

VISION FECNOLOGICA

VISIÓN TECNOLÓGICA VOLUMEN 12

Número 2 / 2010



MIEMBROS ACTUALES DEL CEDI

Presidente

Javier Pérez

Presidente Alterno Galanda Morfes

Secretario Luis Tovar

Secretario Suplente

Mary Berroterán

Miembros

Rosa Elena la Cruz José Vicente García Xiomara Gutiérrez Iván Machín Héctor Pineda Omayra Delgado Fernando Liendo Carlos Sequera Luis Aquino Ernesto López Douglas Ocando Santino Pilo

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, subscripción y canje de esta revista, favor dirigirse al Centro de Información Técnica, apartado postal 76343, Caracas 1070-A, Venezuela. Microformas disponibles a través de University Microfilms International, 300 N Zeeb Road, Ann Arbor, Mi 48106, EE.UU.

Diseño: José Enrique Bergolla PDVSA Intevep Fotografías: Fotos de autores Impresión: Imprenta Nacional

© 2010, Intevep, S. A. Hecho el depósito legal de ley Depósito Legal 199302MI44

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

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

ISSN 1315-0855



INFORMACIÓN PARA LOS AUTORES

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

En esta revista serán publicados:

- artículos de carácter tecnológico y científico, los cuales describen un conjunto de conocimientos técnicos, producto de actividades de investigación, asistencia e ingeniería; o de la experiencia de trabajo, que permitan crear o mejorar un proceso, un producto o una técnica;
- revisiones del estado del arte en temas de carácter tecnológico;
- comunicaciones cortas relacionadas con avances y nuevas técnicas desarrolladas o empleadas en la Industria;
- alertas tecnológicos 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 95, o superior, o sus similares en Macintosh.

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

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

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

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

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

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

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

Referencias: Los trabajos citados deben ser de dominio público, fácilmente accesibles. Las referencias se 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.

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

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

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

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

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

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

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



Estimado lector, cada día se hacen mayores los retos tecnológicos que se presentan en la industria del petróleo, haciéndose tangibles en toda la cadena de valor que va desde la exploración del hidrocarburo hasta lo inherente al comercio y suministro de los productos refinados de origen petrolero a escala nacional e internacional. Para enfrentar esto retos tecnológicos, la investigación y desarrollo en todas las áreas de la cadena de valor son de fundamental y estratégica importancia, ya que desde el mismo momento en que se concibe una idea, partiendo de una necesidad en las áreas operacionales, hasta su desarrollo y posterior prueba piloto, si procede, envuelve al técnico y al científico petrolero, en una serie de estudios fundamentales que permitan llegar a la ansiada meta de la Soberanía Tecnológica. En la medida que la dieta de nuestras refinerías disminuya de gravedad API, las dificultades y retos se incrementan y el ingenio científico es parte esencial de la ecuación que antecede a lo soberano.

En esta edición de la revista Visión Tecnológica se presentan artículos de diversa índole desde estudios de modelaje físico, determinación de correlaciones matemáticas, así como el diseño de formulaciones que permiten mejorar los combustibles, no olvidando los estudios ambientales y de los mercados a los cuales van dirigidos nuestros productos. Por supuesto, todos desarrollados y elaborados por los investigadores del Brazo Tecnológico de la Corporación que se conoce como PDVSA Intevep.

Es excelente la ocasión para recordar una de las reflexiones que hiciese el Presidente de la República Bolivariana de Venezuela, Hugo Chávez, en su discurso realizado el 1ero. de mayo de 2007, en el Acto de Nacionalización de la Faja Petrolífera de Orinoco: "Ahora, a partir de hoy los investigadores de PDVSA Intevep deben acelerar las operaciones, y del conocimiento en la praxis, deben acelerar las investigaciones para ir optimizando los procesos".

Hacia esa meta o visión presidencial se encaminan los desarrollos técnico-científicos que se exponen en la revista que hoy tienen en sus manos.

Galanda Morfes Editor Técnico



TABLADE CONTENIDO | VISIÓN TECNOLÓGICA

7 FLUJO GAS-LÍQUIDO EN TUBERÍAS SOBRE TERRENO DESNIVELADO: UN SUMARIO DEL COMPORTAMIENTO FÍSICO Y MODELOS

GAS-LIQUID FLOW IN HILLY-TERRAIN PIPELINES: A SUMMARY OF PHYSICAL BEHAVIOR AND MODELS

Raimundo Pardo, Nólides Guzmán

17 APLICACIÓN DE HUMEDALES CONSTRUIDOS DE FLUJO SUPERFICIAL A ESCALA INVERNADERO PARA LA REMOCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS (FENOLES) EN EFLUENTES DE PRODUCCIÓN DE PDVSA GAS ANACO

USE OF SUPERFICIAL FLOW CONSTRUCTED WETLAND AT GREENHOUSE SCALE FOR REMOTION OF ORGANIC COMPOUNDS (PHENOL) IN PRODUCED WATER OF PDVSA GAS ANACO José Marcano, Miguel López, Carmen Solano, Fernando Camacho, Aniuska Leal

29 FORMULACIÓN DE MICROEMULSIONES DE AGUA EN ACEITE UTILIZANDO CONCENTRACIONES BAJAS DE SURFACTANTE

FORMULATION OF WATER IN OIL MICROEMULSIONS USING LOW SURFACTANT CONCENTRATIONS

Xiomara Gutiérrez, Hercilio Rivas, Migdalia Carrasquero, Luis Marcano, Lenny Salas y Edward Martínez

- **39** GAS NATURAL LICUADO (GNL): MERCADOS Y TECNOLOGÍAS DE LICUEFACCIÓN LIQUEFIED NATURAL GAS (LNG): LIQUEFACTION MARKETS AND TECHNOLOGIES Luis Castillo, Rosa Nadales, Camilo González y Alfredo Viloria
- 49 DESARROLLO DEL CICLO TECNOLÓGICO DE UN INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES VERDE PARA LA INDUSTRIA DE LOS HIDROCARBUROS: INTAV[™]

DEVELOPMENT OF A GREEN SCALE INHIBITOR TECHNOLOGICAL CYCLE FOR THE HYDROCARBONS INDUSTRY: INTAV $^{\rm TM}$

Alfredo Viloria, Luis Castillo, José Antonio García, José Biomorgi, Elluz Torín, Magaly Henríquez, Margarita Navas, María Carrasquero, Pánfilo Masciangioli, Rosa Nadales, María Llamedo, Francisco Yánez, Luis García

59 NUEVO MODELO MATEMÁTICO PARA PREDECIR EL COMPORTAMIENTO DINÁMICO DE LAS VÁLVULAS IPO PARA LEVANTAMIENTO ARTIFICIAL POR GAS

