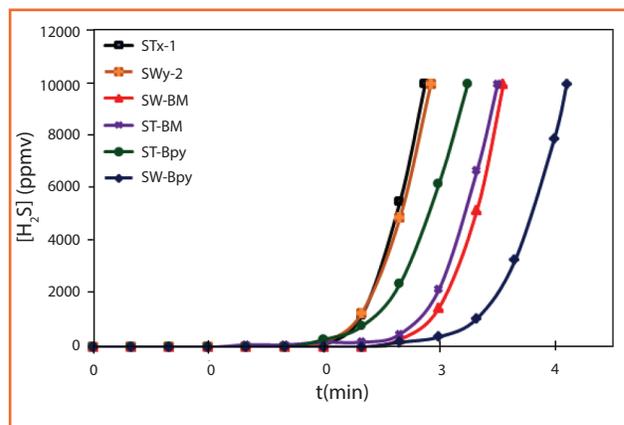


Figura 6. Curvas de ruptura de H<sub>2</sub>S para las arcillas y los sólidos modificados

Tabla 3. Capacidad de adsorción (X/M) de H<sub>2</sub>S de las arcillas STx-1, SWy-2 y de los sólidos modificados

Muestras	t(min)	X/M (mgH <sub>2</sub> S/g)
STx-1	2,88	5,33
ST-BM	3,56	6,48
ST-Bpy	3,25	5,98
SWy-2	2,93	5,36
SW-BM	3,51	6,51
SW-Bpy	4,11	7,68

Para los sólidos basados en STx-1 (Tabla 3), la incorporación del imidazolio resulta en un sensible aumento de la capacidad de sorción del 18 % mientras que la inclusión de cationes piridinio resulta en un aumento de la capacidad de sorción del 11 % respecto a la arcilla original

Las capacidades de sorción de H<sub>2</sub>S de los sólidos basados en SWy-2 (Tabla 3) fueron más sensible al intercambio catiónico con iones imidazolio y piridinio. En el primer caso se obtiene un incremento del 18 % mientras que en el segundo caso (SW-Bpy) el aumento es del 30 %.

Al comparar los sólidos intercambiados con el mismo catión [BMIM]<sup>+</sup> (ST-BM y SW-BM), podemos observar que sus capacidades de sorción de H<sub>2</sub>S son similares.

Para los sólidos modificados con [Bpy]<sup>+</sup> las capacidades de sorción son disímiles: el ST-Bpy mostro una capacidad de sorción menor, que el SW-Bpy, este último fue el sólido que presentó la mayor capacidad de sorción de todas las muestras (7,68 mg de H<sub>2</sub>S/g). Estos resultados indican que se requiere de un balance apropiado entre las características texturales y la composición o la naturaleza de los cationes intercambiados para obtener sólidos con eficiente capacidad de sorción de H<sub>2</sub>S de una mezcla de gases como H<sub>2</sub>S/CH<sub>4</sub>.

## CONCLUSIONES

Se evidenció experimentalmente la modificación de dos arcillas naturales, tipo montmorillonitas con los líquidos iónicos bromuro de 1-butil-3-metil imidazolio ([BMIM]Br) y bromuro de N-butil piridinio ([Bpy]Br), para ser utilizadas como potenciales sorbentes de H<sub>2</sub>S.

A partir del espectro infrarrojo de las arcillas modificadas, se pudo determinar la presencia de los cationes de los líquidos iónicos en ellas.

El área superficial de las arcillas modificadas depende del catión intercambiado y del tipo de arcilla. La disminución del área superficial de la arcilla, puede deberse al bloqueo de algunos de los sitios de adsorción de la arcilla por los cationes (BMIM<sup>+</sup> y Bpy<sup>+</sup>).

La capacidad de sorción de los sólidos modificados, aumentó en comparación con las arcillas de partida. El sólido modificado con el líquido iónico [Bpy]Br (SW-Bpy) mostró la mayor capacidad de sorción de H<sub>2</sub>S (7,68mg H<sub>2</sub>S/g muestra). Con un incremento del 30 % en relación con la arcilla original SWy-2.

Estos resultados muestran el potencial uso de materiales de fácil acceso (arcillas) que son susceptibles a modificaciones, mediante intercambios catiónico y que pudieran ser empleados en procesos de endulzamiento de gas natural a gran escala.

## REFERENCIAS

- [1] Reservas de gas natural [http://www.pdvs.com/index.php?tpl=interface.sp/design/readmenu.tpl.html&newsid\\_obj\\_id=527&newsid\\_temas=16](http://www.pdvs.com/index.php?tpl=interface.sp/design/readmenu.tpl.html&newsid_obj_id=527&newsid_temas=16) (fecha de consulta: 11/10/13).
- [2] Sánchez M. "Diseño conceptual de una planta de control del punto de rocío en la estación WX-2, ubicada en el oriente del país. Tesis de grado. Universidad de Oriente, Anzoátegui, pp 17-18. 2006.
- [3] Stepova K., Maquarrie D., Krip I. "Modified bentonites as adsorbents of hydrogen sulfide gases". Applied Clay Science. 2009: 42, 625-628.
- [4] Wang X., Sun T., Yang J., Zhao L., Jia J. Low-temperature H<sub>2</sub>S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles. Journal Chemical Engineering. 2008: 142, 48-55.
- [5] Kohl A., Nielsen B. Gas purification. 5th ed. Houston, TX, pp 41-42. 1997.
- [6] Muñoz M. Viabilidad de un proceso para la eliminación conjunta de H<sub>2</sub>S y NH<sub>3</sub> contenidos en efluentes gaseosos. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz. España, pp 48. 2007.
- [7] Jalili A., Rahmati-Rostami M., Ghotbi C., Hosseini-Jenab M., Ahmadi A., Solubility of H<sub>2</sub>S in Ionic Liquids [bmim][PF6], [bmim][BF4], and [bmim][Tf2N] J. Chem. Eng. Data., 2009: 54, 1844-1849.
- [8] Welton, T., Ionic liquids in catalysis, Coord. Chem. Rev., 2004: 248, 2459-24.
- [9] Chirinos J., Ibarra D., Morillo A., Zárraga J., Líquidos iónicos en catálisis: avances en dimerización, oligomerización y/o polimerización de olefinas. Revista de la Universidad del Zulia. 3a época. 2012: 3 (6) 78-101.
- [10] Takahashi C., Shirai T., Hayashi Y., Fuji M. 2013. Study of intercalation compounds using ionic liquids into montmorillonite and their thermal stability. Solid State Ionics, 241, 53-61.

[11] Salazar M. Estudios de arcillas porosas heteroestructuradas y sus aplicaciones como catalizadores ácidos. Tesis de grado. Universidad de Oriente, Anzoátegui, pp 10-12. 2009.

[12] Neung K., Sanjay M., Xanthos M. Modification of cationic nanoclays with ionic liquids. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006: 96, 29-35.

[13] Ríos A., Morán M., Fuente E., Nevskaja D., Martín M. Dried sludges and sludge-based chars for H<sub>2</sub>S removal at low temperature: influence of sewage sludge characteristics. *Environmental Science & Technology*, 2006: 40, 302-30.

[14] Moore D. M., Reynolds R. C. Jr. X-Ray Diffraction and the identification and Analysis of Clay Minerals. Ed. Oxford University Press. Oxford, 121. 1997.

[15] Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 1998: 41, 207-219.

[16] Rajkumar T., Ranga G. Investigation of hybrid molecular material prepared by ionic liquid and polyoxometalate anion. *Journal Chemical Science*. 2008: 120, 587-594.

[17] Kim N., Malhotra S., Xanthos M. Modification of cationic nanoclays with ionic liquids. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006: 96, 29-35.

[18] Reinert L., Batouche K., Lévêque J., Muller F., Bény J. Adsorption of imidazolium and pyridinium ionic liquids onto montmorillonite: Characterization and thermodynamic calculations. *Chemical Engineering Journal*, 2012: 209, 13-19.

[19] Montes D., Tocuyo E. Remoción de H<sub>2</sub>S utilizando una arcilla natural y un material mesoporoso impregnado con Cu o Zn. Tesis de grado. Universidad del Zulia, Maracaibo, pp 44-45. 2012.

## ANÁLISIS DE EXERGÍA EN PROCESOS DE LICUEFACCIÓN DE GAS NATURAL PARA POTENCIALES DESARROLLOS EN VENEZUELA

**Ramiro GUERRERO**

PDV CARIBE. Caracas, Distrito Capital,  
VENEZUELA

**Marco GONZÁLEZ**

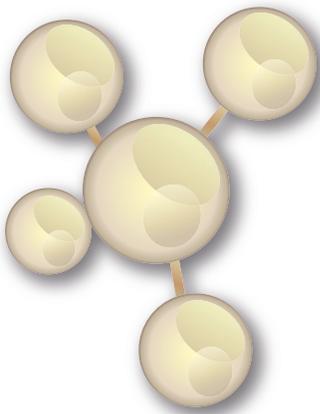
Departamento de Mecánica,  
UNIVERSIDAD SIMON BOLIVAR.  
Baruta, Miranda,  
VENEZUELA

### RESUMEN

PO-19

En los años recientes, el mercado del gas natural ha mostrado un crecimiento sin precedentes en la demanda mundial. El comercio de gas entre el período 2008 al 2012 creció en 10 %, alcanzando para el 2012 un 24 % del consumo energético global. Debido a las distancias entre las reservas más importantes de gas natural y los principales mercados, el Gas Natural Licuado (GNL) representa una de las formas más importantes para su comercialización, incluso para el año 2012, el transporte de gas natural a través de GNL representó un 32 % de las exportaciones totales a nivel mundial. Venezuela tiene la segunda reserva probada más importante de gas natural en el continente americano y la octava del mundo, lo cual la coloca en una posición favorable para el desarrollo de proyectos de licuefacción de gas natural licuado. Aunque el mercado interno del país ha incrementado su requerimientos, Venezuela mantiene planes de exportación de gas natural para lo cual han sido visualizados proyectos de plantas tipo base-load en la región norte del país. Las tecnologías disponibles actualmente emplean mezclas y/o componentes puros en sus ciclos refrigeración, los cuales demandan altos consumos energéticos. En este trabajo se presenta una comparación desde el punto de vista termodinámico para los procesos de Mezcla Única de Refrigerante, Cascada Optimizada y Pre-enfriamiento con Propano y Mezcla de Refrigerante. El análisis toma como referencia la composición del gas natural y condiciones ambientales de potenciales desarrollos en Venezuela. Las configuraciones de procesos, condiciones de operación y balances de masas son optimizados de acuerdo a la literatura y eficiencia energética de cada uno de los procesos. Mediante el análisis de las curvas compuestas de enfriamiento y calentamiento, así como los balances de exergía se establece un ranking orientado a sugerir el proceso más eficiente para el caso venezolano.

**Palabras claves:** GNL, exergía, tecnologías de licuefacción



## EXERGY ANALYSIS IN LIQUEFACTION NATURAL PROCESSES FOR POTENTIAL PROJECTS TO BE DEVELOPED IN VENEZUELA

### ABSTRACT

In recent years, the natural gas market has shown unprecedented growth in global demand. Gas trade in the period 2008 to 2012 grew by 10% to 2012 for 24% of global energy consumption. Because the long distances between largest reserves of natural gas and main markets, Liquefied Natural Gas (LNG) is one of the most important ways for gas marketing; for 2012, the transportation of natural gas via LNG represented 32% of total gas world exports. Venezuela has the second largest proven natural gas reserves in the Americas and the world's eighth, which places it in a favorable environment for the development of liquefaction projects LNG; although the domestic market of the country has increased its requirements, Venezuela maintains plans to export natural gas for which purpose projects type base-load plants in the northern region of the country have been displayed. Currently available technologies used mixtures and / or pure components in their cooling cycles, which require high energy consumption. This paper presents a comparison from the thermodynamic point of view for the processes of Single Mixed Refrigerant, Optimized Cascade and Pre-cooling and Propane Mixed Refrigerant. The analysis draws on the composition of natural gas and environmental conditions of potential developments in Venezuela. The configurations of processes, operating conditions and mass balances are optimized according to the literature and efficiency of each of the processes. By analyzing the cooling and heating compound curves and the exergy balances this work suggest the most efficient process for Venezuelan case.

**Keywords:** LNG, exergy, liquefaction technologies

### NOMENCLATURA

<b>a, b:</b>	Constantes ecuación cúbica [Adim.]
<b>b:</b>	Covolumen en ecuaciones de estado cúbicas [ $\text{m}^3/\text{kg}$ ]
<b>Ex :</b>	Exergía [kW]
<b>H:</b>	Entalpía [KJ/kg mol]
<b>I:</b>	Irreversibilidad [kW]
<b>I:</b>	Flujo másico [kgmol/h]
<b>m:</b>	Correlación del factor acéntrico [Adim.]
<b>m:</b>	Exergía específica [kJ/kg mol]
<b>m, n:</b>	Parámetros de la función de cohesión
<b>P:</b>	Presión [bar]
<b>R:</b>	Constante universal de los gases ideales
<b>S:</b>	Entropía [KJ/kg mol. °C]
<b>T:</b>	Temperatura [°C]
<b>Tr:</b>	Temperatura reducida [Adim.]
<b>W:</b>	Trabajo transferido [kW]
<b><math>\alpha</math>:</b>	Función de cohesión [Adim.]

La importancia del gas natural como un recurso energético tiene su fundamento principalmente en el bajo impacto ambiental que este genera al ser utilizado en comparación a otros combustibles.

Los continuos incrementos en la demanda de energía, la disminución de fuentes de energías convencionales en algunos países industrializados y la necesidad de consumir energías más limpias han generado un crecimiento sin precedentes de la demanda global de este recurso. El comercio de gas entre el periodo 2008 al 2012 creció en 10 %, alcanzando para el 2012 un 24 % del consumo energético global [1-3].

Venezuela tiene las segundas reservas probadas más importantes de gas natural en el continente americano y las octavas del mundo, lo cual la coloca en una posición favorable para el desarrollo de proyectos de licuefacción de gas natural aunque el mercado interno del país ha incrementado su requerimientos, Venezuela mantiene planes de exportación de gas natural para lo cual han sido visualizados proyectos de plantas tipo base-load en la región norte del país.

Los mercados de gas natural más rentables (EE.UU., Europa Occidental y la región Asia – Pacífico) se encuentran muy alejados de Venezuela, así que para participar en el mercado internacional de gas natural, Venezuela ha considerado al GNL como alternativa de monetización de sus reservas de gas a través de la construcción de una planta de licuefacción de capacidad de 4,7 millones de toneladas por año (MTPA).

Los costos del GNL dependen de las actividades de exploración, producción, licuefacción, transporte, regasificación y almacenamiento. Una de las secciones más importantes en cuanto al costo de una planta de GNL es la licuefacción, la cual representa entre el 30 y 40 % de la inversión inicial (CAPEX) de la misma [4-6]. Las tecnologías de licuefacción mayormente usadas en la industria del GNL emplean ciclos de refrigeración usando mezclas o componentes puros como refrigerantes.

El mejor diseño de estos procesos se obtiene cuando ciertos parámetros como requerimiento energético y costos de capital se minimizan [7]. En los parámetros anteriores influyen notablemente variables como: presión del gas de alimentación, y presión, flujo y composición del refrigerante [4, 5, 7-9].

Debido a los altos requerimientos energéticos de los procesos de GNL, la eficiencia energética es una de las variables más importantes a ser consideradas para minimizar los costos de operación. Un criterio fundamental para el análisis de estos procesos está basado en el concepto de exergía a partir de la segunda ley de la termodinámica.

Los análisis de exergía pueden ser aplicados a unidades de operación o áreas de proceso. Los sistemas con una gran pérdida de exergía pueden ser mejorados mediante la comparación de estas pérdidas entre varias alternativas de procesos, las pérdidas de exergía son equivalentes a la generación de irreversibilidades, por lo que la tarea de un diseñador de proceso es conservar esta variable lo más baja posible con el propósito de obtener el proceso más económico [4,10].

Las principales pérdidas de exergía en los procesos de licuefacción del gas natural se encuentran en los compresores e intercambiadores de calor, sin despreciar las pérdidas presentes en las expansiones. El consumo energético de los compresores representa la mayor influencia sobre el consumo específico energético del proceso [4,11].

Las curvas compuestas reflejan las pérdidas de exergía existentes dentro de los intercambiadores de calor principales de GNL, y el área entre las curvas compuestas de calentamiento y enfriamiento para cada proceso es directamente proporcional a estas pérdidas [12].

La mayor diferencia entre el empleo de ciclos con refrigerante puro y de mezcla es el perfil de temperatura durante la transición de la fase gas-líquido. Los ciclos de mezcla obtienen un mayor acercamiento entre las curvas de calentamiento y enfriamiento. Además, el promedio diferencial de temperatura puede ser más cerrado mediante la modificación de la composición, flujo másico y presiones de evaporación y condensación [8].

En la práctica, los ciclos de mezcla de refrigerante generalmente son considerados menos eficientes que los ciclos convencionales de cascada, debido a que la circulación de flujo refrigerante es mucho mayor, producto del acercamiento entre las curvas de calentamiento y enfriamiento.

La clave del desempeño de los ciclos está en la selección óptima de la mezcla de refrigerante, un método básico que consiste en la obtención del mejor acercamiento entre las curvas compuestas de enfriamiento y calentamiento para niveles de presión y flujo de refrigerantes mínimos [8]. La composición óptima del refrigerante depende de las características del gas de alimentación y de la temperatura del ambiente [5].

Paradosky y Haygard (2004) realizaron una comparación de varios procesos de GNL a dos tipos de condiciones climáticas: calientes y frías. La comparación usó como referencia una composición del gas proveniente de los campos del norte de Catar, con una capacidad de producción de 5,1 millones de toneladas por año, con base en unos criterios entre los cuales consideran el consumo de energía, determinaron que el C3MR y Liquefin son los mejores procesos en condiciones climáticas calientes, mientras que el C3MR, DMR y Liquefin los son para condiciones frías [13].

En este trabajo se presenta una comparación desde el punto de vista termodinámico, mediante el análisis de las curvas compuestas de enfriamiento y calentamiento y los balances de exergía para los procesos de Mezcla Única de Refrigerante, Cascada Optimizada y Pre-enfriamiento con Propano y Mezcla de Refrigerante. El análisis toma como referencia la composición del gas natural y condiciones ambientales de potenciales desarrollos en Venezuela.

## PROCEDIMIENTOS

### Descripción de Procesos

Las tecnologías de licuefacción están basadas en un ciclo de refrigeración en el que el refrigerante es sometido a sucesivas etapas de expansión y compresión, transportando calor desde muy altas a bajas temperaturas. El refrigerante puede ser parte de la corriente de alimentación del gas natural (proceso de ciclo abierto) o un fluido separado recirculado continuamente a través del proceso (ciclo cerrado). De igual forma, el refrigerante puede poseer varios componentes puros, que pueden ser alimentados al proceso a distintas presiones, como también una o varias mezclas de componentes alimentados al proceso a una o varias presiones [4,14].

En general, las principales tecnologías desarrolladas comprenden: a) Procesos que usan componentes puros en su ciclo de refrigeración, como el Cascada Optimizada de ConocoPhillips; b) Procesos que usan una mezcla de refrigerantes en su ciclo de refrigeración, como el de mezcla única de refrigerante (MUR), desarrollado por Black & Veatch Pritchard; c) procesos que usan refrigerantes puros como el propano para pre-enfriamiento y una mezcla de refrigerante para enfriamiento y subenfriamiento, como el C3MR desarrollado por Air Products; y d) procesos que usan múltiples mezclas de refrigerantes en cascada como el MFC de Statoil-Linde y los DMR, que usan dos mezclas de refrigerante y han sido desarrollados por Shell, Axens y Air Products [4].

### Proceso de Mezcla Única de Refrigerante (MUR)

Este tipo de proceso tiene mayor aplicación en plantas de baja capacidad tipo “peak-shaving”, sin embargo, ha sido empleado comercialmente para mayores capacidades. En este proceso el gas natural es alimentado al intercambiador de calor principal a presiones alrededor de los 40 bar. Posteriormente, el gas es enfriado hasta una temperatura cercana a los  $-64^{\circ}\text{C}$ ; en esta etapa los hidrocarburos pesados pueden ser removidos, para prevenir posibles solidificaciones a temperaturas criogénicas, la fase gaseosa es nuevamente enviada al intercambiador para ser licuada y sub-enfriada. Algunas instalaciones, previo a la reducción final de presión para almacenamiento emplean un flash intermedio, el cual ayuda considerablemente en la remoción de nitrógeno del GNL [3,4]. Un esquema general de este proceso se muestra en la Figura 1.

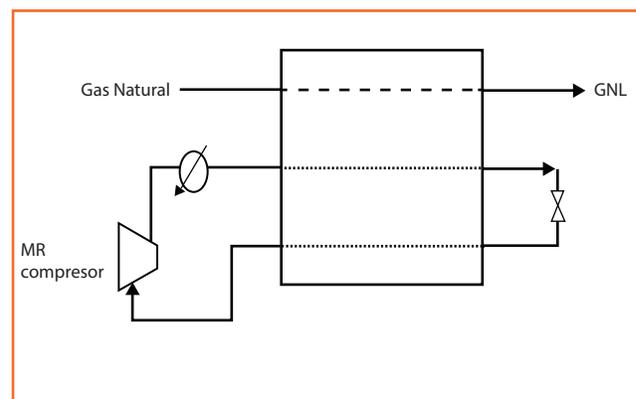


Figura 1. Esquema de Proceso MUR [14]

La mezcla de refrigerante para lograr la licuefacción del gas está compuesta por nitrógeno e hidrocarburos que van desde el metano hasta el isopentano; el refrigerante es alimentado al intercambiador de calor a dos niveles de presión en un solo ciclo.

El proceso usa un solo sistema de compresión de refrigerantes y logra disponer de dos corrientes independientes de refrigerantes (gas y líquido) que hace posible ajustar una distribución adecuada y deseada a la entrada del intercambiador de calor principal. El uso de un sólo refrigerante simplifica notablemente la instalación del sistema de tuberías, unidades de control y otros equipamientos necesarios para la unidad de licuefacción en comparación con otros procesos [3,4]. Para el proceso SMR, las condiciones de operación consideradas en este trabajo se encuentran indicadas en la Tabla 1.

### Proceso de Pre-Enfriamiento con Propano y Mezcla de Refrigerante (C3MR)

El proceso comercial de este tipo con mayor aplicación a nivel mundial es el desarrollado por Air Products Inc., el cual tiene plantas instaladas con capacidad de hasta 4,7 MTPA. En este tipo de procesos existen dos ciclos principales de refrigeración, el ciclo de pre-enfriamiento que usa un componente puro (propano), y el ciclo de licuefacción y sub-enfriamiento, el cual usa una mezcla de refrigerante compuesta por: nitrógeno, metano, etano y propano. El ciclo de pre-enfriamiento emplea propano a tres o cuatro niveles de presión y puede enfriar el gas de proceso hasta una temperatura de -40 °C. Este ciclo también es usado para enfriar y licuar parcialmente la mezcla de refrigerante. Un esquema general de este proceso se muestra en la Figura 2 [4,14].

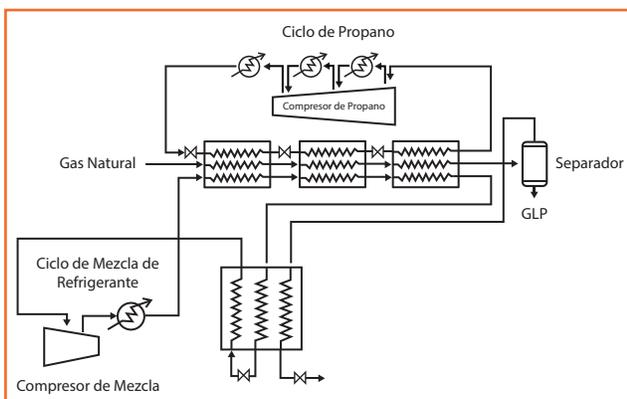


Figura 2. Esquema de Proceso C3MR [14]

Tabla 1. Condiciones del Proceso MUR

Variable	Componente
Presión Baja (bar)	3,70
Presión Alta (bar)	40,00
Relación de Compresión	10,81
Flujo Refrigerante (kg mol/s)	27,26
Composición Mezcla refrigerante	
Componente	(%molar)
C <sub>1</sub>	0,3556
C <sub>2</sub>	0,2784
C <sub>3</sub>	0,0823
nC <sub>4</sub>	0,1866
N <sub>2</sub>	0,3556

En el ciclo de mezcla del refrigerante, la fracción parcialmente licuada es separada en corrientes de vapor y líquido que son usadas para licuar y sub-enfriar la corriente de proceso desde -35°C hasta una temperatura entre -150 °C y -160 °C. Esto es llevado a cabo en un intercambiador de calor de tipo spiral-wound. En plantas anteriores todas las etapas de compresión eran desarrolladas usando compresores centrífugos, sin embargo, en algunas aplicaciones recientes se han estado usando compresores axiales para las etapas de baja presión y centrífugos para la etapa de alta presión [4]. Las condiciones de proceso para C3MR están indicadas en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones del Proceso C3 MR [14]

Variable	Componente	
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Mezcla
Presión Baja (bar)	1,3	3,7
Presión Media(bar)	2,94	-
Presión Alta (bar)	6,64	18,4
Relación de Compresión	15,0	4,0
Flujo Refrigerante (kg mol/s)	26,50	13,54
Composición Mezcla refrigerante		
Componente	(molar)	
C <sub>1</sub>	0,4003	
C <sub>2</sub>	0,3773	
C <sub>3</sub>	0,1334	
nC <sub>4</sub>	0,0194	
N <sub>2</sub>	0,0693	

## Procesos de cascada Optimizada con Componentes Puros

En los procesos de licuefacción que emplean componentes puros como refrigerantes, una de las aplicaciones más comunes es el Ciclo de Cascada, el cual usa tres componentes puros: propano, etileno (o etano) y finalmente metano en tres etapas discretas.

Con el uso de componentes puros se obtienen rangos de temperatura de operación restringidos, debido a las propiedades físico-químicas de cada uno de éstos, razón por la cual los procesos se aplican en una serie de etapas, tal como se puede apreciar en la Figura 3. Los tres circuitos de refrigerante generalmente tienen múltiples etapas de expansión y compresión, cada una operando a tres niveles de temperatura [14].

Adicionalmente, los ciclos están acoplados de tal forma de obtener el mayor rendimiento energético posible. Las condiciones de proceso típicas para los ciclos de cascada están dadas en la Tabla 3.

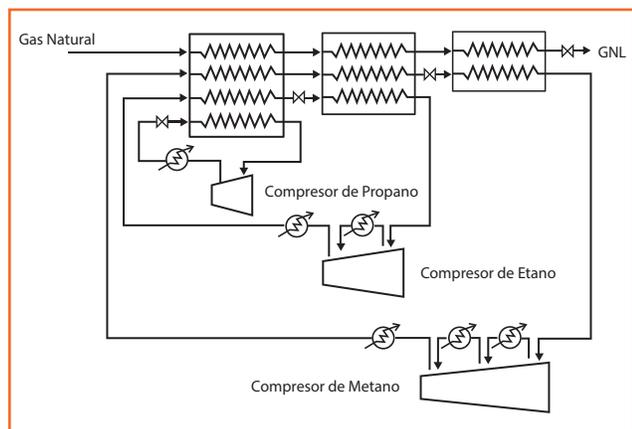


Figura 3. Esquema de Proceso Cascada Optimizada [14]

Tabla 3 Condiciones del Proceso Cascada Optimizada [14]

Variable	Ciclo de Enfriamiento		
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
Presión Baja (bar)	1,4	1,4	1,4
Presión Alta(bar)	7,0	19,0	45,0
Presión Intermedia 1 (bar)	-	-	4,45
Presión Intermedia 2 (bar)	-	5,16	14,15
Relación de Compresión	5,0	3,68	3,18
Flujo Refrigerante (kg mol/s)	6,32	11,44	10,39

## Modelo Termodinámico

En este trabajo, ha sido seleccionada la ecuación de estado de Peng Robinson (PR), para el desarrollo de los balances de masa y energía. Adicionalmente, debido a las desviaciones reportadas por este tipo de ecuación en la predicción de la presión de vapor para sustancias no polares a bajas temperaturas, como es el caso de estudio, se están considerando las modificaciones de la función de cohesión ( $a$ ) y la correlación del factor acéntrico ( $m$ ) realizadas por Stryjek–Vera, las cuales han demostrado ampliamente una mayor precisión para sistemas de este tipo [15].

En este sentido, la ecuación de PR viene definida como:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c a(T_r, W)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (1)$$

Donde:

$$a_c = 0,457235 \frac{R^2 T_c}{P_c} \quad (2)$$

$$b = 0,077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

$$z_c = 0,307401 \quad (4)$$

Considerando las modificaciones de Stryjek–Vera se tiene que:

$$m = 0,378893 + 1,4897153w - 0,17131848w^2 + \dots + 0,019554w^2 \quad (5)$$

$$\alpha = \left\{ 1 + \left[ m + n \left( 1 + \sqrt{T_r} \right) (0,7 - T_r) \left( 1 - \sqrt{T_r} \right) \right] \right\} \quad (6)$$

## Análisis de Exergía

La exergía es una medida de la máxima cantidad de trabajo útil que puede ser extraída de una corriente de proceso cuando es llevada desde una condición dada a un estado de equilibrio con los alrededores a través de un proceso hipotéticamente irreversible. Esto es una medida termodinámica definida solo en términos de la entalpía y la entropía. Para operaciones en estado estacionario la energía cinética y potencial es despreciada [12].

Por lo tanto, la exergía o trabajo disponible de una corriente se expresa como:

$$Ex = (H - T_0 S)_{T,P} - (H - T_0 S)_{T_0,P_0} \quad (7)$$

Los cálculos para el análisis de exergía en este trabajo son desarrollados en dos etapas: determinación de la exergía para cada una de las corrientes de proceso y desarrollo del balance de exergía alrededor de cada uno de los equipos de proceso a fin de obtener la tasa de destrucción de exergía o irreversibilidades en cada uno de ellos.

El balance de exergía alrededor de un volumen de control viene dado por:

$$Ex_e + Ex_{Qe} = Ex_s + Ex_{Qs} + W + I \quad (8)$$

Donde  $Ex_e$  y  $Ex_s$  representan las exergías asociadas a las corrientes másicas de entrada y salida al volumen de control, mientras que  $Ex_{Qe}$  y  $Ex_{Qs}$  representan la entrada y salida de flujos de energía, respectivamente. El trabajo efectuado sobre el volumen de control viene definido por  $W$  y las irreversibilidades o destrucción de exergía por  $I$ .

Asimismo, se indican las ecuaciones empleadas para los balances de exergía en cada uno de los equipos de proceso.

Compresor:

$$I = Ex_e - Ex_s = \sum (m.e)_e + w - \sum (m.e)_s$$

Intercambiador de calor:

$$I = Ex_e - Ex_s = \sum (m.e)_e - \sum (m.e)_s$$

Enfriador

$$I = Ex_e - Ex_s = \sum (m.e)_e + e_{a0} + W - \sum (m.e)_s - e_{a0}$$

Válvula de expansión:

$$I = Ex_e - Ex_s = \sum (m.e)_e - \sum (m.e)_s$$

Finalmente, la eficiencia exergética global del proceso será determinada a través de:

$$\eta = 1 - \frac{\text{mínimo\_trabajo\_requerido\_sistema\_reversible}}{\text{energía\_su\_minisitrada\_al\_sistema}}$$

## Consideraciones y Restricciones de Proceso

Para la determinación de los consumos energéticos y balances de exergía de cada uno de los casos evaluados, se estableció una capacidad de procesamiento de 4,7MTPA (166,7 kg/s); la composición del gas natural y la temperatura de enfriamiento se definieron en función de valores reportados y condiciones ambientales de los desarrollos costa afuera en Venezuela (ver Tabla 4), las condiciones del gas de alimentación establecidas son de 40 barg y 25 °C. En este trabajo se consideró una eficiencia politrópica en los compresores del 80%, y para los enfriadores, una caída de presión de 0,1 bar y una temperatura de refrigerante de 25 °C.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El mínimo trabajo reversible requerido para llevar el gas natural (según la composición indicada en la Tabla 4) desde la condición de 40 barg y 25 °C hasta su fase líquida a -161 °C y presión atmosférica es de 3,39 KWh/kgmol de GNL. En este estudio, a través del proceso que emplea la etapa de pre-enfriamiento con propano y mezcla de refrigerante se obtienen valores de hasta 1,3 veces del requerimiento mínimo reversible. Adicionalmente, en la Tabla 5, son reportados valores del requerimiento energético y consumo específico tanto para el proceso C3MR como los procesos de MUR y Cascada Optimizada.

Las condiciones de proceso y mezcla de refrigerante para cada uno de los casos seleccionados se definieron con base en los valores reportados en trabajos previos [14]. Los requerimientos energéticos obtenidos para los procesos de MUR y Cascada Optimizada están dentro de los valores reales reportados por otros autores [17], en los cuales el consumo específico para procesos MUR se encuentra entre 0,3 a 0,4 KWh / kgGNL. Sin embargo, para el caso del proceso C3MR, los valores obtenidos están por encima de los valores reportados, debido a que se empleó la misma composición de refrigerante, óptima para una alimentación de gas natural levemente más baja en cuanto a contenido de metano. Es por esto que el proceso puede ser optimizado mediante la modificación de la composición y flujo del refrigerante.

Esta optimización es evidenciada en el acercamiento entre las curvas compuestas de calentamiento y enfriamiento del intercambiador de calor principal.

La cual para los casos evaluados en este estudio, las curvas en el proceso C3MR presentaron el mayor acercamiento tal como se puede apreciar en las figuras 4, 5 y 6.

Tabla 4 Requerimiento Energético Procesos Evaluados [14]

Componente	Fracción Molar
N <sub>2</sub>	0,2688
CO <sub>2</sub>	0,1438
CH <sub>4</sub>	99,4480
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,0759
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,0428
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,0428
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,0050
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,0020
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,0013
nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,0015
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,0030
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0,0020
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0,0020
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	0,0018
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	0,0018

Tabla 5. Requerimiento Energético Procesos Evaluados

Variable	MUR	C3MR	Cascada
Requerimiento Energético (MW)	226,58	197,91	215,28
Consumo Específico (KW h/kgmol GNL)	6,08	5,31	5,78
Consumo Específico (KW h/kg GNL)	0,38	0,33	0,36
Relación Requerimiento Teórico / Simulación	1,79	1,56	1,70

El acercamiento entre estas curvas genera un gradiente de temperatura más bajo en el intercambiador de calor, lo cual reduce la producción de entropía resultando en un proceso termodinámicamente más eficiente. No obstante, los procesos que emplean mezcla, requieren de un flujo mayor de refrigerante y un área mayor de transferencia de calor, lo cual en un amplio rango de temperatura genera un mayor consumo de energía.

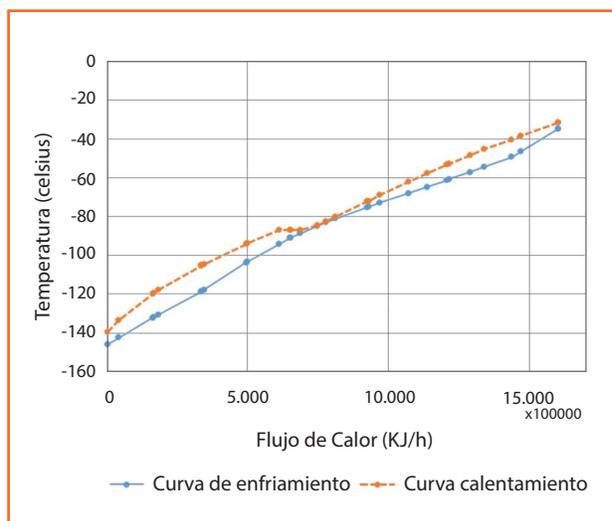


Figura 4. Curvas compuestas de calentamiento y enfriamiento Proceso C3MR

El proceso de MUR emplea una mezcla única de refrigerante para el rango de operación desde condiciones de ambiente hasta la temperatura de licuefacción (ver Figura 5); esto no permite obtener un buen acercamiento entre las curvas sin incurrir en un mayor flujo de refrigerante, lo cual incrementaría el requerimiento en compresión. Adicionalmente, incorporar componentes más pesados a la mezcla de refrigerante para obtener un mayor acercamiento en las primeras etapas de transferencia de calor en el intercambiador (entre 25 y -20°C), incrementaría el peso molecular del refrigerante así como la complejidad del proceso.

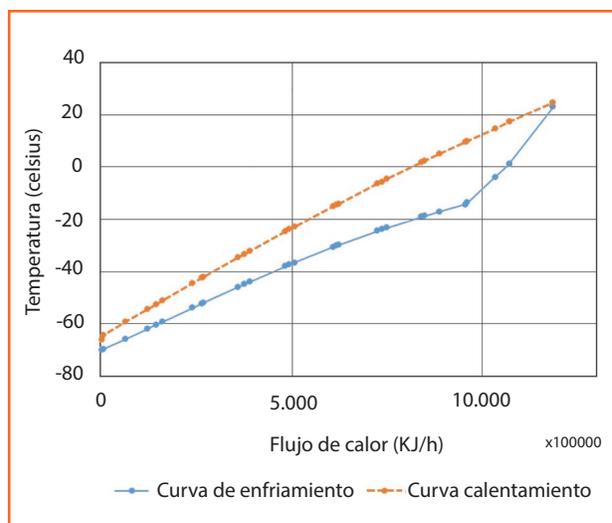


Figura 5. Curvas compuestas de calentamiento y enfriamiento Proceso MUR

Por otro lado, a pesar de que el proceso de Cascada Optimizada emplea componentes puros, que genera una mayor tasa de entropía por el distanciamiento entre las curvas tal como se observa en la Figura 6, este proceso requiere de un flujo de refrigerante más bajo (ver Tabla 3), lo cual impacta favorablemente en los requerimientos energéticos de la sección de compresión.

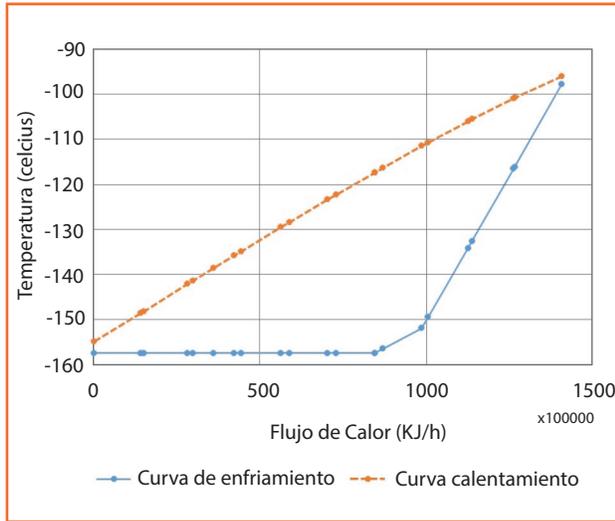


Figura 6. Curvas compuesta de calentamiento y enfriamiento Proceso Cascada Optimizada

El proceso de Cascada Optimizada, de acuerdo a las condiciones de proceso evaluadas en este trabajo, posee una eficiencia exergética de 8% menor a la eficiencia reportada para el C3MR (Tabla 6). Además, reportó una eficiencia del 5% mayor al proceso de MUR. Evidentemente, una optimización en la composición del refrigerante del proceso C3MR podría generar un ahorro exergético mayor al obtenido. Algunos autores han reportado hasta un 55% de ahorro en relación al proceso MUR.

Tabla 6. Eficiencia Exergética para Procesos Evaluados

Variable	MUR	C3MR	Cascada
Eficiencia Energética Global	0,56	0,64	0,59

Observando la Figura 7, tal como ya se mencionó, para los casos de los procesos de MUR y cascada las mayores irreversibilidades o pérdidas de exergía se generan en los procesos de transferencias de calor, mientras que para el caso del proceso C3MR las mayores pérdidas de exergía vienen dadas en las etapas de compresión del gas refrigerante.

Adicionalmente, se analizaron las pérdidas de exergía en las etapas de expansión, sin embargo, fueron despreciadas debido a su magnitud en relación a los otros equipos de procesos.

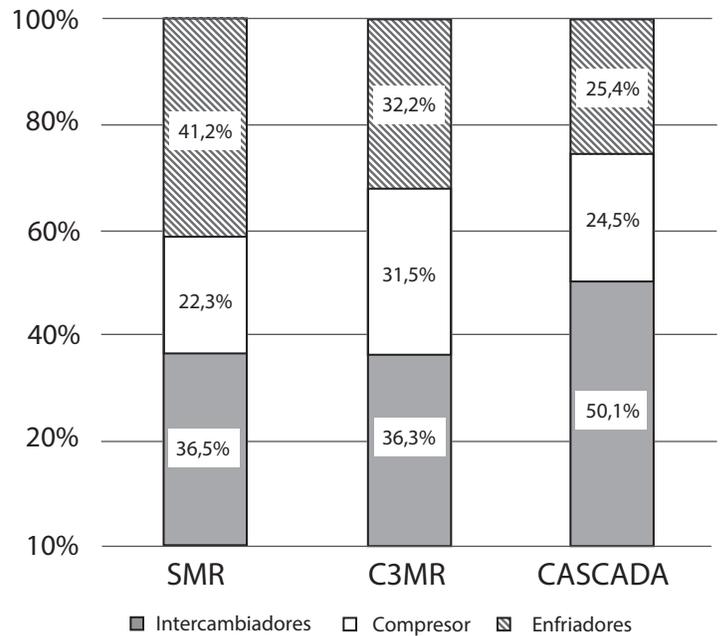


Figura 7. Distribución porcentual de Pérdidas de exergía por equipos de procesos

## CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó un análisis exergético para tres ciclos de licuefacción de gas natural: mezcla única de refrigerante, C3MR y Cascada Optimizada, obteniendo que el proceso C3MR para las condiciones ambientales y composición del gas natural consideradas posee una eficiencia exergética 8,5 % mayor al proceso de Cascada y 14.3 % mayor al proceso MUR. Adicionalmente, se determinó que para las condiciones evaluadas, los procesos que emplean mezclas de refrigerantes poseen menores pérdidas de exergía asociadas a la transferencia de calor debido al acercamiento entre las curvas de calentamiento y enfriamiento en los intercambiadores de calor principales.

Finalmente, la utilización de un proceso que emplee una etapa de pre-enfriamiento con propano y licuefacción con mezcla de refrigerante, representa la alternativa más eficiente para condiciones ambientales y composiciones similares al gas provenientes de los desarrollos en Venezuela.

## REFERENCIAS

- [1] British Petroleum (BP). Statistical Review of World Energy. Obtenido de [www.bp.com](http://www.bp.com). 2013.
- [2] Sólomom J., Spilsbury C. y Mark R. (2005). New challenges proven solutions. *Hydrocarbon Engineering*, 77-81.
- [3] Price B and Mortko R. A Simple, Flexible Proven Approach to Natural Gas Liquefaction. GASTECH, LNG, Natural Gas, LPG International Conference, Vienna. 1996
- [4] Guerrero R, González M y Guignan J. Processes of liquefied natural gas-State of the arts. 86th Annual Convention of Gas Processor Association. San Antonio. TX. USA. 2007.
- [5] Tariq S. LNG Technology Selection. *Hydrocarbon Engineering*, Vol. 9, No2, pp. 71-76. 2004.
- [6] Javanmardi J., Nasrifar K., Najibi S. y Moshfeghian M. (2006), Feasibility of transporting LNG from South-Pars gas field to potential markets. *Applied Thermal Engineering*, 26, 1812–181.
- [7] Haselden G. (1977), The liquefaction of natural gas. *Contemp. Phys.*, 18, 471-488.
- [8] Lee G., Smith R and Zhu X. Optimal Synthesis of Mixed-Refrigerant System for Low Temperature Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 41, no 20, pp. 5016-5028. 2002.
- [9] Finn A., Johnson G and Tomlinson T. Development in Natural Gas Liquefaction. *Hydrocarbon Processing*, Vol. 78, no4, pp. 47-59, April 1999.
- [10] Chiu C. (1978), Evaluate separation for LNG plants. *Hydrocarbon Processing*, Sept, 266-272.
- [11] Cao W., Lu X y Gu A. (2006), Parameter comparison of two small-scale natural gas liquefaction processes in skid-mounted packages, *Applied Thermal Engineering*, 26, 898-904.
- [12] Remelje C. and Hoadley A. An Exergy Analysis of Small-scale Liquefied Natural Gas (LNG) Liquefaction Processes. *Energy*, Volume 31, Issue 12, Pages 2005-2019, September 2006.
- [13] Paradowski H. Propane Precooling Cycles for Increased LNG Train Capacity. LNG 14th Conference. Qatar 2004
- [14] Guerrero R, Gonzalez M. Análisis Comparativo de Procesos de Licuefacción de Gas Natural. XVIII Convencion Internacional de Gas 2008.
- [15] Figueira, F.L. Lugo L.,Olivera-Fuentes, C. Generalized parameters of the Stryjek–Vera and Gibbons–Laughton cohesion functions for use with cubic EOS of the van der Waals type. *Fluid Phase Equilibria* 259 (2007) 105–115.
- [16] Sayyaadi H, Babaelahi M. Exergetic Optimization of a Refrigeration Cycle for Re-Liquefaction of LNG Boil-Off Gas. *Int. J. of Thermodynamics* Vol. 13 (No. 4), pp. 127-133, 2010.

## EVALUACIÓN DEL DAÑO A LA FORMACIÓN EN POZOS DEL CAMPO SAN JOAQUÍN DISTRITO GAS ANACO – EDO. ANZOÁTEGUI, SOMETIDOS A TRABAJOS DE REACONDICIONAMIENTO Y COMPLETACIÓN ORIGINAL EN EL PERÍODO 2012-ABRIL 2013

**Julianys ALFONZO,**  
**José RODRIGUEZ**

UNIVERSIDAD DE ORIENTE. Barcelona,  
Anzoátegui, VENEZUELA

**Thaydeé DÁVILA**

Gerencia de Esquemas de Explotación Gas,  
PDVSA. Anaco, Anzoátegui, VENEZUELA

**María VENSTRESCA**

Gerencia de Estudios de Yacimientos,  
PDVSA INTEVEP. Los Teques, Miranda,  
VENEZUELA

**Nelson MÁRQUEZ**

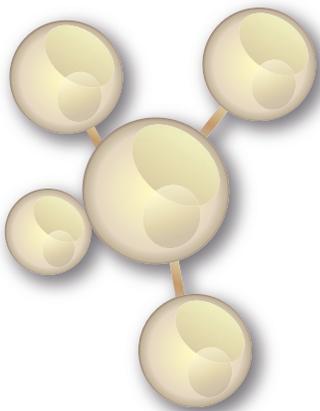
Gerencia de Productividad de Pozos, PDVSA  
INTEVEP. Los Teques, Miranda, VENEZUELA

### RESUMEN

PR-11

En el presente trabajo se realizó la evaluación del daño a la formación en los pozos sometidos a trabajos de reacondicionamientos y completación original en el período 2012-Abril 2013 del Campo San Joaquín, perteneciente al Área Mayor del Distrito Gas Anaco. El estudio fue dividido en varias etapas, con la finalidad de facilitar el análisis y la interpretación de la información concerniente a cada pozo, para lograr el diagnóstico de los mecanismos de daño presentes y definir las actividades de estimulación que los desestabilicen, evaluando la factibilidad económica de las propuestas. Del total de pozos seleccionados para el estudio el 80 % presentó daño a la formación inducidos durante las actividades de perforación y terminación originada por la interacción fisicoquímica de los fluidos de la formación con los fluidos utilizados durante estos procesos. Con la realización de las pruebas fuera del medio poroso se observó que los mecanismos de daño por la invasión de lodo base aceite origina cambio de mojabilidad del medio poroso y emulsiones viscosas. Basados en los mecanismos identificados se observó que la formulación Ultramix® desestabiliza los mecanismos de daño presente en el 66 % del total de pozos estudiados, mientras que la formulación Ultraclean™ desestabiliza los mecanismos de daño ocasionados por lodos lignosulfonatos. Con la puesta en marcha de este proyecto se obtiene una ganancia de 395 BND de petróleo y 10,66 MMPCN de gas, con indicadores económicos muy positivos, apalancando de este modo las volumetrías comprometidas en los planes de la Gerencia de producción Gas Anaco, así como también aplicar la metodología desarrollada para posteriores estudios de daño a la formación en otros Campos.

**Palabras claves:** daño, estimulación, Ultramix®, formación, diagnóstico.

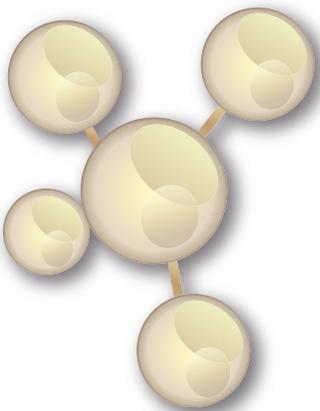


## SKIN DAMAGE FORMATION ASSESSMENT IN THE WELLS OF SAN JOAQUIN FIELD, ANACO DISTRICT, ANZOÁTEGUI, STATE, UNDER WORKOVERS AND ORIGINAL WORK COMPLETION IN THE PERIOD OF 2012-APRIL 2013

### ABSTRACT

In this paper was evaluated the formation damage in wells under workovers and original work completion in the period 2012-April 2013, San Joaquin field, belonging to the Area Mayor de Anaco, Gas District. The study was divided into several stages, in order to facilitate the analysis and interpretation of the information pertaining to each well, to achieve the diagnosis of the damage mechanisms present and define stimulation activities that destabilize evaluating the economic feasibility proposals. From total wells selected for the study, 80% showed formation damage during drilling and completion activities caused by the physicochemical interaction of fluids with formation fluids used during these processes. With the accomplishment of the tests outside of the porous medium, it was observed that the mechanisms damage for the invasion of oil-base mud originates changing wettability of the porous medium and viscous emulsions. Based on the identified mechanisms It was observed that the Ultramix<sup>®</sup> formulation destabilizes skin damage mechanisms present in the 66% of all wells studied, while Ultraclean<sup>™</sup> formulation destabilizes skin damage mechanisms caused by lignosulfonate mud. With the launch of this project, was obtained a profit of 395 BND oil and 10.66 MMNCF gas, with very positive economic indicators, pushing forward the committing volumetries involved in the management plans of Anaco Gas production and also apply the methodology developed for further studies of formation damage in other fields.

**Keywords:** skin damage, ultramix<sup>®</sup> stimulation, formation, diagnosis



## NOMENCLATURA

<b>K:</b>	Permeabilidad [mD]
<b>Sw:</b>	Saturación de Agua [Fracción]
<b>Vsh:</b>	Volumen de Arcilla [Fracción]
<b>TIR:</b>	Tasa Interna de Retorno [%]

## INTRODUCCIÓN

Con base en los altos volúmenes de hidrocarburos gaseosos que maneja PDVSA Gas Anaco, fue decretada como el eje principal de expansión de producción del gas, con el compromiso de generar entre 60 y 70 % de la producción necesaria para satisfacer los requerimientos del país. Para garantizar la producción de los pozos, es necesario conocer las causas de baja productividad de aquellos pozos que se encuentran produciendo por debajo de su potencial, con especial énfasis en el daño a la formación, para lo cual se debe conocer las causas que lo indujeron, los mecanismos generados y la forma para desestabilizarlos.

En virtud de que algunos pozos sometidos a trabajos de reacondicionamiento permanente y completación original en el período 2012- Abril 2013 del campo San Joaquín, pueden presentar daño a la formación, se plantearon como objetivos estudiar, analizar y diagnosticar los mecanismos de daño presentes en dichos pozos.

Esta investigación se realizó con la metodología desarrollada por PDVSA que comprende: el estudio de la potencialidad de los pozos a través de registros eléctricos, historial de yacimientos, reservas, presiones, evaluación petrofísica, pruebas de presión, pruebas de flujo tras flujo y estimaciones de potencial a través de la técnica de análisis nodal, entre otros datos; la determinación de la influencia de las actividades de perforación, cementación, terminación, producción y estimulación en la generación del daño a la formación, lo cual permitió diagnosticar los mecanismos de daño presentes y definir las actividades de estimulación que desestabilicen los mecanismos de daño que han afectado a los pozos y por último, se evaluó la factibilidad económica de aplicar las propuestas, determinando así la rentabilidad de las mismas.

## PROCEDIMIENTOS

Para el desarrollo de esta investigación se tomó como universo los pozos del Campo San Joaquín del Distrito Gas Anaco; para la determinación de la población se establecieron como premisas de selección los siguientes criterios:

- Pozos trabajados en el Campo San Joaquín en el período 2012-Abril 2013.
- Pozos sometidos a trabajos de reacondicionamiento y completación original.

Del universo de pozos trabajados en el período establecido se identificaron los pozos que quedaron por debajo del potencial esperado y aquellos que no se incorporaron a producción; seleccionándose los pozos para el desarrollo del estudio.

Para dar cumplimiento al objetivo general del estudio fue necesario dividirlo en varias etapas: la primera etapa consistió en estudiar la potencialidad de los pozos caracterizados por su bajo éxito volumétrico, que fueron sometidos a trabajos de reacondicionamiento y completación original en el período 2012-Abril 2013, para ello se aplicó la metodología de estudio de la potencialidad la cual se sustenta en la historia del pozo, diagrama mecánico, mapa estructural, registros eléctricos, análisis petrofísicos, pruebas de presión, reservas de hidrocarburos, información de pozos vecinos y finalmente análisis nodal.

La segunda etapa consistió en la revisión cuidadosa de todas las operaciones previas a la situación actual de los pozos a fin de identificar en que operación se indujo el daño a la formación; la tercera etapa se basó en pruebas experimentales de interacción fluido-fluido, fluido-roca (pruebas fuera del medio poroso) con el objetivo de identificar los mecanismos de daño presentes en los pozos en estudio que están afectando la zona productora. Para reproducir en el laboratorio la simulación fisicoquímica que representaría la invasión e interacción de los fluidos de cada proceso con los fluidos de la formación, se escogió un pozo que presentara problemática de producción e influencia significativa en las actividades realizadas en los procesos de perforación, terminación y estimulación.

Una vez recopilada y analizada toda la información se realizó la selección del fluido óptimo para el tratamiento de estimulación matricial, donde se consideró inicialmente la evaluación del daño a la formación fundamentado principalmente en los estudios de laboratorios realizado por casos ya estudiados y por los realizados durante el desarrollo del proyecto; finalmente se realizó una evaluación de la factibilidad económica empleando el programa SEE (Sistema de Evaluaciones Económicas).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El objetivo principal del proyecto estuvo enmarcado en la evaluación del daño a la formación en pozos del Campo San Joaquín que estuvieron por debajo del potencial de producción esperado y aquellos pozos que no lograron incorporarse a producción, esto con el fin de aplicar el tratamiento de estimulación que permita restablecer la producción de los pozos e incrementar la volumetría del Distrito Gas Anaco. La Tabla 1 muestra la cantidad de pozos de acuerdo al trabajo que se les realizó en el período en estudio.

Tabla 1. Pozos del campo San Joaquín sometidos a trabajos de reacondicionamiento y completación original, período 2012-Abril 2013

Campo	Trabajo	Nº de pozos	Total de pozos
San Joaquín	C.O RA/RC	7 24	31

Luego de conocer el total de pozos trabajados en el campo se consideraron para el estudio los pozos en el estado de evaluación, bajo éxito volumétrico y los declarados falla por daño a la formación, quedando un total de 10 pozos para ser evaluados, de acuerdo a las propiedades dinámicas y estáticas así como la potencialidad de cada uno de los pozos en estudio se establecieron las siguientes premisas:

- Presiones actuales mayores a 1200 lpc
- Porcentajes producidos de las reservas remanentes menores al 50%
- Tasas de crudo > 50 BNPD y de gas > 1,5 MMPCGD. (Obtenidas a través de simulación / Análisis Nodal)
- Integridad mecánica de la tubería
- Buen cemento alrededor de la zona de interés
- Propiedades petrofísicas en el rango de:  $K > 10 \text{mD}$   $V_{sh} < 0,25$   $S_w < 0,30$ .

Finalmente bajo las premisas establecidas quedan un total de 6 pozos para el estudio. A estos seis pozos seleccionados se le analizaron las actividades realizadas en los procesos de perforación, cementación, terminación y producción, presentando el 80 % daño a la formación inducidos durante las actividades de perforación y terminación por los altos sobrelances generados en la zona de interés.

En función a las actividades a las que fue sometido el pozo JM-264 y a la problemática de productividad que presenta, se realizaron pruebas a nivel de laboratorio, pruebas fisicoquímicas, con la finalidad de representar la invasión e interacción de los fluidos de cada proceso con el fluido de formación. De acuerdo a los resultados obtenidos se tiene que cuando se reprodujo la condición final del pozo (fluido de formación + fluido de perforación + fluido de completación + fluido de estimulación) se evidenció que el ácido utilizado en el proceso de estimulación magnificó el daño original, ocasionando poca movilidad de la emulsión y haciéndola más estable (Figura 1).



Figura 1. Simulación de la interacción fluido de formación + fluido de perforación + fluido de completación + fluido de estimulación en el pozo JM-264

Es importante mencionar que antes de hacer el diagnóstico de los mecanismos de daños presentes en el pozo, se realizó el análisis mineralógico de la arena, encontrándose que la arcilla predominante en la formación es la caolinita, esta arcilla es químicamente estable y no reacciona apreciablemente con el HCL.

El diagnóstico realizado es: emulsión tipo w/o altamente viscosa y por lo tanto taponante, cambio de mojabilidad, de mojado por agua a mojado por aceite y fuerte adhesión.

Por estudios realizados por PDVSA Intevep a través de pruebas dentro y fuera del medio poroso, se tiene que los lodos base aceite ocasionan daño a la formación cuando invaden el mismo en magnitudes superiores al 70 % en cuanto a la reducción de la movilidad del crudo, debido a la formación de emulsiones y al cambio de mojabilidad del medio poroso, de mojado por agua a mojado por aceite [1,2], de los seis pozos diagnosticados, 1 presenta daño por penetración parcial, 5 presentan daño a la formación inducidos durante las actividades de perforación y terminación por los altos sobrebalances, de los cuales 4 presentan mecanismos de daño por emulsiones viscosas del tipo w/o y cambio de mojabilidad y 1 pozo diagnosticado con emulsión viscosa del tipo o/w con fuerte adherencia al medio poroso.

PDVSA Intevep desarrolló la formulación Ultramix® que es capaz de desestabilizar los mecanismos de daño ocasionado por fluidos de perforación base aceite invertido ó 100 % aceite, rompimiento de emulsiones tipo w/o y bloqueo por agua, además de ser utilizado como preflujos en estimulaciones ácidas, cementaciones, forzamiento de arena y empaque con grava [1-2]. De los estudios realizados se tiene que la formulación Ultramix® permite una recuperación en la movilidad del crudo en valores mayores al 80 %, esta formulación ha sido aplicada en 530 pozos hasta el presente, recuperándose más del 50 % de la producción.

En función a los diagnósticos realizados en los pozos en estudio se tiene que la formulación Ultramix® desestabiliza los mecanismos de daño presente en 4 pozos, por tanto se recomienda realizar estimulación matricial con dicha formulación, en el caso del pozo donde el mecanismo de daño fue emulsión viscosa del tipo o/w se recomienda realizar estimulación matricial con la formulación Ultraclean®, mientras que el pozo diagnosticado por penetración parcial se recomienda realizar recañoneo de la arena con propelente y usar como fluido de control la formulación Ultramix®.

La evaluación económica se realizó, a través, de la metodología de flujo de caja descontado, con un horizonte económico de 3 años.

Este estudio económico incluyó los costos del fluido de estimulación y los costos asociados a los trabajos requeridos para la realización del proceso. Una vez establecidas las premisas para estudiar la rentabilidad del proyecto y conocidos los costos y las ganancias asociadas al mismo, se realizó la evaluación económica en dos escenarios.

El primer escenario fue establecido partiendo de un 100% de efectividad del proyecto, de los resultados obtenidos se tiene: Tasa Interna de Retorno 155,01 %, T.I.R Modificada 70,84 %, período de recuperación dinámico de 0,61 año con una eficiencia de la inversión de 3,73 \$/\$. Los indicadores económicos son bastante positivos, lo que indica que es rentable la aplicabilidad del proyecto.

El segundo escenario planteado que se tiene es, si al aplicar el proyecto se obtiene un 50 % de éxito, es decir, unas tasas de 198 BNPD y 5,3 MMPCGD, evaluando esta condición se obtuvo que aun así el proyecto es económicamente rentable.

## CONCLUSIONES

Se evaluó satisfactoriamente el daño a la formación a 5 pozos del Campo San Joaquín sometidos a trabajos de reacondicionamientos y completación original en el período 2012 - Abril 2013.

De los 10 pozos evaluados solo 7 pozos cumplieron con las premisas de selección establecidas en el estudio de la potencialidad.

Del total de pozos trabajados el 80 % presentó daño a la formación inducidos durante las actividades de perforación y terminación por los altos sobrebalance en la zona de interés.

Con la realización de las pruebas de interacción fluido-fluido, fluido-roca realizadas se estableció que el mecanismo de daño por la invasión de lodo base aceite origina cambio de la mojabilidad del medio poroso y emulsiones viscosas.

Del total de pozos diagnosticados el 80 % presenta daño a la formación por emulsiones viscosas y cambio de mojabilidad.

El pozo JM-182 presenta daño por penetración parcial.

De los 6 pozos diagnosticado 4 pozos presentan daño a la formación donde los mecanismos de daños presentes son emulsiones viscosas, adhesión y cambio de mojabilidad, debido a los altos sobrebalances en las zonas de interés durante las actividades de perforación y/o completación. Se observó que la formulación Ultramix® desestabiliza los mecanismos de daño presente en el 66 % del total de los pozos estudiados.

Los mecanismos de daño presentes en el pozo JM-93 se desestabilizan con la formulación Ultraclean®.

Con la aplicación del proyecto se obtiene una ganancia de 395 BND de petróleo y 10,66 MMPCND de gas con 100 % de éxito.

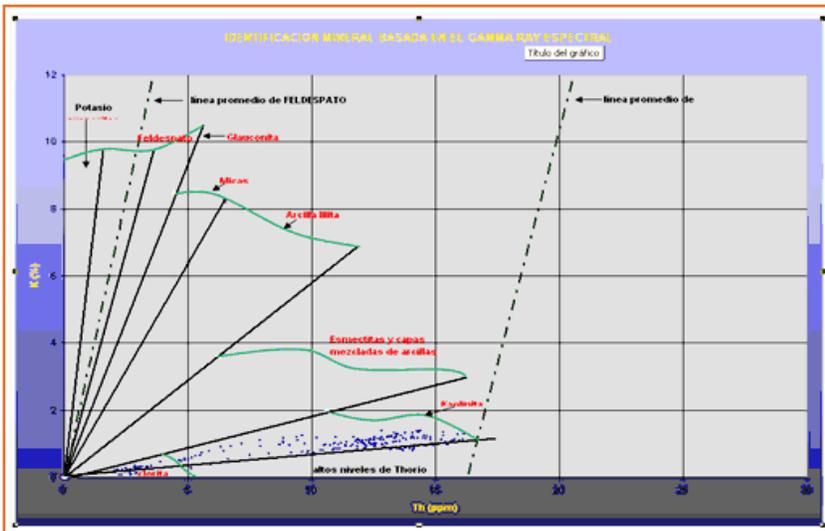
El proyecto es considerado económicamente rentable aún produciendo el 50 % de la volumetría estimada.

## REFERENCIAS

[1] Ventresca M, Aplicación de tecnología Ultramix®, archivo técnico INT-M00196,97. Los Teques, PDVSA Intevep, 19w97.

[2] Ventresca M, Castillo J, Mariño J, Evaluación del daño a la formación ocasionado por lodos XP-07 e INTOIL y de la eficiencia de ULTRAMIX para la remoción del mismo, archivo técnico INT-07523,2000. Los Teques, PDVSA Intevep, 2000.

## ANEXOS



Análisis mineralógico de la arena CO-K



Fases separadas de la emulsión después del contacto con Ultramix®



Recuperación de la mojabilidad

## Indicadores Económicos

MUS\$/Año Constante del Año Base

**Proyecto:** EVALUACION ECONOMICA POZOS CON DA?O A LA FORMACION CAMPO SAN JOAQUIN

**Alternativa:** EVALUACION ECONOMICA DE LOS POZOS CAMPO SAN JOAQUIN

**Año Inicio:** 2014 **Año Base:** 2014

**Año a Someter:** 2014 **Cantidad de Años:** 3 Años

	Costo Total			Costo Remanente		
	Proyecto	Pdvsa	Nación	Proyecto	Pdvsa	Nación
Tasa Interna de Retorno (%)	155,01	155,01	331,58	155,01	155,01	331,58
Tasa Interna de Retorno Modificada (%)	70,84	70,84	113,86	70,84	70,84	113,86
Valor Presente Neto (MU\$)						
Tasa de Descuento 1 del 10 %	7.928,63	7.928,63	18.329,25	7.928,63	7.928,63	18.329,25
Tasa de Descuento 2 del 15 %	7.099,27	7.099,27	16.704,59	7.099,27	7.099,27	16.704,59
Tasa de Descuento 3 del 20 %	6.375,73	6.375,73	15.287,07	6.375,73	6.375,73	15.287,07
Tasa de Descuento 4 del 25 %	5.740,20	5.740,20	14.041,85	5.740,20	5.740,20	14.041,85
Eficiencia de la Inversion (\$/\$)	3,73	3,73	7,32	3,73	3,73	7,32
Período de Recuperación Dinámico (Años)	0,61	0,61	0,31	0,61	0,61	0,31

Indicadores económicos con una efectividad del proyecto de 100 %

## Indicadores Económicos

MUS\$/Año Constante del Año Base

**Proyecto:** 50% de EVALUACION ECONOMICA POZOS CON DA?O A LA FORMACION CAMPO SAN JOAQUIN

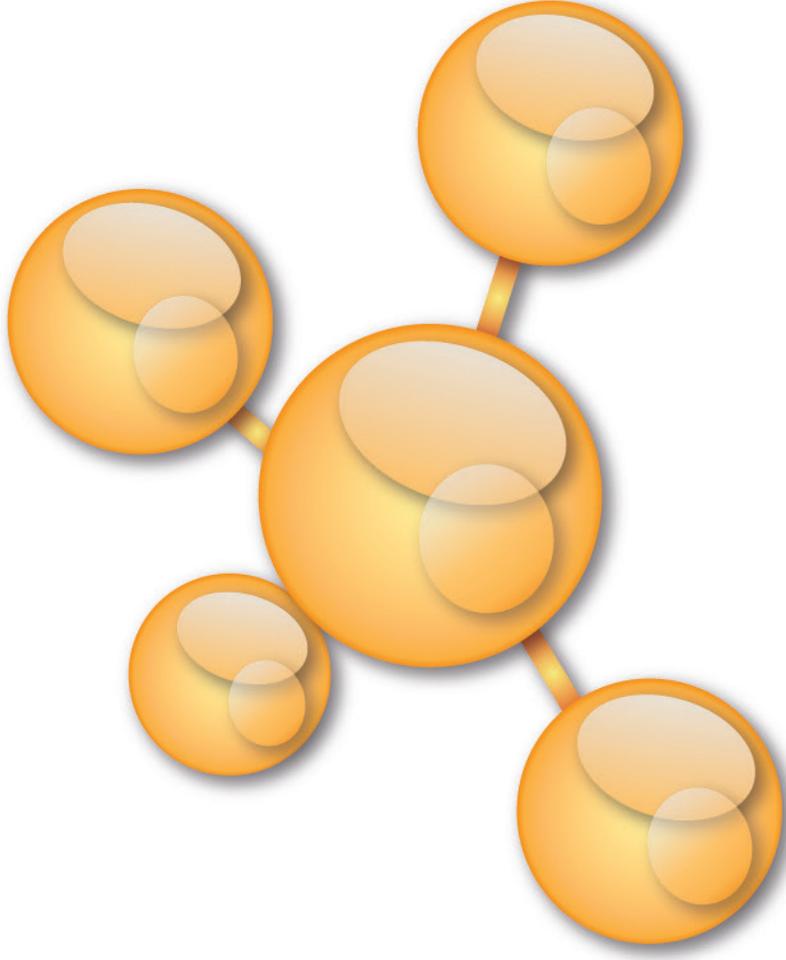
**Alternativa:** 50% DE EVALUACION ECONOMICA DE LOS POZOS

**Año Inicio:** 2014 **Año Base:** 2014

**Año a Someter:** 2014 **Cantidad de Años:** 3 Años

	Costo Total			Costo Remanente		
	Proyecto	Pdvsa	Nación	Proyecto	Pdvsa	Nación
Tasa Interna de Retorno (%)	66,56	66,56	151,36	66,56	66,56	151,36
Tasa Interna de Retorno Modificada (%)	38,86	38,86	69,62	38,86	38,86	69,62
Valor Presente Neto (MU\$)						
Tasa de Descuento 1 del 10 %	2.920,57	2.920,57	7.698,29	2.920,57	2.920,57	7.698,29
Tasa de Descuento 2 del 15 %	2.474,68	2.474,68	6.887,70	2.474,68	2.474,68	6.887,70
Tasa de Descuento 3 del 20 %	2.085,71	2.085,71	6.180,45	2.085,71	2.085,71	6.180,45
Tasa de Descuento 4 del 25 %	1.744,09	1.744,09	5.559,17	1.744,09	1.744,09	5.559,17
Eficiencia de la Inversion (\$/\$)	2,01	2,01	3,66	2,01	2,01	3,66
Período de Recuperación Dinámico (Años)	1,20	1,20	0,63	1,20	1,20	0,63

Indicadores económicos con una efectividad del proyecto de 50 %



VISIÓN TECNOLÓGICA

VISIÓN TECNOLÓGICA

## EVALUACIÓN DE LA PRODUCTIVIDAD EN POZOS VERTICALES SOMETIDOS A FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO EN COMPARACIÓN CON POZOS PERFORADOS BAJO UN ESQUEMA HORIZONTAL EN LOS YACIMIENTOS MÁS EMBLEMÁTICOS DEL CAMPO EL ROBLE PERTENECIENTE AL ÁREA MAYOR DE ANACO DEL DISTRITO GAS ANACO

**Thaydeé DAVILA**

Gerencia de Esquemas de Explotación Gas,  
PDVSA. Anaco, Anzoátegui, VENEZUELA

**Richard ANGARITA**

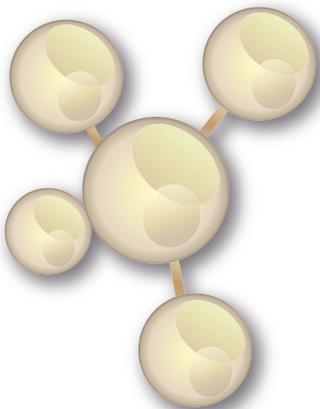
UNIVERSIDAD NACIONAL EXPERIMENTAL DE  
LOS LLANOS EZEQUIEL ZAMORA. Barinas,  
Barinas, VENEZUELA

### RESUMEN

PR-14

El campo El Roble perteneciente al Distrito Gas Anaco presenta un comportamiento pobre de flujo; las medianas-bajas permeabilidades de los yacimientos que lo conforman originan altas caídas de presión en la cara de las formaciones productoras minimizando el flujo de fluidos estable a lo largo de la completación vertical. En tal sentido, se planteó el estudio de nuevas metodologías, no convencionales, que permitan extraer las reservas potenciales de gas y crudo existentes en el área. Se definieron las condiciones iniciales de los pozos horizontales y fracturados en el Distrito Gas Anaco; seleccionando los Yacimientos/Pozos candidatos para la aplicación de estimulación mecánica como para la perforación de pozos horizontales en el Campo el Roble, que permitieron analizar la productividad de un pozo vertical sometido a fracturamiento hidráulico en comparación al mismo pozo perforado bajo un esquema horizontal evaluando la rentabilidad económica de la propuesta. Finalmente el estudio demostró que la técnica de fracturamiento hidráulico es económicamente más rentable para la explotación del campo el Roble; el esquema horizontal requiere de una inversión de 31% más que el esquema vertical fracturado.

**Palabras claves:** fractura hidráulica, pozo horizontal, productividad.



## EVALUATION OF PRODUCTIVITY OF VERTICAL WELLS UNDER HYDRAULIC FRACTURING COMPARED TO THE SAME WELL DRILLED UNDER A HORIZONTAL OUTLINE IN EL ROBLE FIELD, ANACO GAS DISTRICT

### ABSTRACT

El Roble field belonging to the Anaco Gas District has a poor flow behavior; the low-medium permeabilities of its reservoir cause high pressure drops on the face of the producing formations, minimizing the steady fluid flow along the vertical completion. In this sense, the study of new methodologies was proposed, unconventional type; so as to take the potential gas and oil reserve existing in the area. Initial conditions of horizontal and fractured wells in Anaco Gas District were defined; selecting the Fields / Wells candidates for applying mechanical stimulation and also drilling horizontal wells in El Roble Field. The well productivity was under hydraulic fracturing compared to the same well drilled under a horizontal outline, evaluating economic viability of the proposal. Finally, the study showed that the technique of hydraulic fracturing is economically more profitable to exploitation of El Roble Field; horizontal scheme requires an investment of 31% more than the fractured vertical scheme.

**Keywords:** hydraulic fracturing, horizontal well, productivity

### NOMENCLATURA

**CFMH:** Correlación de Flujo Multifásico Horizontal

**CFMV:** Correlación de Flujo Multifásico Vertical

**K:** Permeabilidad [mD]

**Pcab:** Presión de Cabezal (psia)

**Plin:** Presión de Línea (psia)

**Pwf:** Presión de fondo fluyente (psia)

**Qg:** Tasa de Gas (MMPCGD)

**Qo:** Tasa de Petróleo (BNPD)

**Ql:** Tasa de Líquido (BBPD)

**Sw:** Saturación de Agua [Fracción]

**Vsh:** Volumen de Arcilla [Fracción]

**TIR:** Tasa Interna de Retorno [%]

El campo El Roble perteneciente al área mayor de anaco del Distrito Gas Anaco es una de las principales áreas potencialmente ricas, cuenta con unas reservas de 2.65 TCF repartidas en un total de 168 yacimientos de las cuales tan solo se han podido extraer un volumen de 0.295 TPCG y 21.6 MMBN. El comportamiento tan pobre de flujo de fluidos del campo se debe a la baja capacidad de flujo de los yacimientos que lo conforman; son características comunes de los yacimientos las medianas-bajas permeabilidades que originan altas caídas de presión en la cara de las formaciones productoras que minimizan el flujo de fluidos estable a lo largo de la completación vertical; por tales razones se contempla la evaluación económica de nuevas metodologías, no convencionales que permitan extraer las reservas potenciales de gas y crudo existentes en el área con la finalidad de apalancar el proyecto país contemplado en el Plan Siembra Petrolera.

Por lo antes expuesto, se plantea evaluar a través de simulación, la productividad de un pozo vertical sometido a fracturamiento hidráulico en comparación al mismo pozo perforado bajo un esquema horizontal; analizando así su comportamiento de producción y a su vez estudiar qué método no convencional de completación es más factible económicamente.

Para dar cumplimiento al objetivo general del estudio, se plantean como objetivos específicos: Definir las condiciones del campo en estudio; seleccionar yacimientos / pozos candidatos tanto para la aplicación de estimulación mecánica como para la perforación de pozos horizontales en el campo el Roble, analizar a través de simulación la Productividad de los Pozos Seleccionados tanto en un Esquema de completación horizontal como bajo un esquema de completación vertical fracturado y evaluar la factibilidad económica del esquema vertical fracturado vs el esquema horizontal.

Dentro de los resultados del estudio se tienen que el esquema fracturado vertical es más rentable en comparación con el esquema horizontal.

### PROCEDIMIENTO

Para dar cumplimiento a los objetivos planteados se dividió el procedimiento metodológico en 4 etapas: la primera comprende definir las condiciones del campo en estudio a través de la recopilación de información de carpeta de pozo y comportamiento

de producción, la segunda consistió en la selección de yacimientos/ pozos candidatos para la aplicación de estimulación mecánica como para la perforación de pozos horizontales en el campo El Roble mediante el establecimiento de premisas de trabajo y filtros de selección, la tercera etapa consistió en analizar a través de simulación la productividad de los pozos seleccionados tanto en un esquema de completación horizontal como bajo un esquema de completación vertical fracturado a través del uso del programa PIPESIM y la cuarta permitió evaluar la factibilidad económica del esquema vertical fracturado Vs el esquema horizontal a través del uso del programa Sistema de Evaluación Económica (S.E.E).

### RESULTADOS Y DISCUSION

#### Definir las condiciones del campo en estudio

La característica principal de los yacimientos que conforman el campo El Roble son las bajas-medianas permeabilidades, buenos niveles de energía y buen porcentaje de reservas remanentes, este campo comprende 172 yacimientos de los cuales 98 yacimientos cuentan con reservas probadas y 74 con reservas posibles o probables, el campo tiene un total de 80 pozos completados, 11 activos, 55 inactivos y 14 abandonados. Del total de las reservas del campo que son 2,65 TPCG Y 260,02 MMBN tan solo se ha podido extraer un volumen de 0,295 TPCG y 21,6 MMBN que representan el 11,13 % en lo que a gas respecta el 8,3 % a crudo.

Este comportamiento tan pobre del flujo de fluidos del campo se debe a las bajas capacidades de flujo características del campo. La Figura 1 muestra las reservas recuperables de gas del campo en estudio y la Figura 2 muestra las reservas recuperables de crudo del campo en estudio.

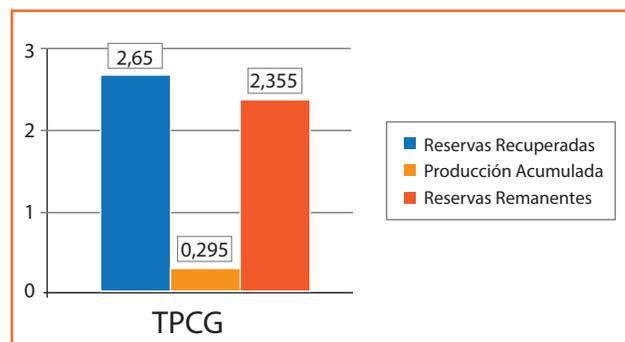


Figura 1. Reservas Recuperables de Gas campo El Roble – Distrito Gas Anaco

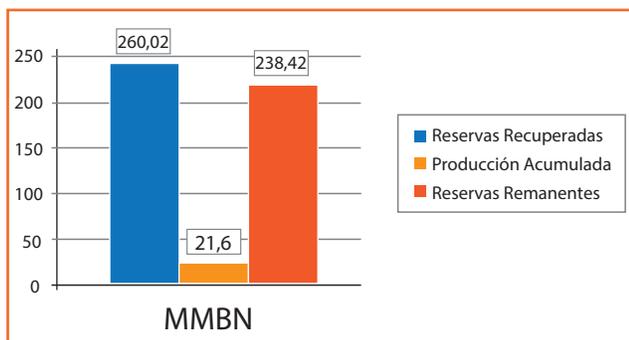


Figura 2. Reservas Recuperables de Crudo Campo El Roble – Distrito Gas Anaco

Seleccionar Yacimientos / Pozos candidatos tanto para la aplicación de estimulación mecánica como para la perforación de pozos horizontales en el campo El Roble

En función a las condiciones del campo se plantearon premisas para seleccionar los yacimientos - pozos candidatos para ser evaluados bajo una completación horizontal contra el mismo pozo bajo una completación vertical con fracturamiento hidráulico evaluando así económicamente la técnica más viable para explotar las reservas remanentes, dando así cumplimiento al objetivo general planteado.

#### Premisas para la selección de los yacimientos:

- Buen nivel de energía en los yacimientos (2000 psi < Py < 4000 psi)
- Buenas reservas (Porcentaje drenado menor a 40 %)

#### Premisas para la selección de los pozos:

- Pozos completados en los yacimientos seleccionados
- Espesor de arena neta petrolífera > 15pies.
- Buen sello lutítico suprayacente e infrayacente. (Mínimo 15 pies)
- Porosidades en un rango entre 7 % y 14 %
- Pozo mecánicamente viable
- Permeabilidad en un rango entre 1 md y 20 md
- Porcentaje de arcilla menor al 10 %

Una vez establecidas las premisas y realizando un barrido en los yacimientos del campo resultaron como los yacimientos más prospectivos los que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Yacimientos Seleccionados para el estudio campo El Roble

	Presiones		Temperatura	Reservas remanentes		Porcentaje producido	
	Original (PSIA)	Actual (PSIA)	(°F)	Gas (MMMPG)	Crudo (MBN)	Gas (%)	Crudo (%)
ME-C/RPN-24	4300	4300	300,00	31,53	1574,89	2,47	1,77
ME-C/RPN-54	4200	1511,82	265,07	16,44	992,64	11,32	15,95
		4960,27	284,04				
CO-G/RC-21	3890	3200	298	10,43	630,10	32,85	36,67
CO-G/RC-2	4639	3200	297	16,37	622,90	10,74	41,95

Al conocer los yacimientos se realiza el barrido en los pozos completados en cada uno de los reservorios seleccionados aplicando las premisas establecidas, quedando para el estudio los pozos RPN-63, RPN-71, RPN-38, RPN-77, RPN-53 y RPN-75.

La Tabla 2 muestra las características de cada uno de los pozos seleccionados para el estudio.

Tabla 2. Características de los Pozos en estudio –campo El Roble

Pozo	Arena/Yazimie	Pyaz. (lpca)	Tyac. (°F)	Permeabilidad (md)	A.N.P (pies)	Porosidad %	Vsh %
RPN-63	CO-G/RC-21	3200	298	2	26	7	9
RPN-71	CO-G/RC-21	3200	298	1	20	7	10
RPN-38	ME-C/RPN-24	4300	300	7	37	8	5
RPN-77	ME-C/RPN-24	4300	300	20	46	9	2
RPN-53	ME-C/RPN-54	1511,82	265	7	24	10	8
RPN-75	ME-C/RPN-54	1511,82	265	19	28	13	2

Analizar a través de simulación, la productividad de los pozos seleccionados tanto en un esquema de completación horizontal como bajo un esquema de completación vertical fracturado

Para analizar la productividad de los pozos seleccionados, a través de simulación, se plantearon tres (3) escenarios; un primer escenario considerando un modelo de afluencia vertical, un segundo escenario considerando un modelo de afluencia horizontal y un tercer escenario considerando un modelo de afluencia vertical fracturado.

El modelo vertical consideró como modelo de correlación de fluidos en el medio poroso Pseudos Steady State, como CFMV: Gray (modified) y como CFMH: Beggs & Brill Revised; el modelo de afluencia horizontal consideró como modelo de correlación de

fluidos en el medio poroso Babu & Odeh utilizando como longitud de navegación 1000 pies, como CFMV: Gray (modified) y como CFMH: Beggs & Brill Revised y finalmente el modelo de afluencia vertical fracturado consideró como modelo de correlación de fluidos en el medio poroso Hydraulic Fracture usandose la geometría de fractura obtenida del pozo RPN-62, como CFMV: Gray (modified) y como CFMH: Beggs & Brill Revised [1]. En lo que respecta al sistema de producción se trabajó con un diámetro nominal de tubería de 2 7/8" en todos los escenarios, línea de flujo de diámetro nominal 4 pulgadas y se utilizó como presión de sistema 450 psi, para el caso del diseño de completación horizontal se empleó el programa sysdrill para realizar la trayectoria estimada del pozo.

En función a las premisas consideradas para la simulación los resultados obtenidos se muestran en la tablas 3 a la 8.

Tabla 3. Comportamiento de Producción Pozo RPN-38

Pozo RPN 38				
TUBING 2 7/8	Vertical Normal	Fracturado	Horizontal	Ganacial en Qg (Horizontal Vs Vertical)
Choque (Pulg)	1/2	1/2	1/2	
Qg (MMPCGD)	4,97	8,58	10,95	2,37
QI (BBPD)	316	605	697	92
Qo (BNPD)	313	598	695	97
Pwf (Psia)	2105	4389	4701	312
Pcab (Psia)	1360	2676	3109	433
Plin (Psia)	563	586	1101	515

Tabla 4. Comportamiento de Producción Pozo RPN-63

Pozo RPN 63				
TUBING 2 7/8	Vertical Normal	Fracturado	Horizontal	Ganacial en Qg (Horizontal Vs Vertical)
Choque (Pulg)	1/2	1/2	1/2	
Qg (MMPCGD)	0,9	4,6	6,6	2
QI (BBPD)	161	944	1225	281
Qo (BNPD)	160	943	1220	277
Pwf (Psia)	712	2751	3493	490
Pcab (Psia)	368	1607	2097	796
Plin (Psia)	281	569	893	324

Tabla 5. Comportamiento de Producción Pozo RPN-77

Pozo RPN 77				
TUBING 2 7/8	Vertical Normal	Fracturado	Horizontal	Ganacial en Qg (Horizontal Vs Vertical)
Choque (Pulg)	1/2	1/2	1/2	
Qg (MMPCGD)	7,8	10	11	1
QI (BBPD)	528	659	712	53
Qo (BNPD)	525	640	710	70
Pwf (Psia)	3469	4847	4939	92
Pcab (Psia)	2331	2985	3264	279
Plin (Psia)	554	665	1182	517

Tabla 6. Comportamiento de Producción Pozo RPN-71

Pozo RPN 71				
TUBING 2 7/8	Vertical Normal	Fracturado	Horizontal	Ganacial en Qg (Horizontal Vs Vertical)
Choque (Pulg)	1/2	1/2	1/2	
Qg (MMPCGD)	0,7	2,4	5,1	2,7
QI (BBPD)	135	463	940	477
Qo (BNPD)	134	462	938	476
Pwf (Psia)	808	1456	2660	1204
Pcab (Psia)	329	802	1598	796
Plin (Psia)	261	352	552	200

Tabla 7. Comportamiento de Producción Pozo RPN-53

Pozo RPN 53				
TUBING 2 7/8	Vertical Normal	Fracturado	Horizontal	Ganacial en Qg (Horizontal Vs Vertical)
Choque (Pulg)	1/2	1/2	1/2	0,5
Qg (MMPCGD)	0,2	0,6	1,6	1
QI (BBPD)	43	147	359	212
Qo (BNPD)	21	171	172	1
Pwf (Psia)	481	616	1224	608
Pcab (Psia)	83	222	571	349
Plin (Psia)	75	74	349	275

Tabla 8. Comportamiento de Producción Pozo RPN-75

Pozo RPN 75				
TUBING 2 7/8	Vertical Normal	Fracturado	Horizontal	Ganacial en Qg (Horizontal Vs Vertical)
Choque (Pulg)	1/2	1/2	1/2	0,5
Qg (MMPCGD)	0,14	1,8	2	0,2
QI (BBPD)	34	438	473	35
Qo (BNPD)	15	215	230	15
Pwf (Psia)	928	1432	1495	63
Pcab (Psia)	268	667	718	51
Plin (Psia)	265	315	321	6

En función a los resultados obtenidos y tal como se muestra en la Tabla 9, el ganacial que se obtiene en lo que a volumetría respecta de los pozos en estudio sometidos a un esquema de completación horizontal vs un esquema vertical fracturado es de tan solo 7 MMPCGD y de 936 BNPD.

Tabla 9. Ganacial en tasas de los pozos en estudio completados bajo un esquema horizontal vs un esquema vertical fracturado

Pozos	Pozo Vertical Fracturado		Pozo Horizontal	
	Qg (MMPCGD)	Qo (BNPD)	Qg (MMPCGD)	Qo (BNPD)
RPN-63	4,6	943	6,6	1220
RPN-71	4,8	462	5,1	938
RPN-38	8,6	598	10,95	695
RPN-77	10,0	640	11	710
RPN-53	0,6	171	1,6	172
RPN-75	1,8	215	2	230
<b>TOTAL</b>	<b>30</b>	<b>3029</b>	<b>37</b>	<b>3965</b>

### Evaluar la Factibilidad Económica del Esquema Vertical Fracturado Vs el Esquema Horizontal

Para realizar el estudio económico se utilizó el programa SEE (Sistemas de Evaluaciones Económicas) y la evaluación económica se realizó, a través, de la metodología de flujo de caja descontado, con un horizonte económico de 10 años. Este análisis incluyó los costos e inversiones asociadas a los trabajos de perforación, completación y servicio de fracturamiento hidráulico. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 10

Tabla 10. Indicadores Económicos del Proyecto

POZO ESQUEMA VERTICAL FRACTURADO	
T.I.R (%)	90,59
PERÍODO DE RECUPERACIÓN DINÁMICO (Año)	0,78
EFICIENCIA DE INVERSIÓN (\$/\$)	3,35
POZO ESQUEMA HORIZONTAL	
T.I.R (%)	50,35
PERÍODO DE RECUPERACIÓN DINÁMICO (Año)	1,49
EFICIENCIA DE INVERSIÓN (\$/\$)	2,22

De los resultados obtenidos para el esquema vertical fracturado, Tasa Interna de Retorno 92,59 %, tiempo de pago dinámico de 0,78 Año, a partir del año base, y una E.I de 3,35 se observa que los indicadores económicos son bastante positivos, lo que sugiere un proyecto rentable con excelentes posibilidades de recobro en función con el esquema horizontal. En tal sentido es mas rentable el proyecto con los pozos completados bajo un esquema vertical fracturado.

### CONCLUSIONES

- De las reservas totales recuperables del campo El Roble tan solo se ha podido extraer un volumen de 0,295 TPCG y 21,6 MMBN que representan el 11,13 % en lo que a gas respecta y el 8,3 % a crudo.
- Los pozos seleccionados para el estudio presentan nivel de energía mayor a 2000 psi, porosidades en un rango entre 7 % y 14 %, permeabilidad en un rango entre 1 md y 20 md y porcentaje de arcilla menor al 10 %
- El ganacial que se obtiene, en lo que a volumetría respecta, de los pozos en estudio sometidos a un esquema de completación horizontal vs un esquema vertical fracturado es de tan solo 7 MMPCGD y de 936 BNPD.
- El esquema vertical fracturado muestra unos indicadores económicos bastante positivos, lo que sugiere un proyecto rentable con excelentes posibilidades de recobro en función con el esquema horizontal.

### REFERENCIAS

[1] Economides, M. y Nolte, K. Reservoir Stimulation, Schlumberger Educational Services. 2002.

## DISEÑO CONCEPTUAL DE UN ROV PARA CONDICIONES METOCEÁNICAS DE VENEZUELA

**Mahuampy SALAZAR**

Investigación Estratégica en Producción,  
PDVSA INTEVEP. Los Teques, Miranda

**Manuel DELGADO**

**Ángel OMAÑA, Pedro DELGADO**

**Francisco PINTO, Argel MICHINEL**

Manejo Integrado de Gas, PDVSA INTEVEP.  
Los Teques, Miranda, VENEZUELA

**Omelis JIMÉNEZ**

Mantenimiento Mayor de Taladros Costa  
Afuera, PDVSA Servicios. Carúpano, Sucre

**Eudes HERNÁNDEZ**

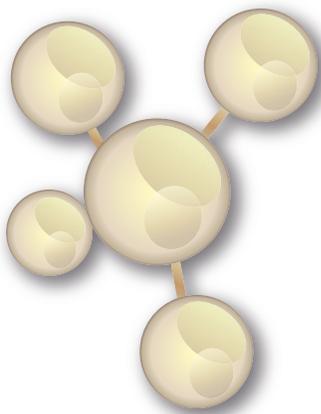
Mantenimiento Industrial, PDVSA INTEVEP.  
Los Teques, Miranda

### RESUMEN

PR-20

Las condiciones metoceanicas del Delta Caribe Oriental de Venezuela tienen características particulares en cuanto a corrientes y temperatura que comprometen el rendimiento de los Vehículos Operados Remotamente –ROV por sus siglas en inglés- convencionales o comerciales hasta sus límites, generando problemas de confiabilidad operacional como por ejemplo, desajustes de los equipos, inestabilidad, paradas de emergencia, imposibilidad de uso bajo condiciones severas y hasta la pérdida total del equipo. El presente trabajo describe un proceso de diseño conceptual de ROV que se desarrolló con el objetivo de proponer una solución tecnológica que permite mejorar su rendimiento. Durante este desarrollo se analizaron las variables ambientales que inciden en el desempeño del vehículo en el medio submarino, se determinaron las tareas requeridas para el equipo, se caracterizaron los equipos convencionales para determinar las brechas en su desempeño en labores y situaciones determinadas, se realizaron los estudios hidrodinámicos, de propulsión, de control y de potencia para la optimización y uso de tecnologías probadas. Esto resultó en una propuesta de ROV que podría adaptarse a dichas condiciones metoceanicas, lo cual permitirá un óptimo desempeño y un bajo índice de fallas, trabajando sobre aspectos claves como lo son la disminución del arrastre en el vehículo, la propulsión optimizada a través de mecanismos y algoritmos novedosos y la mejor estrategia de control.

Palabras claves: ROV, Costa Afuera, Condiciones Metoceanicas, Optimización



### ABSTRACT

The metocean conditions in the Eastern Delta Caribe of Venezuela have particular characteristics in terms of currents and temperature that compromise the performance of conventional or commercial Remotely Operated Vehicles (ROV) to their limits. These cause operational reliability problems such as misalignments, equipment instability, emergency stops, inability to use under severe conditions and even total loss of the equipment. This paper describes a process of ROV conceptual design that has been developed with the aim to propose a technological solution. During this development, the environmental variables which affect the performance of the vehicle in underwater environment are analyzed, the tasks required for the equipment were determined. Hydrodynamic studies, propulsion, and power control for optimization and use of proven technologies were performed, resulting in a proposal that could adapt the ROV to these metocean conditions, allowing optimal performance and a low rate fault. Working on key aspects such as decreasing vehicle drag, optimizing thrust through novel mechanisms and algorithms and using the best control strategy.

**Keywords:** ROV, Offshore, Metocean Conditions, Optimization

### NOMENCLATURA

#### NOMENCLATURA

<b>BOP</b>	Blowout Preventer
<b>DNV</b>	Det Norsk Veritas
<b>ECN</b>	Engineering Change Notice
<b>FAT</b>	Factory Acceptance Test
<b>HAZID</b>	Hazard Identification
<b>HAZOP</b>	Hazard and Operability
<b>IMCA</b>	International Marine Contractors Association
<b>LIM</b>	Line Isolation Monitor
<b>PDU</b>	Power Distribution Unit
<b>PDVSA</b>	Petróleos de Venezuela, S.A.
<b>PLET</b>	PipeLine End Termination
<b>PMS</b>	Proyecto Mariscal Sucre
<b>RDA</b>	Resource Description and Access
<b>ROV</b>	Remotely Operated Vehicle
<b>SUTA</b>	Subsea Umbilical Termination Assembly
<b>TMS</b>	Tether Management System

Los ROV comerciales utilizados actualmente en nuestras explotaciones costa afuera han presentado inconvenientes en las operaciones debido a una serie de condiciones como son las corrientes y las temperaturas. Al respecto, las velocidades nominales de corrientes marinas para las cuales están generalmente diseñados los ROV comerciales son muy inferiores a la velocidad de las corrientes marinas presentes en el eje Delta Caribe Oriental (picos de hasta 5 nudos y promedios de 2,5), ocasionando problemas de maniobrabilidad, posicionamiento, excesivo esfuerzo de los motores y por ende, disminución de la confiabilidad, lo que acarrea altos costos en las operaciones y en algunos casos la pérdida total del vehículo.

La necesidad del fortalecimiento técnico, transferencia e independencia tecnológica y la oportunidad para asegurar el control estratégico de las operaciones costa afuera motivaron a EyP Costa Afuera, en colaboración con PDVSA Intevep, a diseñar el primer Vehículo Operado Remotamente (ROV) adaptado a las condiciones meteoceánicas del Delta Caribe Oriental de Venezuela que sea confiable.

El proyecto presenta la ingeniería conceptual del prototipo de un vehículo operado remotamente clase II (Sistema ROV), que será utilizado como equipo de prueba y equipo para el aprendizaje de los nuevos operadores de los campos de gas Costa Afuera ubicados en el norte de Paria, en el futuro Centro de Adiestramiento Costa Afuera.

En este prototipo se incorporarán un nuevo sistema de propulsión y una nueva geometría hidrodinámica que permiten reducir el coeficiente de arrastre, incrementar la eficiencia y, por lo tanto, mejorar el rendimiento, lo cual es necesario para el óptimo funcionamiento bajo las condiciones marinas de Venezuela.

Este documento comienza con una breve descripción de los sistemas ROV, sigue con la memoria descriptiva para el desarrollo de la ingeniería conceptual de un prototipo de ROV soberano, las bases y criterios de diseño del sistema, las especificaciones técnicas, un plano preliminar de la distribución de equipos y por último, el análisis de riesgos tanto de negocios como de los sistemas eléctricos, electrónicos e hidráulicos.

## SISTEMAS ROV

Los sistemas ROV están compuestos por tres grandes conjuntos de equipos o subsistemas los cuales se describen a continuación:

- Cabina de control: está conformada por las unidades de interacción con los operadores ó interfaz humano máquina, los sistemas de monitores (cámaras, sonar, display de instrumentos), la unidad de conexiones de los diferentes sistemas o unidad de conexiones de superficie, la unidad de protección contra incendios, la unidad de distribución de potencia eléctrica o PDU y la unidad de ventilación y aire acondicionado.
- Unidad de lanzamiento y recuperación: está conformada por la unidad de izamiento, la cual permite el lanzamiento del Sistema ROV al agua y la recuperación desde la misma, así como la unidad de manejo del cordón, el cual es el “winche” que permite el enrollado del umbilical.
- Vehículo Operado Remotamente (ROV): es la unidad de traslación que realiza el trabajo en el fondo marino.

La Figura 1 muestra la cabina de control, la unidad de lanzamiento y recuperación y un ROV.