A NEW MATHEMATICAL MODEL FOR THE PREDICTION OF THE DYNAMIC BEHAVIOR OF IPO GAS LIFT VALVES

Alí Hernández, Juan Carlos Iglesias

71 ÍNDICE DE AUTORES

5



FLUJO GAS-LÍQUIDO EN TUBERÍAS SOBRE TERRENO DESNIVELADO: UN SUMARIO DEL COMPORTAMIENTO FÍSICO Y MODELOS

RESUMEN

Raimundo Pardo PDVSA Intevep

Nólides Guzmán Universidad Central de Venezuela El flujo de gas-líquido en líneas de transporte de petróleo y gas sobre terreno desnivelado es un fenómeno muy complejo. Debido a los efectos del terreno desnivelado, los métodos en régimen estable para el cálculo del comportamiento del flujo no son suficientes. Predicciones de ingeniería confiables y métodos de análisis para este tipo de flujo son obligatorios en los proyectos petroleros modernos. Un sumario de las características observadas en campo, estudios experimentales y enfoques de los modelos relacionados con el flujo de gas-líquido en tuberías sobre terreno desnivelado es presentado en este trabajo. Eventos tales como flujo tapón no esperado, mayores caídas de presión y bloqueos de líquido pueden tener lugar durante la operación de una línea de transporte. En la revisión de la literatura se identifican experimentos y modelos teóricos que describen dicho comportamiento. Los modelos incluidos son: balances hidrostáticos dependientes del tiempo con segregación de fases y modelos unidimensionales tanto con el enfoque de mezcla como con el de dos fluidos. Estos modelos son la base de los códigos computacionales comerciales tales como OLGA y TACITE. La información condensada en este trabajo se considera de relevancia para el personal responsable de conducir las operaciones y efectuar análisis del flujo gas-líquido que muestre un comportamiento anómalo asociado con tuberías sobre terreno desnivelado.

Palabras clave: flujo gas-líquido, línea de transporte, modelos matemáticos

GAS-LIQUID FLOW IN HILLY-TERRAIN PIPELINES: A SUMMARY OF PHYSICAL BEHAVIOR AND MODELS

ABSTRACT

The gas-liquid flow in oil and gas transport pipelines over hilly-terrain is a very complex phenomenon. Due to hilly-terrain effects, the steady state methods for calculation of flow behavior are not enough. Reliable engineering prediction and analysis methods of this type of flow are compulsory for modern oilfield projects. A summary oilfield observed features, experimental studies and modeling approaches related to the gas-liquid flow in hilly-terrain pipelines are presented in this paper. Events like unexpected slug flow, higher pressure drops and liquid blockage might arise during the pipeline operation. Experiments and theoretical models describing this behavior are identified in the literature review. The models included are: time-dependent hydrostatic balances with gravitational segregation, mixture and two-fluid one-dimensional continuum models. These models are the base of well known commercial computer codes such as OLGA and TACITE. The information condensed in this work is considered to be of relevance for personnel responsible to conduct operations and analysis of gas-liquid flow exhibiting the anomalous behavior associated with hilly-terrain pipelines.

Keywords: gas-liquid flow, hilly-terrain, pipeline, mathematical models

ipelines transporting oil and gas mixtures are usually laid on hilly-terrain. Pipeline elevation changes might go from small irregularities to large height changes like those encountered in mountainous terrains, seabed and sand dunes. These pipes carry the produced fluids from the wellhead to the primary separation facilities where free gas is removed from the liquid. The multiphase flow in pipes over hilly-terrain exhibits a complex, highly fluctuating behavior. This flow is more difficult to study than the traditional flow in straight pipes, being horizontal, vertical or inclined. A favorable combination of terrain irregularities and flow conditions may lead to the accumulation of liquid at the lower levels of the pipe and pressure build-up. Large liquid slugs can be formed, which will eventually be put in sudden motion by pressure unbalances, thus generating an unsteady multiphase flow.

Two-phase flow in hilly-terrain pipes is important due to its impact on surface processing facilities and, in general, over the whole oil and gas production system. Facilities must be designed to handle large fluctuations of fluid flow produced by the influence of terrain irregularities. Diverse problems may arise such as: a) overflow of gas-liquid separators due to large liquid slugs, b) impaired production from natural flowing and gas-lifted oil wells because of pressure build-up at the wellhead, c) pipeline structural failures caused by the impact of fast, massive liquid slugs, and d) large unexpected pressure drops [1, 2].

Two-phase flow in hilly-terrain has been studied theoretically and experimentally during the previous three decades. An excellent introduction to this subject from an engineering point of view can be found in Shoham [3]. After performing



7

a literature review of two-phase flow in hilly-terrain pipes and risers, the authors realized that a summary of the relevant information on this subject would be welcome by oilfield engineers and people not familiar with the subject. In this work, a review of the published literature on the subject is performed, summarizing the observed features in experiments, field tests and theoretical modeling. The concepts covered here are at the core of more evolved topics like transient two-phase flow in completely horizontal pipes, flow instabilities, severe slugging in pipeline-riser systems and slug tracking models, each being a subject apart.

FEATURES OBSERVED IN FIELD OPERATIONS AND EXPERIMENTS

Two-phase flow in hilly-terrain pipelines exhibits some remarkable features observable at the macro scale or field operational level. Hints of this anomalous behavior were pointed out since the early eighties [4, 5]. The observed physical behavior of flow in hilly-terrain that distinguishes it from flow in a straight pipe is summarized below.

Unexpected flow pattern. The two-phase flow pattern in any section of a hilly-terrain pipe is likely to be different from the pattern that should exist if the pipe were completely horizontal. For example, the flow pattern present in an upward pipe section might persist in the downward section [6]. The reason for this to happen is that the flow pattern transition due to changes in pipe angle is not instantaneous. Instead, a certain amount of time is required to reach the new equilibrium conditions. If this time is large compared to that required by the fluids to flow through the pipe geometry change, the equilibrium might not be reached at all [7, 8].

Different pressure drops. Pressure gradients could be significantly different in transient hilly-terrain flow than in steady-state flow. If steady-state methods are used to estimate pressure drops, their values might be inaccurate and a departure from the measured values could be important [7]. Steady-state methods may underestimate the pressure drop in the range of 15 to 20% [1].

Terrain slugging. For low liquid velocities, the liquid is prone to pool at the lower sections or valleys of a pipeline [3, 8–10]. This liquid accumulation builds-up until a blockage of the pipe cross sectional area occurs. Thus, a large liquid slug is formed. Sooner or later, this large slug will be put in sudden motion when the hydrostatic pressure between the pipe inlet and the obstruction is large enough. This slug can persist for long distances [1, 7, 10–13]. Moreover, during pipeline transient operation, such as opening and closing of valves, start up and shutdown, large liquid slugs can be accumulated [1, 14]. Other minor events related to the liquid

blockage are oscillations of wellhead back pressure and disturbances of the normal operation of gas-liquid separators [1, 15].

Summaries of experiments in hilly-terrain loops are described in the literature [2, 6, 12, 15–17]. These loops consist of a transparent pipe with usually one or two hills and valleys in order to simulate specific trajectories. Experiments in transient two-phase flow in hilly-terrain are very complex because the diversity in pipe trajectory and flow rates is endless. A results comparison from different sources is not likely to yield any meaningful universal conclusion. Linga [16] says '...as terrain slugging is a strongly system dependent phenomenon, the obtained results cannot be extrapolated directly to an arbitrary field transport system. To do that a dynamic twophase flow simulator is necessary'. Nevertheless, it can be said that experiments reported in the literature have three general objectives: a) reproduce the conditions leading to the observed terrain induced slugging in field pipelines, b) mathematical model testing and c) data generation to further improve said models.

Two broad types of flowing behavior are found in experiments: stable flow and terrain induced slugging [12, 16]. Stable, steady-state flow occurs once the transient flow due to start up has vanished. The transient flow consists of filling up the pipe and further development of stable flow patterns in the uphill and downhill sections. On the other hand, the terrain induced slugging flow exhibits a non-steady, cyclic behavior. Here, liquid accumulates in the valleys of the pipe until it gets expelled out of the system, resembling the same phenomenon already mentioned in the field pipes due to liquid blockage.