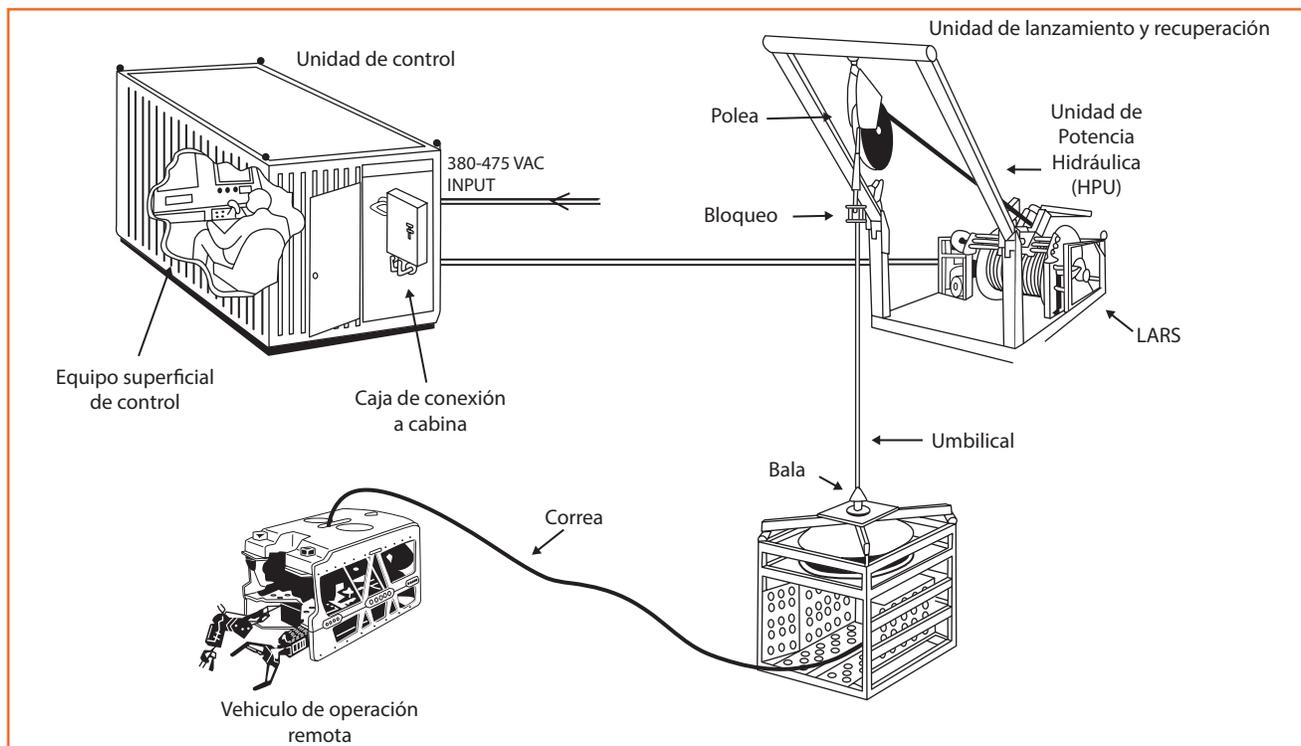


Figura 1. Sistema ROV [1]

Los sistemas ROV (cabina de control, la unidad de lanzamiento y recuperación y un ROV) están compuestos por sistemas basados en disciplinas como mecánica, electrónica, electricidad, comunicaciones e informática, siendo necesario personal técnico-científico multidisciplinario y altamente calificado para su puesta en marcha y funcionamiento.

Según la Asociación Internacional de Contratistas Marinos (IMCA), los ROV pueden ser clasificados a partir de la norma AODC 051, de la siguiente forma:

- Clase I: De Observación
- Clase II: Observación con equipo de medición
- Clase III: Observación y trabajo liviano <100Hp
- Clase IV: Observación/Trabajo pesado >100Hp
- Clase V: Nuevos prototipos y desarrollos

En las plataformas petroleras los ROV mas utilizados son los Clase II, III y IV.

#### MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha determinado la elaboración de la ingeniería conceptual de un primer prototipo de ROV clase II que será ensamblado por PDVSA Intevep y la División EyP Costa Afuera. Este concepto involucra mejoras funcionales en cuanto a hidrodinámica, propulsión y control con el fin de obtener un mejor desempeño en condiciones de altas corrientes marinas.

El prototipo será empleado en las instalaciones del Centro de Adiestramiento que se desarrollará para la preparación del personal que operará los campos de Gas Costa Afuera en el Oriente del país.

Dicho Centro de Adiestramiento incluye el pilotaje técnico de ROV, por lo tanto, se construirá un ROV real para operaciones de monitoreo, inspección y mantenimiento de estructuras submarinas, con el fin de entrenar “en caliente” al personal encargado. El entrenamiento también incluirá las rutinas de mantenimiento preventivo y correctivo del equipo.

### Descripción de las condiciones de trabajo del equipo ROV

El ROV clase II a desarrollar será utilizado en condiciones controladas para prácticas de entrenamiento del personal de PDVSA Costa Afuera, sin embargo, se deben tomar en cuenta las condiciones del Delta Caribe Oriental ya que este prototipo se pretende utilizar adicionalmente para hacer pruebas de las distintas tecnologías desarrolladas por PDVSA Intevep con el fin de mejorar el desempeño de los ROV a ser utilizados en condiciones de altas corrientes marinas, como son las venezolanas.

### Las condiciones de trabajo son las siguientes [1]:

Profundidad del agua: máximo 150 m

- Velocidad promedio de la corriente horizontal: 2,5 nudos
- Velocidad máxima de la corriente horizontal: 5 nudos

Temperatura del agua:

- Mínimo 16 °C a 135 m de profundidad
- Máximo 27 °C a 6 m de profundidad

Temperatura del aire:

- Mínimo 23 °C
- Máximo 33 °C

Temperaturas picos del aire

- Mínimo 21 °C
- Máximo 37 °C

Humedad Relativa:

- Mínimo 50 %
- Máximo 86 %

### Descripción de las operaciones con ROV en Venezuela

En Venezuela, los sistemas ROV se han utilizado en dos (2) zonas geográficas: en el Lago de Maracaibo o en el Delta Caribe Oriental. En el Lago de Maracaibo se han empleado equipos clase I y II, los cuales brindan apoyo a las operaciones de buceo industrial que se realizan en el área para la reparación de filtraciones en las tuberías de recolección de crudo y gas. Adicionalmente se están utilizando también con la finalidad de levantar la información de la distribución y condiciones de tuberías de recolección. Dichos ROV son equipos de baja potencia debido a que los trabajos que realizan no implican potencia hidráulica ni construcción de infraestructura, además las corrientes presentes en las áreas del Lago de Maracaibo donde son utilizados, son relativamente bajas.

Los ROV que se utilizan en el Delta Caribe Oriental para operaciones Costa Afuera son equipos comerciales de clase III para el soporte de perforación, completación de pozos y construcción de los campos de producción de gas. Durante la operación de los campos se utilizarán para inspección de estructuras, pruebas de ensayos no destructivos, rutinas de mantenimiento, instalación de conexiones tipo “hotstabs”, operación de válvulas manuales, entre otros. Estos ROV son equipos de alta potencia debido a que deben realizar operaciones con actuadores hidráulicos, lo que implica que su sistema de propulsión también es hidráulico y muy potente. Sin embargo, no fueron diseñados para trabajar en altas corrientes marinas, por lo tanto, su forma hidrodinámica no es eficiente y el sistema de propulsión no es óptimo.

Adicionalmente, los equipos utilizados en los campos Costa Afuera de PDVSA están sobredimensionados en cuanto a capacidad de profundidad, por lo que son equipos muy voluminosos en su parte de flotabilidad, aumentando el área y su arrastre, lo cual los hace vulnerables a las altas corrientes marinas. Ello además de requerir el uso de un TMS a fin de contrarrestar estas corrientes, lo cual incrementa su costo diario de alquiler, así como la utilización de un Sistema de Lanzamiento y Recuperación de mayor capacidad de carga, lo que requiere un mayor espacio en la embarcación de transporte y operación. Por otra parte, el hecho de necesitar una operación continua a máxima potencia implica que el calor expedido por el sistema hidráulico será superior al que se puede disipar en las condiciones de temperatura de la zona, lo que conlleva a fallas operativas y baja confiabilidad.

Las altas tasas operativas pagadas a las empresas foráneas que prestan el servicio de ROV, los altísimos costos asociados a la parada de operaciones por las fallas del ROV y el costo de oportunidad por la producción diferida, son factores económicos que aseguran el retorno de la inversión en esta investigación.

Todo esto conlleva a la necesidad de diseñar un ROV soberano que se adapte a las condiciones meteoceánicas de nuestro país.

## BASES Y CRITERIOS DE DISEÑO

El diseño de un Vehículo Operado Remotamente para trabajar en las condiciones marinas del Delta Caribe Oriental de Venezuela requiere tomar en cuenta algunos aspectos que se diferencian de los diseños tradicionales, como son, las altas corrientes marinas, las altas temperaturas y la poca profundidad, por lo tanto, los sistemas básicos del prototipo de ROV soberano seguirán teniendo los mismos patrones de los ROV convencionales, y las bases de diseño seguirán siendo soportadas por la norma NORSOK U-102 R1 en su Sección 8.3. Sin embargo, en aspectos más relevantes como la propulsión y la eficiencia energética, se realizaron estudios hidrodinámicos, de propulsión, de control y de potencia para su optimización.

Para la selección de la forma hidrodinámica más eficiente se evaluaron diferentes geometrías con las mismas dimensiones, bajo las mismas condiciones de flujo (número de Reynolds con el mismo orden de magnitud) [2].

Con el fin de optimizar la propulsión del vehículo utilizando la misma potencia, se realizó un sistema de control de bajo nivel para el movimiento azimutal de los propulsores; este sistema permite el movimiento automático y dinámico de dichos propulsores según los requerimientos de desplazamiento del vehículo, optimizando la potencia del equipo en todas las direcciones [3].

A continuación se presentan los requerimientos generales para la ingeniería del prototipo de ROV.

Siendo el ROV un sistema complejo, cada uno de sus sistemas tiene un requerimiento específico:

### Cabina de Control

Para la cabina de control se realizara el diseño y la selección de:

- Según la norma DNV Standard for Certification 2.7-3 "Portable Offshore Units"-2006
- SistEma de ventilación, presurización y aire acondicionado
- Equipos del sistemas de protección, panel de detección de incendios y gases tóxico
- Equipos de los sistemas de distribución eléctrica e iluminación de la cabina de control

Así como el diseño de la distribución ergonómica del sistema de monitoreo, como son imágenes de video, sonar e interfaz humano máquina.

### Sistema eléctrico:

- Diseño y selección de componentes de la unidad de distribución de potencia eléctrica (PDU por sus siglas en inglés), que incluye:
- Diseño y de componentes del panel de instrumentos de la PDU, voltímetros, amperímetros, interruptores.
- Dimensionamiento de los transformadores, tanto de superficie como del ROV.
- Diseño y selección de los equipos del sistemas de protección, LIMs, breakers, fusibles.
- Dimensionamiento de la alimentación AC para los equipos tanto en superficie como en el vehículo (si aplica).

Así como la selección de las fuentes de poder DC y los requerimientos de alimentación eléctrica de todos los sistemas y las especificaciones del umbilical para disminuir el arrastre.

### Sistema Electrónico

- Visión e iluminación
- Control e instrumentación del vehículo, que incluye: los paquetes de instrumentos a bordo del vehículo, la interfaz entre los sensores y actuadores, el encapsulamiento de los sistemas electrónicos, así como la selección de cableado.
- Sistema de comunicaciones (equipos de fibra óptica, para comunicaciones inalámbricas, de emergencias y acústicas).

- Equipos de los sistemas electrónicos de la cabina de control (Paneles de controles, "joystick", "trimmers", controles automáticos, cámaras, "pan & tilt", manipulador).

#### Sistema informático

- Diseño de la Interfaz Humano Máquina (HMI por sus siglas en inglés)
- Diseño y selección de equipos del sistema de adquisición de datos

#### Sistema Mecánico

- Se realiza el diseño del chasis del vehículo según una forma hidrodinámica óptima. Se realizó un estudio [2] y se definió una forma hidrodinámica óptima la cual será la base para el diseño de detalle del equipo
- Diseño del sistema de lanzamiento y recuperación. Será calculado para establecer las condiciones básicas del sistema y será procurado de acuerdo a estas especificaciones.
- Diseño del sistema de flotabilidad. Para la profundidad de trabajo (150 m), el material de flotabilidad que será utilizada será espumas de poliuretano, la cual deberá ser seleccionada de acuerdo a los valores de presión, compresibilidad, deformación, peso y coeficientes de fricción y de roce definidos
- Diseño y selección de equipos del sistema de propulsión. Comprende el cálculo de los parámetros de empuje, rotación, alimentación y resistencia mecánica para la selección de los propulsores y sistemas alternos.
- Selección del brazo manipulador.

### ESPECIFICACIONES TÉCNICAS

A continuación se presentan las especificaciones técnicas más resaltantes de este diseño:

#### Cabina de Control:

- Contenedor de 20 pies A60 zona II, ISO 668, certificado por DNV 2.7-1
- Sistema de aire acondicionado con presión positiva
- Sistema de detección de fuego y gases tóxicos
- PDU incorporada

#### Vehículo:

- ROV Clase II. Norma Norsok U-102 Rev. 1, Oct. 2003
- Potencia (mínima): 10 kW
- Capacidad de carga (mínimo): 10 kg
- Profundidad de operación: hasta 300 m
- Velocidad máxima: 5 nudos en todas las direcciones horizontales.
- Dimensiones máximas: ancho: 80 cm, alto 60 cm, largo: 120 cm
- Forma hidrodinámica ovoidal para minimizar el arrastre desarrollo y simulación de Intevp [2])

#### Brazo Manipulador de Cuatro Funciones:

- Movimiento azimutal del hombro
- Cabeceo del hombro
- Rotación de la muñeca
- Apertura y cierre de la pinza

#### Sistema de Video:

- Dos cámaras frontales, una a color y una blanco y negro para baja luz, ambas con movimiento vertical (Tilt) y transmisión de datos vía fibra óptica.
- Cámara trasera a color con transmisión de datos vía fibra óptica
- Sistema de almacenamiento de video

### Iuminación Submarina:

- Tres (3) circuitos de iluminación, cada uno de 100 W
- Seis (6) lámparas, combinación de dirigidas y omnidireccionales (“spot and Flood”)

### Propulsores (“Thrusters”):

#### 5 Propulsores eléctricos:

- 4 horizontales en arreglo vectorizado con ángulo variable automáticamente (sistema en desarrollo por Intevp [3]) para los movimientos “surge”, “sway” y “yaw”
- 1 vertical para el movimiento “heave”

### Umbilical:

- Longitud 300m
- Comunicaciones por fibra óptica Multimodo (12 núcleos)
- Diámetro menor a 13 mm
- Conductores de potencia con aislamiento para 3 KV
- Chaqueta de termoplástico

### Tareas:

El sistema ROV deberá ser capaz de realizar las siguientes tareas sin limitarse a ello:

- Control automático de profundidad (Autodepth)
- Control automático de orientación (Autoheading)
- Observación a través de las cámaras con iluminación requerida para todas las actividades del ROV
- Recolección de objetos pequeños
- Movimientos de traslación: surge, heave y sway
- Movimientos de rotación: yaw

### Sistema de Control y Comunicación:

- Control automático de profundidad (Autodepth)
- Control automático de orientación (Autoheading)
- Joystick de 3 ejes para el control manual de la traslación.
- Control manual del desplazamiento vertical

### Controles de Trimmer para los Movimientos de Traslación: heave, surge y sway

- Joystick portátil con funciones básicas
- Giroscopio de fibra óptica (Fiber Optic Gyro)
- Sensor de profundidad (Depth Sensor)
- Sensor de ingreso de agua en contenedor electrónico
- Altimetro
- Brújula
- Sonar
- Registrador de Velocidad Doppler (DVL por sus siglas en inglés)
- Control del manipulador
- Multiplexores de fibra óptica
- Puertos RS-232/RS-485 de reserva
- Puertos RJ-45
- Puertos de Fibra Óptica

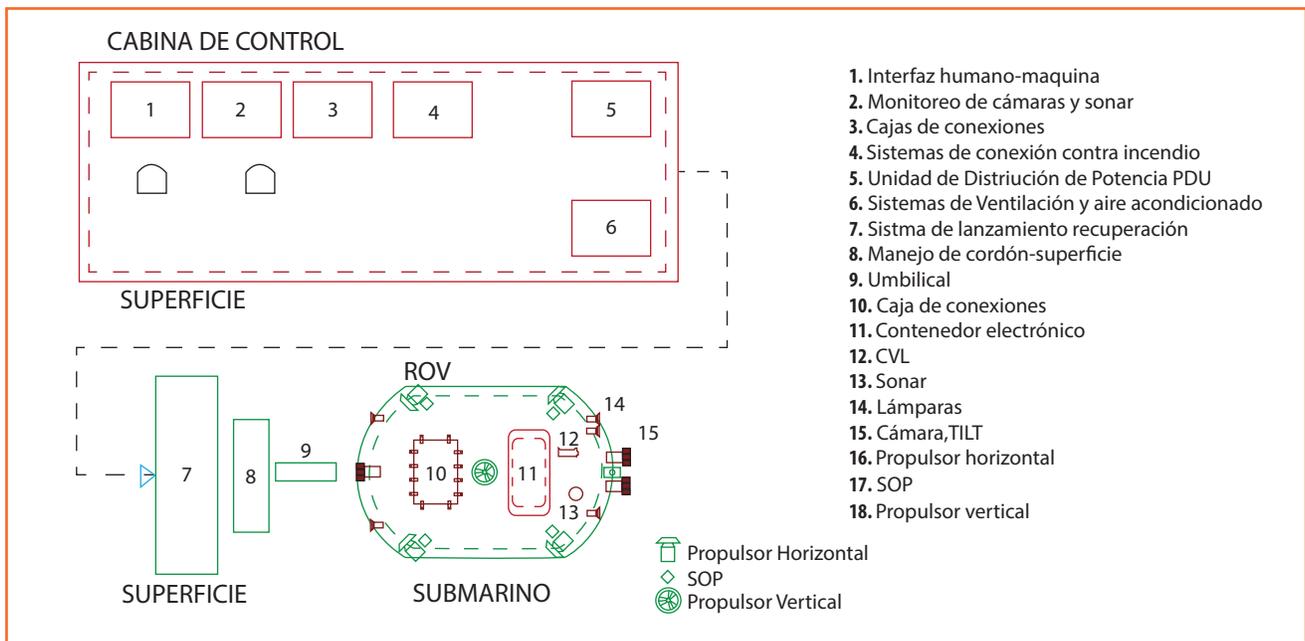


Figura 2. Distribución de equipos de un sistema ROV

## ANÁLISIS DE RIESGOS

### Análisis de Riesgo de Negocios:

Para esta fase conceptual, el análisis de riesgos se detalla a continuación:

- Desfase del proyecto con los ciclos presupuestarios
- Amplios tiempos de aprobación entre fases del proyecto y entre las diferentes etapas del proyecto
- Cambios en la visión de la estrategia base del proyecto
- Cambios en la estrategia de los proyectos del cliente, es decir, los proyectos de desarrollo de los campos costa afuera
- Aparición en el mercado de nuevas tecnologías que cambien el alcance del proyecto
- Dependencia de terceros: fabricantes, instituciones de investigación y desarrollo, y otros
- La procura de los equipos mayores (con largos tiempos de entrega), de carácter bajo pedido y nacionalización, si se requiere.

### Riesgos asociados al Ensamblaje y Pruebas de los Subistemas:

### Seguridad Intrínseca de los Trabajos en los Sistemas del ROV:

Los diferentes componentes del ROV están sujetos a la normativa técnica de seguridad habitual utilizada para los trabajos de maquinas y equipos mecánicos, hidráulicos, eléctricos y electrónicos.

Todo trabajo de ensamblaje, pruebas y ajustes del ROV deben ser cuidadosamente realizados tomando como base los procedimientos de seguridad y haciendo uso de los equipos de protección personal que apliquen para cada caso.

Los trabajos requeridos para el ensamblaje y pruebas sólo serán llevados a cabo por el personal de ingeniería que trabaja en el proyecto. Todo trabajo que sea ejecutado por un externo deberá llevar en el documento de contratación un plan de seguridad debidamente aprobado por el personal de ingeniería.

### Riesgos de Alto Voltaje Eléctrico:

El sistema ROV tiene sistemas que manejan altos voltajes para corriente directa (DC) y corriente alterna (AC). La presencia de altos voltajes en todo el sistema representa un potencial riesgo de electrocución. Los procedimientos de trabajo para estos sistemas serán desarrollados durante la ingeniería de detalle y deberán procurarse todos los equipos de aterramiento, aislamiento y prueba de alto voltaje para minimizar la probabilidad de ocurrencia de accidentes por esta causa.

### Riesgos Hidráulicos:

El sistema ROV tiene equipos que manejan altas presiones de aceite y componentes que presurizan el sistema hidráulico (que almacenan grandes cantidades de energía), lo cual presenta un potencial riesgo de accidentes con lesiones graves. También existen riesgos tóxicos asociados al uso de aceites y partículas metálicas producidas por el desgaste de los componentes mecánicos que conforman el sistema hidráulico.

Para la mitigación de riesgos de accidente debido a trabajos con sistemas y equipos hidráulicos se desarrollarán procedimientos de trabajo.

### Riesgos Asociados a la Fibra Óptica:

El sistema de comunicación del ROV está basado en comunicación a través de fibra óptica. La instalación, uso y manejo de las conexiones de fibra óptica, supone una serie de riesgos para la salud, debido al pequeño tamaño de las partículas que se generan durante los cortes, las cuales pueden incrustarse a través de la piel y circular por la sangre, lo que puede causar daños en los diferentes órganos del cuerpo humano.

La fibra óptica realiza su trabajo transportando la información a través de un haz de luz al cual no puede ser directamente expuesto el ojo humano, por lo que se procurarán equipos especiales para la lectura y calibración de los modos de onda.

Para la mitigación de estos riesgos, el personal de ingeniería que labora en el proyecto deberá estar capacitado y certificado para realizar trabajos de fibra óptica en sistemas de comunicaciones de ROV.

Durante la etapa de procura del proyecto, se realizará la solicitud de compra de equipos estándar para realizar las conexiones de fibra óptica, medidores, comparadores, entre otros, y los equipos e implementos de seguridad acordes con el tipo de conexión a realizar definidos en la ingeniería de detalle.

### CONCLUSIONES

Las condiciones meteoceánicas de los campos Dragón y Patao de la zona norte de paria de Venezuela han puesto de relieve las deficiencias de los equipos ROV comercialmente disponibles.

Debido a la necesidad de contar con equipos ROV capaces de realizar el trabajo de los campos de gas, PDVSA Costa Afuera en conjunto con PDVSA Intevep iniciaron la investigación conceptual para determinar las variables técnicas de un primer prototipo de ROV.

Las bases de diseño del primer prototipo tienen los mismos patrones de los ROV convencionales, salvo en aspectos relevantes como la optimización de la propulsión y la eficiencia energética. En la selección de la forma hidrodinámica más eficiente, se realizó una simulación teórica [2] donde se determinó que la forma óptima es la forma elipsoidal.

Para la optimización de la propulsión utilizando la misma potencia, se realizó un sistema de control para el movimiento azimutal de los propulsores, que permite el movimiento automático y dinámico de estos, optimizando la potencia del equipo [3]. Se mostraron los riesgos operativos, estratégicos, financieros y fortuitos que influyen en la ingeniería conceptual.

### REFERENCIAS

- [1] Servicio de recolección y procesamiento de datos para el estudio meteorológico y oceanográfico del Proyecto Mariscal Sucre (PMS), Resumen Semestral de Datos, report no. CGI-1611-0-RI-IP-01, PDVSA. Incosta – Geohidra, Enero 2008.
- [2] Michinel A, Pinto A. Determinación de los coeficientes de arrastre en cuatro geometrías propuestas para el diseño de un Vehículo de Operación Remota. NTE 1243, 2011. Los Teques, PDVSA Intevep, 2011.
- [3] Omaña A, Delgado M, Hernández E, Salazar M. Algoritmo para

## UN NUEVO ENFOQUE PARA EL COMPORTAMIENTO DE FASE EN LOS POZOS DE GAS CONDENSADO

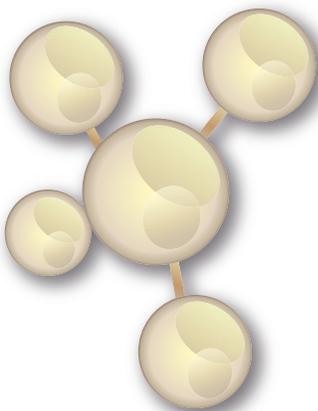
**Miguel MAREGATTI**  
**Mikhail KARNAUHOV,**  
**Lyudmila KRAVCHENKO,**  
**Viktor SPASIBOV, Vladimir NOVOSYOLOV**  
TYUMEN OIL AND GAS STATE UNIVERSITY.  
Tyumen, Tyumen Region,  
RUSSIAN FEDERATION

### RESUMEN

PR-37

Los yacimientos de gas condensado, pertenecientes generalmente a estructuras geológicas complejas, presentan un movimiento de fluido con características específicas. Con los cambios de temperatura y presión, los componentes de las mezclas de condensado varían en fase líquida y gaseosa, ocurriendo procesos retrógrados que afectan considerablemente las condiciones de operación de la formación y del pozo. Algunos trabajos señalan que el área cercana al pozo, con el condensado caído, puede considerarse como semejante al área del “skin effect” de la formación dañada, y que de acuerdo a su permeabilidad esta zona estaría formada por dos o tres partes distintas. En este trabajo se describe la medición de las presiones durante la prueba de pozos en la zona oriental del mar Caribe Venezolano (calizas) y en Urengoy (areniscas), en el norte de la región de Tiumen (Federación de Rusia), encontrándose que el comportamiento de la presión en muchos de estos pozos, se distinguía substancialmente de los ejemplos de tipos de curvas presentados por otros investigadores. Se propone una explicación para el comportamiento de los sistemas de gas condensado en las formaciones aquí estudiadas. Se indican los resultados del modelado composicional de los procesos del movimiento del gas y del condensado, en la zona cercana al pozo por nuevos programas de modelación, teniendo en cuenta el efecto de la capacidad del pozo, el “skin effect” y la zona del bloque de condensado, sobre la curva de restauración de presión. Se efectúa la comparación de las medidas reales con los resultados de la simulación y también de los estudios de laboratorio PVT correspondientes a las muestras obtenidas en los yacimientos. Como resultado se propone un nuevo método para abordar el análisis y la interpretación de los resultados de una prueba de pozos de gas condensado.

**Palabras claves:** gas condensado, formación, permeabilidad, builp-up, modelación.



## A NEW APPROACH FOR PHASE BEHAVIOR DURING TESTING OF GAS CONDENSATE WELLS

### ABSTRACT

The gas-condensate reservoirs belonging to complex geological structures have specific fluid movement. Change in temperature and pressure, have influence on the variation components of the condensate mixtures in liquid and gaseous phase, occurring retrograde processes that affect significantly the operating conditions of the formation and the wellbore. Some studies refer to the fact that the near-wellbore region with condensate drop-out, can be considered similar to the skin effect region of damaged formation. According to its permeability, this region would be divided up into two or three different zones. This paper describes the pressure measurements during the well testing in the eastern Venezuelan Caribbean Sea (limestone) and Urengoy (sandstone) in the north of the Tyumen Region (Russian Federation), observing that the pressure behavior in many of these wells differed substantially from this type of performance presented by other researchers. An explanation for the behavior of gas condensate systems in these formations studied is proposed. Compositional modeling results of gas and condensate movement processes in the near-wellbore region are shown by new modeling programs, considering the effect of the well storage capacity, the skin effect and the zone of condensate blockage on the build-up behavior. Comparisons were made of real measurements with simulation results, and also with PVT laboratory studies, corresponding to samples taken from the reservoirs. Finally, it is proposed a new method to approach the analysis and interpretation of results of gas condensate well testing.

**Keywords:** gas condensate, reservoir, permeability, build-up, modeling.

### NOMENCLATURE

<b>atm</b>	Atmosphere
<b>Bu</b>	Build up
<b>Dd</b>	Drawdown
<b>h</b>	Reservoir thickness [ft]
<b>m</b>	Meter
<b>mD</b>	MiliDarcy
<b>Mm3/d</b>	Thousands cubic meter per day
<b>Pdf</b>	Dew point pressure
<b>PVT</b>	Pressure-volume-temperature
<b>te</b>	Time at the point "e"
<b>°F</b>	Fahrenheit degrees
<b>a</b>	Amplitude
<b>v</b>	Interstitial velocity [ft/sec]

The gas condensate compounds have a different composition in reservoir (porous media), in well (while moving in tubing pipe to surface), gathering facilities and long-distance pipeline. In practice gas condensate properties are usually obtained by laboratory researches of recombined samples. They are made by mixing of liquid and gas samples which were taken from separator at the surface during the well test. After gathering, samples are transported in vessels to the laboratory for the investigation. Some errors in fluid compound and properties may occur during the study of these samples in laboratory. They deal with dew-point pressure and condensate losses since the received samples are not always representative.

Generally, the quality of data of reservoir fluid research and reservoir properties could be verified during sampling, separation and well testing.

Gas condensate behavior in reservoir could be estimated by well tests and study of field information. Note that there is no deep theoretical and experimental research in present time in condensate compound behavior in reservoir at different ways of production.

The well-known paper of Gringarten et al. [1] describes the use of well tests in gas condensate wells and pressure behavior during build-up tests. Gringarten et al. offered to estimate properties of bottom-hole area that begin to change at the moment when reservoir pressure drops beneath dew-point pressure ( $P_{dp}$ ). Area around the wellbore could be represented as 4 zones with different saturations [2, 3, 4, 5]. Distant external zone holds only gas since the reservoir pressure is above dew-point pressure (fig. 1). Gringarten et al. divides the area of dropped condensate into three parts. Zone 1 is the area of a moveable high-velocity condensate flow which locates close to well and is characterized by less condensate saturation. A relative gas permeability increases in this zone. Zone 2 is the area where liquid saturation gains a critical value [6]. There is a two-phase flow with constant compound. Zone 3 is the area of decreased relative gas permeability and a liquid is immobile there.

Gringarten *et al.* [1] showed that all areas are depicted in relevant build-up curves (fig. 2). The analysis was performed in presumption of one-phase flow for gas pseudopressure. The real gas potential was used [7]:

$$m(p) = 2 \int_{p_0}^p \frac{p}{\mu(P)Z(p)} dp, \quad (1)$$

where  $m(p)$  – pseudopressure;  $P$ ,  $P_0$  – reservoir pressure and wellbore pressure;  $Z$  – compressibility factor;  $\mu(p)$  – viscosity. Gringarten et al. [1] supposed that transient processes that occur in well during well test should be reflected on recorded build-up curves. Zones of different saturation that were selected by him (fig. 1) should also be reflected on these curves (fig. 2). Build-up curves and their derivatives for cases with three zones (a) and two zones (b) are shown on fig. 2. A two-zone model has only one zone of dropped immobile condensate (gas condensate bank). The aim of this paper is to show the possibility of recognition of gas condensate transition processes by build-up data.

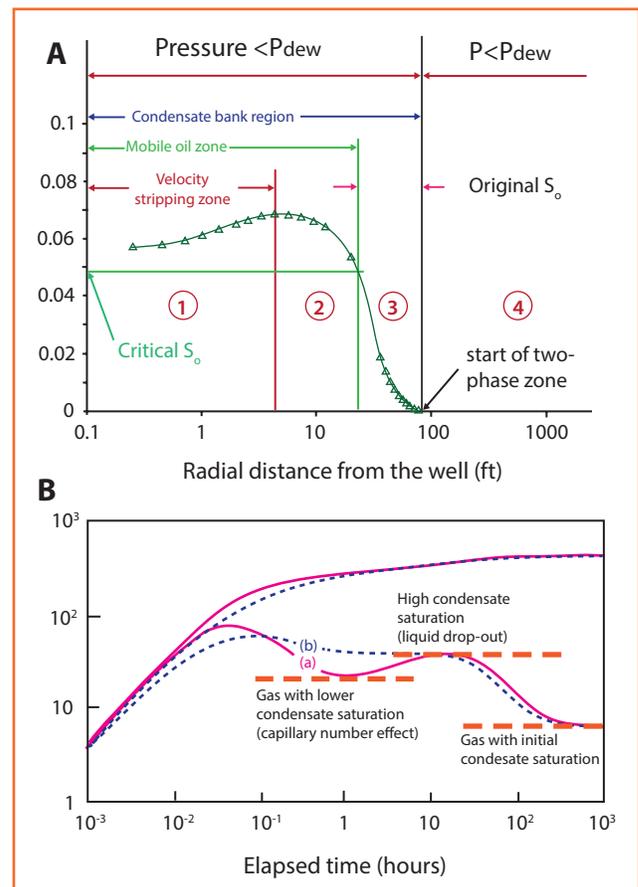


Figure 1. A – saturation profile dealing with dropped condensate and high-velocity flow: I – mobile condensate area, II – immobile condensate area, III – gas area [1]; B. – diagnostic build-up plot for gas condensate wells: (a) – with three areas; (b) – with two areas [2]

## SIMULATION OF BUILD-UP IN POROUS MEDIA WITH GAS CONDENSATE BANK

In case of gas condensate bank presence the decision for build-up has the same principle as for composite reservoir (with deep damage) and for double-porosity behavior. All the cases have lag in pressure build-up which deals with exchange processes of liquid, matrix and fractured media. In our case exchange processes are the result of fluid compound changing at the moment of two-phase to one-phase transition. There are additional effects in the bank dealing with PVT condition changes that decrease pressure dynamic changes during the retrograde transition.

Decision requires the same differential equation for radial flow which is used for porous media study:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( k_r \frac{\partial P}{\partial r} \right) = m\mu (\beta + \beta_1) \frac{\partial P}{\partial t}, \quad (2)$$

where  $P$  – pressure, at;  $r$  – radius, m;  $t$  – time, sec;  $m$  – porosity;  $\mu$  – viscosity, at-sec;  $\beta$  – compressibility, at-1;  $\beta_1$  – “nominal” compressibility, at-1.

“Nominal” compressibility in equation (2) defines liquid to gas transition. This function is taken into account when wellbore pressure adjusts a dew point pressure. Phase transitions of multiphase liquid progress in different ways and they depend on hydrocarbon compound and pressure. In our calculations  $\beta_1$  function was assumed as semi-sinusoidal – where amplitude  $\alpha$  and transition period  $\nu$  depend on reservoir properties and phase condition. A variety of these parameters in limits estimated on fields under consideration yielded build-up curves shown on figure 2.

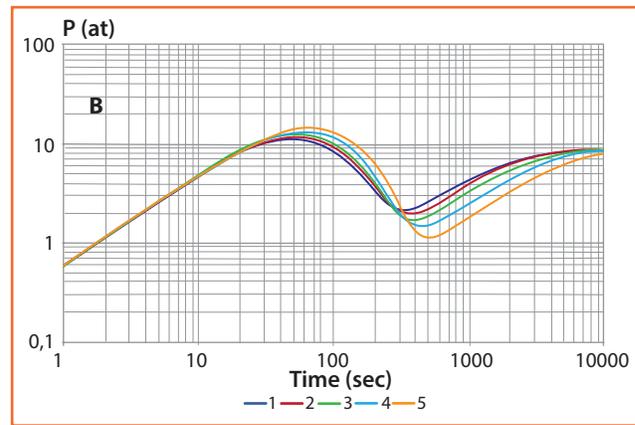
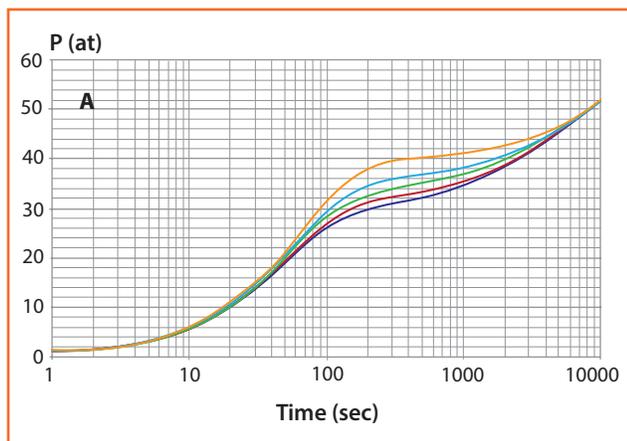


Figure 2. Simulated build-up for gas condensate

## EXAMPLES OF GAS CONDENSATE WELL TESTS

Example of wells in Caribbean Sea validity of Gringarten’s et al. [1] approach to recognition of gas condensate bank properties by build-up measurements in well in perspective field of Caribbean Sea is shown. Exploration drilling of wells #1 and #2 was based on seismic data. As a result, two gas condensate deposits were explored at the depth from 2286 to 2438 m. Layers of groups G, F and H are proved to be potentially productive.

The main field properties are:

- reservoir pressure: 268 – 271 atm (2321 – 2381 m);
- reservoir temperature: 201– 205 °F;
- pay zone: 9,14 – 45,7 m;
- distance between pay zone: 18,3 – 24,4 m.

A complex of well tests with additional tests in selected intervals was performed.

The most informative tests were 4th test of well #1 and 5th test of well #2 (Figure 3).

The main well test measurements which give the most significant information about reservoir properties are long-term measurements during draw-down or build-up tests. Interpretation of these tests allowed finding impermeable faults in test area. The main point is that the interpretation results allowed finding out their ability to show existence of retrograde condensate drop-out in porous media.

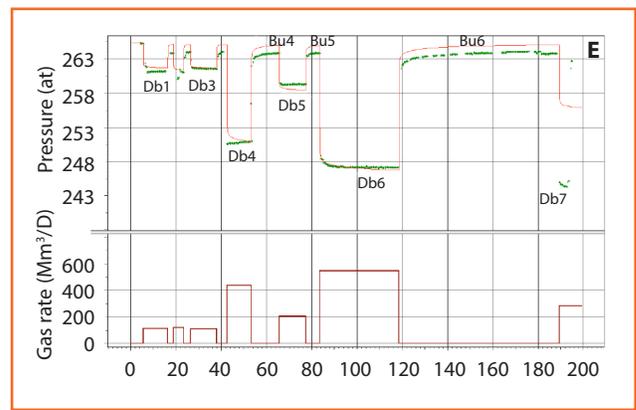
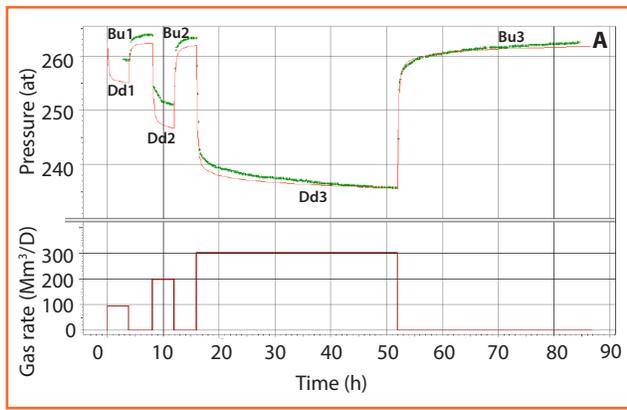
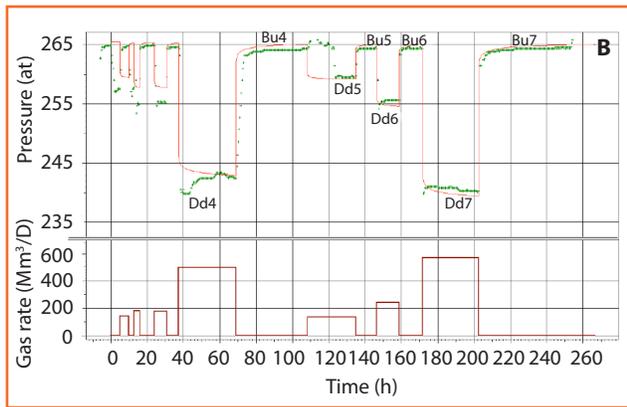


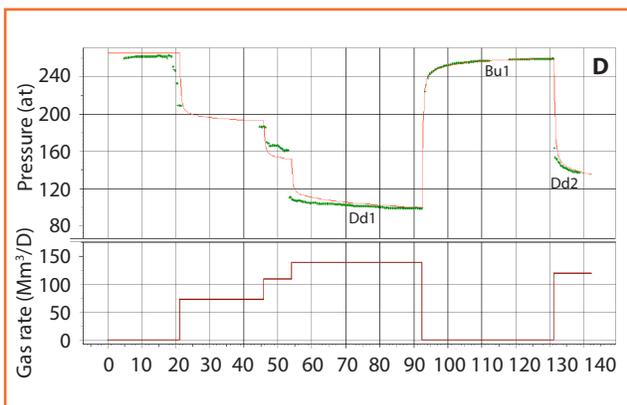
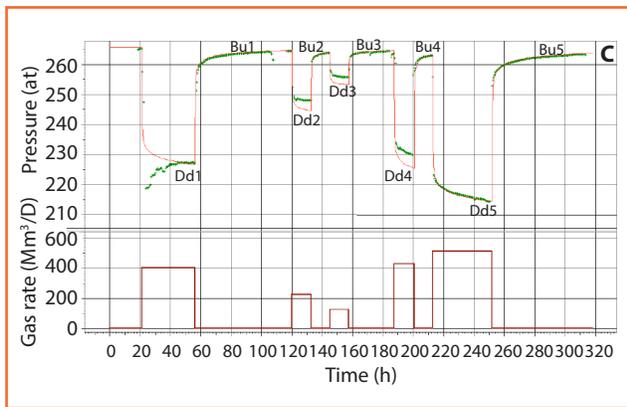
Figure 3. Well test history: A – test 4 of well #1; B, C, D, E – tests 2, 3, 4, 5 of well #2.



### ANALYSIS OF THE WELL TESTS

#### Identification of retrograde processes by build-up data

As it was investigated, above the retrograde condensate to gas transition during the build-up takes place at the dew-point pressure level  $P_{dp}$ . It appears in build-up slow down and in derivative “zigzag” distortion (figure 4). This distortion is often difficult to recognize since it can be slanted by impact of other fluids. In figure 4 is shown an example of bank performance in three tests (A, B, C). Points indicate field measurements; a solid line indicates interpretation results with use of standard methods: curve 1 is a simulation curve of pressure and curve 2 is a curve of pressure derivative; dotted line (curve 3) shows the proposed method which takes into account retrograde processes. A gas condensate bank behavior was registered in long-time measurements (build-up 3 for well #1, build-up 1 and build-up 6 for well #2) during 20-30 h. At the same moment such effects were traced as wellbore storage, skin-effect (zone 1 on figure 4), well performance in gas condensate bank area (zones II and III on figure. 4) and area of distant linear flow (zone V on figure. 4).



The zone IV was obviously traced on all three diagrams and it shows a retrograde behavior effect: the retrograde transition of condensate to gas begins at the moment when wellbore pressure reaches dew-point pressure. This build-up derivative shape is specific for most of the measurements with duration more than 10 hours. It obviously appeared in all tests in reservoir G.As can be seen, the proposed method performs the most accurate matching with field data. According to accomplished calculations, zone II traces pressure behavior in reservoir area close to well where (according to Gringarten *et al.*) dropped condensate transfers into a well with high velocity.

Zone III has a higher resistance of fluid to move; dropped condensate is nearly immobile there. Zone V of well #1 (test 4) and well #2 (test 6) indicates the final part of build-up with slope approximately of  $\frac{1}{2}$ . According to the theory, such slope corresponds to a linear flow in reservoir. It should be noted that this mostly deals with horizontal or fractured wells. In our case, linear flow could be described by reservoir anisotropy: the fluid movement from west to east is more intense than from south to North. In this case calculated graph curve do not completely match with all portions of field data. According to calculations skin-effect is 10-20 and permeability is 50-200 mD.

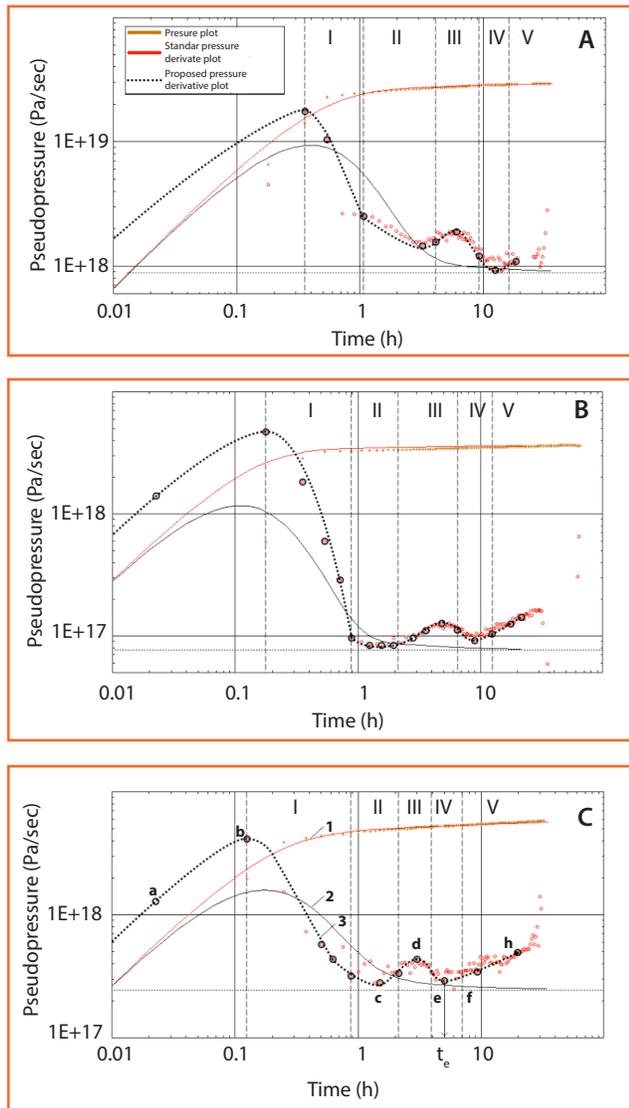


Figure 4. Build-up curves: A and B – tests 4 and 5 respectively of well #2; C – test 4 of well #1. where  $m$  – porosity,  $m = 0.1$ ;  $\mu$  – viscosity,  $\mu = 0.03$  cP;  $k$  – permeability,  $k = 40$  mD;  $\beta$  – compressibility,  $\beta = 1/p$ ;  $P$  – pressure,  $P = 260$  atm. Calculated radius is 150 meters

## Gas Condensate Bank Estimation

The method of gas condensate bank estimation is shown on example of well #1 test.

On build-up curves points indicate the field data and model curve 2 is the result of matching.

There is no method for gas condensate well tests interpretation in well-known software so the most appropriate method which takes into account skin-effect and radial flow was used. Curve 2 corresponds to this method and matches with the field data best of all. But this method does not take into account existence of condensate bank and its retrograde behavior.

As for method which tends to get build-up with two “zigzags” we can see that we already have a build-up with three “zigzags” and there are no description and software to get theoretical curves to such method.

Proposed method considers the wellbore region condition in time of condensate dropping out and after build up. This method was a base for software which shows better results of matching the field data with model curve 3.

Results of matching of curves 2 and 3 with field data are shown in Table 1.

Table 1. Matching of curves 2 and 3 with field data

Standard method (curve 2)	Standard method (curve 3)
$C (m^3M^3/at) = 0,604$	$C (m^3M^3/at) = 0,2$
$Skin = 3,84$	$Skin = 3$
$k (mD) = 41.7$	$k (mD) = 52$
$k_{bank} (mD) - not defined$	$k_{bank} (mD) = 20$

As can be seen values of skin-effect and permeability are similar for both methods. However, the storage value  $C$ , calculated by our method, is closer to real values. But the main of our calculation is the value of permeability obtained of the condensate bank ( $k_{bank} = 20$  mD). An equally important point is the calculation of condensate bank area or radius by the zigzag “c-d-e”. Point “e” corresponds to  $t_e = 5$  hours. This value was used in calculation of condensate bank dimension [9]:

$$r_6 = \sqrt{\frac{4kt}{m\beta\mu}}, \quad (3)$$

## Influence of Pdp to gas condensate bank

Figure 5 shows tests 4 and 5 for well #1.

In the 4th test two layers were tested at depths of 2295 m and 2284 m with pay zone of 8 m and 4 m, respectively.

Figure 5 B shows derivative plots for both tests. These plots differ only in the final sector of the curve. Both curves have specific hump of semi-sinusoidal hump at the initial build-up portion which traces wellbore storage and skin-effect (a-b portion on Figure 7). Portion c-d on figure 5 describes area of condensate movement to well; e-f portion corresponds to area of immobile condensate. Both curves reflect zones of retrograde behavior – f-g. At the same time the first curve has a final enhancing portion f-h –with no retrograde behavior effect. This could be explained as that pressure during the build-up did not reach the dew-point pressure. Behavior of the first curve corresponds to flow close to radial flow.

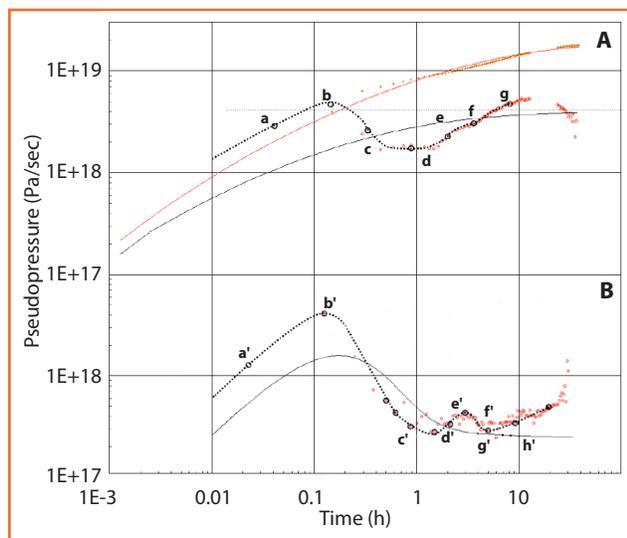


Fig. 5. Pressure derivatives for well #1: A – test 5, B – test 4.

### 4. Feeble Performance of Retrograde Behavior

Figure 3 C shows history during the testing of well #2 in layer F. The first build-up was measured after production during 36 h with depression of 50 atm. Build-up 1 was recorded during 48 h and its interpretation is shown on fig. 6 A. After that 3 drawdown and 3 build-up tests were performed with 12 h duration each. After that the longest drawdown 5 with duration of 40 h and longest build-up 5 of 60 h were accomplished. These are the most informative curves that allow analyzing the well performance in

whole drainage area.

It can be noted that derivative curves trace a reservoir performance close to a radial flow. The retrograde behavior is feebly reflected on both curves. Final portions of build-up 1 and build-up 5 have a slope which could be recognized as an impermeable boundary. Drawdown shows similar flexure to upward which possibly proves existence of barrier. The features of the retrograde behavior did not appear. Probably the F deposit has low condensate saturation.