MODELS

This section contains a summary of the fluid mechanics modeling techniques that have been applied to transient multiphase flow in hilly-terrain pipelines for crude oil and gas transportation. Another review which includes thermodynamic models and numerical schemes can be found in Lopez & Dhulesia [18]. Two-phase models used for pipes in hilly-terrain are a simplification of rigorous continuum mechanics models, which were written long before the petroleum industry became aware of this type of transient flow. See for example Delhaye [19]. The models included in the present work can be broadly divided into two families, depending upon its core approach: a) quasi-equilibrium models [20–23] and b) two-fluid models [9–11, 24–26].

Quasi-equilibrium models

This approach assumes that there is no need to consider the

time derivative in the momentum equation for transient analysis since the time rate of change in an oil and gas transportation pipeline are rather slow. So, linear steadystate momentum equations are used. On the other hand, mass balance does include the time derivative to take into account variable flow rates along the pipe.

Taitel et al. [20] proposed a model with constant gas flow rate at any cross section of the pipe. The equation $\partial A_{i}/\partial t + \partial Q_{i}/\partial x = 0$ is the liquid mass balance, which includes the time derivative for the area occupied by the liquid and it is the only transient equation of the model. The basic statement is completed considering the existence of three flow patterns: stratified, slug and bubble. Momentum equations for each pattern are proposed based on previous mechanistic models, all of them steady-state. Minami & Shoham [22] improved the flow pattern transition criteria to be used in transient conditions. In a later work, Taitel and Barnea [23] introduced a modification on the solution procedure of the basic Taitel et al.'s 1989 [20] model to take into account the variation of gas flow rate.

A model based on a hydrostatic pressure balance and separated phases was written by Taitel et al. [21]. The pipeline is broken down into straight inclined sections following the trajectory of the terrain. A mandatory condition is that no completely horizontal section is allowed. The gas and liquid are fed in a known quantity as a function of time at the pipe inlet. The flow rates are required to be low enough so friction losses can be neglected. The liquid is segregated at the bottom of the pipe and the gas goes up to the top of the pipe. In this way, the whole pipeline may be regarded as chain of U tubes partially filled with liquid. The amount of mass of gas and liquid will be determined by a hydrostatic pressure balance along the system. This model gives rise to a closed set of algebraic equations solved numerically. A stability analysis is performed on each of the flow modes that are possible.

Two-fluid models

a

In order to understand similarities and differences among the various two-fluid models, a common ground must be laid beforehand. We shall follow a general formulation of Yadigaroglu and Lahey [27]. Consider two fluids, gas and liquid, flowing in a non-specified flow pattern, onedimensional, time dependent flow, through a duct of any inclination. The continuity equations are:

$$\frac{\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_l \left\langle \alpha_l \right\rangle A_p \right)}{a} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial z} \left(\rho_l \left\langle \alpha_l \right\rangle \left\langle \mathbf{v}_l \right\rangle_l A_p \right)}_{b} = -\underbrace{\delta_{w'}}_{c}, \qquad (1)$$

$$\frac{\frac{\partial}{\partial_{l}}\left(\rho_{g}\langle\alpha_{g}\rangle A_{p}\right)}{\frac{\partial}{\partial_{z}}\left(\rho_{g}\langle\alpha_{g}\rangle\langle\mathbf{v}_{g}\rangle_{g}A_{p}\right)} = -\underbrace{\frac{\delta_{w'}}{c}}_{c}.$$
 (2)

Equation (1) is for liquid and Equation (2) $\delta w'$ is for gas. In Equations. (1) and (2) is the mass rate of liquid change into gas per unit axial length. Quantities in brackets () are averages over the pipe cross sectional defined as follows:

$$\langle \alpha_l \rangle = \frac{1}{A_p} \int_{A_p} \alpha_l \, dA, \tag{3}$$

$$\langle \alpha_g \rangle = \frac{1}{A_p} \int_{A_p} \alpha_g \, dA,$$
 (4)

$$\langle \mathbf{v}_l \rangle_l = \frac{1}{A_P \langle\!\langle \mathbf{\Omega}_l \rangle\!\rangle} \int_{A_P} \mathbf{v}_l \, \mathbf{\Omega}_l \, dA, \tag{5}$$

$$\langle \mathbf{v}_g \rangle_g = \frac{1}{A_p \langle \alpha_g \rangle} \int_{A_p} \mathbf{v}_g \alpha_g \, dA.$$
 (6)

Non-steady momentum equations for liquid and gas are respectively:

$$\underbrace{-\langle \alpha_l \rangle \frac{\partial p_l}{\partial z}}_{a} - \underbrace{g \rho_l \langle \alpha_l \rangle \sin \theta}_{b} - \underbrace{\frac{\tau_w P_l}{4A_p}}_{c} + \underbrace{\frac{\tau_l P_l}{A_p}}_{d} = \frac{\partial}{\partial_l} \underbrace{(\rho_l \langle \alpha_l \rangle \langle v_l \rangle_l)}_{e}$$
(7)
+
$$\underbrace{\frac{1}{A_p} \frac{\partial}{\partial_z} (\rho_l A_p \langle \alpha_l v^2_l \rangle)}_{f} + \underbrace{\frac{\delta w'}{A_p} (\eta \langle v_l \rangle_l + (1-\eta) \langle v_g \rangle_g)}_{g},$$

-
$$\underbrace{-\langle \alpha_l \rangle \frac{\partial p_g}{\partial z}}_{a} - \underbrace{g \rho_g \langle \alpha_g \rangle \sin \theta}_{b} - \underbrace{\frac{\tau_l P_l}{4A_p}}_{c} + \frac{\tau_w g P_g}{A_p} = \frac{\partial}{\partial_l} \underbrace{(\rho_g \langle \alpha_g \rangle \langle v_g \rangle_g)}_{e}$$
+
$$\underbrace{\frac{1}{A_p} \frac{\partial}{\partial_z} (\rho_g A_p \langle \alpha_g v^2_g \rangle)}_{f} + \underbrace{\frac{\delta w'}{A_p} (\eta \langle v_l \rangle_l + (1-\eta) \langle v_g \rangle_g)}_{g}.$$
(8)

Term a of Equations . (7) and (8) is the pressure gradient, which is different in the liquid and in the gas for the two-fluid model. Term b is the gravitational pressure gradient. Terms c and d are the frictional forces generated by the presence of solid surfaces and a vapor-liquid interface. Terms e and f are the temporal and convective accelerations.

Term q is the momentum exchange due to evaporation of liquid into gas. The n factor, that seems to be first proposed by Wallis [28], distributes the momentum exchange between phases. The value of n is process dependent. A further simplification of the two-fluid model is the drift-flux model. Here, there is just one momentum equation for a mixture of liquid and gas with the same pressure gradient. Phases are allowed to move at different velocities or drift with a relative velocity.

In the literature, there are some warnings about the mathematical form of Equations . (7) and (8) [3, 20, 29]. Taitel [29] points out that '... there are some basic mathematical problems with this model as the formulation is not always well-posed'. An example of a stable formulation of the twofluid model is presented by Song & Ishii [30].

9

A review of some two-fluid and related models available in the open literature is presented below. Since velocities and fluid fractions used in these models are always area averages, brackets are dropped for the sake of simplicity. Focus is done on the mass conservation and momentum equations.

Sarica et al. [10] proposed a model consisting of a combination of the straight inclined sections (see [21]) and a drift-flux model. The flow model in hilly-terrain is an adaptation of the model developed for severe slugging in pipeline-riser systems with low liquid velocity [31]. The problem was split into downward sections and upward sections. For downward flow, there is one ordinary differential equation with respect to time for the gas and another for the liquid. For upward flow, there are mass conservation equations for gas and liquid, and a time dependent hydrostatic balance equation. These three equations are partial differential with respect to time and position along the upward inclined section. Closure relationships are provided to solve the system of equations.

A two-fluid concept for both steady and transient flow is presented by Bendiksen et al. [9]. A set of six partial differential equations with respect to time and position along the pipe are considered. Mass transfer between phases, entrainment and deposition rates and possible mass sources are also taken into account. The model is, in principle, unified for all flow patterns, but in practice, adaptations must be made for each flow pattern using pertinent assumptions. The flow patterns considered are separated flow and distributed flow. Separated flow is further divided into stratified and annular mist. Likewise, distributed flow is disaggregated into bubble and slug flow. This model is the base of the OLGA computer code. Mass conservation and momentum equations are written down for liquid at the wall or bulk liquid, liquid droplets and the gas phase. The liquid (Equation 9), droplets (Equation 10) and gas (Equation 11) mass conservation equations are as follows:

$$\frac{\partial}{\partial_{l}}(\rho_{l}\alpha_{l}A_{p}) + \frac{\partial}{\partial_{z}}(\rho_{l}\alpha_{l}\nu_{l}A_{p}) - \delta_{w'}\left(\underbrace{\frac{\alpha_{l}}{\alpha_{l} + \alpha_{d}}}_{a}\right) + \left(-\underbrace{\psi_{e}}_{b} + \underbrace{\psi_{d}}_{c} + \underbrace{G_{l}}_{d}\right)A_{p},$$
(9)

$$\frac{\partial}{\partial_{l}}(\rho_{l}\alpha_{l}A_{p}) + \frac{\partial}{\partial_{z}}(\rho_{l}\alpha_{l}\nu_{l}A_{p}) - \delta_{w'}\left(\frac{\alpha_{l}}{\alpha_{l}+\alpha_{d}}\right) + \left(-\underbrace{\psi_{e}}_{e} + \underbrace{\psi_{d}}_{e} + \underbrace{G_{l}}_{e}\right)A_{p},$$
(10)

$$\frac{\partial}{\partial_{t}}(\rho_{g}\alpha_{g}A_{p}) + \frac{\partial}{\partial_{z}}(\rho_{g}\alpha_{g}\mathbf{v}_{g}A_{p}) = \underbrace{\delta_{w'}}_{a} + \underbrace{G_{g}A_{p}}_{b}, \tag{11}$$

$$\alpha_l + \alpha_d + \alpha_g = 1. \tag{12}$$

The model above distributes the liquid mass into two streams,

one for bulk liquid and the other one made up of droplets. Thus, the liquid mass evaporated from the bulk liquid and from the droplets represented by terms a in Equations . (9) and (10) is accounted for in term a of Equation (11). Also, there is the possibility of liquid jumping back and forth between the bulk liquid and the droplets stream through the terms *b* and *c* of Equations (9) and (10). Finally, liquid can get into the pipe through terms *d* of Equation (9) and (10) and term *b* of Equation (11).

The momentum equations are:

$$-\alpha_{l}\frac{\partial_{p}}{\partial_{z}} - g\rho_{l}\alpha_{l}\sin\theta - \underbrace{\frac{1}{2}\lambda_{l}\rho_{l}|v_{l}|v_{l}\left(\frac{P_{l}}{4A_{p}}\right)}{a} + \underbrace{\frac{1}{2}\lambda_{i}\rho_{g}|v_{r}|v_{r}\left(\frac{P_{i}}{4A_{p}}\right)}{b} = \frac{\partial}{\partial_{t}}\left(\rho_{l}\alpha_{l}v_{l}\right) + \frac{1}{A_{p}}\frac{\partial}{\partial_{z}}\left(\rho_{l}A_{p}\alpha_{l}v_{l}^{2}\right) \quad (13)$$

$$+\underbrace{\frac{\delta_{w'}}{A_{p}}\frac{\alpha_{l}}{\alpha_{l}+\alpha_{d}}v_{a}}{c} + \underbrace{\psi_{e}v_{i}}{d} - \underbrace{\psi_{d}v_{d}}{e} - \underbrace{\alpha_{l}D\left(\rho_{l}-\rho_{g}\right)g\frac{\partial\alpha_{l}}{\partial_{z}}\cos\theta}{f}, \quad (14)$$

$$\alpha_{d}\frac{\partial_{p}}{\partial_{z}} - g\rho_{l}\alpha_{d}\sin\theta + \underbrace{F}_{a} = \frac{\partial}{\partial_{t}}\left(\rho_{l}\alpha_{d}v_{d}\right) + \frac{1}{A_{p}}\frac{\partial}{\partial_{z}}\left(\rho_{l}A_{p}\alpha_{d}v_{d}^{2}\right)$$

$$+ \underbrace{\frac{\delta_{w'}}{A_{p}}\frac{\alpha_{d}}{\alpha_{l}+\alpha_{d}}v_{a}}{b} - \underbrace{\psi_{e}v_{l}}{c} - \underbrace{\psi_{d}v_{d}}{d}, \quad (14)$$

$$- \alpha_{g}\frac{\partial_{p}}{\partial_{z}} - g\rho_{g}\alpha_{g}sin\theta - \underbrace{\frac{1}{2}\lambda_{g}\rho_{g}|v_{g}|v_{g}\left(\frac{P_{g}}{4A_{p}}\right)}{a}$$

$$- \underbrace{\frac{1}{2}\lambda_{i}\rho_{g}|v_{r}|v_{r}\left(\frac{P_{i}}{4A_{p}}\right)}{b} - \underbrace{F}_{c} = \frac{\partial}{\partial_{t}}\left(\rho_{g}\alpha_{g}v_{g}\right) + \frac{1}{A_{p}}\frac{\partial}{\partial_{z}}\left(\rho_{g}A_{p}\alpha_{g}v_{g}^{2}\right)$$

$$- \underbrace{\frac{\delta_{w'}}{A_{p}}v_{a}}{d}. \quad (15)$$

There is no pressure distinction between phases, so. $p_1 = p_a = p$. This is a simplification with respect to Equations (7) and (8) where each phase is considered to have different pressure. The shear stress terms c and d of Equations (7) and (8) are present in the form of a friction factor in terms a and b of Equations (13) and (15) where λ_i , λ_a and λ_i are the liquid, gas and interfacial friction factors, respectively. The variable v is the relative velocity between gas and liquid calculated as $v_a = R_d(v_1 - vg)$, where R_d is a slip factor. On the other hand, droplets are under the influence of a drag term F resulting from the interaction between gas and droplets by means of term a in Equation (14) and term c in Equation (15). Wall friction factors for gas and liquid and interfacial friction factors are given explicitly by the authors; λ_{i} and λ_{a} are those of either laminar or turbulent flow, as if it were pipe flow. Different λ formulas are given for annular and stratified flows. Momentum exchange between liquid and gas phases are terms c in Eq. (13), b in Equation (14) and d in Equation (15). Momentum changes derived from the entrainment

and deposition of droplets are taken into account by terms d and e in Equation (13) and terms c and d in Equation (14). Term f in Equation (13) takes into account a hydrostatic driving force due to liquid stratification.