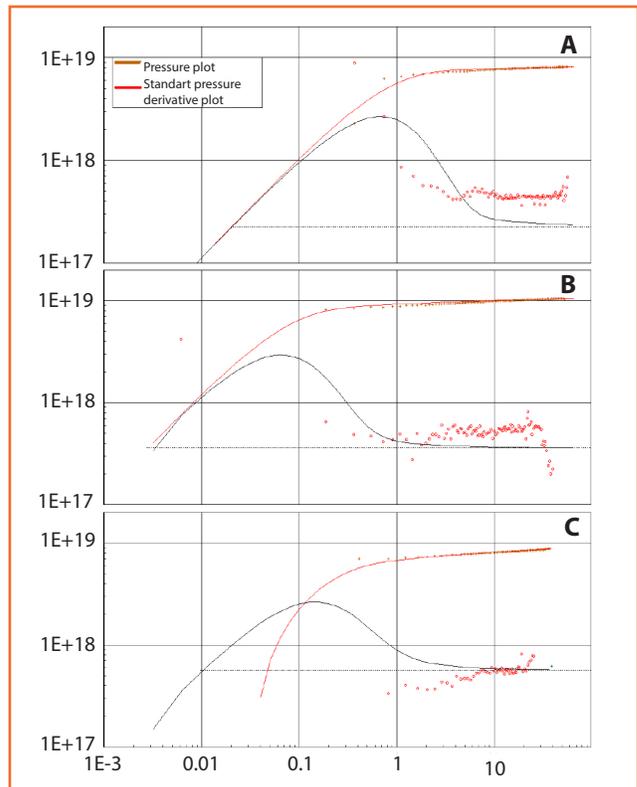


Fig. 7. Build-up curves for 2 tests: A – test 4; B – test 5.

### 5. Separate Formation Tests

Figure 7 show test 4 and 5 for well #2, and displays derivative plots for formation testing in G reservoir: diagram 1 corresponds testing of lower layer and diagram 2 corresponds testing of 2 layers. The first test was held with slight rate 150 Mm<sup>3</sup>/D and slight depression of 150 atm. Interpretation of tests yielded a permeability value of approximately 5 mD. The test of layers was performed with high rate (500 Mm<sup>3</sup>/D) and slight depression (15 atm). Calculated permeability was approximately 200 mD which

reflects only a performance of incumbent high-productive layer. However the middle portion of both curves at interval up to 10 h has a similar shape and traces zones with immobile and movable condensate. Portion of retrograde transition of condensate to gas was also indicated (g-h). The flow in distant zone is shown by portion h-i which traces a linear flow for both layers.

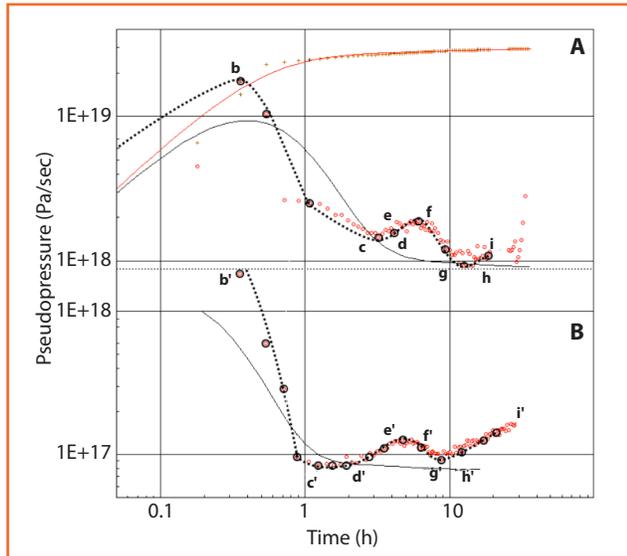


Figure 7. Build-up curves for 2 tests: A – test 4; B – test 5.

### Examples of gas Condensate well tests Performed in the North of Tyumen Region (Russia)

Usual pressure curves for gas condensate wells of north of Tyumen Region are shown on Figure. 8.

Figure 8 shows pressure declines that occur during the phase transition in the process of build-up measurement. The curve shown on figure 8 A demonstrates a slight decline and fig. 8 B show an evident zigzag. This difference could be caused by different conditions and structures of reservoirs.

There is a minimum of zigzag at the time  $t = 31$  h for well A and at the  $t = 18$  h for well B on diagnostic plot. This minimum corresponds to condensate bank radius which could be estimated as shown in equation (1). Calculated radiuses for well A and for well B are 46.1 m and 69 m, respectively.

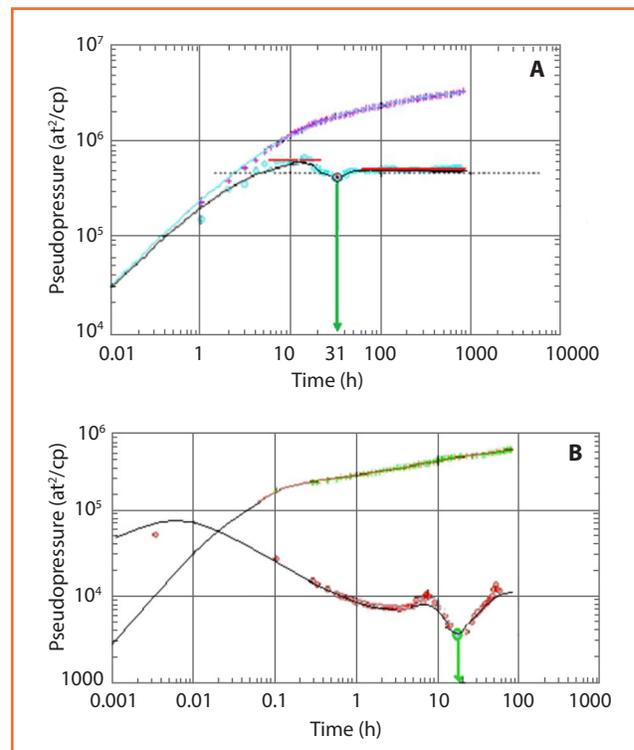


Figure 8. Diagnostic plot of build-up in gas condensate well: A – well A, B –well B

### Summary:

- Examples of build-up data that demonstrate the possibility of recognition of condensate bank behavior in reservoir are shown.
- It is proved that registration of “zigzag” such as “c-d-e” (fig. 3) allows to judge about retrograde transitions from liquid to gas and to calculate parameters of gas condensate bank.

### CONCLUSIONS

A new method for pressure behavior determination during drop-out (in process of drawdown) and retrograde transition from liquid to gas (in process of build-up) is developed.

This method allows finding both bank radius and properties of reservoir in the bank.

Finally, with gas condensate bank properties it is possible to predict condensate losses and to design well operation conditions with minimal loss of condensate

## REFERENCES

[1] Gringarten A.C., Bozorgzadeh M., Daungkaew S., Hashemi A. Well test analysis in lean gas condensate reservoirs: Theory and Practice, SPE100993, Proceedings of the SPE Russian Oil and Gas Technical Conference and Exhibition, Moscow, 2006.ç

[2] Fevang O., Whitson C. H. Modelling gas condensate well deliverability, SPE30714, Proceedings of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Texas, 1995.

[3] Gondouin M., Iffly R., Husson J. An attempt to predict the time dependence of well deliverability in gas-condensate fields. Society of Petroleum Engineering Journal 1967; 7(2):112-124.

[4] Kalaydjian FJ-M., Bourbiaux B., Lambard J-M. Predicting gas-condensate reservoir performance: How flow parameters are altered when approaching productions wells, SPE36715, Proceedings of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Colorado, 1996.

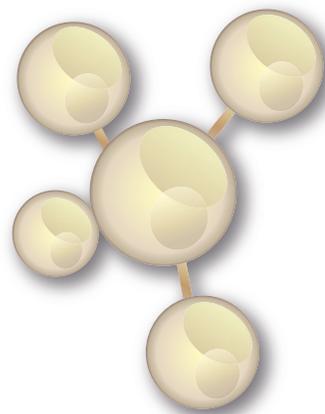
[5] Ali J., McGauley P., Wilson C.. Experimental studies and modeling of gas condensate flow near the wellbore, SPE39053, Proceedings of the Fifth Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference and Exhibition, Brazil, 1997.

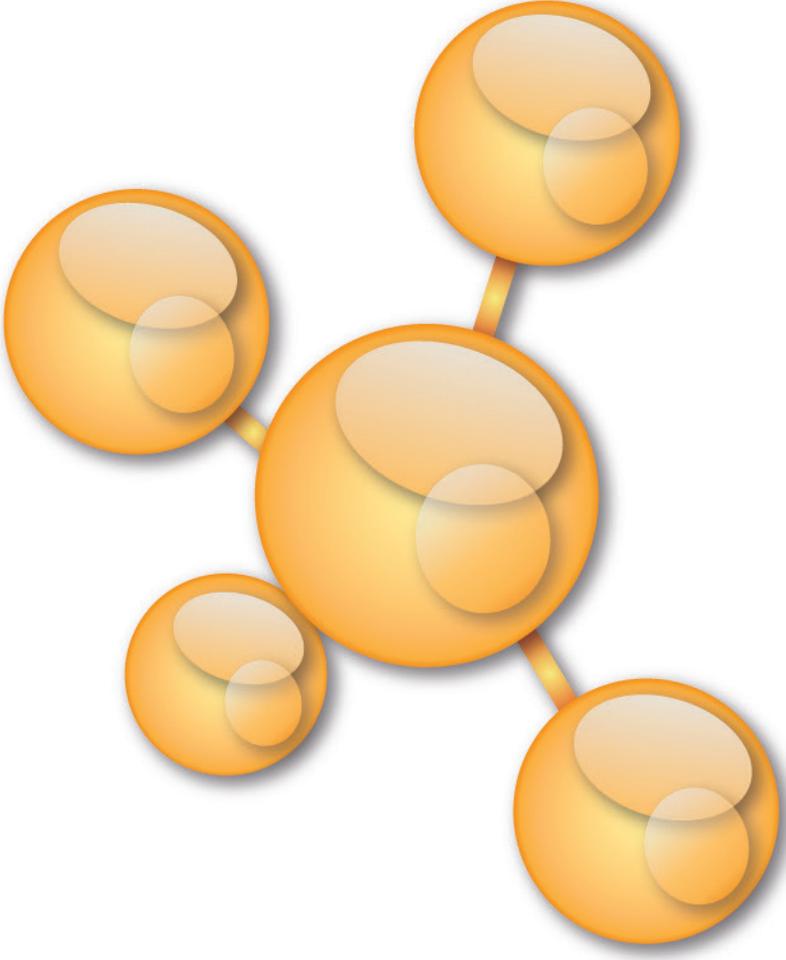
[6] Muskat M. Physical principle of oil production. In: McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949. p. 793.

[7] Al-Hussainy R., Ramey H., Crawford P.. The flow of real gases through porous media. Journal of Petroleum Technology 1966; 18(5):624-636.

[8] Meunier D., Kabir C., Wittman M. Gas well test analysis: Use of normalized pressure and time functions. SPEFE, Dec. 1987, p. 629.

[9] Shelkachev V. Bases and provisions of the theory of the unsteady filtration. In: Monograph Oil and Gas, Moscow, 1995. Part 1. – p. 586; Part 2. - p. 493.





VISIÓN TECNOLÓGICA

VISIÓN TECNOLÓGICA

## ELABORACIÓN DE ESPONJAS CERÁMICAS DE ZEOLITAS COMO ALTERNATIVA A LAS FORMAS CONVENCIONALES PARA LA REMOCIÓN DE AGUA Y CO<sub>2</sub> DE CORRIENTES DE GAS NATURAL

Adriana GARCÍA,  
Katherin FALANCIA,  
Reina MANFREDI,  
Luis GARCÍA,  
Johliny CASANOVA

Escuela de Ingeniería Química, Facultad  
de Ingeniería, UNIVERSIDAD CENTRAL DE  
VENEZUELA. Caracas, Distrito Capital

Carmen LÓPEZ

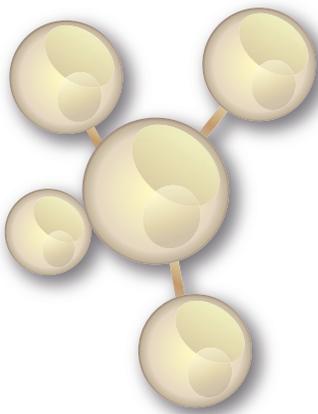
Escuela de Química, Facultad de Ciencias,  
UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA.  
Caracas, Distrito Capital

### RESUMEN

AC-09

El diseño de sólidos adsorbentes desde el punto de vista ingenieril debe considerar además de la capacidad de captación, la resistencia mecánica y la caída de presión en el lecho para que su aplicabilidad comercial sea viable. Es por ello que este trabajo se enfoca en el diseño de una metodología para la adaptación morfológica de tamices moleculares proponiendo la forma de estructuras tipo esponjas como una alternativa a las formas comerciales. Para realizar dicha adaptación, se elaboraron soportes estructurados cerámicos recubiertos con zeolita previamente sintetizada a partir de materia prima nacional y se realizaron comparaciones entre dichos soportes y un sólido comercial. Al elaborar los soportes cerámicos se utilizó el método de réplica y, previo al recubrimiento con zeolita dichos soportes fueron sometidos a pruebas de resistencia mecánica al variar la temperatura de calcinación, tiempo de agitación de las suspensiones cerámicas, agentes aglutinantes y proporciones de sólidos y aditivos. Los soportes fueron recubiertos con zeolita empleando los métodos de "washcoating" y "spraycoating" a fin de evaluar su influencia en el porcentaje de adherencia y caída de presión. Finalmente, se caracterizaron los monolitos a través de microscopía electrónica de barrido, pruebas de adherencia, área superficial, pruebas de caída de presión y evaluación de capacidad de adsorción de agua y CO<sub>2</sub>. Se obtuvieron estructuras con una resistencia a la compresión de 0,0135 MPa, caídas de presión menores a 0,020 psi/g de adsorbente, porcentajes de adherencia de hasta 86% y capacidad de adsorción de vapor de agua 10% superior al comercial. Adicionalmente, se pudo demostrar que los sólidos también son aplicables para la captación de CO<sub>2</sub>, mostrando un porcentaje de adsorción de 98 g de CO<sub>2</sub> por cada 100 g de zeolita y posibilidad de regeneración térmica.

**Palabras Claves:** estructurados, zeolitas, deshidratación, endulzamiento, adsorción, gas natural

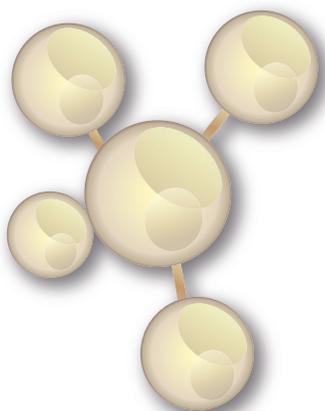


## DEVELOPMENT OF CERAMICS ZEOLITES SPONGES AN AS ALTERNATIVE TO CONVENTIONAL SHAPES FOR WATER AND CO<sub>2</sub> REMOVAL FROM NATURAL GAS STREAMS

### ASBTRACT

The design of adsorbent solids from engineering point view should be considered adsorption capacity, mechanical strength and pressure drop in the bed for commercial application feasible. Based on the above, the aim of this study is the design of a methodology for morphological adaptation of molecular sieves as sponge-like structures, as alternative to common commercial forms. In order to realize the adaptation, structured ceramic supports coated with zeolite synthesized from national raw materials were prepared, and compared with a commercial adsorbent solid. The preparation of the ceramic supports was performed following replica method by varying the calcination temperature, agitation time of the ceramic suspensions, binding agents, and proportions of solid and additives. Subsequently, mechanical strength of the structured solids was determined, and they were coated with zeolite using the methods of "wash coating" and "spray coating" in order to assess their influence on the percentage of adhesion and pressure drop. Finally, the monoliths were characterized by scanning electron microscopy, adhesion testing, specific surface area, pressure drop test and evaluation of water adsorption capacity, and CO<sub>2</sub> adsorption capacity. By using the proposed methodology, structures with a compressive strength of 0.0135 MPa, pressure drops lower of 0.020 psi / g of adsorbent, up to 86% adherence and adsorption capacity of water vapor 10 % higher than commercial, were obtained. Additionally, it was demonstrated that the solids are also applicable for the capture of CO<sub>2</sub>, showing a rate of adsorption of 98 g of CO<sub>2</sub> per 100 g of zeolite and the possibility of thermal regeneration.

**Keywords:** structured solids, zeolites, dehydration, sweetening, adsorption, natural gas.



La importancia del gas natural reside principalmente en el bajo impacto ambiental que tiene su uso como combustible en comparación a otros carburantes, igualmente se trata de un recurso importante como materia prima para el sector industrial y de un producto final de gran utilidad para los sectores doméstico y comercial [1]. El vapor de agua es uno de los contaminantes más comunes en el gas natural, así como uno de los que genera más problemas de aseguramiento, puesto que no sólo favorece la formación de hidratos que pueden causar inconvenientes tanto en el transporte hacia áreas de tratamiento y consumo como en procesos posteriores a los que pudiese estar sometido; si no también es el elemento clave para que el  $H_2S$  y el  $CO_2$  se conviertan en agentes corrosivos y/o generadores de incrustaciones [2]. Es por esto, que la deshidratación del gas natural constituye una de las etapas más importantes en el proceso productivo del mismo. Actualmente, existen numerosas tecnologías que se utilizan para llevar a cabo la deshidratación del gas natural. Sin embargo, para cumplir las especificaciones de calidad de la normativa vigente en el país [3], se requiere el uso de desecantes sólidos entre los cuales se destacan los tamices moleculares, más específicamente las zeolitas de baja relación silicio aluminio.

Es importante destacar que estos sólidos adsorbentes necesitan ser adaptados morfológicamente, para garantizar que las condiciones de operación del proceso sean las más favorables. Las formas convencionales de las zeolitas empleadas en unidades comerciales son las esferas y los estrudados [2]. No obstante, los problemas más frecuentes que presentan las unidades de adsorción que emplean adsorbentes con las formas antes descritas son altas caídas de presión y limitaciones en la transferencia de masa o problemas difusionales [3]. Una alta caída de presión en el lecho puede generar altos costos de inversión y de operación especialmente en los procesos de presurización/despresurización en las unidades de Pressure Swing Adsorption (PSA) [4]. Adicionalmente, el largo camino para la difusión a través de los meso y microporos de los lechos de zeolitas puede ocasionar limitaciones en la transferencia de masa y calor en el lecho debido a los gradientes de temperatura y de concentración que genera un impacto negativo en el funcionamiento global de los procesos de adsorción.

Es por ello que el empleo de nuevos tipos de estructuras en los procesos de captación de  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  y agua en corrientes gaseosas, ha recibido atención considerable en los últimos años [4].

Entre los diferentes tipos de estructuras se pueden categorizar en monolitos, láminas, telas adsorbentes y espumas. Estos tipos de adsorbentes pueden tener sustanciales beneficios sobre otras configuraciones de adsorbente, debido a que ofrecen alta área de superficie geométrica que resulta en un aumento en la tasa de transferencia de masa externa y debido a su gran porosidad inherente estas estructuras son capaces de mantener una presión más baja que un lecho relleno de esferas o estrudados [5, 6, 7,8].

En este trabajo se busca la obtención de estructuras tipo esponja o tipo espuma recubiertos con zeolitas utilizando como soportes esponjas cerámicas y metálicas, a fin de ser comparados con las formas convencionales en la remoción de agua y  $CO_2$  de corrientes gaseosas. Finalmente, el aporte de esta investigación estará orientado a la selección de una morfología y una metodología adecuada para el proceso de producción de tamices moleculares a gran escala, a fin de darle continuidad al proyecto macro de producción de tamices moleculares a partir de materia prima venezolana, orientados a la remoción de agua y  $CO_2$  de corrientes gaseosas.

## PROCEDIMIENTOS

Para la elaboración del adsorbente estructurado en primer lugar se aplicó el método de réplica [5, 6, 10,11], utilizando como plantilla dos tipos de esponjas de poliuretano de tamaño de poro distinto 10 ppp y 40 ppp, tal como se muestra en la Figura 1.

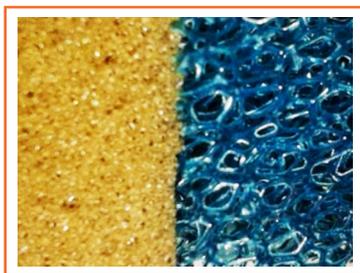


Figura 1. Esponjas de poliuretano empleadas como plantilla para la elaboración de las esponjas cerámicas

En primer lugar se elaboró una espuma que se denominó estructura base, que aportaría la resistencia mecánica deseada y luego esa estructura fue recubierta con la zeolita previamente sintetizada a partir de materia prima nacional. A fin de determinar los parámetros más favorables se variaron las composiciones del slurry a preparar, los tiempos de agitación (24 y 48 h), los métodos de recubrimiento "washcoating" (wc) y "spraycoating" (sc) [10] y las temperaturas de calcinación (700-1100 °C). Se realizó la caracterización de todos los sólidos elaborados para seleccionar cual morfología arrojó mejores resultados, considerando los parámetros más importantes en cuanto a adsorbentes estructurados, tales como resistencia mecánica, área específica, capacidad de adsorción y caída de presión.

### Elaboración de la Estructura Base

Las esponjas de poliuretano fueron cortadas en cubos de 2 cm de lado y se lavaron. Posteriormente, se procedió a la preparación del slurry variando el contenido de agua entre 10 y 35 %, se emplearon diversos agentes aglutinantes tales como glicerina, fructosa, almidón, alúmina coloidal, alcohol polivinílico (APV), nyacol y aerosil 50 y como agentes de dureza  $\alpha$ -alúmina, caolín y una mezcla de ambos, todos los sólidos fueron triturados a fin de alcanzar tamaños de partícula entre 35  $\mu\text{m}$  y 75  $\mu\text{m}$ . Adicionalmente se varió el tiempo de agitación de la preparación del slurry 24 y 40 h, los métodos de recubrimiento inmersión por "washcoating" y "spraycoating" y la temperatura de calcinación de las esponjas entre 700-1100 °C.

Los criterios empleados para la selección de los parámetros fueron en primer lugar que la suspensión fuera estable por al menos 1 hora, un recubrimiento homogéneo de las esponjas de poliuretano, es decir que la suspensión permaneciera en los hilos de la esponja durante el tratamiento térmico, que la esponja

luego del tratamiento térmico fuese manipulable, es decir que no colapsara al tacto. Si las estructuras base pasaban estas pruebas, eran sometidas a caracterización midiendo en primer lugar la caída presión, para ello se dispuso de un sistema conformado por un tubo con dos orificios conectado a un manómetro con tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) como fluido manométrico y la entrada de nitrógeno como fluido del proceso. La resistencia mecánica se realizó mediante la compresión gradual de las estructuras, registrando el valor de la carga aplicada hasta que éstas se fracturaron. Adicionalmente, las estructuras fueron sometidas a microscopía electrónica de barrido (MEB) empleando dos equipos Hitachi S-2400 y el Oxford Instruments INCA X-Sight 7582 a fin de observar la homogeneidad del recubrimiento y la integridad de la estructura.

Las zeolitas con las que se realizaron los ensayos fueron trituradas y tamizadas hasta obtener el tamaño de partícula deseado para cada caso. Para realizar estructuras a base de esponjas cerámicas se obtuvieron tamaños de partícula entre 35  $\mu\text{m}$  y 75  $\mu\text{m}$ , para seguir la misma granulometría considerada en la elaboración de la estructura base.

### Recubrimiento de la Estructura con Zeolita

Para el recubrimiento se preparó una suspensión de zeolita tipo hidroxi-sodalita sintetizada previamente a partir de caolín venezolano e hidróxido de sodio de Pequiven. Se varió la cantidad de zeolita entre 50 y 60 % en peso y se hizo una preparación con agua destilada y otra con un 5 % en peso del agente aglutinante que reportó los mejores resultados en la elaboración de la estructura base. Las estructuras ya recubiertas fueron sometidas a un tratamiento térmico a 550 °C por 3 horas [6] y posteriormente se le practicó una prueba de adherencia, para ello se colocó en una solución volátil y se introdujo a un ultrasonido Ultrasonic Cleaner Modelo 8845-30 Cole-Parmer por 30 minutos [11]. Adicionalmente, fueron sometidas a MEB, se determinó el área específica, la caída de presión y la capacidad de captación de agua en la microbalanza Cahn 1000. Todas las estructuras desecantes fueron analizadas mediante tres métodos: BET, Langmuir y Punto A, con la finalidad de corroborar la tendencia de las curvas. En todos los casos las curvas reflejaron una trayectoria bastante similar, para efectos de esta investigación se realizarán comparaciones con los valores reportados por el método BET (Brunauer, Emmett y Teller). La captación de dióxido de carbono

se determinó en un sistema dinámico, una planta escala banco de evaluación de catalizadores y adsorbentes acoplada a un cromatógrafo de gases en línea, ya que simula de mejor forma el comportamiento del adsorbente en una planta comercial.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En función de los criterios antes mencionados se seleccionó la solución que contenía 40 % de agua, se seleccionaron el aerosil 50, el nyacol y el alcohol polivinilico como agentes aglutinantes y caolín como agente de dureza. De igual forma se seleccionó la esponja de 10 ppp, ya que la de 40 ppp no alcanzó la resistencia mecánica requerida. En lo referente al tiempo de agitación se observó que los resultados no variaron considerablemente entre los tiempos de 24 y 48 horas, por lo que se seleccionó el menor tiempo. Se realizaron suspensiones con composiciones de 10 % de los agentes aglutinantes, 40 % de agua y 50 % de alúmina y de caolín y una con 25 % de caolín más 25% de alúmina mezclada.

Las estructuras que se realizaron con alúmina como agente de dureza resistieron pesos de no más de 500 g, equivalentes a cifras menores a 0,0012 MPa, de igual manera la estructura realizada con la mezcla alúmina caolín presentó una resistencia de 0,0037 MPa equivalente a resistir 1,5 Kg. Las estructuras elaboradas empleando caolín reportaron los mejores resultados siendo los mayores los que emplearon aerosil y nyacol como agente aglutinante resistiendo un peso de 4,5 Kg equivalente a 0,011 MPa y 2,2 Kg 0,0054 MPa con la estructura que empleaba caolín y APV, todas las estructuras fueron calcinadas a 700 °C. En función de los resultados se escogieron las estructuras con caolín y nyacol, aerosil y APV, para evaluar a 900 y 1100 °C y los métodos de recubrimiento. En la Figura 2, se muestran las estructuras base preparadas.

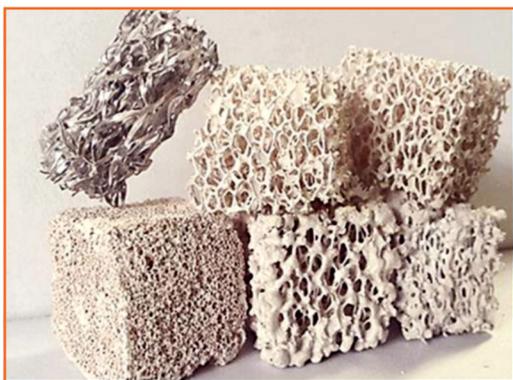


Figura 2. Estructuras base obtenidas

## Variación de la Temperatura de Calcinación

En la figura N° 3 se presenta el gráfico de los valores de resistencia mecánica en función de la temperatura de calcinación para las suspensiones antes mencionadas. En la Figura 3 se puede observar que para todas las suspensiones la resistencia presenta un máximo a 900 °C alcanzando un valor de 0,0135 MPa, equivalente a 5 Kg, lo cual es de esperarse ya que el tratamiento térmico fortalece los enlaces y la cohesión de los materiales [5]. Sin embargo, al aumentar la temperatura se observa un descenso en la resistencia mecánica a 1100 °C, al punto que la estructura elaborada con nyacol y caolín estaba completamente fracturada al culminar la calcinación, por lo que se le asignó un valor de 0.

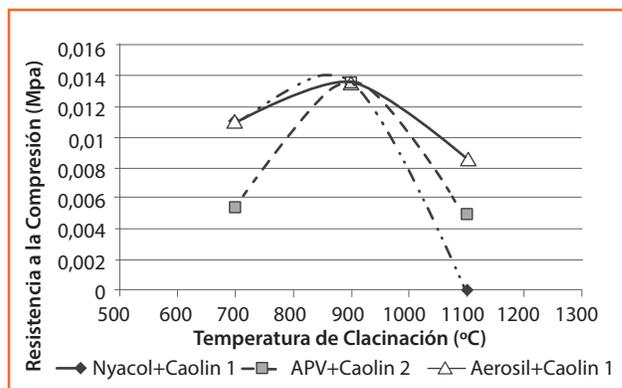


Figura 3. Influencia de la temperatura de calcinación en la resistencia mecánica

La estructura de caolín con aerosil calcinada a 900 °C y a 1100°C se sometieron a MEB (Figura 4) y se puede apreciar una especie de orificios o fracturas en los hilos de la estructura calcinada a 1100 °C 4b a diferencia de la estructura calcinada a 900°C 4a. Esto plantea que a 1100 °C, algunos de los componentes de la suspensión cerámica colapsan abruptamente por esta razón, se justifica que la resistencia mecánica a la compresión haya descendido drásticamente.

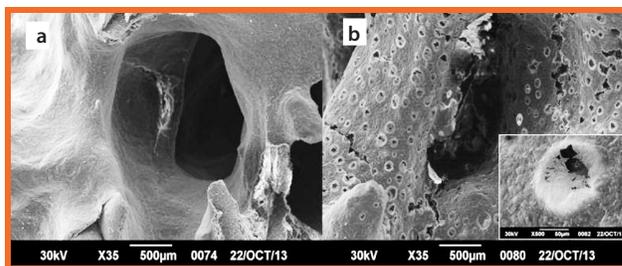


Figura 4. MEB de estructuras cerámicas calcinadas. 4a) 900°C. 4b) 1100°C

Basado en los resultados obtenidos se propone utilizar caolín como sólido base y aerosil como agente aglutinante para elaborar soportes cerámicos, empleando una temperatura de calcinación de 900 °C.

Se midió la caída de presión a todas las estructuras siendo esta inferior a 0,005 psi para todos los casos.

### Método de Recubrimiento

Para establecer qué técnica de recubrimiento era el más adecuado para la impregnación de las estructuras se probaron tres métodos: "washcoating", "spraycoating", y la combinación de estos. El método de "spraycoating" se descartó puesto que no arrojó buenos resultados, ya que las estructuras obtenidas bajo esta técnica eran débiles y se fracturaban al someterlas a pesos mayores a 3,6 Kg (0,0088 MPa). Los monolitos recubiertos por los otros dos métodos probados soportaron pesos de hasta 5,5 Kg (0,0135 MPa). En la Figura 5 se observa la estructura recubierta empleando "spraycoating" (sc) 5a, empleando primero "washcoating" (wc) y luego "spraycoating" 5b y empleando "washcoating" (wc) 5c con dos inmersiones. En ella se puede observar cómo se van engrosando el espesor de pared siendo el más delgado con sc y más grueso con wc, en esta última se observa incluso el taponamiento de algunos poros.

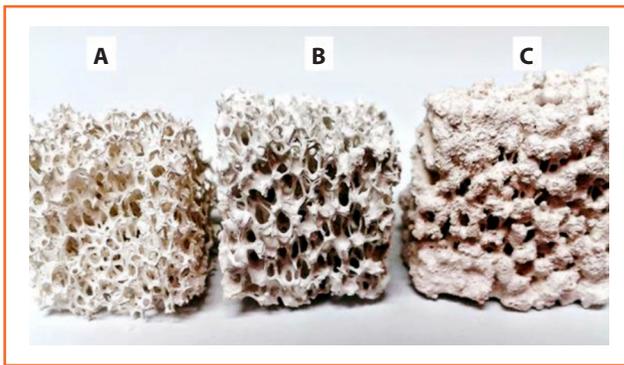


Figura 5. Estructuras recubiertas por sc (5a), combinando wc+sc (5b) y por wc (5c)

En función de los resultados antes planteados, se selecciona la combinación de los métodos de sc más wc, ya que se obtienen los mismos valores de resistencias mecánicas y una menor caída de presión, de 0,007 para 5b y de 0,012 psi/gr de adsorbente para 5c.

### Recubrimiento con Zeolita

Una vez que se alcanzó la estructura base requerida, se procedió a cubrir estos monolitos cerámicos con dos suspensiones que contenían diferentes proporciones de zeolita tipo hidroxí-sodalita previamente triturada y tamizada hasta alcanzar un tamaño de partícula entre 35 µm y 75 µm. Luego de la agitación, se observó que el slurry zeolita que no tenía agente aglutinante era altamente viscoso, por lo que se dificultó el recubrimiento de los soportes cerámicos, debido a que se formaba una capa de zeolita en el exterior de la esponja y no se recubría la parte interna de la misma de igual forma se perdía la porosidad del soporte cerámico. El slurry que contenía 5 % de aerosil 50 permitió cubrir los soportes cerámicos. El porcentaje de zeolita ganado al recubrir los soportes cerámicos estuvo alrededor del 16 %.

Los monolitos recubiertos con zeolita fueron caracterizados por MEB con el fin de seleccionar el método de recubrimiento con el que se consiguieron resultados más favorables. En la Figura N° 6 se presentan los resultados de MEB para los soportes cerámicos recubiertos con zeolita a través del método que reportó los mejores resultados.

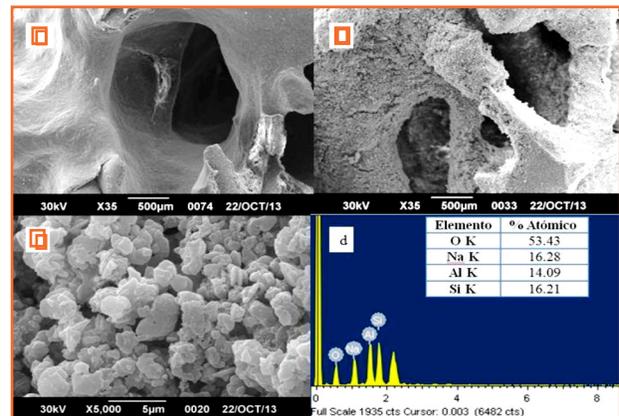


Figura 6. MEB de soportes cerámicos recubiertos con zeolita. 6a) Soporte sin recubrir 6b) Recubrimiento por wc + sc 6c) Aumento de la superficie de la estructura recubierta, 6d) Análisis elemental por EDX de 6c

En la Figura 6, se puede notar un cambio en la textura de la superficie sin recubrir 6a y recubierta 6b, siendo esta última de apariencia un poco más rugosa. Para verificar que lo que se encuentra adherido es zeolita, se le aplicó un aumento de 5000X a la superficie de la estructura recubierta, observándose una morfología que presenta ángulos figura 6c. Al hacerle un análisis elemental por EDX se observa que la relación Si/Al es de 1,15 lo cual puede ser atribuible a las zeolita tipo hidroxí-sodalita. En la Figura 7 se presenta una imagen de la estructura sin recubrir 7a, la estructura recubierta con el "slurry" que contenía agente aglutinante 7b y la recubierta con el "slurry" sin agente aglutinante

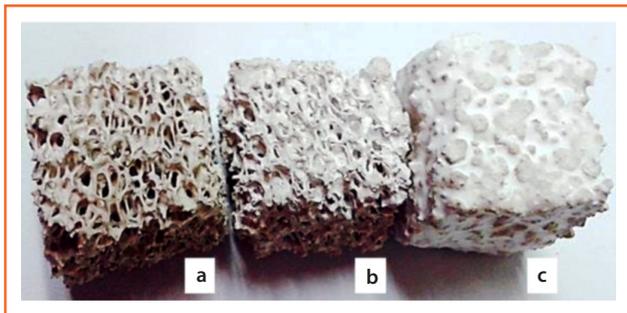


Figura 7. Imagen de las estructuras 7a) Estructura base sin recubrir, 7b) Estructura recubierta con slurry con agente aglutinante y 7c) Estructura recubierta con slurry sin agente aglutinante

Se puede notar que hay un engrosamiento de las paredes y un cambio de coloración al comparar la estructura 7a con la 7b, así mismo la estructura de la Figura 7c se presenta con los poros tapados casi por completo.

Por otra parte, para estudiar la resistencia al descascarillado de los monolitos se llevó a cabo una prueba de adherencia en un baño de ultrasonido, obteniendo un 90 % de adherencia, bajo condiciones críticas, lo que indica que hay una buena afinidad entre la zeolita y la estructura base, al pesar las estructuras antes y después de calcinación y antes y después de la prueba de adherencia se observa que hay una pérdida de masa del 5 % durante la calcinación y del 10 % durante la prueba de adherencia, el cual sería el máximo valor de caída del sólido adsorbente que presentaría la estructura durante la carga, operación y regeneración del equipo, ya que el ultrasonido reproduce condiciones críticas de temperatura y manejo, alcanzándose un valor de 1,2 gramos de zeolita adherida por estructura.

Para garantizar que las esponjas cerámicas recubiertas con zeolita obtenidas no generaban una gran caída de presión cuando el

flujo a deshidratar atravesara el lecho adsorbente, las mismas se sometieron a pruebas de caídas de presión. Según la bibliografía, al utilizar los sólidos granulares y cilíndricos en la industria de deshidratación de gas natural es deseable una caída de presión menor que 8 psi y los desecantes reportan caídas de presión entre 8,5-10,5 psi según los meses de uso [2,12,13]. Los resultados obtenidos refuerzan que una de las ventajas más representativas de la utilización de estructurados para deshidratar gas natural, es que los mismos exhiben una caída de presión menor en comparación con sólidos en su forma comercial [14], debido a que la mayor caída de presión generada en este ensayo fue igual a 0,018 psi/g de adsorbente.

### Área Específica

Inicialmente, se determinó el área específica de zeolita hidroxí-sodalita sintetizada y la zeolita tipo faujasita comercial, la cual conformaba los estrudados y esferas. Para la zeolita "Y" se reportó un valor de 509,44 m<sup>2</sup>/g y, en el caso de la zeolita hidroxí-sodalita el mismo fue igual a 4,75 m<sup>2</sup>/g.

Lo anterior se pudo deber al hecho de que la hidroxí-sodalita pertenece a las zeolitas de menor tamaño de poro, con valores de diámetro de poro de 2,70 Å [15] y, la molécula del nitrógeno empleado en esta caracterización, posee un diámetro cinético de 3,64 Å [16], por lo cual no pudo penetrar la estructura de la zeolita y no se arrojan resultados claros del área superficial en este caso. Además, se puede reiterar esta situación al observar el valor que arrojó el análisis de la zeolita "Y", el cual es igual a varios cientos de m<sup>2</sup>/g, debido a que el diámetro de poro de este tipo de zeolita es mucho mayor, y se encuentra dentro del rango de 2 hasta 12 Å, lo que permitió que se llevara a cabo la adsorción de nitrógeno de forma adecuada.

### Capacidad de Adsorción de Agua

En primer lugar, se midió la capacidad de adsorción de los polvos de zeolita tipo "FAU" sintetizada y comercial, para comparar el comportamiento con respecto a la capacidad obtenida para los soportes estructurados recubiertos con estos polvos adsorbentes. Tal como se plantea en la sección de procedimientos la capacidad de adsorción estática se midió en una microbalanza, donde se fue monitoreando la masa registrada en forma continua por el módulo de comando, hasta que la misma se mantuvo constante debido a que se producía la saturación de la muestra. En la Tabla N° 1 se especifican los resultados obtenidos en cuanto el porcentaje de

masa obtenido luego de realizar la caracterización a las muestras.

Tabla N° 1. Porcentaje de agua adsorbido

Muestra	Porcentaje de H <sub>2</sub> O adsorbido (%)
Polvo hidroxisodalita	20,0
Polvo zeolita y comercial	19,6
Soporte cerámico recubierto con hidroxisodalita	17,7
Estrudados zeolita y comercial	14,3
Esferas zeolita y comercial	19,6

La capacidad de adsorción de agua para ambos polvos de zeolita estuvo alrededor de 20 %. Para el caso de la hidroxisodalita, la saturación de la estructura se produjo alrededor de transcurridas 6 horas, y la de la zeolita "Y" se originó pasadas alrededor de 5 horas. Con lo anterior se demuestra que ambos polvos poseen buena capacidad de adsorción de vapor de agua, lo que se explica al analizar el tamaño del diámetro cinético de esta molécula (2,65 Å) [16], cuyo valor es menor al tamaño de los diámetros de poros para las zeolitas estudiadas y puede difundir a través de dichas estructuras. La capacidad de adsorción de vapor de agua de los soportes cerámicos recubiertos con hidroxisodalita, los estrudados y esferas arrojaron valores similares, siendo el mayor para las esferas utilizadas comercialmente y el menor para los estrudados conformados mayormente por la zeolita tipo Y.

Es importante destacar que la capacidad de adsorción de las estructuras disminuyó en comparación a la de los polvos de zeolita estudiados. Lo que se debe, principalmente, a que las suspensiones y pastas utilizadas para recubrir y conformar las estructuras estuvieron constituidas por mezclas de estas zeolitas y agentes aglutinantes que, no necesariamente, son compuestos afines a la molécula de agua. Por ejemplo, en el caso de los monolitos cerámicos, dicha suspensión estuvo formada por zeolita hidroxisodalita y aerosil 50 como agente aglutinante siendo, este último, un componente hidrofóbico. Al observar los resultados reflejados en la tabla anterior, se puede afirmar que los soportes estructurados cerámicos recubiertos con zeolita hidroxisodalita poseen una alta capacidad de adsorción de agua, inclusive mayor a los estrudados conformados con la zeolita "Y".

Estudios anteriores reportan que aunque la hidroxisodalita ha sido recomendada para la adsorción de agua, debido a su

capacidad de separar molecular de un tamaño pequeño, sin embargo, la mayoría refleja porcentajes de captación de agua no mayores al 8 % en peso [17], en vista del elevado porcentaje de captación de agua reportado por la estructura, se presume que pudo haber ocurrido un cambio en la estructura de la hidroxisodalita incrementando la capacidad de captación de agua.

A fin de corroborar esto se determinó el % de agua retenido por la hidroxisodalita en polvo (antes de recubrir) y reportó un valor de 8%, de igual forma se midió la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> antes y después de recubrir y se observó un valor más elevado luego de soportada en la esponja cerámica; lo que implica que posiblemente hubo un cambio en la estructura de la zeolita.

### Capacidad de Adsorción de Dióxido de Carbono

Adicionalmente, se realizó una evaluación para conocer si, además de la capacidad de adsorción de agua que se mostró previamente, las estructuras pudiesen ser empleadas en el proceso de endulzamiento del gas natural para remover el dióxido de carbono presente en el mismo. Para esto se emplearon las muestras con las que se obtuvieron los resultados más favorables en cuanto a recubrimiento, caída de presión y resistencia mecánica. Se cuantificó la cantidad de CO<sub>2</sub> en la corriente de entrada y de salida a través de un cromatógrafo de gases acoplado en línea al sistema. En la Tabla N° 2 se muestran los porcentajes de captación de CO<sub>2</sub> calculados en función de los gramos del mismo por cada gramo de zeolita.

Tabla N° 2. Porcentaje de captación de CO<sub>2</sub> de las estructuras recubiertas y conformadas por zeolitas

Morfología	Porcentaje de captación de CO <sub>2</sub> ( g CO <sub>2</sub> captados /g de CO <sub>2</sub> a la entrada)
Soporte cerámico recubierto con hidroxisodalita	98
Estrudados zeolita Y	77
Esferas zeolita Y	90

Al evaluar los resultados arrojados al realizar esta caracterización, se pudo observar que todas las morfologías fueron capaces de adsorber dióxido de carbono. Existe discrepancia en los valores de diámetro cinético efectivo reportados en la bibliografía para el  $\text{CO}_2$ , los cuales van desde 2,33 a 3,3 Å [4]. Por lo que existen dos posibles explicaciones para la captación de dióxido, o es capaz de pasar a través de los poros de la zeolita y es retenido o interactúa con los  $-\text{OH}$  que se encuentran en la superficie externa del sólido, formando carbonatos que son inestables a temperaturas de 150 °C. Ahora bien, al analizar los porcentajes de captación de las morfologías mostrados en la Tabla 2, se observa que los soportes cerámicos estructurados recubiertos con zeolita hidroxisodalita arrojaron un valor igual a 98 %, estando el mismo por encima al de los registrados para el caso de los estrudados y esferas.

Es importante destacar que el comportamiento de las tendencias para la captación de vapor de agua y  $\text{CO}_2$  obtenido en esta investigación, varía en cuanto a la estructura que arrojó mayores capacidades de adsorción en cada caso. Por ejemplo, al evaluar la captación de vapor de agua, los resultados más favorables se obtuvieron para el caso de las esferas comerciales pero, fueron los soportes cerámicos recubiertos con zeolita hidroxisodalita los que tuvieron la capacidad más alta para adsorber dióxido de carbono. Lo anterior se pudo deber a que el sistema para estudiar la captación de vapor de agua es estático y la difusión del agua sobre la estructura pudo realizarse paulatinamente al transcurrir el tiempo; por el contrario, el sistema para la adsorción de dióxido de carbono es dinámico, debido a que se somete la estructura al paso continuo del flujo del gas y la adsorción es inmediata, lo cual elimina los problemas difusionales del proceso [3, 5, 9]. Es por esto, que se proponen los soportes cerámicos estructurados como la morfología más eficiente tanto para la captación de vapor de agua como para la de  $\text{CO}_2$ , debido a que el sistema dinámico de la unidad de evaluación de adsorbentes simula de forma real el proceso que se lleva a cabo al deshidratar y endulzar el gas natural.

### Regeneración

La regeneración de los adsorbentes utilizados comúnmente en la industria del gas natural es otro de los problemas que presentan estas estructuras debido a que dicho proceso acarrea altos costos. Con la intención de evaluar la regeneración de los mismos, se sometieron a ciclos saturación y regeneración térmica a 150°C por 10 minutos.

En la Figura 8 se detallan los ciclos de regeneración empleados, donde se observa la variación del porcentaje de masa adsorbida en el tiempo. La regeneración térmica a 150 °C fue totalmente exitosa en los soportes estructurados cerámicos recubiertos con hidroxisodalita, inclusive la captación de dióxido de carbono aumentó desde 94 % hasta 98 % luego de esta regeneración en el segundo ciclo y, finalmente, en el tercer ciclo la estructura mantuvo su captación de  $\text{CO}_2$  en 98 %.

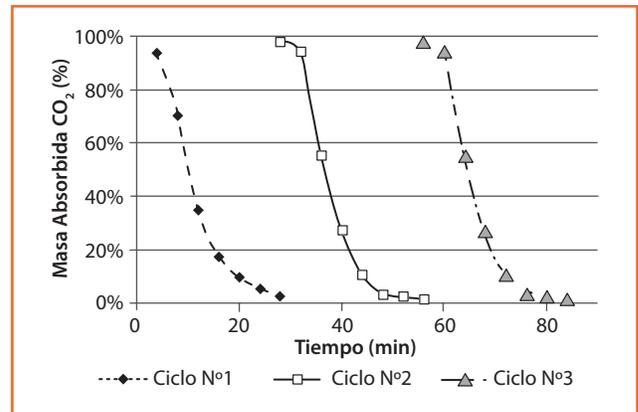


Figura N° 8. Ciclos de Regeneración del soporte cerámico recubierto con zeolita

### CONCLUSIONES

Al utilizar caolín como sólido base en las suspensiones cerámicas, se obtuvieron resultados favorables en cuanto a resistencia mecánica a la compresión de las estructuras. Al emplear aerosil 50 como agente aglutinante en las suspensiones cerámicas se obtuvieron los mejores resultados en cuanto a resistencia mecánica a la compresión. La evaluación de la influencia de la temperatura de calcinación en la resistencia mecánica a la compresión de los soportes cerámicos, permitió conocer que dicha propiedad aumenta considerablemente de 700°C a 900°C, alcanza su punto máximo y desciende bruscamente al calcar hasta 1100°C. Al recubrir los soportes cerámicos combinando los métodos "washcoating" y "spraycoating", se obtuvo un recubrimiento uniforme y una buena porosidad de las estructuras. La caída de presión que generaron los monolitos cerámicos recubiertos con zeolita hidroxisodalita fue igual a 0,009 psi/g de adsorbente. La caída de presión que generan las morfologías comerciales, son considerablemente mayores a las generadas por los soportes estructurados. La capacidad de adsorción de agua del monolito cerámico recubierto con zeolita hidroxisodalita fue 17,7 %. El porcentaje de captación de  $\text{CO}_2$  del soporte cerámico recubierto

con zeolita hidroxí-sodalita fue igual a 98 %. La regeneración de las estructuras cerámicas recubiertas con zeolita fue exitosa a 150°C. En resumen, luego de analizar los resultados expuestos a lo largo de esta investigación, se propone la aplicación de esta adaptación morfológica de tamices en forma de esponjas cerámicas recubiertas con zeolita utilizando mayormente materia prima nacional, tanto para el proceso industrial de deshidratación de gas natural como para el endulzamiento del mismo, debido a que estos arreglos presentaron una caída de presión insignificante, buena resistencia mecánica a la compresión, gran adherencia del polvo adsorbente sobre la estructura, porcentajes de captación favorables tanto de vapor de agua como de CO<sub>2</sub> y las mismas se regeneran a bajas temperaturas, lo que se traduce en una reducción de costos en el proceso.