A drift-flux type model for multiphase flow in pipes under steady-state and transient conditions is formulated by Pauchon et al. [24, 25]. The flow patterns are divided into two groups: separated flow (stratified and annular) and dispersed flow. A combination of these two flow patterns is possible, termed intermittent flow (slug and bubble). Four partial differential equations are written: mass conservation for liquid and gas, mixture momentum and mixture energy. Closure relationships are provided depending upon the flow pattern. This model is used by the TACITE software. Liquid and gas conservation Equations are (1) and (2) [24]. Being a drift-flux model, there is only one momentum equation:

$$-\frac{\partial_{p}}{\partial_{z}} - g(\rho_{g}\alpha_{g} + \rho_{l}\alpha_{l})\sin\theta + \frac{T^{*}}{a} - \frac{\partial}{\partial_{t}}(\rho_{g}\alpha_{g}\nu_{g} + \rho_{l}\alpha_{l}\nu_{l})$$

$$-\frac{\partial}{\partial_{z}} - (\rho_{g}\alpha_{g}\nu_{g}^{2} + \rho_{l}\alpha_{l}\nu_{l}^{2}) + \frac{\partial M_{c}}{\frac{\partial z}{b}}$$
(16)

Wall friction forces and interfacial forces are packed together in term a. This term is flow pattern dependent, no further detail is given by the authors. This is equivalent to terms *c* and *d* in Equation (7) and (8). Term *b* is the '... non-homogeneous distribution of void and velocities in the separated and dispersed parts' [24]. This element seems to allow the driftflux model to better accommodate different flow patterns. Nevertheless, the physics carried by *b* in Equation (16) is close to term *g* in Equations (7) and (8) because the variables that build M_c are related to momentum: densities, velocities, phase fractions and flow pattern, though η is absent.

De Henau & Raithby [26] presented a very detailed slug flow, two-fluid model. There are mass and conservation equations for gas and liquid. Proper closure relationships are provided in order to model the slug flow. A virtual mass definition is used to take into account the force needed to accelerate the liquid and to improve the stability of the system of equations. The mass conservation equations do not consider mass exchange between phases. So $\delta w'$ is set equal to zero in Equations (1) and (2). The momentum equations are:

$$-\alpha_{l}\frac{\partial_{Pl}}{\partial_{Z}} - g\rho_{l}\alpha_{l}\sin\theta + \underbrace{\frac{\Gamma_{Lw}}{Ap}}_{a} + \underbrace{\frac{\Gamma_{Li}}{Ap}}_{b} = \frac{\partial}{\partial_{t}}(\rho_{l}\alpha_{l}\nu_{l}) + \frac{1}{Ap}\frac{\partial}{\partial_{Z}}(\rho_{l}A_{p}\alpha_{l}\nu_{l}^{2}),$$
(17)
$$-\alpha_{l}\frac{\partial_{Pg}}{\partial_{Z}} - g\rho_{g}\alpha_{g}\sin\theta + \underbrace{\frac{\Gamma_{Gw}}{Ap}}_{a} + \underbrace{\frac{\Gamma_{Gi}}{Ap}}_{b} = \frac{\partial}{\partial_{t}}(\rho_{g}\alpha_{g}\nu_{g}) + \frac{1}{Ap}\frac{\partial}{\partial_{Z}}(\rho_{g}A_{p}\alpha_{g}\nu_{g}^{2}).$$
(18)

Terms a and b in Equations (17) and (18) represent the wall and interfacial friction forces. Explicit expressions for

these forces are found using a steady state control volume analysis of slug flow [32]. There is good agreement between experiments and predictions of this model [12].

A summary of the models mentioned before is presented in Table 1.

Formulation	Reference	Streams	Mass exchange	Flow pattern
Quasi-equilibrium	Taitel et al. [20] Taitel & Barnea [23]	Gas, liquid	No	Stratified, slug, bubble
Time-dependent	Taitel et al. [21]	Gas, liquid	No	Slug flow
hydrostatics	brostatics Sarica et al. [10]	Gas, liquid	No	Slug flow
Two-fluid	Bendiksen et al. [9]	Gas, bulk liquid, droplets	Yes	Stratified, annular, bubble, slug flow
	De Henau & Raithby [26]	Gas, liquid	No	Slug flow
Drift-flux	Pauchon et al. [24]	Gas, liquid	Yes	Stratified, annular, dispersed, slug flow

Table 1. Summary of models

Computer codes

In engineering practice, models are delivered through computer codes. The purpose of commercial codes like TACITE and OLGA is to predict: a) propagation of liquid slugs along the pipe, b) pressure and temperature profiles during transient flow generated by inlet flow rate variations, outlet depressurization, shutdown and restart, pigging operations and c) terrain induced slug flow [13]. Lesser known codes are PeTra [15] and PLAC [11].

OLGA was developed between 1984-1989 by the Institute for Energy Technology, Norway [33] and Sintef. This code has proved its usefulness for the design and analysis of pipelines over hilly-terrain, with good prediction capabilities for pressure drop, slug length and cyclic behavior of the flow. Applications of this code can be found elsewhere [33–35].

TACITE was the product of a cooperation of the Institut Français du Pétrole, Total, Elf Aquitaine, Institut de Mécanique des Fluides de Toulousse and the École Supérieure de Lyon. This code was tested against the Boussens and Sintef loops data [36]. Also, tests against Tulsa University Fluid Flow Project database of transient flow in pipes gave accurate results [25]. Other tests of TACITE and OLGA are presented in [14, 18, 37].

PLAC is a code adapted from the previous TRAC code used in nuclear power generation plants [11]. The PLAC code is intended to describe transient gas-liquid flow in pipes of any inclination angle. The code solves mass conservation and momentum equations for gas and liquid. No details are given about the wall and interface friction factors, but the authors used experimental data to choose them from available methods. These factors are clearly flow pattern dependent.

There is room for improvements in commercially available software for transient two-phase flow in hilly-terrain regarding pressure drop predictions which might be underestimate [1, 14]. More data is needed to assess the performance of available software [36]. Some problems like smooth pipe inlet pressure increase due to terrain slugging seems to be unsatisfactorily handled and facilities designed with these programs might go undersized [14]. Nevertheless, it is much better to use any of these programs than to employ just steady-state calculations [14, 18]. Recently, a new development of a general multiphase and multifluid simulator called LEDA is proposed [38]. This is a joint effort of ConocoPhilips, Total and Sintef. The developers aim to obtain a code with both, one and three dimensional capabilities.

Computer codes application to field cases

Likewise experimental results, it doesn't look practical to present field experiences regarding hilly-terrain flow in a unified manner. Each pipeline has its own behavior due to its specific trajectory, turning the collected data case specific. Also, field measurements are quite difficult to achieve due to the size of the facilities and that these measurements must be done without (hopefully) disturbing the operations. Thus, a well rounded data collection campaign is usually beyond reach. Nevertheless, from the literature, it is clear that performing field measurements and comparing these results with computer code output is quite useful to understand the behavior of a given pipeline and thus, increase the controllability or improve the design of said pipeline. Some examples follow.