## REFERENCIAS

- [1] Caro, R., González, D., Hernández, N., Machado, P. La industria del gas natural en Venezuela. 3ra edición. Caracas: Academia Nacional de Ingeniería y Hábitat, 2009.
- [2] Kohl, A., Nielsen, R. Gas Purification. New York: Gulf Publishing Compañía, 1997.
- [3] Norma COVENIN 3568-2. Gas Natural. Características mínimas de calidad. Parte 2: Gas de uso general para sistemas de transporte troncales de libre acceso; Venezuela. 2000. Véase también: [www.sencamer.gov.ve/sencamer/.../3568-2-00.pdf](http://www.sencamer.gov.ve/sencamer/.../3568-2-00.pdf)
- [4] Mosca A., Hedlund J., Ridha F. N., Webley P. Optimization of synthesis procedures for structured PSA adsorbentes. Adsorption 2008; 14 (4-5):687-693.
- [5] Alhtar F, Anverso L., Ogunwumi S., Hedin N., Bergström L. Structuring adsorbent and catalyst by processing porous powders. J Eur Ceram Soc. 2014;34 (7):1643-1666.
- [6] Buciuman, F., Czarnetzki, B. Preparation and characterization of ceramic foam supported nanocrystalline zeolite catalysts. Catal Today 2001;69 (1-4): 337-342.
- [7] Richardson, J.T., Remue, D., Hung, J.K. Properties of ceramic foam catalyst supports: mass and heat transfer. App Cat A: Gen 2003; 250 (2), 319-329.
- [8] Rode, E.J., Boulet, A.J.J., Pelman, A.M., Babicki, M.L., Keefer, B., Sawada, J.A., Alizadeh- Khiavi, S., Roy, S., Gibbs, A.C., Kuznicki, S.M., Engineered adsorbent structures for kinetic separation, 2007. World Intellectual Property Organization Patent WO200660743432.
- [9] Rezaei F., Webley PA. Optimal design of engineered gas adsorbents: Pore-scale level Chem Eng Sic 2012; 69 (1):270-278.
- [10] Schwartzwalder K, Arthur V S. Method of making porous ceramic article. US Pat US3090094 A, 1963.
- [11] Meille V. Review on methods to deposit catalyst on structures surfaces. App. Catal. A: Gene. 2006; 315: 1-17.
- [12] Mohd A M, Lee C, Zainal A, Hazizan M. Preparation and characterization of ceramic foam produced via polymeric foam replication method. J Mater Proces Tech 2008; 207 (1-3): 235-239.
- [13] Zong-He W., Yong-Sheng H, Long L, Jian-Bao L. Preparation of porous ceramics with controllable pore sizes in an easy and low-cost way. Mater. Charact 2008; 59 (9) : 1335-1338.
- [14] Dietrich B, Pressure drop correlation for ceramic and metal sponges. Chem Scien, Eng. 2012; 74:192-199.
- [15] IZA International Zeolites Association Database. 2014 Véase también: <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [16] Breck D.W., Zeolite Molecular Sieves, New York : J. Wiley & Sons, 1974.
- [17] S.Khajavi, S. Sartipi, J. Gascon. J.C. Jansen, F. Kapteijn Thermostability of hydroxy sodalite in view of membrane applications Micropor. Mesopor. Mater., 2010; 132 (3):510-517.

## AISLAMIENTO ZONAL DE POZOS CON LECHADA ANTIMIGRATORIA PARA LA PRODUCCIÓN DE GAS DE YACIMIENTOS DEPLETADOS EN B6 LL 570 Y B6 LL 603 - AREA TÍA JUANA LAGO

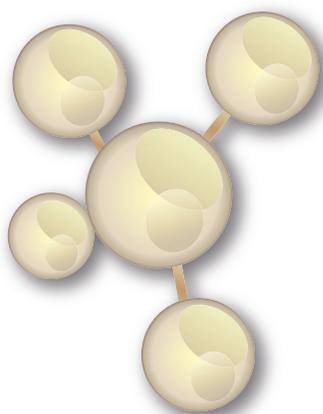
**Isnady TORO**  
PDVSA GAS  
**Wuilmén JIMÉNEZ**  
PDVSA Intevep  
VENEZUELA

### RESUMEN

PR-30

El Proyecto Nuevas Oportunidades Gas Occidente (PNOGO), fue desarrollado en conjunto con PDVSA Gas, PDVSA EyP, Pequiven y PDVSA Intevep y comprende la perforación de nuevas localizaciones en el área del campo Tía Juana Lago, el objetivo drenar las reservas de gas asociadas a la Formación Misoa (Eoceno), en los yacimientos depletados, A y B, e impulsar los procesos industriales en el Complejo Petroquímico Ana María Campos. Los pozos perforados del área de estudio, presentan zona de interés de baja presión, en donde se han utilizado fluidos de perforación poliméricos base agua en la fase productora, con densidades entre 8,6 - 8,8 lpg, generando problemas tales como: pérdidas de circulación, daños a la zona de producción, cavernas, de esta manera aumentando los tiempos no productivos a nivel de los pozos y yacimientos, impactando así la producción en los mismos. La metodología utilizada fue un diseño de campo, en base a los antecedentes de los pozos vecinos. La propuesta técnica incluyó la aplicación de un fluido del tipo emulsión de aceite en agua (ENDOFUID®) de 7,9 lpg, un diseño mecánico en el hoyo productor de 8-1/2 pulgadas con tubería colgada de 7 pulgadas y revestidor de 9-5/8 pulgadas; y como se espera tener una producción de gas en los pozos entre 1,5 y 2,0 MMPCND, se utiliza una lechada antimigratoria de 14,5 lpg para aislar el anular y así controlar el influjo de gas. Esto se logró a través de la selección de los aditivos y la ejecución de una matriz de pruebas de laboratorio, que permitieron definir el uso de la lechada aisladora; simulaciones operacionales para la propuesta de cementación y los excelentes resultados a nivel de laboratorio y campo obtenidos permitieron concluir que este tipo de lechada se adapta a dichos yacimientos, contribuyendo con nuevas técnicas para la construcción de pozos.

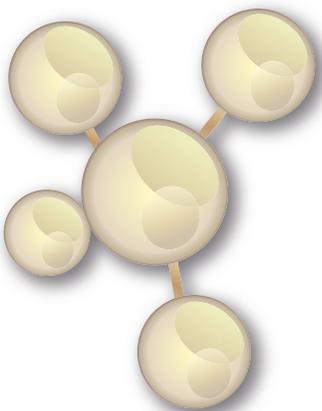
Palabras claves: Tubería colgada, producción de gas, localizaciones, inestabilidad de arcillas, irregularidad del hoyo, pérdida de circulación, daño a la formación y emulsiones de aceite en agua.



## ZONAL ISOLATION WITH ANTIMIGRATORY SLURRY FOR THE PRODUCTION OF DEPLETED GAS RESERVOIRS IN B6 LL 570 AND B6 LL 603 - AREA TÍA JUANA LAGO

The Project “New Western Gas Opportunities” (PNOGO) was developed with PDVSA Gas, PDVSA EyP, Pequiven and Intevep which included a new drilling campaign in the area, Tía Juana lago explotación unit, the target drain reserves associated gas Misoa Formation (Eocene) in depleted reservoirs, A y B, and promote industrial processes in Ana María Campos petrochemical complex. Wells were drilled with main goals in low pressure gas zone, drilling the pay zone with polymer fluid (based water) with densities ranging between 8.6 - 8.8 ppg, causing problems such as lost circulation, damage to the production area, caverns, thus increasing non-productive times in wells and reservoirs, thus impacting its production. The methodology used was a field design, based on the history of neighboring wells. The technical proposal involved the application of a fluid emulsion of oil in water type (ENDOFLUID®) of 7,9 lpg, mechanical design producer hole 8-1/2 inches with pipe hanging 7 inch and casing 9-5/8 inches; and as expected have a gas production wells between 1.5 and 2.0 MMPCND, antimigratory slurry of 14.5 ppg is used to isolate the annular and thus control the influx of gas. This was achieved through the selection of additives and the performance of a laboratory test matrix, that allowed to define the use of the insulating slurry; operational simulations for the proposed cement and excellent results in the laboratory and field obtained allowed to conclude that this type of slurry is adapted to these reservoirs, contributing to new techniques for the construction of wells.

Key words: Liner, gas production, Locations, instability clay, irregularity hole, Loss Circulation, formation damage and Oil in water emulsions.



## NOMENCLATURA

<b>AMF</b>	=	Analizador de Migración de Fluidos
<b>BHCP</b>	=	Presión de Circulación en el Fondo del Pozo
<b>BHST</b>	=	Temperatura Estática en el fondo del pozo
<b>BHCT</b>	=	Temperatura Circulante en el fondo del pozo
<b>bl</b>	=	Barril (42 gal)
<b>ECD</b>	=	Densidad Equivalente de Circulación (lpg).
<b>PNOGO</b>	=	Proyecto Nuevas Oportunidades Gas Occidente
<b>TTC</b>	=	Tope Teórico del Cemento
<b>TVD</b>	=	Profundidad Vertical Verdadera (pies)
<b>Psi</b>	=	Libras por pulgadas cuadradas
<b>lpg</b>	=	Libras por galón
<b>°F</b>	=	Grados Fahrenheit
<b>°C</b>	=	Grados Celsius

Ciertos yacimientos o arenas en el lago de Maracaibo han sido perforadas desde el año 1947 donde se explotaron como productoras de petróleo, no obstante, a partir de Julio de 2011 se cambió su visión debido a las bajas reservas de petróleo y altas saturaciones de gas remanentes en estas arenas. El diseño del revestidor en esta área comprende de un revestidor intermedio de 9-5/8 pulgadas, 47 psi/pie, N-80, que es asentado en la discordancia para aislar las zonas de baja presión. El valor de la prueba de integridad de formación en la zapata del revestidor es de 0,43 lppc/pie. La zona de interés comprende un hoyo de 8-1/2 pulgadas a una profundidad vertical verdadera (TVD) promedio de 6.100 pies. El resto de la perforación para el hoyo de producción, es que la presión de formación en el yacimiento A estuvo en el orden de las 2.750 Psi en el año 1948 cuando se midió por primera vez y en el yacimiento B la presión fue de 3.000Psi en el año 1947 [1], la presión en estos yacimientos ha venido declinando debido a la explotación de los yacimientos hasta una presión de 330Psi hasta la actualidad. Este caso involucra un campo que ha estado produciendo por más de 65 años, por lo que el control de las pérdidas de circulación es crucial para asegurar el aislamiento en la zona de interés. Es un reto la cementación del hoyo productor con tubería colgada, ubicado a nivel de los yacimientos depletados, en donde se busca lograr buen aislamiento de la zona de interés, zona de producción y disminuyendo los tiempos no productivos.

Esta área tiene temperatura de fondo de 170 °F, a una profundidad promedio de 6.500 pies. Después de un estudio, se logró diseñar y utilizar una lechada única antimigratoria y un fluido de perforación base agua (ENDOFLUID®) de 7,9 lpg, los cuales fueron las opciones viables para esta zona productora de baja presión del área LL-453.

Este estudio requirió de pruebas de laboratorio que permitieron definir el uso de una lechada que se mantenga por debajo del límite de fractura de la formación y con características antimigratorias. Buenas prácticas de laboratorio y operacionales fueron necesarias aplicar, con el fin de asegurar una buena adherencia del cemento en el espacio anular revestidor-formación. Para garantizar que la lechada fuera antimigratoria, fue necesario aplicar el protocolo y criterios técnicos establecidos en la Metodología de Evaluación de Lechada Antimigratoria (MELA) desarrollado por PDVSA Intevep[2], con la cual se logró realizar el aislamiento del pozo en los yacimientos depletados de baja presión. Por último, los registros sínicos e imagen, corridos en los pozos para evaluar la calidad de la cementación han demostrado excelente resultados del sello hidráulico y adherencia del cemento a nivel del revestidor y formación, dejando un resultado satisfactorio, que se traduce en un pozo competente para la producción.

El siguiente caso histórico incluye tres pozos cementados con una lechada antimigratoria, la cual ha dado buenos resultados, tanto en la calidad de adherencia del cemento y en la actividad del cañoneo/producción.

## DISEÑO DE LA LECHADA

La densidad de una lechada para cementar los pozos con gradientes de fractura por encima de 0,6 lppc/pie, oscila entre 15,6 a 16,4 lpg [3]. Si los pozos encuentran zonas débiles o depletadas, estas densidades en la lechada no pueden ser usadas, porque la presión de circulación en el fondo del hoyo (BHCP) excederá el esfuerzo de la roca, fracturando la formación, generando pérdidas de circulación hacia la formación, por lo que el tope del cemento (TTC) disminuiría. Ahora bien, si el TTC real, es significativamente más bajo que el diseñado, trabajos de cementación secundaria, podrían ser requeridos, incrementando de esta manera, los costos en la construcción del pozo y pérdida de tiempo en las operaciones de taladro.

Para evitar la pérdida de fluido de la lechada hacia la formación, la densidad de la lechada debe ser reducida a niveles donde la presión hidrostática sea menor a la presión de fractura, para el caso de algunas formaciones. El uso de reductores de densidad (extendedores) permite añadir más agua de mezcla, incrementando así el volumen final de la lechada (pie<sup>3</sup>sc), reduciendo la densidad de la lechada para permitir que esta circule, alcanzando el tope teórico de cemento (TTC). Un extendedor específico de la empresa Schlumberger, fue utilizado en el diseño de la lechada para reducir la densidad de la misma para lograr el diseño del sistema cementante antimigratorio, que se utilizó en los pozos LL-4004, LL-4008, LL-4015 y LL-4038.

Los parámetros y criterios especiales del pozo y de la lechada antimigratoria, deben ser considerados para el diseño y caracterización de la misma. Algunos de ellos se describen en las tablas 1 y 2, y otros a continuación.

- La densidad de la lechada antimigratoria en estos pozos (aproximadamente 6.100 pies TVD) se debe mantener para no inducir pérdidas de circulación durante el bombeo.
- La pérdida de filtrado de la lechada no debe superar los 30 cc/30 min., para ayudar a asegurar la estabilidad del cemento a través de toda la sección de las arenas permeables, durante su proceso de fraguado, evitando además la alta invasión de fluidos hacia la formación.
- La lechada debe tener resistencia compresiva y mecánica ideal a la temperatura de fondo del pozo (160 °F), evitando que sea impactada durante el proceso de cañoneo del pozo en las zonas de interés.
- Las propiedades reológicas (Vp y Pc) de la lechada, deben ser las más óptimas e idóneas para garantizar el bombeo y desplazamiento a través del pozo, sin inducir pérdidas de circulación que comprometan la eficiencia de la misma.

Tabla 1. Parámetros del pozo 1

Campo	Tia Juana Lago	Tamaño del Hoyo 8- 1 / 2"
Profundida medida	Tia Juana Lago	Tamaño del Hoyo 8- 1 / 2"
Campo	Tia Juana Lago	Tamaño del Hoyo 8- 1 / 2"
Campo	Tia Juana Lago	Tamaño del Hoyo 8- 1 / 2"
Campo	Tia Juana Lago	Tamaño del Hoyo 8- 1 / 2"

Tabla 2. Parámetros del pozo 2

Campo	Tia Juana Lago	Tamaño del Hoyo 8- 1 / 2"
Profundida medida	Tia Juana Lago	Tamaño del Hoyo 8- 1 / 2"
Campo	Tia Juana Lago	Tamaño del Hoyo 8- 1 / 2"
Campo	Tia Juana Lago	Tamaño del Hoyo 8- 1 / 2"
Campo	Tia Juana Lago	Tamaño del Hoyo 8- 1 / 2"

### DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD ÓPTIMA DE LA LECHADA ANTIMIGRATORIA

La determinación de la óptima densidad de la lechada, se inició mediante la ejecución de varias pruebas de laboratorio y simulaciones computarizadas, para el cual se consideraron parámetros del pozo y la formación (gradiente de fractura y poro) previas, las cuales permitieron lograr una densidad en la lechada antimigratoria de 14,5 lpg, la cual fue utilizada para llevar a cabo el aislamiento del hoyo de producción de los pozos anteriormente mencionados.

Para lograr la densidad de diseño de la lechada antimigratoria, fue necesario considerar el balance de materiales con los diferentes aditivos que constituyeron el sistema cementante. Aditivos que tienen función principal y secundaria sobre la lechada. Algunos de los aditivos utilizados en el sistema de las compañías de cementación son: controlador de gas y agua, extendedor especial, mezcla de varios reductores de permeabilidad, mejoradores de resistencia mecánica y compresiva, controlador de filtrado, dispersante y retardadores.

### ESFUERZO DE GEL ESTÁTICO

Una de las propiedades físicas fundamentales que debe tener la lechada, es el tiempo que tarda la lechada para alcanzar su etapa de gel, determinando a través de un Analizador de Esfuerzo de Gel Estático (AEGE), que se encuentra en el laboratorio, el cual no es más que el tiempo que tarda la lechada para pasar de 100 a 500 lbf/100pie<sup>2</sup>, el cual se considera realizar el programa de caída de presión, al momento de evaluar la capacidad que tiene la lechada para impedir a través de los aditivos que la integran, en especial el control de filtrado y gas, que los fluidos indeseable, no percolen o invadan su matriz, reduciendo así su eficiencia para lograr un aislamiento eficiente en las zonas en donde se encuentran los fluidos invasores o indeseables, durante el proceso de la cementación [2].

## ESTABILIDAD Y FLUIDO LIBRE DE LA LECHADA

El control de fluido libre es una propiedad física de la lechada, que es importante controlar en los pozos de gas, ya que de no hacerlo, puede formar canales en la columna de cemento, por el que se comunicará el gas y hasta fluidos indeseados del pozo. De igual manera es necesario prestar gran atención a la estabilidad de la lechada, una vez que la misma fragua y se endurece en el espacio anular que aislará, ya que columna de cemento con densidad inestable, conlleva a un pobre sello hidráulico que se traducirá en una temprana canalización de fluidos no deseados, que impedirán la producción del hidrocarburo del pozo.

## CONTROL DE PÉRDIDA POR FILTRADO

Otra propiedad física que se debe evaluar y controlar en la lechada para aislar pozos con gas, es la pérdida de fluido. El valor que se debe obtener con esta prueba, se ha establecido en base a la experiencia de campo y laboratorio que el mismo debe ser menor de 30 cc / 30 min. Con éste valor se evita que la lechada sufra alguna deshidratación del fluido en la zona permeable de la formación, haciéndola más competente al momento de enfrentar fluidos indeseados para que queden aislados. Esta propiedad física de la lechada, jugó un papel importante en el control de la migración de fluidos, obteniéndose un excelente sello hidráulico, el cual quedó demostrado al momento de correr los registros sínicos e imagen en los pozos aislados del área operacional de aplicación. El control de la pérdida de fluido a menos de 30cc/30min, ayuda a reducir el volumen de pérdida de fluido y mantener la presión hidrostática de la lechada durante el tiempo de transición en su cambio de estado de líquido a gel, que es la etapa en que la misma se hace vulnerable para que los fluidos indeseados la invadan y percolen su matriz, haciéndola deficiente y por ende generando un mal aislamiento en el anular del pozo [2].

## RETOS DE LA LECHADA ANTIMIGRATORIA

El sello hidráulico de las arenas invasoras de gas durante el proceso de la cementación de los pozos, se puede considerar como el mayor reto de una lechada antimigratoria, y más aún cuando existen condiciones especiales en los pozos, como el caso de los yacimientos depletados que caracteriza a los pozos del

área operacional de estudio, por lo que estos retos se describen a continuación:

Durante el proceso de la cementación de los pozos de estudio, fue necesario mantener una columna de lechada que permitiera el control de pozo y para lograrlo fue necesario realizar en principio un estudio de sensibilidad considerando el efecto de la densidad de la lechada seleccionada con respecto a la de la formación, considerando el gradiente de fractura y poro de la misma, con el cual se pudo determinar la densidad óptima de la lechada, para mantener la densidad equivalente de circulación en el pozo, por lo que dicho estudio arrojó que el valor óptimo de densidad era máximo de 14,5 lpg para mantener el control del pozo durante la cementación, sin sobrepasar la presión de fractura y poro del mismo. La limpieza del hoyo es necesaria e importante para optimizar la circulación y acarreo de los ripios hasta la superficie. El lodo también necesita estar en buenas condiciones a nivel de sus propiedades reológicas ( $V_p$  y  $P_c$ ), con un geles razonables, de tal manera que cuando se deje estático, regresara a su estado de fluidez cuando se le aplica una fuerza de corte. Cuando el lodo gelificado no es removido, esto conlleva a un pobre desplazamiento del mismo en el hoyo, resultando un empaquetamiento de lodo (mud pocket) en la columna de cemento y mal aislamiento de la zona de interés.

Las principales variables del pozo a considerar en el diseño de la lechada fueron el bajo gradiente de fractura y bajas presiones de yacimientos.

## METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DE LECHADA ANTIMIGRATORIA

Los criterios y fundamentos técnicos establecidos en la Metodología de Evaluación de lechada Antimigratoria (MELA) [2], desarrollada por PDVSA Intevep, para validar los diseños cementantes utilizados por la empresa CPVEN en el aislamiento del hoyo de producción que se realizó en los dos primeros pozos (3 y 4), fueron los siguientes:

La lechada debe ser estable a nivel de toda la columna, prueba que es realizada en el laboratorio de Cementación, curando inicialmente la lechada en una cámara de curado presurizada a condiciones de presión y temperatura de fondo del pozo (BHST), para luego seccionar el cilindro de cemento y aplicar el principio de Arquímedes, con el que finalmente se determina si la lechada mantiene su densidad en diferentes altura de su columna.

La pérdida por filtrado de la lechada no debe exceder de 30 cc en 30 min, esto permite que la misma no sufra una deshidratación prematura, cuando atraviese la zona permeable del pozo, bajo un diferencial de presión. Esta propiedad es de gran importancia controlar en la lechada, ya que de no lograr los valores de pérdida por fluido, menores a 30cc/30min, la misma estaría amenazada por los fluidos indeseados y la permeabilidad de formación, la cual pueden llevar a que la misma sufra una deshidratación y obviamente perder su hidrostática.

Determinar el esfuerzo de gel estático, que es determinado en el laboratorio de Cementación, a través de un Analizador de Esfuerzo de Gel Estático (AEGE). El mismo consiste en determinar el tiempo en que la lechada pasa a su estado de gel en un rango de 100 a 500 lbf/100pie<sup>2</sup>. En esta etapa es cuando la lechada empieza a perder su hidrostática cambiando de estado líquido a gel, siendo esta la etapa más vulnerable que tiene la misma para que el gas o agua invadan o percolen su matriz, dañando de esta manera su capacidad antimigratoria.

Al momento de la prueba de caída de presión realizada en el laboratorio de Cementación, a través de un Analizador de Migración de Fluidos (AMF) el cual simula la presión hidrostática, presión de poro y presión del gas o agua indeseable del pozo. La prueba comienza disminuyendo la presión de confinamiento (presión hidrostática), considerando una rata de presión hasta que se alcanza la lechada alcance el gel crítico, que no es más el momento en que la presión de formación se iguala con la presión de poro del cemento, y justo en ese punto a la lechada se le inyecta nitrógeno a un diferencial de presión que simula la presión de la zona de gas, para simular la invasión en la misma, y dicha etapa se realiza por el periodo de tiempo en el que la lechada pasa de un esfuerzo de gel estático de 100 a 500 lbf/100 pie<sup>2</sup>, evaluando de ésta manera la capacidad que tiene la lechada para que el gas o agua (fluido invasor) no migre o percole la matriz del gel de la lechada.

Es importante resaltar que la lechada llega a ser antimigratoria, si cumple con cada uno de los criterios que establece la MELA. La solución para el área fue usar una lechada única antimigratoria, con baja densidad de 14,5 lpg. Este requerimiento favorece el control del pozo durante la cementación, evitando así los problemas de pérdidas de circulación que conlleven a reducir la eficiencia de la misma.

Los requerimientos que se establecieron para la lechada antimigratoria fueron: estabilidad de la lechada, es decir que la misma mantuviera en una densidad de 14,5 +/- 0,5 lpg en el fondo y +/- 0,3 lpg en el tope, una vez que alcance su estado como sólido, pérdida de filtrado menor a 30 cc/30 min, un tiempo de bombeabilidad de por lo menos 3:30 h:min, fluido libre 0 %, Resistencia a la Compresión Ultrasónica (RCU) > 1.500 psi en 24 hrs, un tiempo de Esfuerzo de Gel Estático (EGE) < 30min cuando la lechada pase de 100 - 500lbf/100ft<sup>2</sup> y la prueba de caída de presión en la cual la lechada no permita migración de fluido durante su estado de gel. (tabs 3 y 4)

Tabla 3. Criterios de evaluación de las propiedades antimigratorias del pozo LL-4004

	CPVEN	EVALUACIÓN
Densidad: Adecuada para mitigar la pérdida de circulación	14,5	OK
Optmas propiedades reológicas / mezclabilidad	OK	OK
Fluido Libre: 0 %	0	OK
Pérdida de Filtrado < 30cc / 30 min	21	OK
Resistencia de Compresión (Rc) >1500 psi / 24 hrs	1.600	OK
Tiempo de transición (TT) < 30 min / FGE de 100-500lbf/100ft <sup>2</sup>	13	OK
Severidad del Potencial del Flujo	Severo	X
Simulación de Caída de Presión (FMA)	No migró mas	OK

Tabla 4. Criterios de evaluación de las propiedades antimigratorias del pozo LL-4008

	CPVEN	EVALUACIÓN
Densidad: Adecuada para mitigar la pérdida de circulación	14,5	OK
Optmas propiedades reológicas / mezclabilidad	OK	OK
Fluido Libre: 0 %	0	OK
Pérdida de Filtrado < 30cc / 30 min	18	OK
Resistencia de Compresión (Rc) >1500 psi / 24 hrs	1.500	OK
Tiempo de transición (TT) < 30 min / FGE de 100-500lbf/100ft <sup>2</sup>	11	OK
Severidad del Potencial del Flujo	Severo	X
Simulación de Caída de Presión (FMA)	No migró mas	OK

Todas las pruebas realizadas a la lechada antimigratoria de la empresa CPVEN, se llevaron a cabo aplicando la buenas prácticas de laboratorio, con base en los procedimientos de laboratorio establecido en las normas ISO-10426-2 e ISO-10426-6 y las recomendaciones prácticas del API RP 10B, en sus últimas versiones. La ejecución de la batería de ensayos que se le aplicó a la lechada antimigratoria, permitió lograr el objetivo del aislamiento de dos hoyos productores de los pozos, 3 y 4, productores de gas. ( figuras 1 y 2)

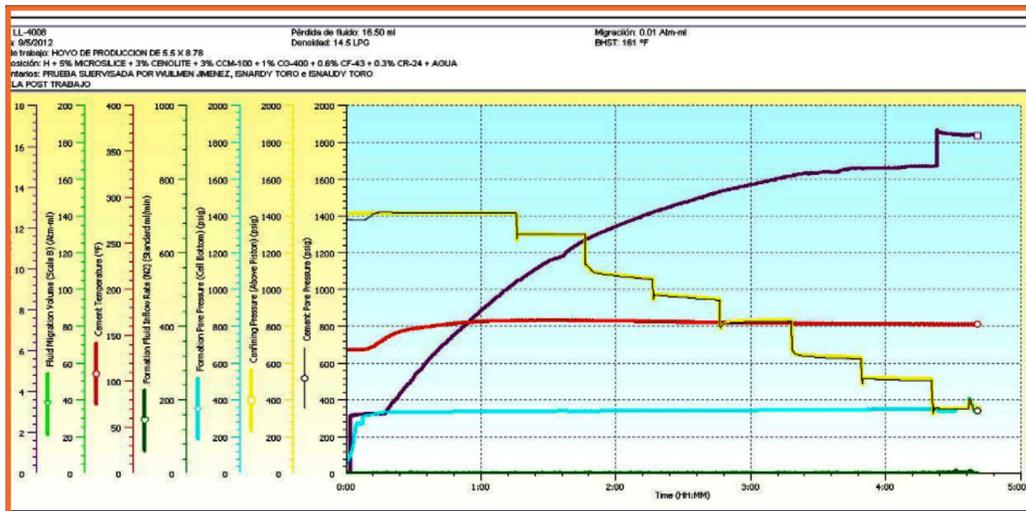


Figura 2 Gráfico de la prueba de caída de presión realizada en AMF del sistema cementante antimigratorio utilizado en el aislamiento del pozo 4

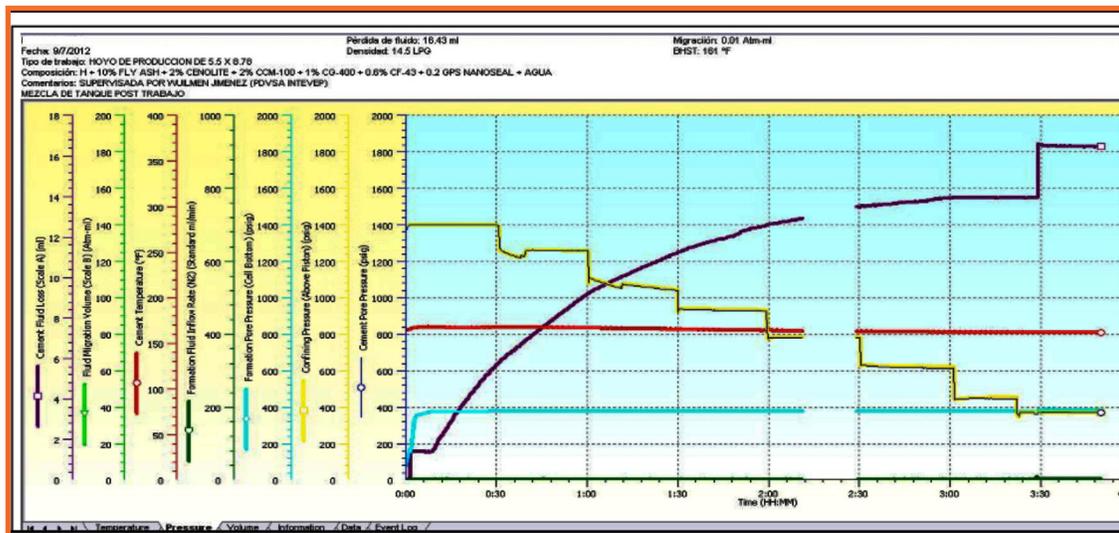


Figura 3 Gráfico de la prueba de caída de presión realizada en AMF del sistema cementante antimigratorio utilizado en el aislamiento del pozo 3

El éxito alcanzado en la cementación de los primeros dos pozos, permitió establecer el diseño de lechada de la empresa CPVEN, que se utilizaría en los próximos trabajos de aislamiento zonal de pozos con gas, que están enmarcado en el Proyecto Nuevas Oportunidades Gas Occidente (PNOGO).

A continuación se describe el diseño de la lechada antimigratoria utilizada por la empresa CPVEN para cada uno de los pozos que fueron aislados.

### Diseño del Sistema Cementante Utilizado en el Pozo 3:

Cemento H-MRS, Lote 174 + 10%Mejorador de Resistencia (Ceniza Volcánica) + 2%Extendedor (Esferas) + 2% Reductor

de Permeabilidad (Carbón) + 1%Controlador de Migración de Fluido (Polímero) + 0,2 gms Mejorador de Resistencia Mecánica (Microsilíce Líquida) + 0,6% Controlador de Filtrado (Copolímero) + 0,005 gms antiespumante (Silicona diluida) @ 14,5 lpg.

### Diseño del Sistema Cementante Utilizado en el Pozo 4:

Cemento H-MRS, Lote 174 + 5% Mejorador de Resistencia Mecánica (Microsilíce Sólida) + 2%Extendedor (Esferas) + 3% Reductor de Permeabilidad (Carbón) + 1% Controlador de Migración de Fluido (Polímero) + 0,6% Controlador de Filtrado (Copolímero) + 0,3%Retardador (Lignosulfonato de Calcio) + 0,005 gms Antiespumante a base de silicona @ 14,5 lpg.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo a la prueba de caída de presión realizada en el Analizador de Migración de Fluidos (AMF) en el Laboratorio de Cementación de la empresa Schlumberger, bajo la supervisión de personal de PDVSA Intevep, realizado a cada una de las lechadas, considerando el diseño descrito anteriormente y utilizado en cada pozo, el resultado de cada prueba fue positivo, es decir que la lechada no permitió la migración de gas en su matriz.

La Figura 3 muestra el intervalo por encima de la arena de interés (4.968 – 5.075 pies) del pozo 3, donde se observan valores bajos de amplitud en el registro síncico CBL (Cement Bond Log), indicando una buena adherencia del cemento al revestidor, con fuertes señales de arriba hacia la formación, el cual se visualiza a través del registro síncico VDL (Variable Density Log). La excelente calidad del cemento que dejó aislado el pozo en cuestión, por debajo y encima de los topes de las zonas de interés, permitió, llevar a cabo sin problema la etapa de cañoneo del pozo, logrando así superar la producción estimada de gas de 2,0 a 2,9MMPCND.

La Figura 4 muestra el intervalo por encima de la arena de interés (4.854 – 5.047 pies) del pozo 4, donde se observan valores bajos de amplitud (6 mV), el cual se visualiza a través del registro síncico CBL, indicando buena adherencia del cemento al revestidor. De igual manera se a través del registro síncico VDL, se observa buena adherencia a nivel de la formación. Por lo que la excelente calidad de la cementación que dejó el sistema cementante antimigratorio utilizado en el dicho pozo, por encima y debajo de los topes de la zona de interés, permitió realizar sin problema la etapa de cañoneo del pozo, logrando superar la producción estimada de gas de 2,0 a 2,5MMPCND.

En la Figura 5, se muestra el registro CBL-VDL corrido en el pozo 1, para evaluar igualmente la calidad del sistema cementante antimigratorio en el mismo. En dicho registro también muestra la buena adherencia revestidor-cemento y cemento-formación por encima y debajo de la zona de interés (5.608 – 5.752 pies). De igual manera la buena calidad obtenida de la cementación realizada en dicho pozo, permitió llevar a cabo el cañoneo del pozo y logrando superar la producción estimada de gas de 1,5 a 1,7 MMPCND.

La Figura 6, muestra el registro CBL-VDL corrido en el pozo 2 para evaluar la calidad del sistema cementante antimigratorio en el mismo. Los resultados arrojados por dichos registros demuestran que existe un buen sello hidráulico dejado por el sistema cementante a nivel del anillo, revestidor-cemento y cemento-formación, en el intervalo de interés (5.414 – 5.498 pie), logrando así realizar la etapa del cañoneo del pozo, finalmente superando la producción de gas estimada de 1,5 a 1,8 MMPCND.

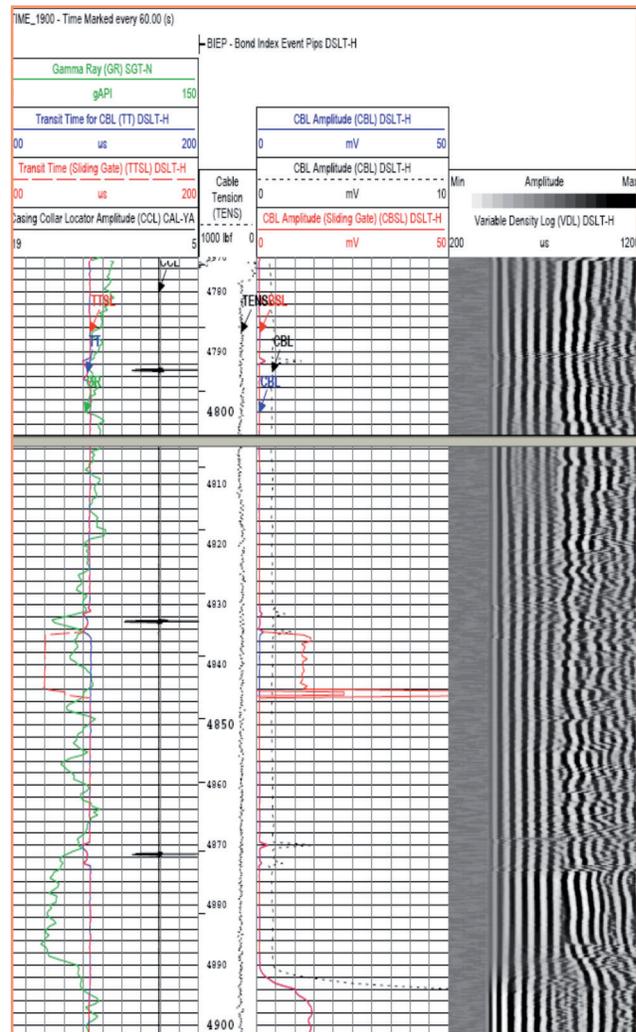


Figura 3. Registro CBL-VDL pozo 3

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos de las pruebas realizadas con los dos (2) sistemas cementantes utilizados para el aislamiento del hoyo productor en los pozos del área operacional de Tía Juana Lago, demostraron su capacidad como lechada antimigratoria, cumpliendo con la Metodología de Evaluación de Lechada

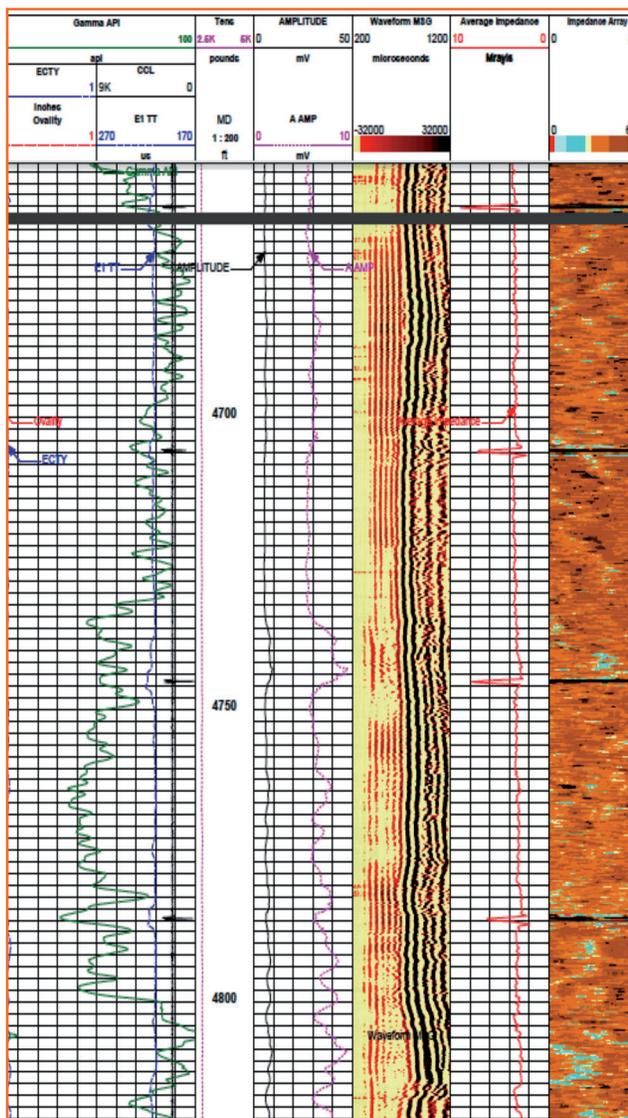


Figura 4. Registro CBL-VDL pozo 4

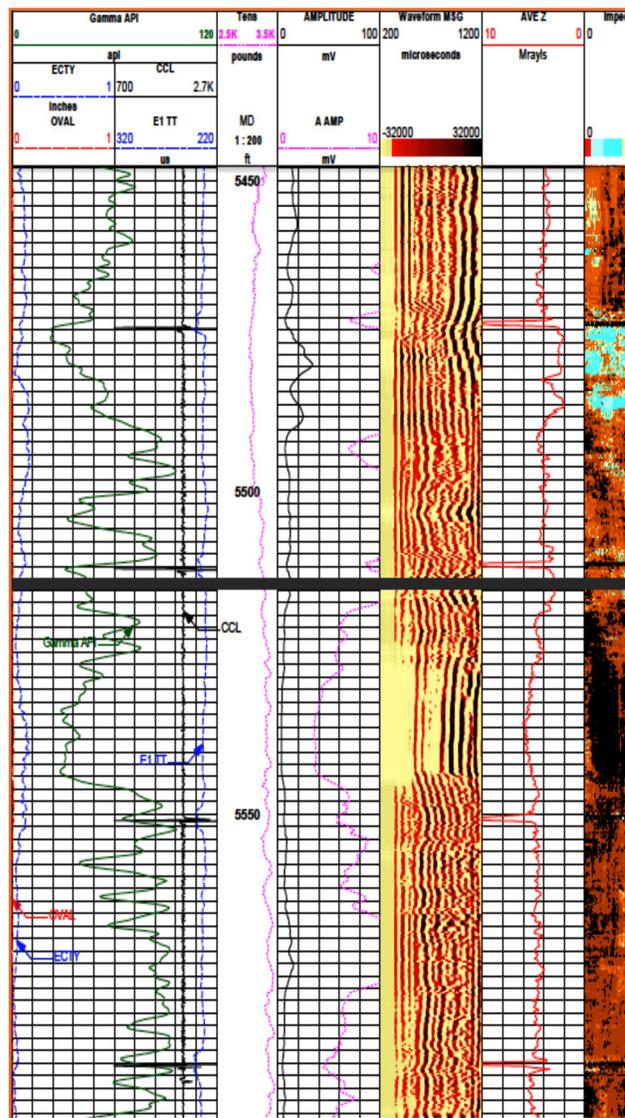


Figura 5. Registro CBL-VDL pozo 1

Antimigratoria (MELA). Sin embargo, es importante que la empresa CPVEN, considere que entre los dos sistemas utilizados, el que arrojó mejor resultado de acuerdo al registro sísmico y de imagen, fue el utilizado en el pozo 3, con una combinación de ceniza puzolámica y carbón micronizado.

Se pudo comprobar a través de las pruebas de caída de presión realizadas en el laboratorio de Cementación de la empresa Schlumberger a cada uno de los sistemas cementantes, corridos en el Analizador de Migración de Fluidos (AMF), para los pozos productores de gas (3 y 4), que las dos lechadas antimigratoria a 14,5 lpg utilizadas son antimigratorias, ya que en el momento de tratar de invadir la lechada en su etapa de formación de su gel, la misma por efecto de los aditivos (control de pérdida de

filtrado y gas), no permitieron que el gas (nitrógeno) invadiera su matriz cementante. Los sistemas de lechada única antimigratoria fueron suficientemente consistentes en estas zonas productoras de gas de baja presión en el área, sin generar riesgo de pérdida de circulación.

A pesar de haberse presentado pérdidas severas, durante la perforación de los pozos del estudio, se logró realizar la cementación en cada uno sin problema, lo cual condujo a aplicar las lecciones aprendidas a nivel de operaciones en la construcción de las próximas localizaciones. Los resultados obtenidos en el campo confirmaron el incremento de la columna de cemento sin pérdida de circulación y con buena adherencia del cemento tanto al revestidor como a la formación, de esta manera encontrar

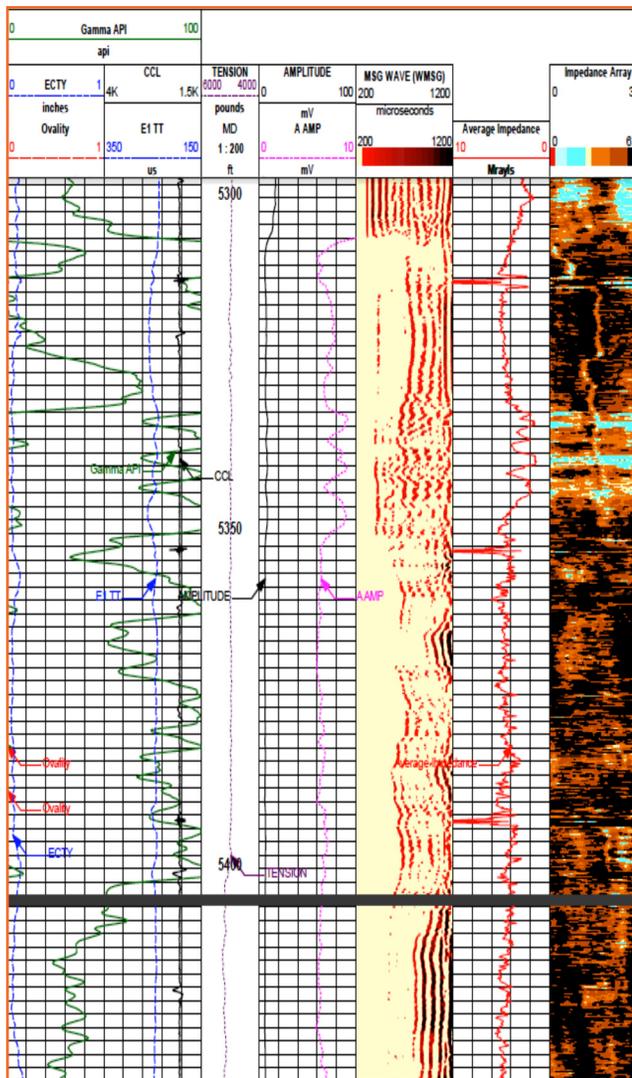


Figura 6 Registro CBL-VDL pozo 2

la solución al problema de los pozos aislado en yacimientos depletados y con gradientes de baja fractura.

Los resultados obtenidos de los registros sonicos (CBL y VDL), corridos en cada pozo para evaluar la calidad del sistema cementante antimigratorio, demuestran buena adherencia a nivel del revestidor-cemento y cemento-formación por encima y debajo de la arena de interés en los pozos 1, 2, 3 y 4.

## REFERENCIAS

- [1] Gerencia Estudios Integrados, PDVSA. Informe de yacimiento. Maracaibo, Zulia. 2014.
- [2] Vázquez, G.; Blanco, A.; Colina, A. A methodology to evaluate the gas migration in cement slurries. SPE 53689, presentado en la Conferencia y Exhibición Técnica Latinoamericana y Caribeña SPE, Río de Janeiro, Brasil, 20-23 Junio, 2005.
- [3] API RECOMMENDED PRACTICE 10B-2. TESTING WELL CEMENTS. SECOND EDITION, APRIL 2013. 1220 L. Street NW. Washington DC, USA
- [4] INTERNATIONAL STANDARD. ISO 10426-2. TESTING OF WELL CEMENTS. FIRST EDITION 2008. CH-I21 1 GENEVA 20, SWITZERLAND
- [5] INTERNATIONAL STANDARD. ISO 10426-6. METHODS FOR DETERMINING THE STATIC GEL STRENGTH OF CEMENT FORMULATIONS 2008. CH-I21 1 GENEVA 20, SWITZERLAND
- [6] Kulakofsky D. and Paredes J.L., Halliburton, and Morales J.M., Petróleos Mexicanos. Ultralightweight cementing technology sets world record for liner cementing with a 5,4 lbm/gal slurry density. IADC/SPE, 2006.
- [7] Shaaban S., SPE, Salazar L. SPE, Baker Hughes, Livingstone B., BG Group plc. Liner cemented with lightweight slurry allows gas production from depleted zone, a case history. SPE, 2012.

## SELECCIÓN DE MODELOS TERMODINÁMICOS QUE PREDIGAN ADECUADAMENTE EL COMPORTAMIENTO OPERACIONAL DE UN TREN DE REFRIGERACIÓN CON PROPANO

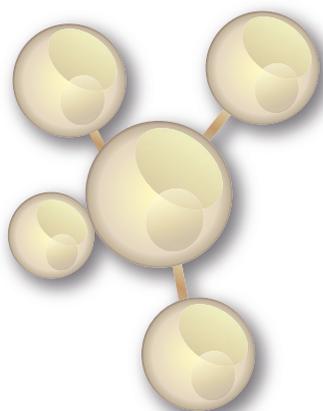
Pedro Luis SALAZAR MÁRQUEZ,  
PDVSA Gas  
Estado Anzoátegui  
VENEZUELA

### RESUMEN

PO-24

Se realizó un estudio para seleccionar los modelos termodinámicos que predieran adecuadamente el comportamiento operacional del tren "2" de refrigeración de la Planta de Fraccionamiento y Despacho Jose de PDVSA Gas. Para ello, se utilizaron diferentes modelos termodinámicos con el propósito de simular el comportamiento de hidrocarburos: Peng Robinson (PR), Soave-Redlich-Kwong (SRK), Zudkevitch-Joffee (ZJ), Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV), Peng-Robinson/Lee-Kesler (PR/LK), Soave-Redlich-Kwong/Lee-Kesler (SRK/LK), Lee-Kesler-Plöcker (LKP), Peng-Robinson/NRTL (PR/NRTL). La escogencia del mejor modelo termodinámico se basó en la precisión para predecir el comportamiento presión-temperatura de la mezcla del refrigerante en el equilibrio líquido-vapor, comparando los valores estimados con los de operación, mediante la aplicación de un análisis estadístico de varianza de diseño de bloques al azar balanceado para determinar el efecto y las diferencias significativas entre los modelos termodinámicos, determinándose que las ecuaciones de estado de SRK y SRK/LK predieran de manera satisfactoria el comportamiento real del proceso. Se seleccionó el modelo termodinámico de SRK por ser el más usado en la industria petrolera y gasífera, después del modelo PR. Se analizó el comportamiento operacional del tren de refrigeración, detectándose que eventualmente la temperatura de los productos fraccionados era más alta que el valor requerido en los tanques de almacenamiento refrigerado (propano: -47 °F, isobutano: 10 °F y normal-butano: 32 °F), ocasionando pérdidas por venteos de productos. Se propusieron cambios operacionales, basados en los resultados del modelo termodinámico seleccionado, tales como cambios en los puntos de ajustes de control de nivel de refrigerante en los evaporadores, lo cual permitió obtener la temperatura deseada para el almacenamiento de productos, evitando venteos en los tanques de almacenamiento refrigerado de hasta 600bbl/mes y originando que el coeficiente de operación (COP) del tren se incrementara desde 1,96 hasta 2,12, mejorando el rendimiento energético del proceso.

Palabras claves: modelos termodinámicos, refrigeración.