Burke & Kashou [33] acquired data from a 6000 m offshore pipeline in West Africa, with a 15 m level difference from inlet to outlet. Hold-up was measured by means of densitometers close at the pipe outlet. The authors compared calculated slugs characteristics using OLGA with the field measurements, obtaining a very good agreement for pressure drop, average slug liquid hold-up and average slug length values. This analysis was used to properly design slug catchers and surface facilities control systems.

Lopez et al. [18] used TACITE and OLGA to evaluate the behavior of a 41 km long pipeline laid on off-shore hillyterrain in Indonesia. The output of both computer codes were in agreement with measured output liquid and gas flow rates and inlet pressure in transient conditions, TACITE performing better though. Later, Irfansyah et al. [36] analyzed a slug catcher system pressure fluctuations and flow of water, condensate and gas due to pigging operations associated with this pipeline. Computed results with OLGA matched quite well the measurements, helping operators to better understand and control the pigging procedures. In Mazzoni et al. [35] can be found another example of transient flow due to pigging operations in Trecate-Villafortuna onshore field. These authors used OLGA for transient analysis and TACITE for steady-state cases. Both codes yielded sound results compared with field measurements.

Alvarez & Al-Awwami [1] performed slug flow tests on a trunk lines system in a Saudi Arabian oilfield. The pipelines are laid on sand dunes that may have heights of 200 m. Measurements of pressure drop and liquid hold-up were taken. The flow was analyzed using OLGA 2000. The pressure drop calculated was about 90% of the measured value. The authors also used a steady-state code, but these results were found to be inadequate for matching the flow conditions. The multiphase flow simulator was used to predict slug flow behavior, pressure drop and performance of surface facilities under varying conditions. Based on these calculations, it was decided to install plug valves near the trunkline outlet to successfully control the flow slugging: 'Choking was found to effectively dampen the severity of the slug effects into the receiving separator by reducing the slug length ...'

Kashou et al. [34] performed several studies of transient flow due to shutdown and restart operations in deep and shallow water pipelines in the North Sea. In these cases, OLGA was used to predict pressure drops and temperatures along the pipes. Of particular interest was the start up procedure once fluids have cooled down inside the pipelines. Results lead to improvements in the hydrate prevention procedures when restarting the pipeline.

CONCLUDING REMARKS

A summary of the relevant features of two-phase flow in hilly-terrain pipelines was presented. The knowledge chain related to this field of production engineering can be depicted as shown in Fig. 1. Acknowledgement of important problems such as liquid accumulation at pipeline low sections, unexpected pressure drops and heavy slugging led to a research and development effort. The outcome materialized in the open literature by means of different modeling approaches. These methods may be classified into two categories: a) guasi-equilibrium and time-dependent hydrostatics and b) one-dimensional continuum models based on mass conservation and linear momentum laws. The latter type of models is split into two-fluid and mixture formulations. The differences among models are contained in flow pattern dependent submodels for wall and gas-liquid interface friction relationships, and mass and momentum exchange between gas and liquid. So, the performance of the different models will depend heavily on these submodels. All these knowledge was made available to the practicing engineers through industrial level computer codes like TACITE, OLGA, etc.

The reviewed literature points out that the use of steadystate analysis for two-phase flow in pipes in hilly-terrain is not enough. It is recommended to do transient flow analysis employing codes specifically designed for this purpose. The use of computer codes has been proved useful when applied to pressure drop analysis, slug catchers design, pigging operations and plant shutdown and restart.



Fig. 1. Knowledge chain of multiphase flow in hilly-terrain

ACKNOWLEDGEMENTS	
Raimundo Pardo would like to thank PDVSA Intevep for its financial support of his postgraduate studies at Universidad Central de Venezuela.	p_g = pressure in gas phase, Pa p_i = pressure in liquid phase, Pa Q_i = liquid flow rate, m ³ /s R_i = slip factor for gas and liquid velocities
NOMENCLATURE	<i>T</i> ^w = stress at wall per unit length, N/m ³ <i>t</i> = time, s
Latin symbols	V_a = special velocity, m/s
A_1 = area occupied by liquid, m ²	V_d = droplets velocity, m/s
$A_p = pipe cross section area, m^2$	V_g = gas velocity, m/s
D = pipe diameter, m	V_i = interface velocity, m/s
$F = droplets drag force, N/m^3$	V ₁ = liquid velocity, m/s
G = mass flux per unit length, kg/m ³ s	V_r = relative velocity, m/s
G_d = external droplets source, kg/m ³ s	z = axial coordinate, m
G_g = external gas source, kg/m ³ s	
G_{I} = external liquid source, kg/m ³ s	Greek symbols
\boldsymbol{g} = gravitational acceleration, m/s ²	$lpha_{\it d}$ = droplets fraction
M_c = momentum exchange, N/m ³	$\alpha_{g}^{}=$ gas fraction
P_g = gas wetted perimeter, m	α_{I} = liquid fraction
P_{I} = liquid wetted perimeter, m	$\delta w'$ = phase change, kg/ms
P_i = interface perimeter, m	$\Gamma_{ m {\scriptstyle GI}}$ = gas interface friction, N/m
${m ho}$ = pressure in both phases, Pa	$\Gamma_{\it GW}$ = gas friction at wall, N/m

- Γ_{μ} = liquid interface friction, N/m
- Γ_{IW} = liquid friction at wall, N/m
- η = fraction of force due to phase change action on gas
- λ_i = gas-liquid interface friction factor
- λ_{i} = liquid friction factor
- λ_{a} = gas friction factor
- θ = angle, rad
- $\rho_a = \text{gas density, kg/m}^3$
- $\rho_{\rm l}$ = liquid density, kg/m³
- τ_i = drag stress at interface, N/m²
- au_{wa} = wall drag stress on the gas, N/m²
- au_{wt} = wall drag stress on the liquid, N/m²

 ψ_{d} = droplets deposition, kg/m³ s

 ψ_{e} = droplets entrainment, kg/m³ s

Other symbols

 $\langle \rangle =$ area average

REFERENCES

- Carlos J. Alvarez and Mofeed H. Al-Awwami. Wet crude transport through a complex hilly terrain pipeline network. In Annual Technical Conference, pages 1–11, Houston, Texas, October 3-6, 1999. Society of Petroleum Engineers. Paper SPE 56463.
- [2] Y. Yoshida, K. Miyata, R. Manabe, S. Takahashi, and M. Ihara. Slug tracking in pipelines: Part I-Experiments and analysis. In Asia Pacific Conference on Integrated Modelling for Asset Management, Yokohama, Japan, April 25-26, 2000. Society of Petroleum Engineers. Paper SPE 59414.
- [3] Ovadia Shoham. Mechanistic Modeling of Gas-Liquid Two-Phase Flow in Pipes. Society of Petroleum Engineers, Richardson, Texas, 2006.
- [4] J. P. Brill, Z. Schmidt, W. A. Coberly, J. D. Herring, and D. W. Moore. Analysis of two phase flow tests in large diameter flowlines in Prudhoe Bay Field. SPE Journal, 21(3): 363–378, 1981. Paper SPE 8305.
- [5] Michel Lagiere, Claude Miniscloux, and Alain Roux. Computer two-phase flow model predicts pipeline pressure and temperature profiles. Oil & Gas Journal, Apr 9, pages 82–92, 1984.
- [6] Guohua H. Zheng, J. P. Brill, and Ovadia Shoham. An experimental study of two-phase slug flow in hilly terrain pipelines. In Annual Technical Conference and Exhibition, Washington, DC, October 4-7, 1992. Society of Petroleum Engineers. Paper SPE 24788.
- [7] T. J. Hill, C. P. Fairhurst, C. J. Nelson, H. Becerra, and R. S. Bailey. Multi-phase production through hilly terrain pipelines in Cusiana oilfield, Colombia. In Annual Technical Conference, pages 319–334, Denver, Colorado,

October 6-9, 1996. Society of Petroleum Engineers. Paper SPE 36606.

- [8] O. J. Nydal and S. Banerjee. Dynamic slug tracking simulations for gas-liquid flow in pipelines. Chem. Eng. Commun., 141–142:13–39, 1996.
- [9] K. H. Bendiksen, D. Malnes, R. Moe, and S. Nuland. The dynamic two-fluid model OLGA: Theory and application. SPE Production Engineering, 6:171–180, 1991.
- [10] C. Sarica, O. Shoham, and J. P. Brill. Two-phase flow in low-velocity hilly terrain pipelines. In Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, October 6-9, 1991. Society of Petroleum Engineers. Paper SPE 22762.
- [11] P. S. Black, L. C. Daniels, N. C. Hoyle, and W. P. Jepson. Studying transient multi-phase flow using the pipeline analysis code (PLAC). J. Energy Res. Technol., 112:25–29, 1990.
- [12] V. de Henau and G. D. Raithby. A study of terrain-induced slugging in two-phase flow pipelines. Int. J. Multiphase Flow, 21(3):365–379, 1995c.
- [13] V. Henriot, E. Duret, E. Heintzé, and A. Courbot. Multiphase production control: Application to slug flow. Oil & Gas Science Technology, 57(1):87–98, 2002.
- [14] B. Yudistira, Z. Hatmanda, M. Pramudito, A. Audrey, and D. Lopez. Transient multiphase flows: appropriate tools depend on flows complexity. In 5th North American Conference on Multiphase Technology, pages 389–403, Banff, Canada, May 31-June 2, 2006. BHR Group.
- [15] M. Larsen, E. Hustvedt, P. Hedne, and T. Straume. PeTra: A novel computer code for simulation of slug flow. In Annual Technical Conference, pages 965–976, San Antonio, Texas, October 5-8, 1997. Society of Petroleum Engineers. Paper SPE 38841.
- [16] Herald Linga. Terrain slugging phenomena. Some experimental results obtained at the Sintef two-phase flow laboratory. In 3rd International Conference on Multi-Phase Flow, pages 37–53, The Hague, The Netherlands, May 18-20, 1987. BHRA. Paper B1.
- [17] E. Al-Safran, C. Sarica, H. Q Zhang, and J. Brill. Investigation of slug flow characteristics in the valley of a hilly-terrain pipeline. Int. J. Multiphase Flow, 31(3):337–357, 2005.
- [18] D. Lopez, H. Dhulesia, Emile Leporcher, and P. Duchet-Sucheaux. Performances of transient two-phase flow models. In Annual Technical Conference and Exhibition, pages 631–646, San Antonio, Texas, October 5-8 1997. Society of Petroleum Engineers. Paper SPE 38813.
- [19] J.M. Delhaye. Instantaneous space-averaged equations; local time-averaged; composite-averaged equations. In J.M. Delhaye and M.L. Riethmuller, editors, Thermohydraulics of Two-Phase Systems for Industrial Design and Nuclear Engineering,. Hemisphere and McGraw-Hill, 1981.
- [20] Yehuda Taitel, Ovadia Shoham, and J. P. Brill. Simplified transient solution and simulation of two-phase flow in pipelines. Chem. Eng. Sci., 44(6):1353–1359, 1989.
- [21] Yehuda Taitel, Ovadia Shoham, and J. P. Brill. Transient

14 VISIÓN TECNOLÓGICA

two-phase flow in low velocity hilly terrain pipelines. Int. J. Multiphase Flow, 16(1):69–77, 1990.

- [22] K. Minami and O. Shoham. Transient two-phase flow behavior in pipelines-experiment and modeling. Int. J. Multiphase Flow, 20(4):739–752, 1994.
- [23] Y. Taitel and D. Barnea. Simplified transient simulation of two-phase flow using quasi-equilibrium momentum balances. Int. J. Multiphase Flow, 23(3):493–501, 1997.
- [24] Christian Pauchon, Hasmukh Dhulesia, Denis Lopez, and Jean Fabre. Tacite: a comprehensive mechanistic model for two-phase flow. In A. Wilson, editor, 6th International Conference on Multi Phase Production, pages 29–50, Cannes, France, June 16-18,1993. BHR Group.
- [25] C. L. Pauchon, Hasmueck Dhulesia, Georges Binh Cirlot, and Jean Fabre. TACITE: A transient tool for multiphase pipeline and well simulation. In 69th Annual Technical Conference and Exhibition, pages 311–326, New Orleans, Louisiana, September 25-28, 1994. Society of Petroleum Engineers. Paper SPE 28545.
- [26] V. De Henau and G.D. Raithby. A transient two-fluid model for the simulation of slug flow in pipelines-I. Theory. Int. J. Multiphase Flow, 21(3):335–349, 1995a.
- [27] G. Yadigaroglu and R. T. Lahey Jr. On the various forms of the conservation equations in two-phase flow. Int. J. of Multiphase Flow, 2(5):477–494, 1976.
- [28] Graham B. Wallis. One-dimensional Two-phase flow. McGraw-Hill, 1969.
- [29] Yehuda Taitel. Advances in two-phase flow modeling. In Proceedings of the University of Tulsa Centennial Petroleum Engineering Symposium, pages 33–52, Tulsa, Oklahoma, Aug 29-31, 1994.
- [30] Jin Ho Song and M. Ishii. The well-posedness of incompressible one-dimensional two-fluid model. Int. J. Heat Mass Transfer, 43:2221–2231, 2000.
- [31] C. Sarica and O. Shoham. Simplified transient model for pipeline-riser systems. Chem. Eng. Sci., 46(9):2167–2179, 1991.
- [32] Abraham E. Dukler and Martin G. Hubbard. A model for gas-liquid slug flow in horizontal and near horizontal tubes. Ind. Eng. Chem. Fundam., 14(4):337–347, 1975.
- [33] N. E. Burke and S. F. Kashou. Slug-sizing/slug-volume prediction: State of the art review and simulation. SPE Production & Facilities, 11(3):166–172, 1996. Paper SPE 30902.
- [34] S. Kashou, P. Matthews, and D. Shea. Transient modeling applications and lessons learned, case studies from oil and gas fields. In 3rd BHR group multi-phase technology North America conference proceedings, pages 175–194, Banff, Alberta, June 6-7, 2002.
- [35] A. Mazzoni, M. Villa, G. De Tome, D. Mazzei, and T. Crescezi. Capability of the OLGA computer code to simulate measured data from Agip oil field. In 6th Int. Conf. on Multiphase Production, BHR Gruop Conference Series No.4, pages 51

– 79, Cannes, France, 1993.