## SELECTION OF THERMODYNAMIC MODELS THAT ADEQUATELY PREDICT THE OPERATIONAL BEHAVIOR OF A REFRIGERATION TRAIN WITH PROPANE

### **ABSTRACT**

A selection of a thermodynamic model that would predict the operational behavior of the refrigeration train number "2" of the Jose fractionation, storage and supply NGL Plant, was developed. For this, several thermodynamic models were used to simulate the behavior of these hydrocarbons: Peng Robinson (PR), Soave-Redlich-Kwong (SRK), Zudkevitch-Joffee (ZJ), Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV), Peng-Robinson/Lee-Kesler (PR/LK), Soave-Redlich-Kwong/Lee-Kesler (SRK/LK), Lee-Kesler-Plöcker (LKP), and Peng-Robinson/NRTL (PR/NRTL). Choosing the best thermodynamic model was based on the accuracy in predicting the pressure-temperature behavior of the refrigerant mixture at its liquid-vapor equilibrium, comparing the estimated values with the operational ones; by applying a statistical analysis of variance balanced block design randomly to determinate the effect and the significant differences between the thermodynamic models. It was determined that the state equations of SRK and SRK/LK satisfactorily predicted the actual behavior of the process. SRK thermodynamic model was selected because it is the most used in the oil and gas industry, after the PR model. The operational behavior of the train of refrigeration was analyzed, detecting that the temperature of the fractionated products was higher than it was required in the refrigerated tanks (propane value: -47 °F, iso-butane: 10 °F and the normal-butane: 32 °F), causing losses by venting these hydrocarbons. Operational changes were proposed, based on the results of the thermodynamic selected model, such as changes in the level control setpoint of refrigerant in the chillers, which yielded the desired temperature for products storage, avoiding losses of refrigerated products up to 600 bbl/month and resulting in increased operational coefficient (COP) of the train from 1.96 to 2.12, improving the energy efficiency of the process.

Keywords: thermodynamic models, refrigeration.

## NOMENCLATURA

**ANAVA**=Análisis de varianza

**COP**= Coeficiente operacional

**DMSB**= Prueba de diferencia mínima significativa de Bayes

**FC**= Factor de corrección

**GT**=Gran total

**LGN**= Líquidos del gas natural

**L-V**=Líquido-Vapor

**m**= Flujo de refrigerante

**N**= Número total de datos

**PDVSA**= Petróleos de Venezuela S.A.

**PFDJ**= Planta de Fraccionamiento y Despacho Jose

**SC bloque**= Suma de cuadrados de bloques

**SC error**= Suma de cuadrados del error

**SC tratamiento**= Suma de cuadrados de tratamientos

**t**= número de tratamientos

$Q^{\circ}$ evaporación= Calor de evaporación [BTU/h]

$Q^{\circ}$ condensación= Calor de condensación [BTU/h]

**W**=Trabajo [BTU/h]

Los trenes de refrigeración están constituidos por equipos tales como compresores, condensadores, válvulas de estrangulamiento e intercambiadores de calor llamados evaporadores, donde se efectúa un proceso que utiliza un líquido refrigerante para retirar calor de un fluido determinado [1].

En un sistema de refrigeración mecánica se pueden distinguir cuatro etapas: expansión, evaporación, compresión y condensación [2]. En la Figura 1 se muestra su representación en un diagrama presión-entalpía. La región de equilibrio líquido-vapor se representa por una línea roja en forma de envoltente o campana. Al lado izquierdo y derecho de la envoltente se encuentran las condiciones, a las cuales la sustancia está como líquido subenfriado o vapor sobrecalentado, respectivamente. Los puntos ubicados sobre la línea de la campana, desde la parte inferior izquierda hasta el punto crítico representan las condiciones, a las cuales la sustancia está como líquido saturado (puntos de burbuja), mientras que en el trazado restante de la línea, desde el punto crítico hasta la parte inferior derecha, se ubican las condiciones a las cuales la sustancia se encuentra en forma de vapor saturado (puntos de rocío).

En el área interna de la campana se ubican las condiciones para que la sustancia sea una mezcla saturada (líquido-vapor); a medida que las condiciones sean más cercanas a la línea de líquido saturado, entonces la mezcla saturada tendrá mayor porcentaje de líquidos y viceversa. También se representan en el diagrama las líneas de entropía, temperatura, volumen específico y de calidad del vapor.

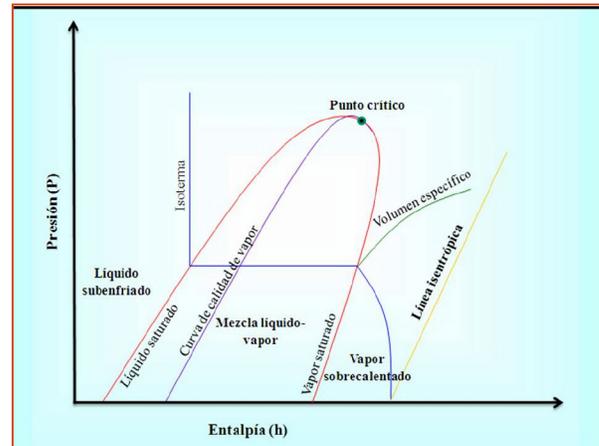


Figura 1. Diagrama termodinámico presión-entalpía [2]

La eficiencia de un ciclo de refrigeración se puede medir a través del coeficiente de operación (COP), el cual indica la cantidad de calor útil producido por unidad de energía primaria consumida, calculado por la siguiente Ecuación [3]:

$$\text{COP} = \frac{Q^{\circ}\text{evaporación}}{W} = \frac{Q^{\circ}\text{evaporación}}{Q^{\circ}\text{condensación} - Q^{\circ}\text{evaporación}} \quad (1)$$

La Planta de Fraccionamiento y Despacho Jose pertenece a PDVSA y está ubicada en la carretera nacional Barcelona-Píritu del estado Anzoátegui Venezuela y tiene como filosofía de operación recibir los LGN provenientes del oriente del país, fraccionarlos en diversos productos: propano, iso-butano, normal-butano, pentanos, gasolina natural y nafta residual, para almacenarlos en forma refrigerada, presurizada o atmosférica y comercializarlos en el mercado nacional e internacional. El propano, iso-butano y normal-butano son enfriados en tres trenes de refrigeración, los cuales están configurados de manera muy similar y sus funcionamientos se basan en el principio de los ciclos de refrigeración mecánica, usando propano como refrigerante en cuatro etapas de compresión.

Específicamente, el tren "2" de refrigeración posee tres niveles de enfriamiento. El propano pasa por todos los niveles, mientras que el iso-butano y el normal-butano sólo por los dos primeros niveles, y alcanzan temperaturas de -47, 10 y 32 °F, respectivamente.

En el tren "2" de refrigeración se ha observado el incremento en la reposición de refrigerante y, en ocasiones, la temperatura final de los productos era menos fría que la establecida en el diseño de este proceso, lo cual ocasionaba venteos y pérdidas de productos en los tanques de almacenamiento refrigerado; generando pérdidas económicas para la empresa.

Para solventar esa situación se decidió seleccionar los modelos termodinámicos que mejor predicen el funcionamiento operacional del tren y evaluar mediante simulaciones de procesos, cambios operacionales que permitiesen mejorar el funcionamiento del tren "2" de refrigeración e incrementar la productividad de la PFDJ.

## PROCEDIMIENTOS

El proceso efectuado en el tren "2" de refrigeración de la Planta de Fraccionamiento y Despacho Jose fue simulado bajo dos escenarios: caso diseño y caso operacional (corridas 1, 2 y 3 con datos operacionales), mediante el programa HYSYS® de la empresa AspenTech. Se recolectaron muestras de refrigerante y de productos fraccionados (propano, iso-butano y normal-butano) a la entrada del tren para la determinación de la composición molar de cada una, mediante ensayos de cromatografías.

La recopilación de los datos operacionales fue realizada a través del programa InfoPlus® de AspenTech; el cual forma parte del sistema de control de procesos y almacena los datos de las condiciones de operación del tren. También se hicieron mediciones de temperatura en campo en aquellos puntos del proceso donde no existían instrumentos de medición que registraran los valores, específicamente de la temperatura de entrada y de salida del aire en el condensador de refrigerante.

Para la escogencia de los modelos termodinámicos se utilizaron diferentes combinaciones de ecuaciones de estado, y una combinación de ecuación de estado con el modelo de actividad para líquidos NRTL, listadas a continuación:

- Peng Robinson (PR)
- Soave-Redlich-Kwong (SRK)
- Zudkevitch-Joffe (ZJ)
- Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV)
- Peng-Robinson/Lee-Kesler (PR/LK)
- Soave-Redlich-Kwong/Lee-Kesler (SRK/LK)
- Lee-Kesler-Plöcker (LKP)
- Peng-Robinson/NRTL (PR/NRTL)

Estos modelos son los recomendados para simular el comportamiento de hidrocarburos [4], y están disponibles en el programa HYSYS®. La escogencia del mejor modelo termodinámico se basó en la precisión para predecir el comportamiento presión-temperatura (PT) de la mezcla en el equilibrio líquido-vapor, comparando los valores estimados con los de operación. Para ello, se seleccionaron cuatro equipos de proceso del tren "2" de refrigeración, según Figura 2: tambor economizador, tambor de separación de alta presión, tambor separador de baja presión y tambor de separación de baja temperatura, donde ocurren separaciones de fases en equilibrio líquido-vapor y se dispone de instrumentos calibrados y certificados para las mediciones de presión y temperatura en estos equipos.

La simulación caso diseño del tren de refrigeración fue realizada con los ocho modelos termodinámicos en estudio, obteniéndose la envolvente de fase (diagrama presión-entalpía) de la corriente que sale del tambor de refrigerante, para cada caso. Se seleccionaron los modelos termodinámicos que exhibían tendencias esperadas en forma de "campana" en los diagramas presión-entalpía, y con ellos se efectuaron las simulaciones caso operacional.

En todas las simulaciones se fijó el valor de la presión de los equipos seleccionados para el análisis y con el programa HYSYS® se calculó la temperatura de equilibrio L-V en cada recipiente, utilizando los diferentes modelos termodinámicos.

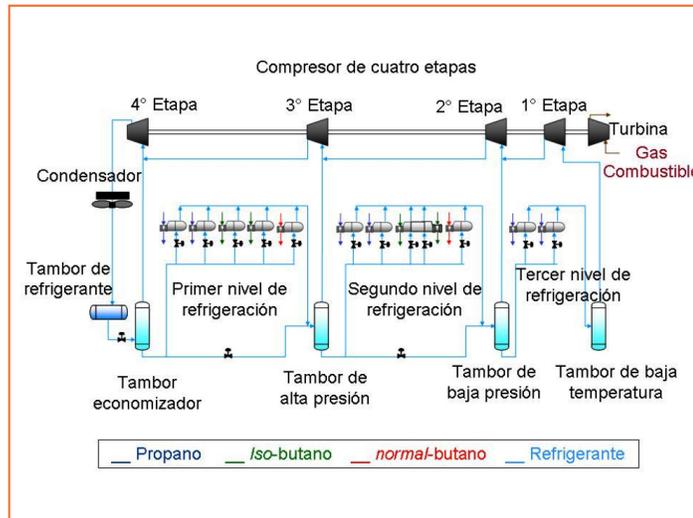


Figura 2. Diagrama de procesos del tren "2" de refrigeración de la PFDJ

Se aplicó un análisis estadístico (varianza y métodos de comparación entre factores) para determinar el efecto y las diferencias significativas entre los modelos termodinámicos, seleccionando aquellos que presentaron temperaturas promedio iguales entre las tres corridas. Se utilizó un diseño de bloques al azar balanceado. También se realizó una comparación entre la temperatura de equilibrio L-V estimada por los modelos seleccionados y la medida en el campo, determinándose el porcentaje de desviación.

El diseño de experimento de bloques al azar es el análisis de varianza (ANOVA) más utilizado por su característica de ser balanceado. Para ello se deben realizar repeticiones del diseño completo que disminuyan el error experimental en el menor valor posible, permitiendo controlar fuentes de variabilidades extrañas al diseño y producidas por otros factores.

Se usa una observación/tratamiento en cada bloque y el orden de asignación de los tratamientos dentro de cada bloque es de forma aleatoria. Este método es muy flexible porque permite evaluar hasta quince (15) tratamientos, además la pérdida de un bloque o tratamiento no rompe con la simetría del diseño [5].

Las ecuaciones para el cálculo del ANOVA son las siguientes:

$$FC = \frac{(GT)^2}{(N)} \quad (2)$$

$$SC_{\text{bloque}} = \frac{\sum b_i^2}{(t)} - FC \quad (3)$$

$$SC_{\text{tratamiento}} = \frac{\sum t_i^2}{b} - FC \quad (4)$$

$$SC_{\text{total}} = \sum y_{ij}^2 - FC \quad (5)$$

$$SC_{\text{error}} = SC_{\text{total}} - SC_{\text{bloque}} - SC_{\text{tratamiento}} \quad (6)$$

Los componentes del ANAVA se definen a continuación [5]:

Grados de libertad (gl): Corresponde al número total de poblaciones “n” menos uno, (n-1).

- Cuadrado medio de los tratamientos (CM tratamientos): Es el resultado de dividir la suma de cuadrados de los tratamientos entre los grados de libertad de los tratamientos.
- Cuadrado medio de los bloques (CM bloques): Es el resultado de dividir la suma de cuadrados de los bloques entre los grados de libertad de los bloques.
- Cuadrado medio del error (CM error): Es el resultado de dividir la suma de cuadrados del error entre los grados de libertad del error.
- Fisher calculado (Fc): Valor estadístico estimado al dividir el cuadrado medio de los bloques o tratamientos entre el cuadrado medio del error.
- Fisher tabulado (Ft): Valor del estadístico obtenido en tablas, en función de los grados de libertad del numerador (bloques o tratamientos) y del denominador (error).

Cuando  $F_c < F_t$ , se acepta la hipótesis nula ( $H_0$ ), es decir, las medias de las poblaciones evaluadas son estadísticamente iguales. Cuando  $F_c > F_t$ , se rechaza la hipótesis nula ( $H_0$ ) y se acepta la hipótesis alternativa ( $H_a$ ), es decir, las medias de las poblaciones evaluadas son estadísticamente diferentes. Por lo tanto, se realiza una prueba de promedios para seleccionar el mejor o los mejores tratamientos mediante la diferencia entre las medias de las poblaciones. Una de las pruebas más eficientes es la prueba de diferencia mínima significativa de Bayes (DMSB), con un nivel de significancia del 95% de probabilidad, estimado por:

$$DMSB(95\%) = 1,72x \left( \sqrt{\frac{FC}{FC - 1}} \right) \times \left( \sqrt{\frac{2xCMerror}{t}} \right) \quad (7)$$

Posteriormente, se seleccionaron los modelos termodinámicos que mejor predecían el comportamiento operacional del segundo tren de refrigeración de la PFDJ.

Finalmente, se realizaron algunas modificaciones en el proceso tales como: variación en el punto de ajuste de control de nivel de refrigerante en cada evaporador y en el punto de ajuste de control de presión del tambor de refrigerante, con el propósito de mejorar el funcionamiento del tren de refrigeración, evaluando sus efectos en la eficiencia, considerando el calor retirado por el refrigerante y la potencia requerida en las etapas de compresión. Para ello, se recopiló una corrida de datos operacionales en el tren de refrigeración, denominada corrida 4.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las envolventes de fase (diagrama presión-entalpía) de la corriente que sale del tambor de refrigerante, obtenidas mediante la simulación caso diseño para cada uno de los modelos termodinámicos en estudio se muestran en las figuras 3 y 4.

Sólo seis modelos termodinámicos reprodujeron envolventes de fase en forma acampanada: PR, SRK, ZJ, PRSV, PR/LQ y SRK/LQ, como se observa en la Figura 3; también se puede apreciar que existen diferencias entre estos modelos.

Los modelos termodinámicos LKP y PR/NRTL fueron descartados por reproducir envolventes con tendencias irregulares, sobre todo a presiones superiores a 250 psia, (Figura 4).

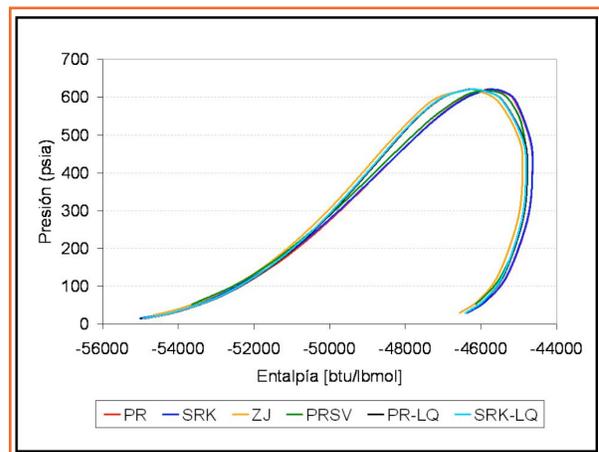


Figura 3. Diagramas presión-entalpía con tendencias en forma de “campana”, obtenidos de las simulaciones caso diseño con diferentes modelos termodinámicos

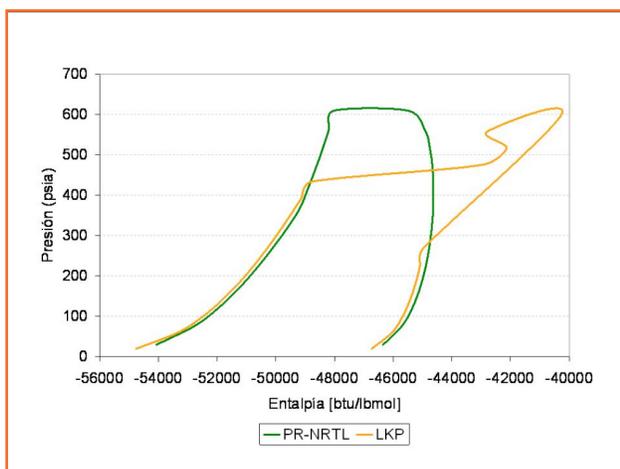


Figura 4. Diagramas presión-entalpía con tendencias irregulares, obtenidos de las simulaciones caso diseño con diferentes modelos termodinámicos

Se realizaron las simulaciones del caso operacional utilizando los seis modelos termodinámicos que reprodujeron envolventes de fase en forma de campana, para las tres corridas de datos operacionales, obteniendo un total de dieciocho simulaciones. Los valores de temperatura de equilibrio L-V calculadas por el simulador en los equipos: tambor economizador, tambor de separación de alta presión, tambor separador de baja presión y tambor de separación de baja temperatura, fueron recopilados y organizados para aplicar el análisis estadístico y determinar el efecto y las diferencias significativas entre los modelos termodinámicos.

Los datos de temperatura se organizaron, para que los tratamientos o parámetros a comparar fueran los modelos termodinámicos (factor A), y los bloques (factor B) estuvieran representados por las diferentes corridas, Tabla 1. La variable de respuesta fue la temperatura estimada con cada modelo.

Se aplicaron las ecuaciones 2-5 para el cálculo de los componentes del ANAVA y se determinó que el  $F_c (846,78) > F_t (4,74)$ , rechazándose la hipótesis nula ( $H_0$ ) y aceptándose la hipótesis alternativa ( $H_a$ ), es decir, las medias de las poblaciones evaluadas son estadísticamente diferentes.

El tipo de tratamiento o modelo termodinámico afecta el valor de temperatura. En este trabajo sólo se consideró la influencia de los tratamientos sobre los datos analizados.

Tabla 1. Diseño experimental de bloques al azar para los valores de temperatura (°F) del tambor separador de alta presión

Tratamiento	Bloque			Total	Promedio
	1	2	3		
PR	46,04	47,02	43,19	136,25	45,42
SRK	45,5	46,51	42,71	134,72	44,91
ZJ	45,8	46,79	42,95	135,54	45,18
PRSV	45,7	46,67	42,85	135,22	45,07
PR/LK	46,01	47,01	43,18	136,2	45,4
SRK/LK	45,53	46,5	42,7	134,73	44,91
TOTAL	274,58	280,50	257,58	812,66	

Se realizó una prueba de comparación de parejas de medias de tratamientos por el método de diferencia mínima significativa de Bayes (DMSB), para seleccionar el mejor o los mejores modelos termodinámicos mediante la diferencia entre las medias de los tratamientos, usando la Ecuación 6. Los promedios de los tratamientos (Tabla 1) se ordenaron de mayor a menor y sus diferencias se compararon con el valor del estadístico DMSB, Tabla 2.

Estas diferencias se calcularon mediante la resta del primer promedio con el resto de los promedios; si la diferencia era menor que el DMSB, entonces los tratamientos eran iguales estadísticamente. Luego, se continuó restando el segundo promedio con los otros valores, hasta obtener la resta de todas las combinaciones posibles.

Cuando la diferencia de promedios era mayor al DMSB, existían discrepancias significativas entre los tratamientos y serían estadísticamente disímiles. Los resultados de esta prueba de promedios se muestran en la Tabla 2, e indican que la pareja de tratamientos cuya diferencia de medias es menor al estadístico DMSB (0,013) está conformada por los modelos SRK-SRK/LK, cumpliéndose también la hipótesis nula de que las medias entre los dos tratamientos son iguales. Los modelos PR-PR/LK tienen una diferencia de medias de 0,02, ligeramente superior al estadístico DSMB.

Los cálculos estadísticos del diseño experimental de bloques al azar para la temperatura en el tambor economizador y los tambores separadores de baja presión y baja temperatura se efectuaron de forma análoga a los realizados para el tambor separador de alta presión, evidenciándose que la pareja de tratamientos cuya diferencia de medias era menor al estadístico DMSB, estuvo conformada por los modelos SRK-SRK/LK.

También se aplicaron otros métodos de comparación de medias, con el propósito de validar los resultados a través del método de diferencia mínima significativa de Bayes. Los métodos fueron: método de la mínima diferencia significativa LSD y método de Duncan.

El método LSD indicó que existen dos parejas de tratamientos que no presentan diferencias estadísticamente significativas entre sus medias (son menores al estadístico LSD): PR-PR/LK y SRK-SRK/LK.

Los modelos SRK y SRK/LK presentan la menor diferencia entre medias; por lo tanto resultan más convenientes para la selección del modelo termodinámico. Nótese que la modificación propuesta por LK en los modelos PR y SRK no aporta cambios sustanciales en los valores promedios predichos por los modelos originales.

Tabla 2. Prueba de promedios del ANAVA para los valores de temperatura del separador de alta presión

T	P	C	D	C	D
PR	45,42				
PR/LK	45,4	PR-PR/LK	0,02	PR/LK-ZJ	0,22
ZJ	45,18	PR-ZJ	0,24	PR/LK-PRSV	0,33
PRSV	45,07	PR-PRSV	0,34	PR/LK-SRK	0,49
SRK	44,91	PR-SRK	0,51	PR/LK-SRK/LK	0,49
SRK/LK	44,91	PR-SRK/LK	0,51		

T	P	C	D	C	D
PR	45,42				
PR/LK	45,4				
ZJ	45,18				
PRSV	45,07	ZJ-PRSV	0,11	PR/LK-SRK	0,17
SRK	44,91	ZJ-SRK	0,27	PR/LK-SRK/LK	0,16
SRK/LK	44,91	ZJ-SRK/LK	0,27		

T	P	C	D
PR	45,42		
PR/LK	45,4		
ZJ	45,18		
PRSV	45,07		
SRK	44,91		
SRK/LK	44,91	SRK-SRK/LK	0,00

T: Tratamiento, P: Promedio, C: Contraste, D: Diferencia

Por otra parte, el método de Duncan mostró que existen diferencias significativas en casi todas las parejas de tratamientos, excepto entre los modelos PR-PR/LK y SRK-SRK/LK; esta última pareja tiene medias idénticas. Este método de Duncan confirmó lo encontrado por el método LSD. De acuerdo a los resultados, se seleccionó el modelo termodinámico de SRK por ser el más usado en la industria petrolera y gasífera, después del modelo PR.

En la Tabla 3 se presentan los porcentajes de desviación de los valores promedio de temperatura estimados por el simulador mediante el modelo SRK, en los equipos: tambor economizador y los tambores separadores de baja presión, alta presión y baja temperatura, con respecto a los valores operacionales recopilados en campo (corridos 1, 2 y 3). El porcentaje de desviación entre los valores analizados no supera el 5 %, indicando que el modelo SRK reproduce de manera muy próxima los valores operacionales.

Tabla 3. Porcentaje de desviación de la temperatura promedio en equipos del tren de refrigeración y calculada con el simulador, con respecto a la temperatura operacional

Equipo	Valor operacional	Valor calculado con el modelo SRK	% desviación
TE	83,07	82,64	0,5
TAP	44,3	44,91	1,4
TBP	-8,58	-8,83	2,9
TBT	-56,97	-60,01	5

TE: Tambor economizador, TAP: Tambor de alta presión, TBP: Tambor de baja presión, TBT: Tambor de baja temperatura.

Utilizando el modelo termodinámico de SRK, se observó que era posible incrementar el COP del tren de refrigeración, mediante un aumento específico de flujo de refrigerante porque incrementaba la transferencia de calor en los evaporadores, sin alterar considerablemente el trabajo requerido por el sistema. Por lo tanto, se incrementó el flujo de refrigerante alimentado a cada evaporador, teniéndose que modificar el punto de ajuste de nivel de cada intercambiador de calor hasta que la válvula de control permitiese la entrada del refrigerante requerido.

También se determinó la condición de equilibrio L-V del fluido contenido en el tambor de refrigerante, observándose que debía incrementarse el punto de ajuste de presión de este recipiente hasta 255 psig, para evitar la vaporización del líquido.

Para comprobar la aplicabilidad de estos cambios, se implementaron en el tren "2" de refrigeración y se recopilaron los datos operacionales definidos como corrida 4, para simular el proceso y calcular su rendimiento energético.

Los datos operacionales de la corrida 4 indicaron que la refrigeración de los productos fraccionados fue mucho más efectiva que en las corridas 1-3, como se muestra en la tabla 4. De esta manera, se evitaba el calentamiento y presurización de los tanques de almacenamiento refrigerado y el venteo de producto al ambiente mediante los sistemas de alivio durante las horas más calurosas del día. El punto de ajuste de presión del tambor de refrigerante fue incrementado hasta 255 psig y no se observó la apertura de la válvula de alivio de este recipiente, ni perturbaciones negativas en el tambor economizador.

Tabla 4. Temperatura de los productos enfriados a la salida del tren "2" de refrigeración

	Temperatura (°F)		
	Propano	iso-butano	normal-butano
Requerido	- 47	10	32
Corrida 1	- 45,75	12	33,8
Corrida 2	- 46,15	10,95	32,9
Corrida 3	- 46,55	10,35	32,2
Corrida 4	-53,5	5,7	18,2

La eficiencia o coeficiente de operación (COP) del tren "2" de refrigeración se determinó para cada uno de los casos analizados en este trabajo, los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Valores de coeficiente operacional (COP) del tren "2" de refrigeración

Corrida	COP	% desviación con respecto a la corrida 4
1	2	5,5
2	1,96	7,9
3	1,91	10,6
4	2,12	-

El COP del tren de refrigeración, obtenido en la corrida 4, fue mayor que en las corridas iniciales, indicando que el incremento en el punto de ajuste de los controladores de nivel de refrigerante en los evaporadores, mejoró el rendimiento energético del proceso, debido al aumento de la transferencia de calor en estos equipos. Además se evitaron venteos en los tanques de almacenamiento refrigerado de hasta 600 bbl/mes.

También se minimizó la reposición de refrigerante debido a la modificación del punto de ajuste de presión del tambor de refrigerante, lo cual evitó la pérdida de este fluido a través de la válvula de alivio de presión.

## CONCLUSIONES

- Los modelos termodinámicos que mejor representaron la operación del tren "2" de refrigeración de la Planta de Fraccionamiento y Despacho Jose fueron Soave-Redlich-Kwong (SRK) y Soave-Redlich-Kwong/Lee Kesler (SRK/LK).
- Se determinó mediante el modelo termodinámico de SRK, el flujo de refrigerante necesario para incrementar la eficiencia del tren "2" de refrigeración, evitando pérdidas de productos a través de los sistemas de alivio, de hasta 600 bbl/mes equivalentes a 432.000 \$/año.
- El incremento del punto de ajuste de presión del tambor de refrigerante, desde 230 hasta 255 psig, de acuerdo al valor calculado por el modelo SRK, evitó la pérdida de refrigerante en el tren "2" de refrigeración.
- Los cambios de las variables operacionales, estimados mediante el uso del modelo de SRK y aplicados en el tren "2" de refrigeración, produjeron un aumento del coeficiente de operación de 1,96 a 2,12, indicando que se mejoró el rendimiento energético del proceso.

## REFERENCIAS

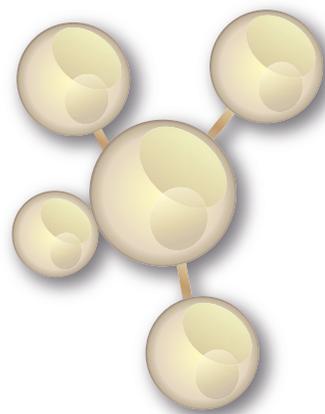
- [1] Campbell J. Gas Conditioning and Processing. Oklahoma: Campbell Petroleum Series, 2004.
- [2] Gas Processors Suppliers Association (GPSA). Engineering Data Book. Volumen 1. Oklahoma: Tulsa, 1987.
- [3] Howell J., & Buckius R. Principios de termodinámica para ingenieros. México: McGraw-Hill, 1990.
- [4] AspenTech. Aspen HYSYS Thermodynamics COM Interface. Reference guide. Number V7.1. Burlington, USA: Aspen Technology, Inc., 2009.

[5] Cermeño J. Estadística aplicada y diseño de experimentos. Barcelona: Fondo editorial UDO-Anzoátegui, 2000.

### AGRADECIMIENTOS

A todo el personal de la Planta de Fraccionamiento y Despacho Jose que colaboró para que este trabajo se realizara.

A la Dra. Shirley Marfisi, con quien he contado incondicionalmente y ha contribuido de forma altruista para que este trabajo se culminara de manera exitosa. Este trabajo también es suyo.



## DISMINUCIÓN DEL IMPACTO DE CONDENSACIÓN RETRÓGRADA MEDIANTE LA CARACTERIZACIÓN DE FLUIDOS EN ARENAS GASÍFERAS. CASO DE ESTUDIO: CAMPO RÍO CARIBE, NORTE DE PARIA-VENEZUELA

**Moisés PIRELA**

PDVSA Intevep

**Alex CEA**

**Guzmar RODRÍGUEZ**

**Bassam NAIME**

**Gustavo SOTO**

**Luis RONDÓN**

PDVSA ORIENTE

**Tomás SALDO**

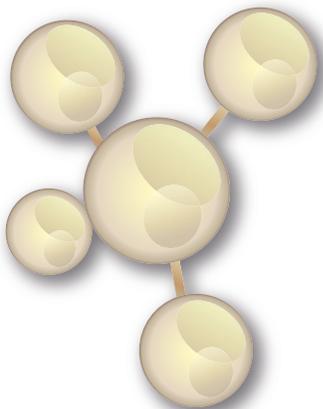
CITGMA

### RESUMEN

PR-15

El Campo Río Caribe (Noreste de Venezuela) constituye uno de los cinco ejes estratégicos del acervo energético de la nación. En este sentido, el objetivo principal de este trabajo es generar el soporte técnico para el diseño de un plan de explotación que apunte al aumento de la producción de condensado, en un tiempo de ejecución óptimo, mediante la evaluación de las características físicas, químicas, biológicas y dinámicas de la roca y los fluidos. Partiendo de esto último, fueron definidas 3 asociaciones de facies en el núcleo del pozo PZ-2, denominadas, de base a tope: A, B y C; interpretándose un ambiente de deposición sedimentario tipo Lower Shoreface a Transición Offshore, cuyos yacimientos presentan una morfología de Lóbulos de Plataforma. Sustentados en la información de núcleos y registros, se establecieron 8 unidades estratigráficas y, mediante la integración con la interpretación sísmica 3D y pruebas de presiones, se definieron los límites de yacimientos de las unidades productoras A4, A3 y A2 (correspondientes a las asociaciones de facies A, B y C, respectivamente) con presencia, según estudios geoquímicos y petrofísicos, de condensado o gas termogénico cuyos niveles de presiones se encuentran ligeramente por encima del punto de rocío, siendo necesario evaluar el fenómeno de condensación retrógrada en la vecindad de los pozos. Respecto a este último, en las cercanías del pozo PZ-2 el efecto de acoplamiento positivo generó una disminución de la saturación crítica de condensado permitiendo que, a pesar de la formación del condensado retrógrado, el fluido pueda desplazarse hacia superficie creando un impacto positivo sin afectar la productividad de los pozos. Finalmente, se estimó para el campo Río Caribe un GOES de 2.504.164 MMPCN y COES 283.437 MBLN en Reservas Probadas y un GOES de 314.760 MMPCN y COES 35.626 MBLN en Reservas Probables.

Palabras claves: Exploración, Costa Afuera, Condensación Retrógrada, Norte de Paria.



## DECREASE OF RETROGRADE CONDENSATION IMPACT BY FLUID CHARACTERIZATION IN GAS SAND. CASE STUDY: RIO CARIBE FIELD, NORTE DE PARIA-VENEZUELA

### **ABSTRACT**

Rio Caribe field (Northeast Venezuela) is one of the five strategic areas of the energy body of the nation. In this sense, the main objective of this work is generating support for the design of an operating plan that aims to increase condensate production in optimal execution time, by evaluating rock (physical, chemical and biological characteristic) and fluids (physical characteristic). From the latter, were defined three facies associations in PZ-2 well core, from base to top: A, B and C; interpreted Lower shoreface to offshore transition in sedimentary environment, whose deposits have a morphology Platform lobe. Supported by information from cores and logs were established 8 stratigraphic units and limits of the producing reservoir units A4, A3 and A2 (corresponding defined associations facies A, B and C, respectively) were defined through integration with 3D seismic interpretation and pressure tests. These producing reservoir, according geochemical and petrophysical studies, have condensate or thermogenic gas whose pressures levels are slightly above the dew point. In this way, it is necessary to evaluate the phenomenon of retrograde condensation in the vicinity of the wells. Regarding the latter, in the vicinity of PZ-2 positive coupling effect caused reduced critical condensate saturation allowing, despite retrograde condensate formation, the fluid can move to create a positive impact without affect the productivity of the wells. Finally, it was estimated for Rio Caribe field a OGIP 2,504,164 MMNCF and OCIP 283,437 MNBL in Proved Reserves and OGIP 314,760 MMNCF and OCIP 35,626 MNBL in Probable Reserves.

Keywords: Exploration, Offshore, Retrograde condensation, North of Paria

## NOMENCLATURA

**GOES** =Gas Original en Sitio

**MMPCN** =Millones de Pies Cúbicos Normales

**COES** =Condensado Original en Sitio

**MBLN** =Miles de Barriles Normales

Venezuela, como potencia energética mundial, cuenta con distintas áreas ricas en reservas de hidrocarburos tanto líquidos como gaseosos para los cuales ha definido una cartera de proyectos estratégicos. Los campos Costa Afuera, representan un gran reto tecnológico y social debido a que los mismos se desarrollarán en su primera fase para beneficiar principalmente al mercado interno nacional. Estratégicamente, se determinó que las primeras reservas Costa Afuera a desarrollar en la Nación sean las ubicadas a 40 Km al norte de la Península de Paria, específicamente las ubicadas en el área denominada Proyecto Mariscal Sucre (PMS), el cual está comprendido por cuatro campos: Dragón, Patao (gas seco), Mejillones (gas húmedo) y Río Caribe (gas condensado).

Desde la etapa exploratoria en los años ochenta, los yacimientos pertenecientes al PMS han sido objeto de distintos estudios, cuyo fin primordial buscaba la construcción de modelos confiables que permitieran seleccionar los puntos de drenaje óptimos para la producción de las reservas de hidrocarburos presentes en dichos yacimientos. Sin embargo, siempre fue una limitante la tecnología disponible en el momento para poder cumplir eficientemente con este objetivo. Por ello, en el año 2007, se llevó a cabo la adquisición de datos sísmicos en 3D representando una oportunidad para la generación de modelos de yacimientos con menor incertidumbre.

Considerando lo anterior y enmarcados en los objetivos planteados en el Plan de la Patria 2013-2019, se propone como objetivo general en este trabajo caracterizar los yacimientos del campo Río Caribe (Figura 1), a través de análisis e interpretaciones de la roca y sus fluidos, junto con la incorporación de la información sísmica 3D y su correlación con datos de pozos existentes.

El Campo Río Caribe, se encuentra ubicado al norte de la Península de Paria con una extensión de 206 km<sup>2</sup> (Figura 1), cuyos yacimientos de Plioceno contienen gas condensado con 54 °API. En la Figura 1 están resumidas las características más importantes y resaltantes del Campo Río Caribe.

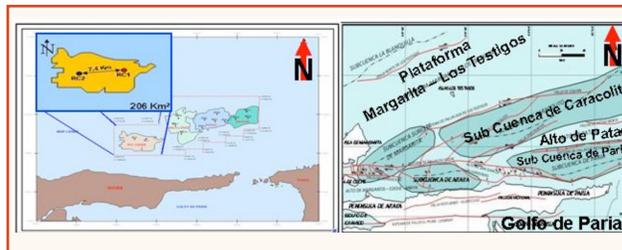


Figura 1. Ubicación Campo Río Caribe

## PROCEDIMIENTOS

Esta investigación se inició con una descripción sedimentológica (macroscópica) del núcleo del Pozo PZ-2 (461 pies). Seguidamente, se procedió a la definición y asociación de las Facies Sedimentarias Descriptivas basados en el esquema de facies propuesto por Reijers *et al.* (1993) y con ello, el ambiente de sedimentación y posterior construcción de los mapas de facies.

Posterior a la definición del ambiente de sedimentación, se procedió a la determinación de las relaciones laterales y verticales entre las unidades geológicas atravesadas por los pozos (PZ-1 y PZ-2) basados en la correlación e identificación de horizontes o estratos guías (marcadores).

Por su parte, la evaluación petrofísica del campo Río Caribe fue realizada mediante la metodología convencional de estudios petrofísicos. En primera instancia, se realizó una revisión y edición de los registros eléctricos de los 2 pozos del campo (Gamma Ray, Resistividad, Conductividad, Densidad, Neutrón y Sónico, entre otros) y posteriormente, calibración núcleo-perfil, estimación de propiedades eléctricas de la roca y resistividad del agua de formación ( $R_w$ ) a través de gráficos cruzados de Pickett.

Estimados estos parámetros, se procedió al cálculo de las propiedades físicas de las asociaciones de facies: volumen de arcillas (VCI); porosidad ( $\phi$ ), ajustada mediante la combinación de los registros de Densidad (RHOB) y Neutrón (NPHI); saturación de agua ( $S_w$ ), a través del modelo de Simmandoux Modificado, y permeabilidad (K) mediante diferentes ecuaciones empíricas

que relacionan las variables de porosidad, permeabilidad y saturación de agua irreducible (Timur, Tixier, Coates y Wyllie). Finalmente, se realizó estimación y selección de los parámetros de corte (cut off) de propiedades petrofísicas para determinar los valores de Arena Neta Total (ANT) y Arena Neta Petrolífera (ANP).

Junto con la interpretación sedimentológica y petrofísica, fue realizada la interpretación sísmica en el área de estudio considerando principalmente el levantamiento sísmico G0-NPRC-07G-3D-1 y un volumen de datos sísmicos apilado y con migración en tiempo pre-apilamiento de una superficie de aproximadamente 2450 km, grabada bajo los siguientes parámetros: Ventana de tiempo = 0 – 7996 ms, muestreo = 4 ms, datum = 0 pies y tamaño de celda = 15 m. Con base en los resultados de la correlación sísmica pozo, fueron interpretados siete (7) horizontes sísmicos correlacionados en los pozos perforados en la zona.

Por último, fue realizada la extracción y cálculo de atributos sísmicos estratigráficos y estructurales. En el caso de los últimos, fueron extraídos en volúmenes (cubos) y a lo largo de los horizontes (superficies) generados.

Para el estudio del comportamiento de la interacción entre la roca y los fluidos fueron utilizados un total de veintitrés (23) muestras especiales de laboratorio, de las cuales dieciséis (16) correspondían al estudio de las curvas de presión capilar en un sistema de desplazamiento Agua-Aire, obtenidas a partir de dos métodos: Celda Plato Poroso (11 muestras) y Centrífuga (5 muestras), así como siete (7) muestras para la generación de las curvas de permeabilidades relativas.

Para determinar la calidad de la roca se utilizaron los resultados de los análisis convencionales de 27 muestras del núcleo del pozo PZ-2. A partir de las muestras disponibles se definieron las unidades de flujos utilizando la evaluación de varios métodos como Amaefule (1993), Winland, Pittman y aplicando la ecuación de radio de gargantas de poros obtenida, utilizando la clasificación Pittman R45, donde se logró determinar a partir de esta última ecuación la calidad de roca.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La descripción de 461 pies de núcleo del pozo PZ- 2, considerando sus características físicas, químicas y biológicas, evidencia en la sección sedimentaria evaluada alternancia de lutitas masivas color gris claro con areniscas de granos finos a muy finos, redondeados, con moderado a buen escogimiento y estructuras físicas masivas principalmente.

Macroscópicamente fue identificada la presencia de Glauconita y Siderita en los cuerpos arenosos desarrollados hacia la base del núcleo mientras que mediante análisis de Difracción de Rayos X (DRX), realizado a 30 muestras, se identificó dominio en la mineralogía de las arcillas de una mezcla de Caolinitas y Cloritas pudiendo ser diferenciadas a la profundidad de 7830 pies, coincidiendo con el desarrollo del cuerpo arenoso más extenso y limpio del núcleo evaluado (Figura 2).

Biológicamente, existe abundante presencia de icnofósiles en toda la extensión sedimentaria; siendo la Icnofacies Cruziana, representada por los icnogéneros Scoliccia, Phycosiphon, Rhizocorallium, Astherosoma, Thalassinoides, entre otros, la más abundante y característica en ambientes marinos, de energía media a baja, cuya batimetría de referencia se sitúa en lagunas y plataformas, mientras que la granulometría se distingue por ser alternancia de arcillas y limos.

Una vez descritas las propiedades físicas, químicas y biológicas de la roca, se procedió a la definición de once (11) Facies Sedimentarias de las cuales, dos (2) dominan la columna sedimentaria: La Facies arenosa S1m y la Facies lutítica Lm, cuyas características son mostradas en la Figura 3.

Las facies sedimentarias definidas junto con los icnofósiles identificados en el núcleo del pozo RC-2, agrupados en las Asociaciones de Facies A, B y C, sugieren según Pemberton *et al.* (2011) que los yacimientos están asociados a depósitos de ambiente de plataforma externa a transicional offshore (Figura 4). La evolución longitudinal del sistema sedimentario en la zona de yacimientos, de base a tope, muestra a escala regional, una serie de pulsaciones progradantes y retrogradantes, derivadas en dos grandes ciclos, que en conjunto, conforman dos grandes secuencias genéticas.

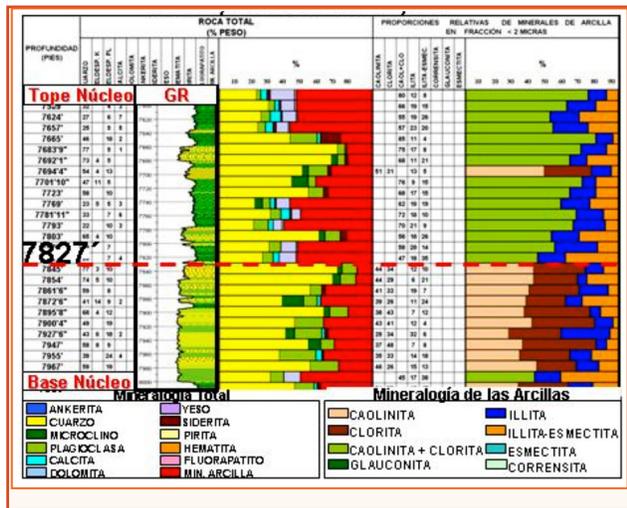


Figura 2. Análisis de DRX para núcleo de pozo PZ-2

Por otro lado, del análisis de los registros eléctricos (correlación estratigráfica), se dividió la columna sedimentológica y estratigráfica de los pozos PZ-1 y PZ-2 en ocho (8) unidades (Regional 1, A1, A2, A3, A4, A5, A6 y A7, Figura 5). Específicamente para el pozo PZ-2, producto de la descripción del núcleo, las unidades estratigráficas A4, A3 y A2 se encuentran en el intervalo de las Asociaciones de Facies definidas A, B y C, respectivamente.



Figura 3. Definición de Facies Sedimentarias Descriptivas

Finalizado el análisis estratigráfico y establecido los topes, fue calculada la resolución vertical de la sísmica a partir de un cubo sísmico adquirido en el año 2007, en una ventana de tiempo entre 2000 a 2500 milisegundos, dando como resultado 70 a 75 pies (Figura 6).

En la sección sísmica en sentido NE – SO de la Figura 6, se observan 7 horizontes interpretados, 2 horizontes regionales con un

mallado 100 x 100 que abarcaron un área de 864 km<sup>2</sup> y 5 horizontes locales con un mallado 50 x 50 de un área de 260 km<sup>2</sup> enmarcando los yacimientos productores. Estructuralmente, presenta un conjunto de fallas normales de alto ángulo de buzamiento con rumbo preferencial NO-SE y salto de falla entre 20 y 150 pies. La estructura del campo Río Caribe consta de un monoclin de capas de buzamiento suave al sur entre 2 a 4°.

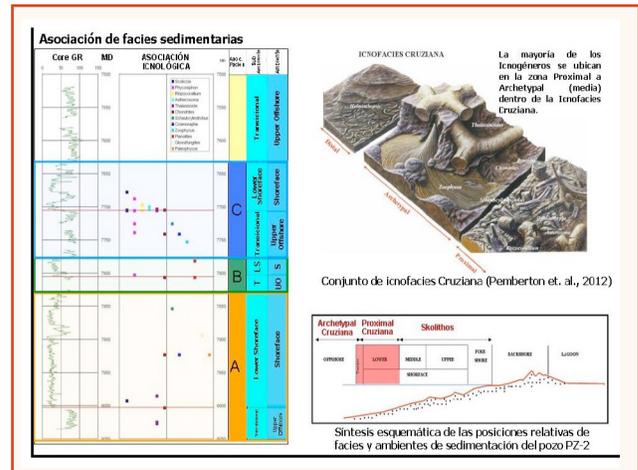


Figura 4. Asociación de Facies y posible ambiente de sedimentación

Para la definición de la geometría de los cuerpos sedimentarios fue usada la información obtenida del análisis sedimentológico y de los diferentes atributos extraídos de la sísmica (tiempo y volumen). En la Figura 7 se muestra un ejemplo de la unidad estratigráfica A2, en la cual se observa la morfología tipo lobular, formados estos depósitos en la plataforma entre la Base de Olas de buen tiempo y Base de Olas de tormenta. El modelo esquemático para representar este tipo de lóbulo fue tomado de Catuneanu *et al.* (2011).

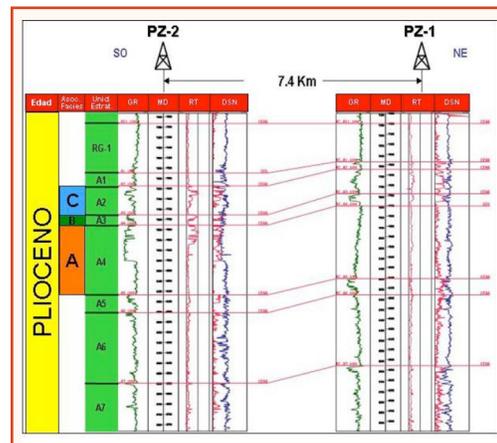


Figura 5. Correlación estratigráfica entre pozos PZ-1 y PZ-2

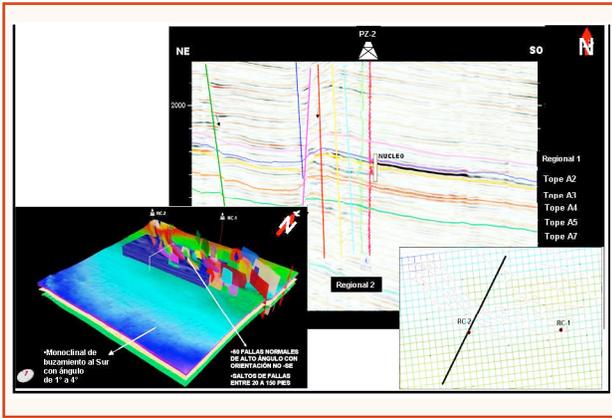


Figura 6. Interpretación sísmica campo Río Caribe

Obtenida la morfología de los cuerpos fueron cartografiadas las Asociaciones de Facies A, B y C, obteniendo para la Asociación de Facies B lóbulos con dirección de sedimentación preferencial SW – NE, mientras que para las Asociaciones de Facies restantes, lóbulos con dirección de sedimentación preferencial SE – NW. (Figura 8).

Una vez definidas las Asociaciones de Facies e interpretadas las unidades estratigráficas, se procedió a la evaluación de las propiedades físicas de la roca obteniendo para  $R_w$  un valor de 0,098 ohm.m, exponente de cementación (m) de 1,88, exponente de saturación (n) igual a 2, asumiendo un factor de tortuosidad (a) igual a 1. Seguidamente, se estimaron las propiedades físicas de la roca en las asociaciones de facies definidas, considerando los parámetros presentados en la Figura 9 (Vcl,  $\Phi$ ,  $S_w$  y K). Adicionalmente, fue evaluada la calidad de la roca, mediante la Ecuación de R45 de Pittman, observando que en general, existe un dominio de la clasificación Megaporosa (mayor a 10 micrones) y la clasificación Macroporosa.

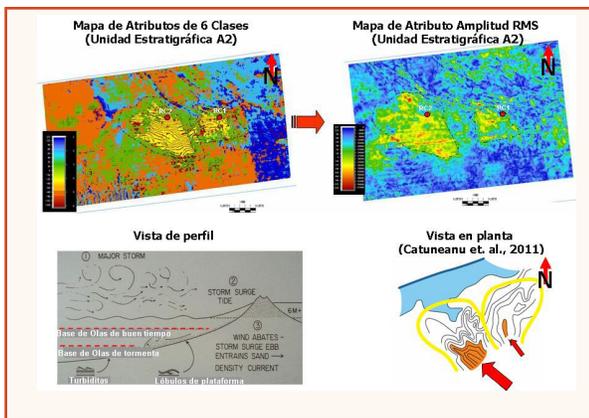


Figura 7. Atributos sísmicos y morfología de cuerpos sedimentarios

En relación al fluido, desde el punto de vista geoquímico, el campo Río Caribe acumula hidrocarburos termogénicos (gas y condensado) asociados con crudo liviano y condensado (Figura 10). Ello queda en evidencia con los resultados obtenidos para la composición SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) para la muestra de condensado del pozo PZ-1 70% de saturados, 19% de aromáticos, y 10% de asfaltenos, esta composición junto con la gravedad API obtenida para la muestra, 54 °API, permiten clasificar a esta muestra de fluido como un condensado.

Identificado el tipo de fluido presente en el área y realizada la evaluación de la calidad de roca (hechos concretos), fue evaluada la interacción en el medio poroso realizando pruebas especiales de presión capilar y permeabilidades relativas, análisis de las pruebas PVT y de presiones, insumos utilizados posteriormente en la simulación numérica del condensado retrogrado para el campo Río Caribe.

La evaluación de la variación de la presión capilar en función del radio de garganta de poro en 16 muestras de roca del pozo PZ-2 permitió obtener los valores de saturación de agua irreducibles ( $S_{wir}$ ) para cada calidad de roca, mostrando una relación inversamente proporcional entre el radio de garganta de poro y la saturación de la fase mojante. A partir de estos valores ( $S_{wir}$ ) fueron generadas las curvas de permeabilidades desnormalizadas de acuerdo a los radios de garganta poral, para cada uno de los sistemas de flujo Gas – Agua; Gas – Petróleo (7 muestras de roca) y Agua – Petróleo (a partir de la Correlación Willie y Gardner), de las cuales se obtienen los puntos finales o máximos de cada curva de permeabilidad, que son utilizados en la simulación numérica de los yacimientos (Figura 11).

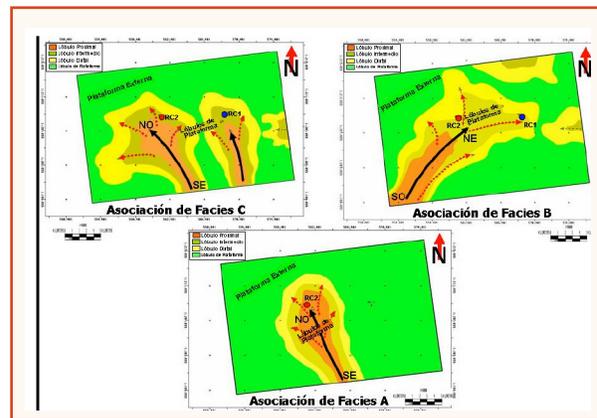


Figura 8. Mapas de Asociaciones de Facies A, B y C



Partiendo de la formación de anillos de condensados, fue diseñado un modelo sectorial alrededor del pozo PZ-2 en las unidades estratigráficas A3 y A4 para medir el impacto ocasionado por el flujo de gas condensado durante la producción.

El modelo consistió en cotejar las pruebas DST #2 y #3 (PZ-2) considerando los efectos de velocidades (efecto inercial), número capilar (acoplamiento positivo) y sin considerar estos efectos. Los resultados indican que la mejor correlación con los datos medidos en el pozo son obtenidos al considerar solamente el acoplamiento positivo. Sin embargo, al considerar en conjunto los efectos de velocidades y número capilar es posible aumentar la correlación respecto a los datos medidos en la prueba (Figura 15).

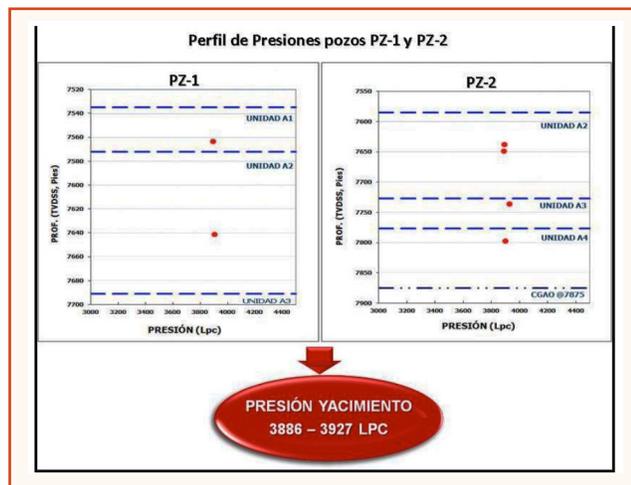


Figura 13. Perfil de presión para pozos PZ-1 y PZ-2

Luego de establecida la predominancia en conjunto de los efectos de velocidades y número capilar, el siguiente paso consistió en demostrar los efectos causados al flujo del fluido en el medio poroso por parte la condensación retrógrada y/o formación de anillos de condensados. Para ello fue preparado un ejercicio considerando el Plan de explotación (MEMPET, 2011), las unidades estratigráficas A3 y A4 (CUB F), la localización RCIPD10 (cerca al pozo PZ-2), tasa de producción constante de 40 MMPCGD y presión de abandono de 500 lpc. Esquemáticamente el proceso de formación de los anillos de condensados puede ser dividido en tres regiones: (a) región 1, zona alejada del yacimiento, presión de yacimiento > presión de rocío, flujo monofásico (gas); (b) región 2, presión de yacimiento < presión de rocío, segregación de condensado, saturación baja y no alcanza la saturación crítica (manteniéndose inmóvil el condensado); (c) región 3, cercana al pozo productor, fluye tanto la fase gaseosa como la de condensado, saturación del condensado > saturación crítica que origina aumento de la permeabilidad relativa al condensado ( $K_{rc}$ ) y disminución de la permeabilidad relativa al gas ( $K_{rg}$ ) (Figura 16). Haciendo uso del esquema conceptual en la localización RCIPD10, sin considerar los efectos de velocidades e inercial, el diferencial de presión a medida que se acerca el flujo a la cara de la arena aumenta, generando mayor volumen de condensado y ocasionando a su vez restricción al flujo por la demora en alcanzar la saturación crítica (movilidad del condensado). Sin embargo, al considerar ambos efectos el diferencial de presión es bajo, generando que la zona de acumulación de líquido en el fondo sea menor debido a que la saturación de condensado alcanza rápidamente a la crítica (disminuye a medida que se acerca a la cara de la arena por las velocidades).

do), flujo monofásico (gas); y, (c) región 3, cercana al pozo productor, fluye tanto la fase gaseosa como la de condensado, saturación del condensado > saturación crítica que origina aumento de la permeabilidad relativa al condensado ( $K_{rc}$ ) y disminución de la permeabilidad relativa al gas ( $K_{rg}$ ) (Figura 16). Haciendo uso del esquema conceptual en la localización RCIPD10, sin considerar los efectos de velocidades e inercial, el diferencial de presión a medida que se acerca el flujo a la cara de la arena aumenta, generando mayor volumen de condensado y ocasionando a su vez restricción al flujo por la demora en alcanzar la saturación crítica (movilidad del condensado). Sin embargo, al considerar ambos efectos el diferencial de presión es bajo, generando que la zona de acumulación de líquido en el fondo sea menor debido a que la saturación de condensado alcanza rápidamente a la crítica (disminuye a medida que se acerca a la cara de la arena por las velocidades).

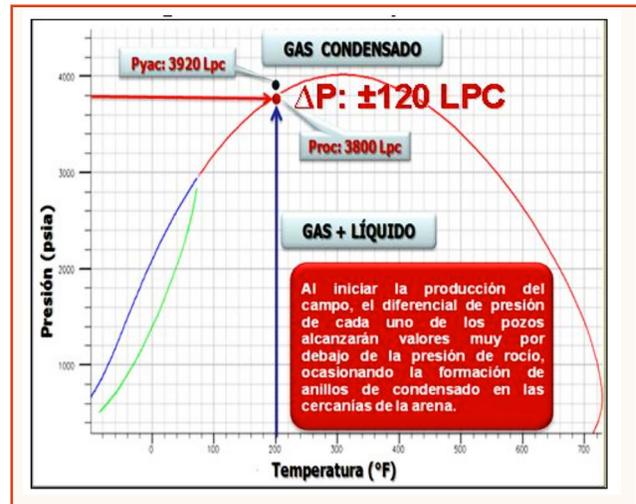


Figura 14. Diagrama de fases campo Río Caribe

Este fenómeno permite que gran parte del volumen de líquido formado pueda fluir hasta la superficie. Por lo tanto, la consideración de ambos efectos durante la producción del gas condensado en el campo Río Caribe influye positivamente en la productividad de los pozos, a pesar de que formarse el anillo de condensado (Figura 16). Lo anteriormente señalado queda en evidencia en la Figura 17, en la cual son comparados los perfiles de presión de yacimiento y de fondo para la localización RCIPD10 mostrando como impactan los efectos de velocidades en la productividad, generando el acoplamiento positivo la menor caída de presión en comparación con el efecto inercial y, por lo tanto, bajo volumen de condensado en el fondo.

Sin embargo, al considerar los efectos en conjunto se alcanzó un porcentaje menor (6%) de acumulación en relación al escenario donde no son considerados los efectos (23%).

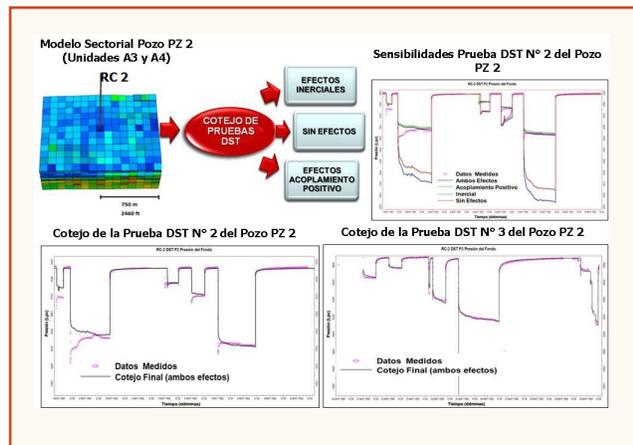


Figura 15. Sensibilidades pruebas DST#2 y #3 en pozo PZ-2

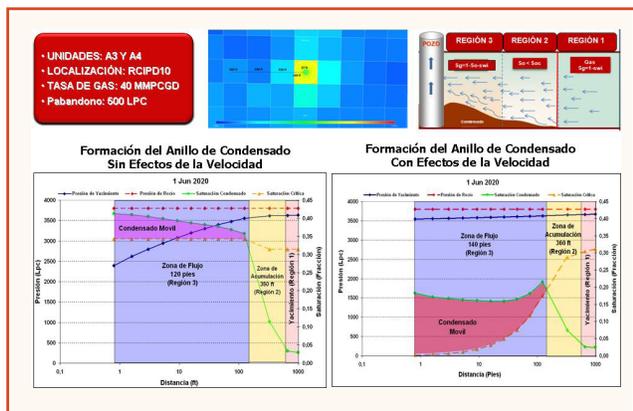


Figura 16. Impacto de formación del condensado retrógrado

Culminado el estudio del comportamiento del fluido en el medio poroso, a continuación fueron generados, a partir de la integración de la información sedimentológica, interpretación sísmica 3D y evaluación petrofísica, los mapas isópacos-estructurales con sus respectivos límites de yacimientos (estratigráficos/ estructurales). Dichos mapas muestran como principales yacimientos a los identificados como A2 RC1, A2 RC2, A3 RC1 y A4 RC2; e igualmente, permitieron proponer los prospectos E A2, NE A3, SE A3 y A5 (Figura 18). Una vez definidos los mapas isópacos – estructurales de las unidades estratigráficas A2, A3, A4 y A5, fue realizado el cálculo de las reservas. Para ello, fue preparada una matriz de selección entre los 4 principales métodos establecidos en la bibliografía, resultando ser el método volumétrico el único que no representaba limitaciones para su estimación, pues los demás

requerían de un historial de presiones y de producción para su aplicación. El factor de recobro utilizado para el gas fue de 80 % y factor de recobro primario para el condensado de 25%. Los resultados obtenidos muestran un total de 2,7 TCF en Reservas Probadas de Gas Condensado Originalmente en Sitio (GCOES) y 0,35 TCF de Reservas Probables de GCOES (Figura 19).

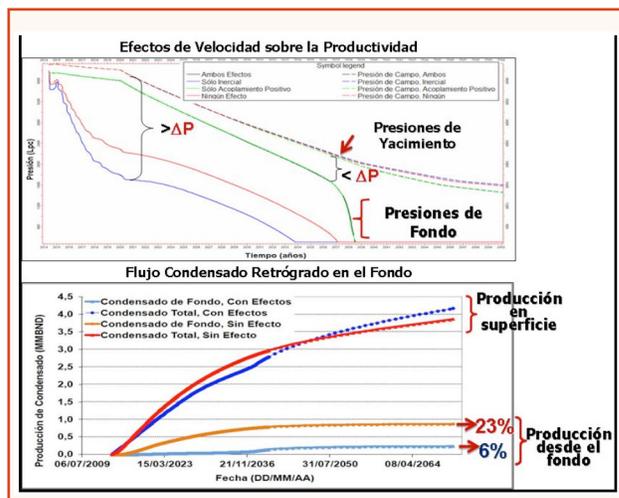


Figura 17. Impacto sobre la producción de la formación del condensado retrógrado

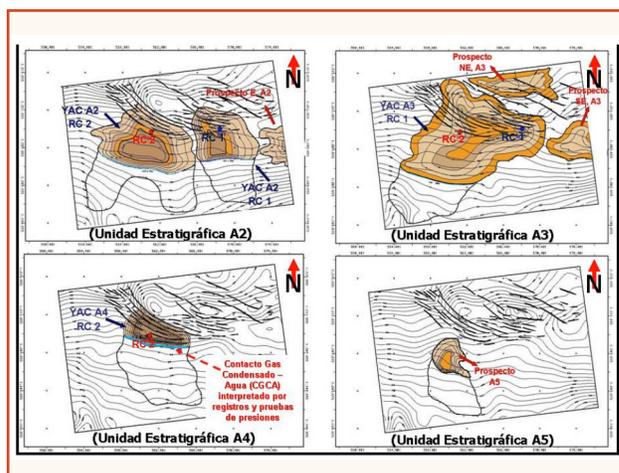


Figura 18. Mapas isópacos-estructurales para las unidades estratigráficas

Con la finalidad de drenar las reservas de condensado anteriormente cuantificadas, se proponen 7 áreas de drenaje para el campo Río Caribe, tomando en cuenta las zonas más prospectivas para cada yacimiento, desde el punto de vista sedimentológico, estratigráfico, estructural y de ingeniería, que contribuyan a drenar las reservas de gas condensado del campo de los Yacimientos A2, A3 y A4, así como también, certificar los prospectos E A2, SE A3, NE A3 y A5.

Tomando como ejemplo el Área 2; la misma atravesaría los yacimientos probados A2 RC2, A3 RC1, A4 RC2 y permitiría certificar el límite del prospecto A5 (Figura 20).

Hacia el Este por el contrario, se halla una zona más empobrecida ( $\phi = 20\%$ ,  $k = 20$  mD,  $Sw = 41\%$  y  $Vcl = 35\%$ ) con un desarrollo de los cuerpos sedimentarios más discreto respecto a la zona oeste del campo.

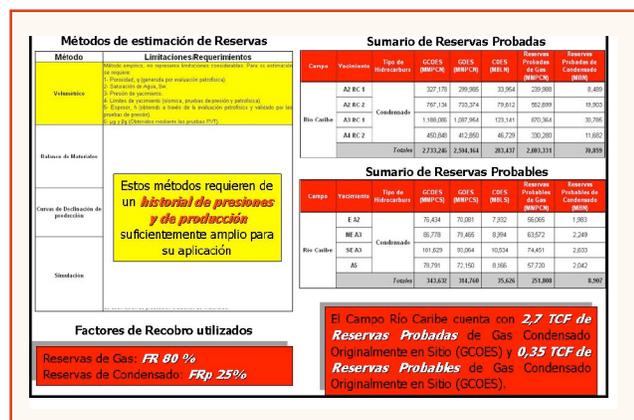


Figura 19. Reservas calculadas para campo Río Caribe

3. Al considerar los efectos de velocidad (inercia y número capilar) resultó con mayor predominio el acoplamiento positivo, el cual generó una disminución de la saturación crítica de condensado, así como bajos diferenciales de presión, permitiendo que la formación del condensado retrógrado, pueda moverse y fluir hasta superficie, sin crear bloqueo del flujo en las adyacencias de los pozos del campo Río Caribe.

## REFERENCIAS

[1] Reijers, T.J.A. Lithofacies and their interpretation: a guide to standardised description of sedimentary deposits. Mededelingen Rijks Geologische Dienst. 1993; 49: 50-55.

[2] Catuneanu, O., Galloway, W., Kendall, C., Miall, A., Posamentier, H., Strasser, A. y Tucker, M. Sequence Stratigraphy: Methodology and Nomenclature. Newsletters on Stratigraphy. 2011, 44/3: 173-245.

[3] Pemberton, G. Facies, Sequence Stratigraphy and flow units: from reservoir description to performance – an overview. Los Teques Universidad Venezolana de los Hidrocarburos, 2011.

[4] Amaefule J. y Altunbay M. Enhanced reservoir description: using core and log data to identify hydraulic (flow) units and predict permeability in uncored intervals/wells. 1993, SPE-26436.

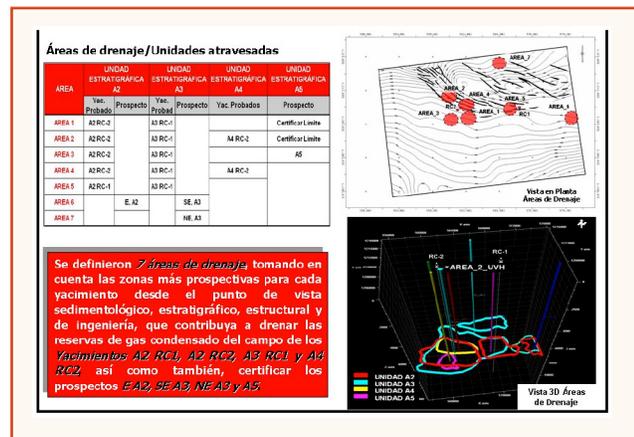


Figura 20. Áreas de drenajes propuestas para el campo Río Caribe

## CONCLUSIONES

1. A través de la descripción de las características físicas, químicas y biológicas de las facies sedimentarias identificadas agrupadas en las Asociaciones de Facies A, B y C, se propone el sistema deposicional Shoreface Progradante (Nerítico Externo) para los yacimientos de gas condensado del campo Río Caribe de Edad Plioceno.

2. La evaluación petrofísica muestra que, hacia el oeste del campo Río Caribe, se presentan las mejores propiedades físicas de la roca ( $\phi = 27\%$ ,  $k = 173$  mD,  $Sw = 35\%$  y  $Vcl = 35\%$ ) y los mayores desarrollos de los cuerpos sedimentarios.

## COQUES DE PETRÓLEO MODIFICADOS. SÓLIDOS POTENCIALES PARA EL ENDULZAMIENTO DE GAS

**Yanine GONZÁLEZ** **RESUMEN**

**AC-06**

**Jowar PEÑA**

**Marvin RICAURTE**

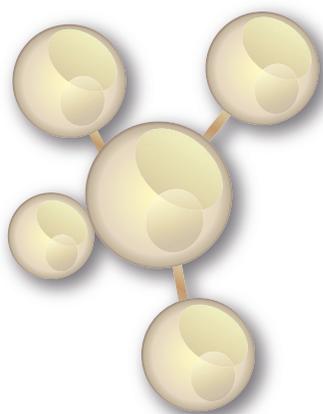
**Luis D'ELIA**

**María VALERA**

**PDVSA Intevep**

En los últimos años se ha investigado en procesos de bajo costo para aplicaciones no convencionales de materiales carbonosos obtenidos a partir del coque de petróleo, estos materiales han sido empleados para remover impurezas en corrientes de gas; permitiendo así minimizar la contaminación del aire y cumplir con especificaciones de calidad. En la República Bolivariana de Venezuela, el incremento de producción de petróleo y gas trae consigo un aumento en la generación de coque (aproximadamente 20.000 toneladas por día), así como requerimientos de gran magnitud en infraestructura para el procesamiento y transporte del gas natural. A fin de garantizar la integridad de la infraestructura y prevenir fenómenos de corrosión se deben remover componentes ácidos, como el sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ). Adicionalmente, el gobierno venezolano ha establecido parámetros de calidad del gas en el sistema de transmisión y distribución para garantizar la salud pública y el cumplimiento de especificaciones de gas al Mercado Interno. Con la finalidad de establecer vías de aprovechamiento y valorización del coque de petróleo que apalanquen y sustenten las operaciones petroleras, se propone utilizar este producto, modificado por reacción con diferentes ácidos minerales, para el endulzamiento de gas. En este sentido, se evaluó la potencialidad de los sólidos a la capacidad de adsorción de  $H_2S$ , empleando un sistema cerrado (reactor estático) a escala laboratorio, a condiciones de presión y temperatura establecidas. El cambio de algunas propiedades fisicoquímicas del sólido expuesto al  $H_2S$  fue estudiado, con el objeto de conocer aspectos del proceso de adsorción. Los resultados obtenidos evidenciaron que la capacidad de adsorción de  $H_2S$  varió según las propiedades de las muestras, algunas presentaron un desempeño similar al de un sólido comercial empleado para el endulzamiento de gas. El análisis fisicoquímico sugiere la formación de especies azufradas generadas por la reacción entre el  $H_2S$  y la superficie del coque modificado.

Palabras claves: endulzamiento, coque de petróleo, sulfuro de hidrógeno, adsorción



### **ABSTRACT**

Recently, R&D activities have been carried out to develop low cost processes for non-conventional uses on carbon materials obtained from petcoke. Those carbon materials have been used for gas stream treatment and quality control; therefore, air pollution can be minimised. In Venezuela, increasing of oil and gas production increases petcoke production (20000 ton per day for 2014). Moreover, large scale needs, in terms of production facilities, must be taken into account for processing associated natural gas. Acid compounds (e.g.  $H_2S$ ) must be removed from natural gas, thus material degradation by corrosion is prevented and facilities integrity may be kept. Furthermore, regulations for domestic gas market have been established. Based on the aspects stated above, the application of a carbon material prepared from petcoke, for natural gas sweetening, is shown.  $H_2S$  uptake by modified petcokes (produced by chemical oxidation of delayed petcoke), were evaluated. Non-dynamic tests were carried out at laboratory scale by using a sealed reactor at specific temperature and pressure. Properties of the raw material (modified petcoke) and the resulting material after  $H_2S$  exposure were studied. Surface characterisation studies evidenced a significant interaction between modified petcokes and  $H_2S$ . Compared with a commercial solid used for gas sweetening, under the evaluated conditions, surface modified petcoke shown similar  $H_2S$  uptake capacity.

Keywords: Gas sweetening, petcoke, hydrogen sulfide, adsorption

## NOMENCLATURA

**CA**= Capacidad de adsorción [lb H<sub>2</sub>S/ lb sólido]

**C<sub>relativa</sub>** =Capacidad de adsorción relativa [%]

**C<sub>AOI</sub>**=Coque tratado con Agente Oxidante I

**C<sub>AOII</sub>**=Coque tratado con Agente Oxidante II

**C<sub>AOIII</sub>**=Coque tratado con Agente Mezcla (I+II)

**FPOHCh**=Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”

**MMBD**=Millones de barriles por día.

**MMPCED**=Millones de pies cúbicos estándar por día

**NTA**=Normativas técnicas aplicables

**TGA-QMS**= Análisis termogravimétrico acoplado a un cuádrupolo por espectrometría de masas, por sus siglas en inglés.

Con el desarrollo del Cinturón Gasífero de Venezuela se estima alcanzar una producción del gas natural cercana a los 12.000 MMPCED para el año 2.019. La producción, manejo, transmisión y distribución de dicho gas demanda el cumplimiento de las regulaciones vigentes las cuales establecen parámetros de calidad de gas cada vez más exigentes y que aplican tanto para gas al mercado interno como para el gas destinado a exportación. Uno de los parámetros a considerar es el contenido de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) presente en el gas natural que es destinado al mercado interno (máximo permitido 4 ppmv) [1]. Para mitigar este contaminante, se emplean procesos de endulzamiento de gas que utilizan compuestos comerciales, los cuales son en su mayoría de origen foráneo, creando alta dependencia tecnológica y amenazando la soberanía nacional [2]. En el caso del petróleo, con el desarrollo de las reservas de la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” (FPOHCh) se estima alcanzar una producción de 4 MMBD para el año 2.019. El coque de petróleo, que es un producto asociado a la refinación y mejoramiento de crudos pesados y extrapesados, ofrece diversidad de oportunidades que permiten su valorización.

[3]. Estudios previos han reportado el empleo de carbón activado (material de alta área superficial) obtenido a partir coque de petróleo para la oxidación directa de H<sub>2</sub>S, cuyas propiedades han sido modificadas a través del uso de procesos físicos y químicos [4]. Estos sólidos fueron expuestos al proceso de oxidación catalítica de H<sub>2</sub>S en corrientes de gas, y generaron una eficiencia de conversión del 80% (g Sulfuro/g Sólido), presentando mejor desempeño los sólidos tratados por oxidación química con ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) [4]. La porosidad y la química superficial, juegan un papel importante en la adsorción reactiva del sulfuro de hidrógeno sobre estos sólidos carbonosos. Estudios sobre la interacción de este compuesto con fibras de carbón activado demostraron que, bajo condiciones ideales (vacío, bajas temperaturas, ambientes libres de humedad y en ausencia de O<sub>2</sub>), la adsorción física es el proceso dominante. Sin embargo, cuando el sólido se expone a condiciones reales domina el proceso la adsorción química. Esto fue corroborado mediante un ensayo donde los sólidos fueron expuestos a una corriente de gas (N<sub>2</sub>) con una concentración de H<sub>2</sub>S de 200 ppm. Los sólidos se caracterizaron empleando diversas técnicas analíticas y los resultados de estos análisis evidenciaron la presencia de cantidades importantes de especies de azufre que son desorbidas a temperaturas superiores a 300 °C, las cuales se encontraban en la superficie del material carbonoso producto de la captura de H<sub>2</sub>S [5].

A efectos de identificar nichos que permitan valorizar el coque de petróleo, el presente trabajo muestra evidencia sobre la posibilidad de usar este material como una alternativa tecnológica para endulzamiento de gas natural, a través del estudio de la interacción del H<sub>2</sub>S con coques de petróleo, provenientes de un proceso de coquificación retardada, modificados superficialmente con ácidos minerales.

## PROCEDIMIENTO

### Muestras Utilizadas

Para la evaluación en laboratorio se utilizaron las muestras de un sólido comercial empleado para la remoción de H<sub>2</sub>S en corrientes de gas, principalmente corrientes de gas natural. De acuerdo con las especificaciones del fabricante, dicho material es un sólido granular, de color negro, inodoro, constituido principalmente por una mezcla de óxidos de hierro.

Para este trabajo, dicha muestra se identificó como Scomercial. Adicionalmente, se utilizó un coque de petróleo proveniente de un proceso de coquificación retardada del mejorador de crudo (identificado como Coriginal), el cual fue modificado superficialmente a través de tratamiento químico empleando dos agentes oxidantes I y II y, mezcla de éstos [6]. Las muestras se identificaron como CAO1, CAOII y CAOM, respectivamente.

Se realizaron pruebas de capacidad de adsorción a escala de laboratorio, a través de la medición de la caída de presión en un sistema cerrado trabajado por cargas y se realizó una comparación con la capacidad de adsorción del sólido comercial. Para la caracterización fisicoquímica de los residuos de reacción se emplearon: determinación de la cantidad de azufre total por análisis elemental y análisis termogravimétrico acoplado a un cuadrupolo de espectrometría de masas (TGA-QMS, por sus siglas en inglés), para estudiar los productos gaseosos ( $SO_2$  y  $H_2S$ ) generados debido a las especies azufradas presentes en el material carbonoso, después de reacción con  $H_2S$ .

### Montaje Experimental

Para determinar la capacidad de adsorción de  $H_2S$  de los coques modificados, se utilizó un reactor modelo PARR 4842. El sistema posee conexiones de entrada y salida de gases, un manómetro, un transmisor de presión y un termopar para el registro de temperatura del sistema. Adicionalmente, se empleó una manta de calentamiento y un controlador para mantener la temperatura en el interior del reactor.

La inyección del gas a utilizar, en este caso  $H_2S$ , se realizó con una línea directa acoplada al reactor y la misma se hace por carga. Una vez que el sólido ha estado en contacto con el  $H_2S$  se identifica con una "R" para indicar que ya ha reaccionado y con "2R" para indicar que ha reaccionado por segunda vez ante el mismo gas en una segunda carga del reactor

(ej.  $C_{originalR}$ ,  $C_{AOI\_R}$ ,  $C_{AOII\_R}$ ,  $C_{AOII\_2R}$ ).

### Determinación de la Capacidad de Adsorción de Gases

La capacidad de adsorción se expresa como:

$$CA = \frac{m_{H_2O}}{m_{sodio}}$$

Donde:

CA : capacidad de adsorción (g  $H_2S$ /g sólido)

$m_{H_2S}$  : masa de  $H_2S$  absorbida (g  $H_2S$ )

$m_{sólido}$  : masa del sólido utilizado (g sólido)

Para esto:

$$H_2S = \frac{PM_{H_2S} \cdot V_{gas} \cdot \Delta P}{R \cdot T \cdot Z} \cdot F$$

$$V_{gas} = V_{reactor} \cdot V_{sólido}$$

$$V_{sólido} = \frac{m_{sólido}}{\rho_{sólido}}$$

Donde:

PM $H_2S$ : peso molecular del  $H_2S$  (g/gmol)

V $_{gas}$ : volumen del gas (L)

$\Delta P$ : variación de presión del sistema

$\Delta P = (P_{inicial} - P_{final}) \cdot (Pa)$

R: constante universal de los gases (m<sup>3</sup>.Pa/gmol.K)

T: Temperatura (K)

Z: Factor de Compresibilidad del  $H_2S$  (adimensional) se calcula uno inicial y uno final dependiendo de la presión.

F: factor de conversión (0,001 m<sup>3</sup>/L)

$V_{reactor}$ : volumen del reactor (L)

$V_{sólido}$ : volumen del sólido (L)

$\rho_{sólido}$ : densidad del sólido (g/m<sup>3</sup>)

$$CA = \frac{CA_{\text{coquemodificado}}}{CA_{\text{sólido comercial}}} \times 100$$

Donde:

CA: Capacidad de adsorción relativa (%)

$CA_{\text{coquemodificado}}$ : Capacidad de adsorción de  $H_2S$  del coque modificado (g  $H_2S$ / g sólido)

$CA_{\text{sólido comercial}}$ : Capacidad de adsorción de  $H_2S$  del sólido comercial (g  $H_2S$ / g sólido)

La capacidad de adsorción se determina empleando la Ecuación 1. Se entiende por finalizada la prueba cuando se estabiliza la presión. Considerando las condiciones de presión inicial y final y haciendo uso de la ecuación de gases reales, se obtuvo la masa inicial y final del gas; su diferencia es igual a la masa de  $H_2S$  adsorbida. La capacidad de adsorción del lecho sólido se determinó al dividir la cantidad de gas adsorbido (expresado en unidades de masa) entre la masa de sólido utilizado, reportándose una capacidad de adsorción en libras de  $H_2S$  por libras de sólido. Los resultados se expresan como una capacidad relativa, en función de la capacidad de adsorción obtenida por un sólido comercial usado para el endulzamiento de gas natural [2, 7].

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra los valores de capacidad de adsorción relativa de  $H_2S$  para el coque original y coques modificados, con fines comparativos se incluye el sólido comercial. El sólido modificado superficialmente con el agente oxidante II expuesto ante  $H_2S$  (CAOII\_R) presentó una capacidad de adsorción mayor. Estos resultados corroboran lo reportado en la literatura en cuanto al comportamiento que presenta un material carbonoso poroso usado para la oxidación de  $H_2S$  en control ambiental con un oxidante similar al usado en este estudio [4]

A fin de verificar el potencial residual del sólido para capturar  $H_2S$  se procedió a evaluar nuevamente la interacción frente al mismo gas ácido (segunda carga del reactor muestra identificada como CAOII\_2R) y compararlo con el comportamiento de la muestra después de estar en contacto una primera vez con el  $H_2S$  (CAOII\_R). Los resultados relacionados a estos ensayos se muestran en la Figura 2.

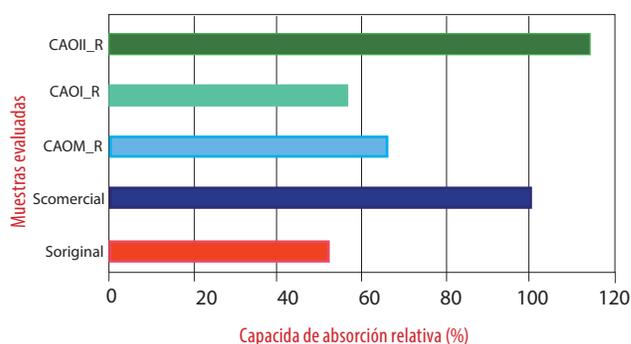


Figura 1. Eficiencia de los coques modificados relativa al sólido comercial

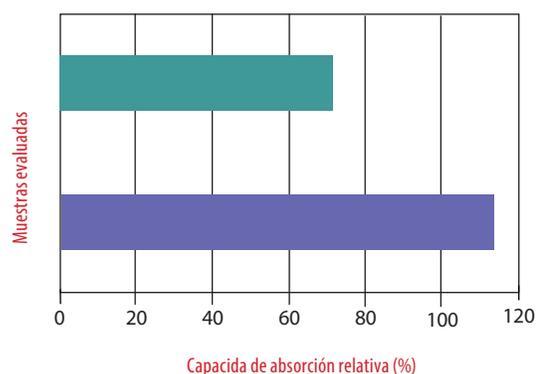


Figura 2. Eficiencia de adsorción relativa al sólido comercial, para el coque modificado reaccionado con  $H_2S$  en la segunda carga (CAOII\_2R)

En la Figura 3 se presentan los resultados del análisis de azufre total contenido en las muestras antes y después de ser sometidas a la interacción con el  $H_2S$ .

Se observa que la muestra CAOII\_R contiene una mayor cantidad de azufre debido a que posee capacidad de adsorción superior de  $H_2S$  respecto al resto de las muestras. Por otro lado, luego de exponer esta muestra a un segundo ensayo (identificada como CAOII\_2R), se observó un aumento del 1,5 % en la concentración de azufre total, lo cual coincide con los resultados obtenidos en los ensayos de la capacidad de adsorción.

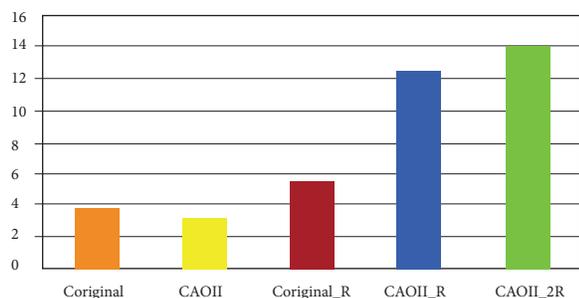


Figura 3. Concentración de azufre total en las muestras evaluadas

En la Figura 4 se muestran las señales de espectrometría de masa cuadrupolar de los compuestos  $H_2S$  y  $SO_2$ , los cuales constituyen los principales productos gaseosos generados durante el análisis TGA-QMS derivados de especies azufradas.

En la Figura 4a se observa que existe una evolución de  $H_2S$  durante el tratamiento térmico para las muestras sometidas a los ensayos de captura de  $H_2S$ ; no obstante, no se evidenció la evolución de  $H_2S$  para las muestras de coque original (Coriginal) y coque modificado (CAOII). Estos perfiles de evolución de  $H_2S$  muestran una señal ancha entre 210 y 600 °C, cuyos máximos se encuentran a temperaturas entre 330 y 360 °C para las muestras CoriginalR y CAOII\_R respectivamente. Este último resultado concuerda con lo reportado en la literatura para la temperatura de 300 °C, donde se detectó la evolución de  $H_2S$  [5].

En la Figura 4b se observan los perfiles de evolución de  $SO_2$ , los cuales muestran una relación de intensidad similar a los perfiles de  $H_2S$ .

## CONCLUSIONES

El coque modificado CAOII\_R mostró una capacidad de adsorción al  $H_2S$  superior, comparado con los otros coques evaluados y de valor similar al del sólido comercial. Adicionalmente, de acuerdo a las evaluaciones fisicoquímicas realizadas al residuo de reacción (CAOII\_R), posee capacidad de adsorción remanente (CAOII\_2R) que supera la del coque original (Coriginal). Con los resultados de los análisis de azufre elemental y de TGA-QMS se pudo evidenciar la interacción entre el  $H_2S$  y la superficie del coque funcionalizado superficialmente, generando especies azufradas superficiales en el material después de la exposición al  $H_2S$ , lo cual sustenta la potencialidad de usar estos materiales para la captura de  $H_2S$ .

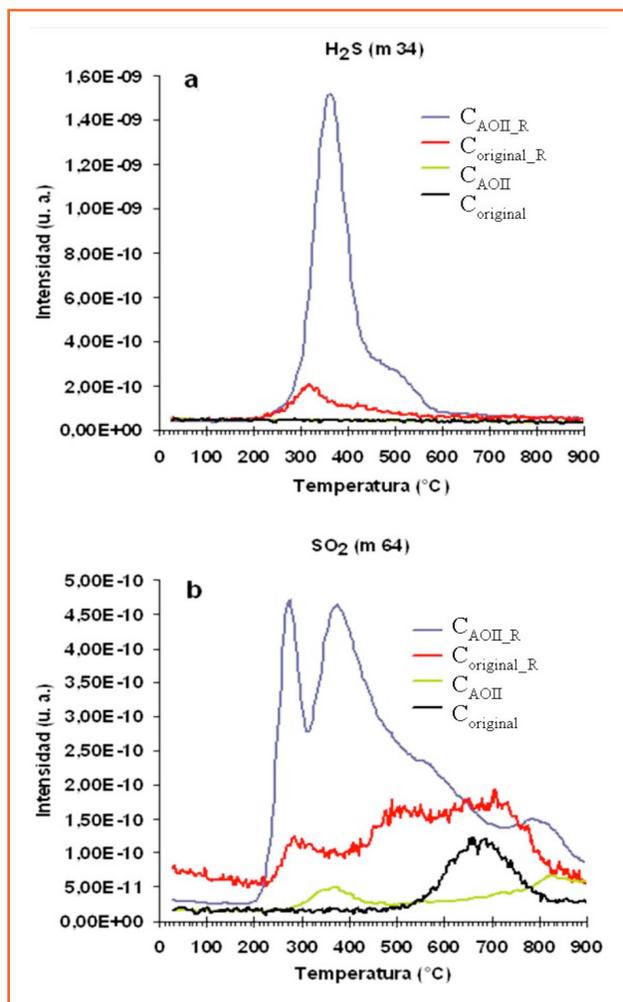


Figura 4. Registro TGA-QMS de los diferentes sorbentes. Perfil: a)  $H_2S$  y b)  $SO_2$

## REFERENCIAS

- [1] Gaceta Oficial N°38.771. Normas Técnicas Aplicables (NTA) de calidad de gas.
- [2] González, Y. Evaluación de la factibilidad del uso de materia prima nacional para la remoción de  $H_2S$  en los procesos de endulzamiento del gas natural. (Para obtener el título de Especialista en Ingeniería de Gas). Universidad de Oriente Núcleo Anzoátegui. 111. Venezuela, 2009.
- [3] Molina, E. Funcionalización superficial, empleando oxidantes en fase líquida, de esferas de carbono, flexicoque desmetalizado y coque de petróleo. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 157, Caracas, 2012.

[4] Rambabu N., Azargohar R., Dalai A.K., Adjaye J. Evaluation and comparison of enrichment efficiency of physical/chemical activations and functionalized activated carbons derived from fluid petroleum coke for environmental applications. *Fuel Processing Technology*, 106, 501-510, 2013.

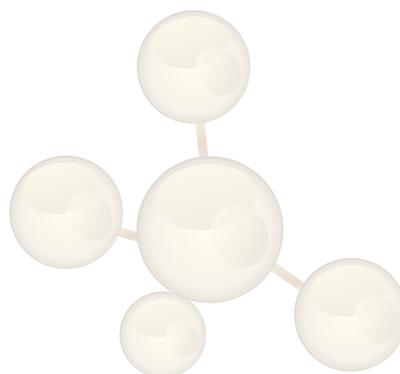
[5] Feng W., Kwon S., Bourget E., Vidic R., Adsorption of Hydrogen Sulfide onto Activated carbon Fibres: Effect of pore structure and surface chemistry. *Environmental Science & Technology*. 39: 9744-9749, 2005.

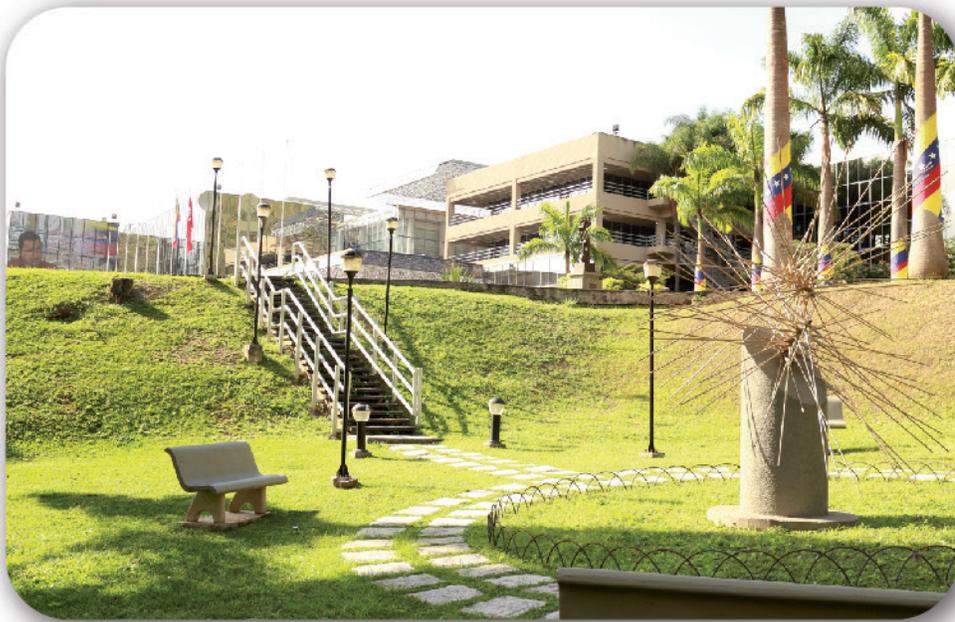
[6] D'Elia C., L. F.; Castellano P., Z. I., Velásquez J., González I.; De Jesús R., J. C. Coques funcionalizados superficialmente preparados por oxidación en fase líquida. Aplicación potencial en el ablandamiento de aguas, captura de  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ . PDVSA Intevep, Los Teques, Venezuela, 2011.

[7] Ricaurte, M., Román, M., Cano J. Yoll, R., González, Y., Vilorio, A. Preparación y evaluación de aglomerados de mineral de hierro como alternativa tecnológica para la remoción de  $\text{H}_2\text{S}$ . PDVSA Intevep, Los Teques, Venezuela, 2008.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a PDVSA Intevep por permitir la publicación de este estudio.





PDVSA Intevep

VISIÓN TECNOLÓGICA EDICIÓN ESPECIAL

VISIÓN TECNOLÓGICA EDICIÓN ESPECIAL

## INTAV®: INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES DE CARBONATO DE CALCIO PARA LA INDUSTRIA DE LOS HIDROCARBUROS

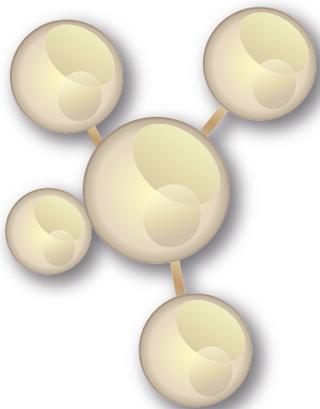
### RESUMEN

AF-01

Elluz **TORÍN**  
Rosa **NADALES**  
Jorge **QUIVA**  
Carlos **URBINA**  
Luis **CASTILLO**  
Alfredo **VILORIA**  
PDVSA Intevép  
María **CARRASQUERO**  
UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

Las incrustaciones son un problema recurrente en las instalaciones de la industria de hidrocarburos. En este sentido, PDVSA Intevép ha desarrollado un inhibidor de incrustaciones de carbonato de calcio a base de polisacáridos naturales provenientes del Aloe vera, con una visión de desarrollo de la agroindustria. La formulación del nuevo inhibidor de incrustaciones plantea el uso del Aloe vera no apta para la industria de alimentos y cosméticos y así garantizar el suministro de materia prima sin comprometer la sustentabilidad de los otros sectores. El desarrollo de este producto ha superado diversas etapas de escalamiento tecnológico: (1) pruebas a escala laboratorio para la formulación del producto, estudios de compatibilidad con otros productos químicos y evaluaciones de ecotoxicidad; (2) pruebas a escala banco para seguimiento de desempeño en condiciones reales de operación; y (3) evaluaciones a escala campo en diferentes sistemas de alta criticidad por incrustaciones. Actualmente, el desarrollo del INTAV® se encuentra próximo a la fase de demostración a escala comercial, para posteriormente masificar el producto. En este trabajo se presenta una visión general del INTAV®, así como los resultados de las evaluaciones en campo del producto en dos pozos productores ubicados en los Edos. Barinas y Monagas, y en un oleoducto del Edo. Anzoátegui. Dichas instalaciones presentaban un significativo historial de fallas por incrustaciones, con cortes de agua superiores al 50%. Todas las evaluaciones arrojaron excelentes resultados desde el punto de vista de eficiencia del producto, inclusive al compararlo con los productos convencionales comúnmente aplicados. Estos resultados permiten señalar al INTAV® como un inhibidor de incrustaciones eficiente y propio de PDVSA.

Palabras claves: incrustaciones, INTAV®, inhibidor



## **INTAV®: SCALE INHIBITOR FOR CALCIUM CARBONATE IN THE HYDROCARBON INDUSTRY**

### **ABSTRACT**

Escales are a recurrent problem for the oil and gas industry. In this sense, PDVSA Intevep has developed a scale inhibitor for calcium carbonate based on natural polysaccharides from Aloe vera. This novel product promotes the local agro-industry. The formulation of this novel scale inhibitor proposes to use Aloe vera which is not suitable for the food and cosmetic industry. It ensures the supply of raw material without compromising the sustainability of other sectors. The development of this product has been scale-up through several steps: (1) laboratory tests have been made in order to formulate the product, study of the compatibility among other chemical products and evaluate ecotoxicity conditions; (2) pilot tests were carried out for the product validation in operating conditions; and (3) field tests in several high scaling systems were performed. Currently, the INTAV® development is nearby to achieve the commercial stage. In this work, the main vision of the scale inhibitor INTAV® is presented including the field test results on two oil wells and a pipeline located in Venezuelan oil and gas fields. These facilities showed a significant faults record by scales with a water cut upper than 50%. The field tests validated the product efficiency even when they were compared to other used chemical products. These results allow pointing out INTAV® as an efficient and own scale inhibitor from PDVSA.

Keywords: Scales, INTAV®, Inhibitor.

La precipitación de sólidos incrustantes en pozos e instalaciones de producción de hidrocarburos ocurre debido a la saturación de sales inorgánicas presentes en el agua de formación. Entre los sólidos incrustantes más comunes se encuentran: las sales de carbonatos, sulfatos, sulfuros de iones de metales divalentes como el  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+2}$  [1].

Las incrustaciones forman parte de los problemas de aseguramiento de flujo que se presentan con mayor frecuencia en la industria de los hidrocarburos [2,3]. La formación de estos sólidos ocasiona el bloqueo de tuberías, obstrucción del flujo, ocasionando el diferimiento de la producción, reemplazo de tuberías, entre otros, provocando pérdidas económicas a la industria [4].

El control y mitigación de las incrustaciones, generalmente, se realizan mediante el uso de los llamados inhibidores de incrustaciones, los cuales son agentes con la capacidad de prevenir, interferir o modificar las reacciones de formación de los sólidos causantes de las incrustaciones. Los inhibidores de incrustaciones son aplicados frecuentemente mediante inyección continua a nivel de superficie o en fondo de pozo.

En las últimas décadas, tanto la industria del petróleo como del gas natural han venido haciendo uso de la biotecnología en la solución de problemas generados en sus diversas actividades. En PDVSA Intevp se llevó a cabo el desarrollo de un inhibidor de incrustaciones a base de biopolímeros naturales cuya marca comercial es INTAV® [5].

### INTAV®

Es un inhibidor de incrustaciones formulado a base de biopolímeros naturales obtenidos a partir del aloe vera.

En el aloe vera las moléculas de azúcares tienen seis átomos de carbono y son llamadas hexosas. Estas moléculas están compuestas por glucosa, oacetilmanosa y galactosa, las cuales se encuentran enlazadas en cadenas ya sean, cortas, largas o muy largas [6]. La estructura propuesta para los polisacáridos presentes en el gel de Aloe vera contiene (Figura 1)[7]: grupos hidroxilo y carboxilo, azúcares como galactosa, OAcManosa y glucosa.

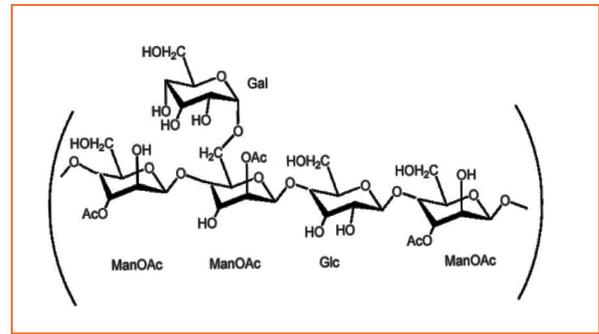


Figura 1. Estructura propuesta para componente principal de los polisacáridos del aloe vera [7]

El mecanismo de inhibición que presenta el INTAV® consiste en la modificación de los cristales, en donde se asume que las moléculas del inhibidor se adsorben sobre la superficie de los microcristales, luego de su proceso de nucleación, alterando las propiedades de superficie y, por lo tanto, formando estructuras más inestables. Este mismo mecanismo es el que llevan a cabo los inhibidores comerciales a base de compuestos de fosfato para inhibir la deposición de los carbonatos de calcio [8, 9].

Este mecanismo de modificación de cristales viene dado como consecuencia de un proceso de biomineralización por parte de los polisacáridos presentes en el aloe vera. Se presume que los polisacáridos actúan como biocatalizadores, durante la nucleación de los cristales, modificando la energía de activación del proceso de nucleación y favoreciendo la formación de los productos de menor estabilidad termodinámica, como es el caso de la vaterita.

Esto implica que los cristales formados empleando el inhibidor a base de aloe vera serían de menor adherencia a las instalaciones debido a la menor estabilidad y morfología de los mismos.

Además, el inhibidor de incrustaciones INTAV® actúa también mediante un mecanismo de retención de calcio que sigue el modelo de caja de huevo (Figura 2). En este modelo, las moléculas de polisacáridos interactúan con los cationes divalentes, formando puentes entre dos grupos carboxilos pertenecientes a los grupos acetilos de la OAcManosa de dos cadenas diferentes en estrecho contacto [10].

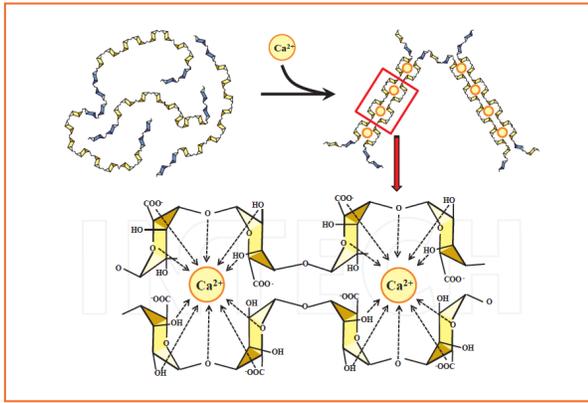


Figura 2. Modelo de caja de huevo [ ]

El modelo de la caja de huevo requiere el mecanismo de unión cooperativa de dos o más cadenas del polisacárido [12]. Mientras los iones calcio ayudan a mantener las moléculas juntas, su naturaleza polimérica y su agregación unen al calcio más firmemente, lo que se denomina comúnmente enlace cooperativo [13].

### Sistemas de aplicación actual del INTAV®

Basado en pruebas de laboratorio y campo, la ventana de aplicación establecida, actualmente, comprende:

- Instalaciones a nivel de superficie
- Sistemas con altos corte de agua y sólidos (mayores al 55 %)
- Estable térmicamente hasta 125°C
- Amigable con el ambiente (estudios ecotoxicológicos en organismos terrestres y agua dulce)[15].

### Dosificación del INTAV®

La dosificación del producto INTAV® varía en función de las condiciones y frecuencia de la formación de incrustaciones del sistema (pozos productores, oleoductos, plantas de tratamiento de agua, entre otros) de la industria donde se utilice. En la mayoría de las aplicaciones de este producto se ha logrado disminuir hasta el 50% de la dosis en comparación con los productos convencionalmente empleados en los sistemas evaluados [16].

### Ventajas técnicas del INTAV®

El inhibidor de incrustaciones INTAV® previene la precipitación de los carbonatos de calcio e incluso modifica la estructura cristalina

de los sólidos formados hacia morfologías más inestables termodinámicamente [15].

Entre las ventajas se pueden mencionar:

- Alta eficiencia y selectividad a escala laboratorio, banco y en campo, con aguas de producción que presentan gran diferencia en su composición química [ 16,17 ].
- Alta afinidad de los polisacáridos naturales presentes en el Aloe vera por el agua, lo que le confiere solubilidad a la fase donde se presenta el problema.
- Gran versatilidad de aplicación del producto, puede ser aplicado tanto en pozos productores a nivel de cabezal y en sistemas de alta criticidad por la presencia de incrustaciones [16,17].
- Alta compatibilidad con los tratamientos químicos comúnmente aplicados en la industria petrolera, como lo son: desemulsificantes, dispersantes de asfaltenos e inhibidores de corrosión, entre otros [16].
- Disminuye la contaminación asociada al uso de tratamientos químicos sintéticos en las actividades de producción por ser a base de un producto natural.
- Permite el ahorro de divisas por sustitución de importaciones y elimina el monopolio existente en el sector, fortaleciendo la soberanía nacional y promoviendo la independencia tecnológica.
- Contribuye con la reducción de costos de operación asociados a la integridad de las instalaciones de producción. a la integridad de las instalaciones de producción.

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Aplicación del inhibidor de incrustaciones INTAV® en sistemas de la industria petrolera.

Para la evaluación en campo del inhibidor de incrustaciones INTAV®, es necesario llevar a cabo una serie de pasos que son descritos en la Figura 3. El primer paso para la aplicación del INTAV® en la industria petrolera consiste en la selección del sistema adecuado. Es decir, el mismo debe presentar problemas asociados a la precipitación de las incrustaciones de  $\text{CaCO}_3$ . Así mismo, se debe llevar a cabo el levantamiento de la información asociada al sistema, historial de criticidad, facilidades en superficie, entre otros.

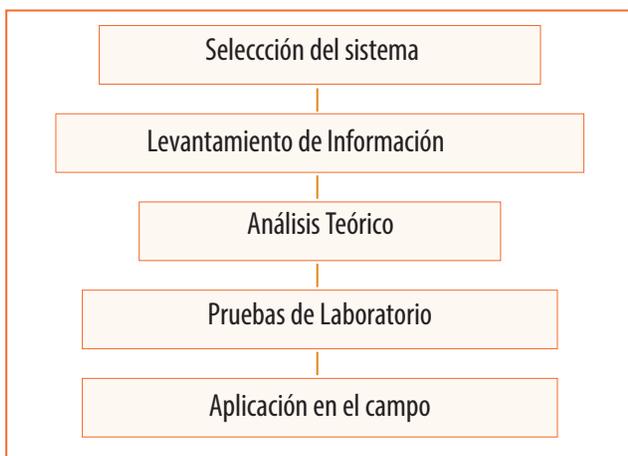


Figura 3. Actividades para la evaluación en campo del inhibidor de incrustaciones INTAV®



Figura 4. Sistemas de la industria petrolera Venezolana donde se aplicó el INTAV®

Otro de los pasos importantes antes de la aplicación en campo, consiste en realizar un estudio teórico para determinar la tendencia incrustante del sistema a fin de corroborar la criticidad del mismo. Para este estudio se realiza una caracterización física y química del agua asociada a la producción. El siguiente paso es realizar ensayos a escala laboratorio del desempeño del producto en aguas asociadas al sistema en evaluación. El último paso que procede del protocolo es la evaluación del desempeño del producto en el sistema seleccionado.

Para el seguimiento y control de la aplicación del INTAV® en campo, se instalan cupones de incrustaciones, los cuales son revisados durante la prueba. Además se realiza un registro diario de la presión y temperatura, con el fin de identificar posibles obstrucciones en las líneas de flujo durante la aplicación del producto. El tiempo de duración establecido para las pruebas de campo es de 30 días continuos.

### RESULTADOS DE LAS APLICACIONES EN CAMPO DEL INTAV®

El inhibidor de incrustaciones INTAV® fue evaluado en 3 sistemas de características diferentes de la industria petrolera, los cuales poseen una alta criticidad por presencia de incrustaciones de  $C_aCO_3$ . En la Figura 4 se presentan los estados donde fue evaluado el producto.

Los sistemas seleccionados para la aplicación del INTAV® poseen diferentes condiciones operacionales que permitieron validar la eficiencia del producto y definir parte de la ventana operacional del mismo.

Sistema 1: prueba con inyección a nivel de superficie en pozo productor del Oriente de Venezuela.

El pozo seleccionado en el Oriente presentaba una producción a la fecha de la prueba de 2880 barriles brutos por día (BBPD) y 576 barriles netos por día (BNPD), con un corte de agua y sedimentos (AyS) aproximado del 80 %. Así mismo, recibía un tratamiento comercial antiincrustante de 7 gal/día, el cual era inyectado a nivel de cabezal del pozo. Los principales problemas de incrustaciones que presentaba dicho pozo al momento del estudio, se encontraban a nivel del cabezal, específicamente en la zona ubicada después del reductor o choque y a lo largo del bajante. En la Figura 5 se presenta el esquema del pozo.

Para la evaluación del desempeño del inhibidor de incrustaciones INTAV®, el pozo seleccionado cuenta con facilidades en superficie que permiten realizar el seguimiento y control de la eficiencia del antiincrustante, entre las cuales se pueden mencionar: dos puntos para la inserción de cupones de incrustaciones en la línea, un manómetro en el cabezal y otro en la línea, además de facilidades para la toma de muestras del agua de asociada a la producción (Figura 5).

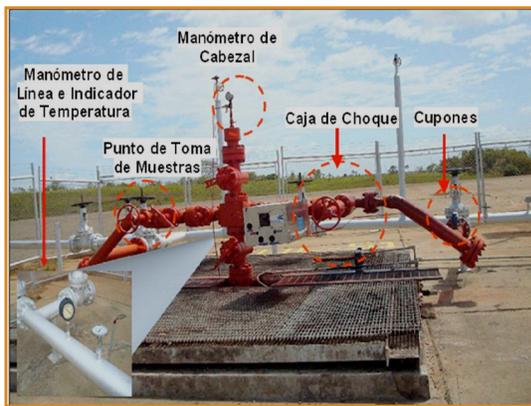


Figura 5. Esquema del pozo productor con inyección a superficie en el Oriente

La evaluación del INTAV® en el pozo seleccionado en el Oriente del país, tuvo una duración de 30 días continuos, en los cuales se realizaron cuatro inspecciones visuales de los cupones de incrustaciones instalados en el pozo (Figura 6). En todas las inspecciones realizadas no se observaron sólidos incrustantes. Tomando en consideración estos resultados, se realizó un ajuste en la dosis del inhibidor INTAV® de 7 a 2,6 gal/día, representando una disminución del 63% en comparación a la dosis empleada con el producto comercial [16]. En base a los resultados obtenidos en esta evaluación, se pudo evidenciar que el INTAV® resultó eficiente para la inhibición de incrustaciones en este sistema (Figura 6), superando el desempeño del producto comercial.

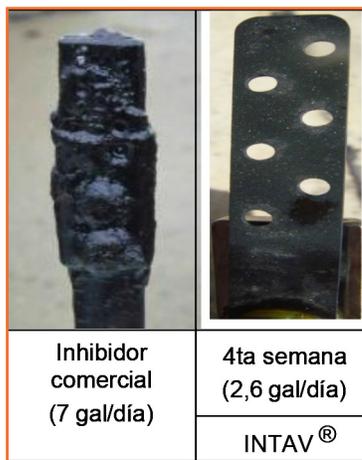


Figura 6. Evaluación del INTAV® en un pozo productor del Oriente de Venezuela

### Sistema 2: prueba con inyección a fondo en pozo productor de los Llanos Centrales de Venezuela

A la fecha de la prueba, el pozo evaluado en los Llanos centrales presentaba una producción de 2837 BBPD y BNPD, con AyS del

94 %. Los mayores problemas de incrustación que se presentaban en el sistema al momento de la evaluación se ubicaban entre los 3000 y 6000 pies de profundidad, coincidiendo con la zona donde se encuentra ubicada una bomba electrosumergible de levantamiento artificial (5000 pies). Dada la recurrencia de la precipitación de sólidos incrustantes, el pozo al momento de la prueba estaba recibiendo un tratamiento antiincrustante comercial a fondo de pozo con una inyección continua de 5 gal/día. Sin embargo, como se muestra en la Figura 7 [17], el producto comercial empleado en el pozo era eficiente en la inhibición de incrustaciones. En la Figura 7 se presenta el esquema de pozo productor seleccionado ubicado en los Llanos Centrales de Venezuela.

Este sistema cuenta con las facilidades en superficie (Figura 7) que permiten evaluar satisfactoriamente la efectividad de los productos antiincrustantes. Entre las facilidades se pueden mencionar las siguientes: dos capilares para la inyección de los inhibidores de incrustaciones, un bypass que permite desmontar el cabezal para una mejor inspección visual, facilidades para el montaje y desmontaje de testigos (cupones) y punto de toma de muestras del agua de formación. La prueba de campo con el inhibidor de incrustaciones INTAV® tuvo una duración de 25 días continuos, en los cuales se realizaron 3 revisiones de los testigos (cabezal del pozo y cupones) para realizar el seguimiento y control del desempeño del producto INTAV®. La dosis óptima obtenida durante la evaluación en campo con el inhibidor de incrustaciones INTAV® fue de 6 gal/día, que en comparación con el inhibidor comercial, se observa un desempeño significativamente mejor en la inhibición de incrustaciones. Los resultados de estas inspecciones se presentan en la Figura 8[17].

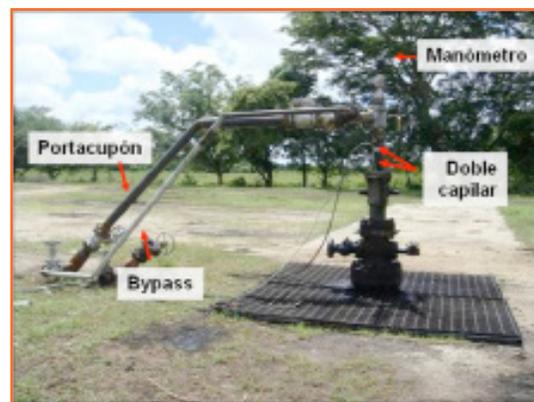


Figura 7. Esquema del pozo productor con inyección a fondo en los Llanos Centrales

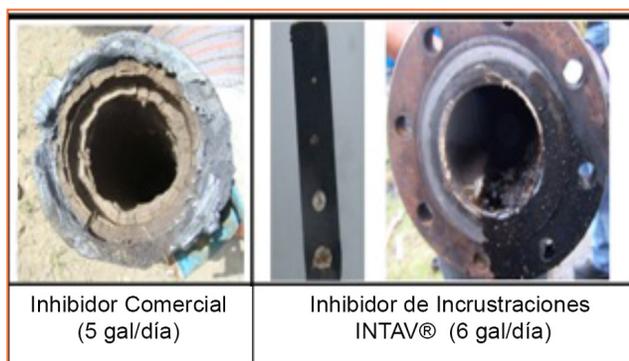


Figura 8. Evaluación del INTAV® en un pozo productor de los Llanos Centrales de Venezuela

### Sistema 3: prueba con inyección a nivel de superficie en un oleoducto de la región de la Faja Petrolífera del Orinoco Hugo Chávez

El oleoducto seleccionado para la evaluación del desempeño del INTAV® como inhibidor de incrustaciones, fue una línea de transferencia de una producción de 2.700 BBPD y 1.300 BNPD. Al momento del estudio, este sistema presentaba fallas debido a la presencia de incrustaciones en diversas secciones de la tubería, evidenciándose una presurización, y por tanto una restricción de flujo. Dado los inconvenientes presentados en la línea por causa de la deposición de sólidos incrustantes, fue necesario realizar el reemplazo total de la línea, lo que trajo como consecuencia altos desembolsos a la industria. En la Figura 9 se presenta el esquema del oleoducto.

Este oleoducto (Figura 9) cuenta con facilidades de superficie que permiten realizar la evaluación del inhibidor de incrustaciones INTAV® de manera eficiente. Entre las facilidades que se encuentran en el sistema se pueden mencionar las siguientes:

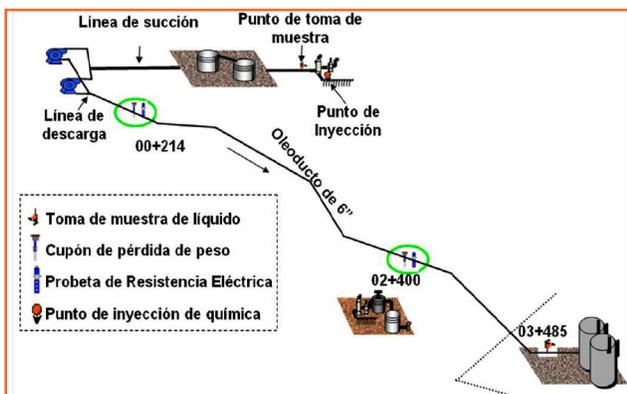


Figura 9. Esquema del Oleoducto de la Faja Petrolífera del Orinoco Hugo Chávez

puntos para la inserción de cupones de incrustaciones en la línea, facilidades para la toma de muestras de aguas de formación, manómetros en la línea, entre otras.

Para iniciar la prueba de campo con el INTAV® fue necesario reemplazar el cupón de incrustaciones que tenía 40 días instalado en la línea, con una inyección continua del inhibidor comercial de 6 gal/día [ ]. Posteriormente, se procedió a analizar los sólidos depositados en el cupón, donde se determinó la presencia de productos de corrosión. Cabe acotar, que el oleoducto a la fecha de la evaluación con el INTAV® no estaba recibiendo ningún tipo de tratamiento para mitigar el fenómeno de corrosión.

La evaluación del INTAV® tuvo una duración de 30 días continuos, y se estableció como dosis inicial 8,6 gal/día. Durante el lapso de la prueba se llevaron a cabo cuatro inspecciones visuales de los cupones, en las cuales no se observó presencia de sólidos incrustantes. En el transcurso de la evaluación se logró una disminución de la dosis del producto de 8,6 a 2,7 gal/día, representando esto una disminución del 69% respecto al inhibidor comercial. Con los resultados obtenidos se puede concluir que el inhibidor de incrustaciones INTAV® demostró ser eficiente para el sistema (Figura 10).

Como se observa en la Figura 10, el inhibidor de incrustaciones INTAV® resultó eficiente en la mitigación de incrustaciones en este sistema, superando el desempeño del producto comercial aplicado.

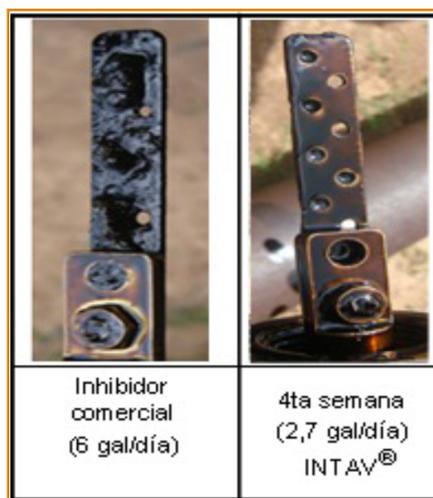


Figura 10. Evaluación del INTAV® en región de la Faja Petrolífera del Orinoco Hugo Chávez

## CONCLUSIONES

El inhibidor de incrustaciones INTAV® demostró ser eficaz en la prevención de incrustaciones de carbonato de calcio bajo diferentes condiciones de estudio.

El INTAV® presentó un mejor desempeño que los inhibidores de incrustaciones comerciales empleados en las diferentes áreas operacionales donde fue aplicado.

En la mayoría de los sistemas estudiados, se logró reducir las dosis del inhibidor de incrustaciones hasta un 69 %, manteniendo en todos los casos su eficiencia y protegiendo la integridad de las instalaciones.

## REFERENCIAS

- [1] Kellan A. Production Chemicals for the oil and gas industry. Taylor & Francis group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, Boca Raton, FL, USA, CRC press.
- [2] Collins I. Scale management and risk assessment for deepwater developments. *World Oil* (May): 2003, 62.
- [3] Rogers L.A., Varughese K., Prestwich S.M., Waggett G.G., Salimi M.H., Oddo J.E., Street E.H.J., and Tomson M.B. Use of Inhibitors for Scale Control in Brine-Producing Gas and Oil Wells. *SPE Prod Eng* 5 1990. (1): 77–82. SPE-15457-PA. DOI: 10.2118/15457-PA.
- [4] Vetter O. An evaluation of scale inhibitors . *J PETROL TECHNOL* 24(8): 997 – 1006. 0149-2136. 1972.
- [5] Viloria A. et al. Inventor. Intevep, S.A., Beneficiario. Aloe derived Scale Inhibitor. Estados Unidos, patente N° US 2007/0281866 A1. 2007.[6] Danhof I. "Position Statement on Polysaccharides". 2003. Disponible en: <http://www.iasc.org/poly.html>. Fecha: 08-03-2010. Hora: 10:00 am.
- [7] Tai-nin J.; et al. "Chemical characterization of the immunomodulating polysaccharide of Aloe vera" Disponible en: <http://www.iasc.org/AloeStructure080604.pdf>. (2004). Fecha: 16-11-2007. Hora: 10:00am.
- [8] Tai-nin J.; et al. "Chemical characterization of the immunomodulating polysaccharide of Aloe vera" Disponible en: <http://www.iasc.org/AloeStructure080604.pdf>. (2004). Fecha: 16-11-2007. Hora: 10:00am.
- [9] Demadis K; et al. Chemistry of Organophosphonate Scale Growth Inhibitors: 3. Physicochemical Aspects of 2-Phosphonobutane-1,2,4-Tricarboxylate (PBTC) And Its Effect on CaCO<sub>3</sub> Crystal Growth. *Bioinorganic Chemistry and Applications*. 2005, Vol. 3, N° 3-4.

[10] Sawada K. The mechanisms of crystallization and transformation of calcium carbonates. *Pure & Appl. Chem*. 1997, Vol 69, N° 5. Pp 921-928.

[11] Li L.; Fang, Y.; Vreeker R.; Appelqvist I. . Reexamining the Egg-Box Model in Calcium - Alginate Gels with X-ray Diffraction. *Biomacromolecules*. 2007, Vol. 8, N° 2.

[12] Keita Kashima and Masanao Imai. *Advanced Membrane Material from Marine Biological Polymer and Sensitive Molecular-Size Recognition for Promising Separation Technology, Advancing Desalination*, Prof. Robert Y. Ning (Ed.), ISBN: 978-953-51-0704-0, InTech, 2012. DOI: 10.5772/50734. Available from: <http://www.intechopen.com/books/advancing-desalination/advanced-membrane-material-from-marine-biological-polymer-and-sensitive-molecular-size-recognition-f>.

[13] Díaz E.; Villarán M.; Río F.; Ramírez C.; Lorenzo L. Utilización de Adsorbentes basados en Quitosano y Alginato sódico para la eliminación de iones metálicos: Cu+2, Pb+2, Cr+3 y Co+2. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 2007, Vol. 8, N°1.

[14] Iain C. M. *Industrial Polysaccharides*. *Pure & Appl. Chem*. 1989, Vol 61, N° 7. Pp 1315-1322.

[15] Pereira C. et. al. Evaluación ecotoxicológica del producto tecnológico INTAVTM utilizando organismos terrestres y dulceacuícolas. Documento técnico N° NTE-1290. PDVSA Intevep. Los Teques Venezuela. 2012.

[16] Castillo L. et al. Polisacáridos naturales como agentes inhibidores de incrustaciones. Documento técnico N° INT-11789. Los Teques: PDVSA PDVSA Intevep, 2008.

[17] Torín E. et al. Escalamiento tecnológico de un inhibidor de incrustaciones a base de Aloe vera grado industrial, Campo El Furrial. [Informe Técnico]. Documento Técnico INT-13273. Los Teques, Venezuela. PDVSA Intevep., 2010.

[18] Torín E. et al. Escalamiento tecnológico de un inhibidor de incrustaciones a base de Aloe vera grado industrial, Campo Silvan, Barinas. [Informe Técnico]. Documento Técnico INT-13529. Los Teques, Venezuela. PDVSA Intevep. 2011.

[Informe Técnico] Carrasquero M. et al. Escalamiento tecnológico de un inhibidor de incrustaciones a base de Aloe vera grado industrial, PDVSA Gas, Distrito San Tomé. [Informe Técnico]. Documento Técnico INT-13599. Los Teques, Venezuela. PDVSA Intevep. 2011.

## INHIBICIÓN DE HIDRATOS DE TETRAHIDROFURANO (THF) MEDIANTE COMPUESTOS NATURALES POLIHIDROXILADOS

**Eiluz TORÍN** **RESUMEN**

**AF-02**

**Rosa NADALES**

**Marvin RICAURTE**

**Alfredo VILORIA**

**María VALERA**

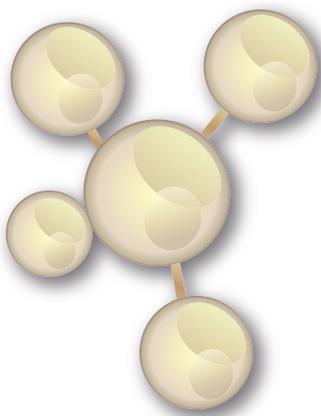
PDVSA Intevep

**María CARRASQUERO**

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

Venezuela está considerada como una de las naciones más importantes como potencial suplidor de energía gasífera por sus cuantiosas reservas de gas libre, las cuales se encuentran principalmente en el área de costa afuera. Actualmente, en el país se desarrollan proyectos en dicha área tales como: Mariscal Sucre, Plataforma Deltana y Rafael Urdaneta. En estos desarrollos, uno de los problemas de aseguramiento de flujo más frecuente es la formación de hidratos, que ocurre a altas presiones y bajas temperaturas, obstruyendo tuberías, válvulas y cabezales de pozo, causando pérdidas de producción y problemas de seguridad graves. Los tratamientos químicos convencionales que más se utilizan para mitigar este fenómeno son los inhibidores termodinámicos de alta dosificación como el metanol (MeOH) y monoetilenglicol (MEG). Sin embargo, la nueva tendencia es utilizar inhibidores de baja dosis, los cuales son capaces de controlar los aspectos cinéticos relacionados con el crecimiento de los hidratos. En este contexto, en Intevep se está desarrollando una nueva formulación para la inhibición de hidratos, a base de productos naturales polihidroxilados. Las pruebas a escala laboratorio han empleado el tetrahidrofurano (THF) como molécula formadora de hidratos, permitiendo la formación de estos sólidos a presión ambiental y bajas temperaturas. La evaluación de la eficiencia de la formulación se llevó a cabo mediante el seguimiento de la temperatura y la conductividad eléctrica, teniendo en cuenta la reacción exotérmica y la reducción de la movilidad de iones, respectivamente, como consecuencia de la formación de hidratos. Los resultados muestran que la nueva formulación inhibe eficazmente la formación de hidratos, cuando es aplicado en dosis de 15% v/v sobre el sistema líquido en estudio. La aplicación potencial de este producto en ambientes costa afuera disminuiría el impacto ambiental por tratarse de un producto natural, biodegradable y más eficiente en comparación con los inhibidores termodinámicos evaluados.

Palabras claves: Hidratos de Tetrahidrofurano, Inhibidores, Productos Naturales



## THF HYDRATES INHIBITION USING NATURAL POLYHYDROXYLATED COMPOUNDS

### **ABSTRACT**

Venezuela is considered one of the most important nations as potential gas energy supplier for its large reserves of non associated gas, which is mainly located offshore in the Caribbean Sea and the Atlantic Ocean. Currently, various projects are being developed in the country, such as Mariscal Sucre, Plataforma Deltana and Rafael Urdeneta, in order to exploit these gas reserves. In the development of gas fields one of the most common problems in flow assurance is the formation of hydrates, which occurs under high pressures and low temperatures conditions. The hydrates plugs can block pipelines, valves, wellheads, causing production interruption, security problems and equipment damages. Conventional chemical treatments most commonly used to mitigate this phenomenon are the thermodynamic hydrate inhibitors, used at high dosage, as methanol (MeOH) and monoethylene glycol (MEG). However, the new trend is to use low dosage inhibitors, which are able to control the growth kinetics of the hydrates. In this context, PDVSA Intevep is developing a new product for hydrate inhibition, based on natural polyhydroxylated compounds. In the laboratory scale testing, tetrahydrofuran (THF) has been used as a model molecule for the formation of hydrates at atmospheric pressure. The evaluation of the performance of the formulations was carried out by following the behavior of the temperature and the electrical conductivity in function of time, considering that the crystallization of hydrates is an exothermic process and ion mobility reduction as a result of hydrate formation. The potential application of this product in offshore environments could decrease the environmental impact because it is a natural product, biodegradable and comparable with conventional thermodynamic inhibitors.

Keywords: Tetrahydrofuran Hydrates, Inhibitors, Natural Products

Los hidratos son sólidos cristalinos, formados a partir de la interacción entre el agua y compuestos de bajo peso molecular. Dichos sólidos, conocidos también clatratos, presentan una estructura similar a la del hielo, con la diferencia que las moléculas formadoras de hidratos (moléculas huésped) se encuentran ubicadas en el interior de la red cristalina formada por moléculas de agua.

El tipo de estructura cristalina de los hidratos depende del tamaño de las moléculas huésped. Por ejemplo, el gas natural típicamente forma hidratos de estructura sII (Figura 1), mientras que el metano puro forma hidratos de estructura sI. Una tercera estructura, la sH, se forma con hidrocarburos más pesados que el butano (por ejemplo, ciclopentano), pero sólo si el metano está presente también [1]

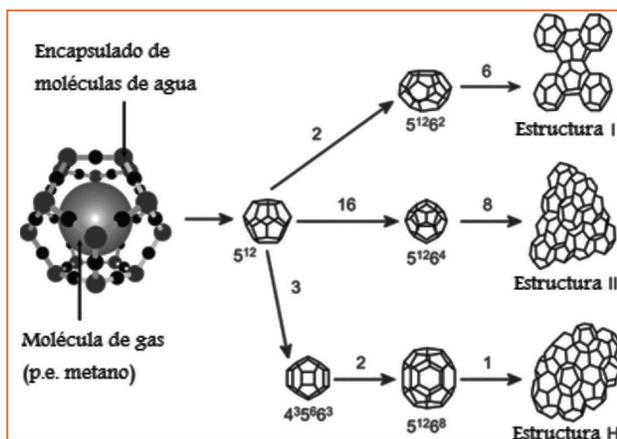


Figura 1. Estructuras cristalinas de los hidratos

A nivel cristalino, los hidratos están compuestos por dos tipos de cavidades diferentes, comúnmente conocidas como cavidades grandes y cavidades pequeñas. Desde el punto de vista termodinámico, no es necesario que todas las cavidades dentro de la estructura estén ocupadas por moléculas huésped, para que la misma sea estable [2].

A causa de la baja solubilidad que tienen las moléculas del gas natural en el agua, los hidratos se forman en la interfase gas líquido (g-l) y la transferencia de masa en esta interfase es la que controla el proceso de nucleación y crecimiento de los hidratos [3].

El tetrahidrofurano (THF) es un líquido incoloro, miscible en el agua y tiene la propiedad de formar hidratos de estructura sII a 4,4 °C a presión atmosférica.

La concentración de la solución acuosa de THF requerida para formar dichos hidratos es 21 % v/v, la cual corresponde a la relación estequiométrica requerida para ocupar las cavidades grandes de la estructura del clatrato [4].

El THF es utilizado como molécula modelo para el estudio de los procesos de formación y disociación de hidratos a presión atmosférica, dado que los efectos de transferencia de masa que ocurren en la interfase son eliminados. En las operaciones de producción de gas natural, la formación de hidratos puede ocasionar el bloqueo de líneas de flujo, válvulas y equipos, ocasionando el diferimiento de la producción y en muchos casos paradas obligatorias.

Actualmente, varias estrategias son aplicadas para combatir este fenómeno y garantizar el aseguramiento de flujo. Estas incluyen métodos mecánicos, térmicos, hidráulicos y métodos químicos [5]; estos últimos son los más aplicados en la industria de los hidrocarburos y están clasificados en tres tipos: termodinámicos, cinéticos y antiaglomerantes, siendo los termodinámicos los más ampliamente usados [6].

Los inhibidores termodinámicos alteran el potencial químico de la fase acuosa de forma tal que la curva de equilibrio de disociación es desplazada a temperaturas más bajas y presiones más altas [7]. Los más usados son el metanol (MeOH) y el monoetilenglicol (MEG). Normalmente, se emplean a altas dosis (10-60 %v/v en la fase acuosa) y se requieren costos elevados de mantenimiento y operación [8].

Los inhibidores cinéticos modifican la cinética del proceso de formación de los hidratos. Esto se logra mediante la prevención de la nucleación de los cristales, evitando su crecimiento. El efecto es dependiente del tiempo [7]. Ejemplos clásicos de inhibidores cinéticos son los compuestos poliméricos: polivinilpirrolidona y polivinilcaprolactama.

Por su parte, los inhibidores antiaglomerantes son surfactantes que se adhieren a los cristales de hidratos ayudando a estabilizar el cristal en una fase continua de petróleo [ ]. Al igual que los inhibidores cinéticos, se emplean a bajas concentraciones (0,1-1 %v/v en la fase acuosa). Algunos ejemplos de los inhibidores antiaglomerantes son los sulfonatos alquílicos aromáticos o los alquilfeniletóxilatos [7].

Dada la alta demanda de inhibidores de hidratos y en la búsqueda de incrementar la relación eficiencia/costo, además de promover el uso de inhibidores ambientalmente amigables, se ha incrementado el número de investigaciones al desarrollo de inhibidores -no convencionales- de origen natural, que permitan la mitigación de este fenómeno. Entre estas alternativas naturales se encuentran los compuestos polihidroxiados (con presencia de grupos -OH), los cuales prometen un comportamiento similar al de los inhibidores termodinámicos, pero con carácter amigable con el ambiente.

En este trabajo se presentan los resultados de la evaluación de compuestos polihidroxiados como inhibidores de formación de hidratos, considerando el riesgo potencial de formación de los mismos en los futuros desarrollos gasíferos costa afuera en Venezuela.

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### Reactivos

- Agua destilada (pH 6,7 – 6,8).
- Tetrahidrofurano (THF).
- Etilenglicol (EG).
- Monoetilenglicol (MEG).
- Inhibidor de hidratos a base de compuestos polihidroxiados.

### Equipos e Instrumentos

- Baño térmico.
- Dos (2) celdas de vidrio de capacidad de 50 mL, con doble camisa y tapa de cinco bocas.
- Dos (2) conductímetros
- Dos (2) termocuplas.
- Dos (2) termómetros de mercurio.
- Una (1) interfase (Field Point).
- Un (1) computador para el registro de datos.
- Varilla de vidrio (agitador).
- Mangueras de silicón para la interconexión de las celdas.
- Aislante.

### Montaje Experimental

El sistema experimental empleado en este estudio cuenta con dos celdas de vidrio en las cuales se colocan las soluciones a evaluar. La temperatura en el experimento es controlada por un baño térmico marca FRIGITERM, el cual contiene una mezcla de refrigerante de agua-etilenglicol al 50% v/v.

El fluido de enfriamiento es transportado a través de mangueras de silicón desde el baño térmico hasta las celdas, las cuales se encuentran conectadas en paralelo con el fin de garantizar un mejor control de la temperatura en el sistema.

En el experimento se emplea una varilla de vidrio para agitar la mezcla. Para las mediciones de conductividad y temperatura se emplean electrodos de conductividad y termocuplas en cada una de las celdas, respectivamente. En la Figura 2 se presenta el detalle del sistema experimental empleado en este estudio.

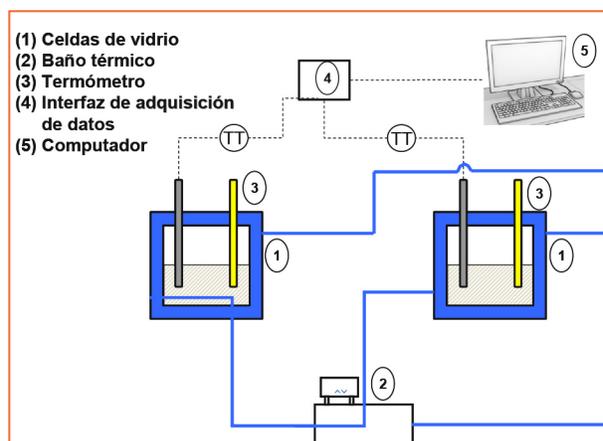


Figura 2. Montaje experimental para la evaluación de formación de hidratos de THF

El sistema cuenta con un registro continuo de los datos de temperatura y conductividad, que son almacenados en un computador. Durante el experimento se pueden observar los cambios de conductividad en la solución acuosa de THF y la evolución de la temperatura de enfriamiento en función del tiempo, en ausencia y presencia de inhibidores [ ]. Adicionalmente, con el fin de verificar y controlar el sistema de adquisición de datos de temperatura, se introducen en cada celda un termómetro de mercurio.

## Procedimiento

Se preparó la solución acuosa de THF en agua (21 % v/v THF - 79 % v/v agua) y se adicionó en las celdas de vidrio. El volumen requerido de la solución THF es calculado dependiendo de la concentración del inhibidor que se desea evaluar. Por diferencia se estima el volumen, tomando en consideración que el volumen total de la celda es 50 mL. Se agregó el inhibidor a evaluar y se procedió a agitar la mezcla con una varilla de vidrio.

Seguidamente, se procede a tapar las celdas y a insertar los electrodos de conductividad y las termocuplas en cada una de las celdas.

La temperatura del baño es fijada en  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Iniciado el ensayo se registran las condiciones iniciales de conductividad y temperatura para cada una de las celdas, así como las condiciones de temperatura y humedad relativa del laboratorio.

Una vez que en ambas celdas se ha alcanzado una temperatura de  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se inicia el registro continuo de los parámetros de temperatura y conductividad por un lapso de tiempo de 2 horas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Comportamiento del sistema THF-agua en ausencia de tratamientos químicos. Tal como se ha descrito en trabajos anteriores [9,10], el comportamiento de la conductividad y la temperatura para el sistema experimental de formación de hidratos evidencian su presencia. Por una parte, la disminución de la conductividad es reflejo de la disminución de movilidad iónica dentro del sistema THF-agua asociado a la formación de sólidos.

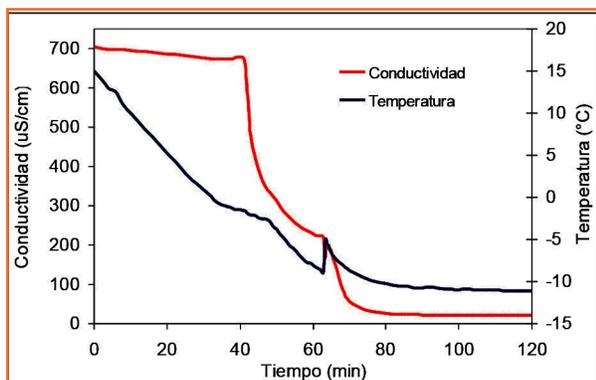


Figura 3. Comportamiento del sistema de hidratos de THF en ausencia de tratamiento químico (blanco)

En la Figura 3, el aumento de temperatura observado cerca del minuto 60 está asociado al calor que se libera durante el proceso de cristalización de los hidratos (proceso exotérmico) [9,10]. Adicionalmente, cerca del minuto 40 se observa una caída de la conductividad, la cual pudiese estar asociada con la etapa de nucleación de hidratos. Durante esta etapa, se sabe que existe un proceso inestable de formación y disociación de hidratos, el cual se da hasta que se alcanza un radio crítico de aglomerado de cristales de hidrato o cluster, luego del cual comienzan a crecer espontáneamente los sólidos, hasta lograr el taponamiento de líneas y equipos de producción [ 12].

Posteriormente, se observa una caída drástica de la conductividad asociada a etapa de propagación de los hidratos. Dicha etapa puede estar asociada al crecimiento continuo de cristales de hidratos una vez alcanzado el tamaño de cristal termodinámicamente estable [11]. Una vez que se han formado todos los cristales posibles, se pasa a la etapa de estabilización, donde al no existir disponibilidad de moléculas huésped con potencial de formación de hidratos, la conductividad permanece estable, y con valores similares a la conductividad del agua destilada ( $50\text{ }\mu\text{S/cm}$ ) [ 13].

Aunado al comportamiento evidenciado por la conductividad y la temperatura en función del tiempo durante la formación de hidratos de THF, una vez concluido el ensayo se realizó una inspección visual dentro del sistema para verificar la presencia de sólidos. La Figura 4 muestra lo observado durante la inspección, que evidencia la presencia de sólidos con apariencia muy similar al hielo, lo cual permite suponer la presencia de hidratos. Sin embargo, resulta conveniente la caracterización fisicoquímica de la naturaleza de estos sólidos, a fin de corroborar la hipótesis propuesta.



Figura 4. Presencia de sólidos dentro del sistema experimental de hidratos de THF

## Comportamiento del monoetilenglicol (MEG) como inhibidor de hidratos

Una vez observado el comportamiento del sistema en ausencia de tratamientos químicos, se procedió a evaluar el desempeño del MEG en dicho sistema empleando una concentración de 20 %v/v. La concentración fue seleccionada considerando las altas dosis que comúnmente se emplean en instalaciones con riesgo de formación de hidratos, de acuerdo a lo reportado en la literatura [14]. La Figura 5 presenta los resultados obtenidos en dichos ensayos.

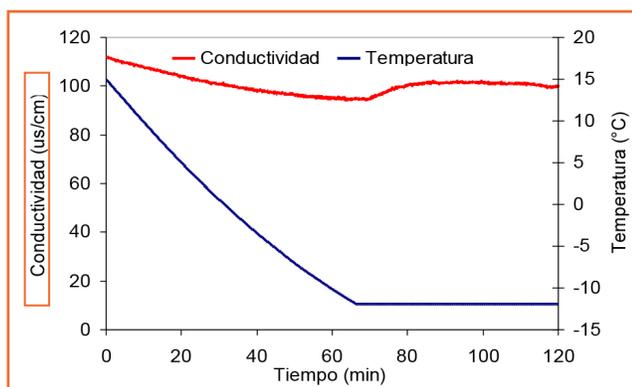


Figura 5. Comportamiento del sistema de hidratos de THF en presencia de MEG

En la Figura 5 se puede observar que para la dosis utilizada de MEG como inhibidor de hidratos, no se presentaron caídas bruscas de conductividad eléctrica, ni aumentos de temperatura relacionados con cambios exotérmicos. De acuerdo con lo anterior, se puede descartar la formación de sólidos (hidratos) para la concentración evaluada a las condiciones de estudio.

Este comportamiento estable de la conductividad está directamente relacionado con la adición del inhibidor termodinámico, el cual al ser soluble en agua, le confiere mayor estabilidad termodinámica a la solución acuosa resultante, en comparación con el agua pura que formaría la fase sólida de hidratos. Esta mayor estabilidad es debida al mayor potencial químico de la solución [11].

## Comportamiento del inhibidor de hidratos a base de compuestos polihidroxilados

En la evaluación del desempeño del inhibidor de hidratos formulado a base de compuestos naturales polihidroxilados en el sistema experimental de hidratos de THF, se aplicó dosis del 15 y 20 % v/v del producto. En las Figuras 6 y 7, se presenta el comportamiento de los parámetros temperatura y conductividad en presencia del 15 y 20 %v/v del inhibidor de hidratos formulado.

Para ambas dosificaciones evaluadas en este estudio, la formulación a base de compuestos naturales polihidroxilados mostró un desempeño similar al presentado por el inhibidor convencional estudiado (MEG).

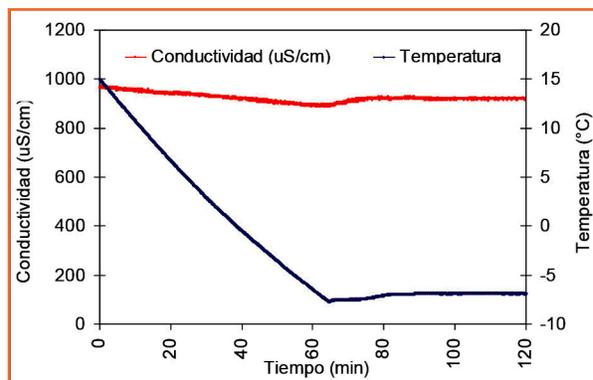


Figura 6. Evaluación del comportamiento inhibidor de hidratos a base de compuestos polihidroxilados (dosis: 15 %v/v)

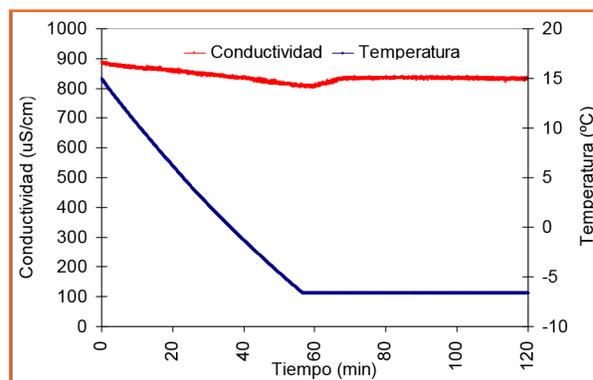


Figura 7. Evaluación del comportamiento inhibidor de hidratos a base de compuestos polihidroxilados (dosis: 20 %v/v)

No se observaron caídas drásticas de conductividad asociadas a la disminución de movilidad iónica por formación de sólidos, ni cambios exotérmicos de temperatura asociado al proceso de cristalización de hidratos.

Adicionalmente, se realizó una inspección visual del sistema experimental, luego de transcurrido el tiempo de ensayo, corroborándose la ausencia de sólidos (Figura 8). La coloración oscura dentro del recipiente se debe a la coloración de la formulación.



Figura 8. Ausencia de sólidos dentro del sistema experimental de hidratos de THF

Con respecto a la conductividad inicial de las soluciones estudiadas, se encontró que la presencia de compuestos polihidroxilados incrementa la conductividad un orden de magnitud en comparación con MEG, a la misma concentración, lo cual pudiese estar relacionado con la presencia de iones dentro de la formulación del inhibidor a base de compuestos polihidroxilados.

## CONCLUSIONES

La dosificación de 20%v/v de MEG, al ser aplicado en el sistema experimental de formación de hidratos de THF, arrojó un comportamiento estable de la conductividad (sin caídas bruscas) y de la temperatura (sin cambios exotérmicos), aunado a ausencia de sólidos en el sistema, lo cual comprueba su capacidad de inhibir hidratos a las condiciones evaluadas.

Las dosificaciones de 15 y 20 %v/v de la nueva formulación a base de compuestos naturales polihidroxilados, presentó un comportamiento comparable al del inhibidor convencional evaluado, no evidenciándose caídas bruscas de conductividad ni cambios exotérmicos de temperatura. De igual manera, no se observó presencia de sólidos dentro de las celdas de trabajo.

## REFERENCIAS

- [1] British Petroleum (BP). Statistical Review of World Energy. Obtenido de [www.bp.com](http://www.bp.com). 2013
- [2] Sólomom J., Spilsbury C. y Mark R. (2005). New challenges proven solutions. *Hydrocarbon Engineering*, 77-81.
- [3] Price B and Mortko R. A Simple, Flexible Proven Approach to Natural Gas Liquefaction. GASTECH, LNG, Natural Gas, LPG International Conference, Vienna. 1996
- [4] Guerrero R, González M y Guignan J. Processes of liquefied natural gas-State of the arts. 86th Annual Convention of Gas Processor Association. San Antonio. TX. USA. 2007
- [5] Tariq S. LNG Technology Selection. *Hydrocarbon Engineering*, Vol. 9, No2, pp. 71-76. 2004.
- [6] Javanmardi J., Nasrifar K., Najibi S. y Moshfeghian M. (2006), Feasibility of transporting LNG from South-Pars gas field to potential markets. *Applied Thermal Engineering*, 26, 1812–181.
- [7] Haselden G. (1977), "The liquefaction of natural gas". *Contemp. Phys.*, 18, 471-488.
- [8] Lee G., Smith R and Zhu X. Optimal Synthesis of Mixed-Refrigerant System for Low Temperature Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 41, no 20, pp. 5016-5028. 2002.
- [9] Finn A., Johnson G and Tomlinson T. Development in Natural Gas Liquefaction. *Hydrocarbon Processing*, Vol. 78, no4, pp. 47-59, April 1999.
- [10] Chiu C. (1978), Evaluate separation for LNG plants. *Hydrocarbon Processing*, Sept, 266-272.
- [11] Cao W., Lu X y Gu A. (2006), Parameter comparison of two small-scale natural gas liquefaction processes in skid-mounted packages, *Applied Thermal Engineering*, 26, 898-904.

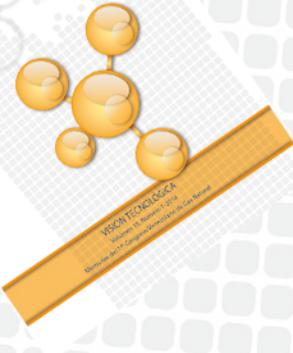
[12] Remelje C. and Hoadley A. An Exergy Analysis of Small-scale Liquefied Natural Gas (LNG) Liquefaction Processes. *Energy*, Volume 31, Issue 12, Pages 2005-2019, September 2006.

[13] Paradowski H. Propane Precooling Cycles for Increased LNG Train Capacity. LNG 14th Conference. Qatar 2004

[14] Guerrero R, Gonzalez M. Análisis Comparativo de Procesos de Licuefacción de Gas Natural. XVIII Convención Internacional de Gas 2008.

[15] Figueira, F.L. Lugo L., Olivera-Fuentes, C. Generalized parameters of the Stryjek–Vera and Gibbons–Laughton cohesion functions for use with cubic EOS of the van der Waals type. *Fluid Phase Equilibria* 259 (2007) 105–115.

[16] Sayyaadi H, Babaelahi M. Exergetic Optimization of a Refrigeration Cycle for Re-Liquefaction of LNG Boil-Off Gas. *Int. J. of Thermodynamics* Vol. 13 (No. 4), pp. 127-133, 2010.



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