- [36] T. M. Irfansyah, B. Widyoko, G. Gunarwan, and D. Lopez. Simulation of mul-tiphase flows in indonesian pipelines:comparsion of TACITE and OLGA results. In 12th International Conference on Multiphase Production Technology '05, pages 465–475, Barcelona, Spain, May 25-27, 2005. BHR Group.
- [37] H. Dhulesia and D. Lopez. Critical evaluation of mechanistic two-phase flow pipeline and well simulation models. In Annual Technical Conference and Exhibition, pages 393–402, Denver, Colorado, October 6-9, 1996. Society of Petroleum Engineers. Paper SPE 36611.
- [38] Thomas J. Danielson, Kris M. Bansal, Ronny Hansen, and Emile Leporcher. Leda:the next multiphase flow performance simulator. In 12th International Conference on Multiphase Production Technology '05, pages 477– 492, Barcelona, Spain, May 25-27, 2005. BHR Group.



APLICACIÓN DE HUMEDALES CONSTRUIDOS DE FLUJO SUPERFICIAL A ESCALA INVERNADERO PARA LA REMOCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS (FENOLES) EN EFLUENTES DE PRODUCCIÓN DE PDVSA GAS ANACO

RESUMEN

José Marcano PDVSA Intevep

Miguel López PDVSA Intevep

Carmen Solano PDVSA Intevep

Fernando Camacho PDVSA Intevep

> Aniuska Leal PDVSA Intevep

En los procesos de producción de crudo, vienen asociados volúmenes importantes de agua. Estos efluentes, conocidos como aquas de producción, son separados del crudo y tratados en superficie para su disposición adecuada. Asimismo, en los procesos de producción de gas se generan efluentes como subproducto de los sistemas de compresión del gas, que también deben ser tratados antes de su descarga al ambiente. El tratamiento requerido depende directamente de las características propias de las aguas y de la especificación de calidad requerida de acuerdo a su destino o disposición final. Este estudio contempló la evaluación de efluentes provenientes de las actividades de deshidratación de crudo y compresión de gas del Distrito Anaco. Se realizaron experimentos a escala invernadero con aireación, ajuste de pH y variación del tiempo de residencia hidráulico, durante seis (6) meses, registrando las variaciones de volumen, turbidez y contenido de fenoles. Los resultados indican que el sistema permite reducir eficientemente el contenido de compuestos orgánicos, turbidez y el volumen de efluente tratado. Adicionalmente, la inyección de aire y nutrientes estimula la actividad de los microorganismos, incrementando la eficiencia de remoción de compuestos orgánicos. De igual manera, el ajuste de pH en efluentes provenientes de la compresión de gas permitió un incremento de la actividad microbiológica, logrando mayor remoción.

USE OF SUPERFICIAL FLOW CONSTRUCTED WETLAND AT GREENHOUSE SCALE FOR REMOTION OF ORGANIC COMPOUNDS (PHENOL) IN PRODUCED WATER OF PDVSA GAS ANACO

ABSTRACT

Crude obtained in production processes is extracted with huge amount of water. Such effluents, known as production water, are separated from oil and treated before disposal. Required water treatment depends on their typical characteristics and the quality specification according to their final disposition. Wetland process feasibility was evaluated in order to incorporate it in the current water treatment processes of PDVSA Gas Anaco. Greenhouse-scale experiments varying air supply, pH regulation and hydraulic residence time in wetland, were carried out. Volume, turbidity and phenol content during this study, were monitored. Results show that wetland process effectiveness reducing organic compounds, turbidity and water volume. Furthermore, microorganism activity was stimulated by air injection and nutrient supply, increasing the efficiency of organic compound reduction in treated water. Enhanced microbiologic activity in wetland was achieved by adjusting pH in gas compression effluents. Finally, by adjusting pH, a higher organic compound remotion was obtained.

n las actividades de producción de la industria petrolera, el crudo obtenido tiene asociado cierta cantidad de agua, conocida como agua de producción, que es separada del crudo en superficie. En los procesos de producción de gas, también se generan efluentes como subproducto de los sistemas de compresión del gas. Estos efluentes varían según las características de los yacimientos y debido a esto poseen características fisicoquímicas que no permiten su descarga directa al ambiente y se requiere, por lo tanto, un tratamiento previo para su disposición final.

Los humedales construidos son una opción para el tratamiento de las aguas de producción. El proceso de adecuación y disposición de efluentes mediante estos

sistemas biológicos se fundamenta en la alimentación continua de efluentes hacia áreas inundadas donde se desarrolla cierta vegetación adaptada a condiciones de un suelo anegado. En estos sistemas se encuentran microorganismos localizados principalmente en las raíces de las plantas o rizósfera, los cuales intervienen en los procesos metabólicos y fisicoquímicos que se llevan a cabo simultáneamente para la biodegradación de contaminantes orgánicos.

En el presente trabajo, se demuestra la factibilidad de aplicación de humedales construidos para el tratamiento de aguas de producción en PDVSA Gas distrito Anaco mediante pruebas realizadas escala invernadero.

ASPECTOS BÁSICOS Y DEFINICIONES

Según Mitsch y Gosselnk [1], los humedales se definen como ecosistemas que se distinguen por la presencia de suelos sobresaturados, con la existencia permanente de agua (salada, salobre o dulce), en cuya superficie se desarrolla una vegetación adaptada y en la cual quedan excluidas especies vegetales intolerantes a largos períodos de inundación.

Los humedales se consideran ecosistemas transformadores y acumuladores de materia orgánica [2]. En particular, los humedales naturales son ecosistemas importantes debido a su especial condición hidrológica y su función como ecotono entre sistemas terrestres y acuáticos, es decir, como zona de transición natural entre dos ecosistemas distintos [1].

Los humedales construidos son diseñados para el tratamiento de aguas residuales mediante una serie de procesos físicos, químicos y biológicos, tales como: sedimentación, precipitación, adsorción, asimilación en los tejidos de las plantas y transformación microbiana [3].

Las dos modalidades de humedales construidos más aplicadas son: la de flujo superficial y la de flujo subsuperficial. En los humedales de flujo superficial, el agua está expuesta directamente a la atmósfera y circula preferentemente a través de los tallos de los macrófitos. En los humedales de flujo subsuperficial, la circulación del agua es subterránea a través de un medio granular y se encuentra en contacto con los rizomas y raíces [4].

En estudios realizados con anterioridad, se evaluaron distintas especies de plantas, resultando la más eficiente la *Typha dominguensis*, comúnmente llamada "Enea" [5, 6]. Esta especie crece en aguas poco profundas, dulces o salobres, ricas en nutrientes, es capaz de crecer bajo diversas condiciones ambientales, puede tolerar valores de pH entre 4, y 10, y resistir salinidades hasta de 30‰ y se propaga fácilmente. Además, es capaz de producir una biomasa anual con potencial de remoción de nitrógeno (N) y fósforo (P) [4].

Para aguas de producción con un alto contenido de cloruro, los humedales construidos funcionan como sistema de evaporación natural, donde las plantas absorben y evapotranspiran el agua, reduciendo así el volumen del efluente y, por tanto, los costos de disposición final por reinyección en el subsuelo.

Para aguas generadas en la industria petrolera con bajo contenido de sólidos disueltos y concentración de sólidos suspendidos, fenoles y otros contaminantes, como sulfuros, por encima de lo permitido por la normativa ambiental, se propone el uso de humedales; en este caso, no para evaporar y disminuir el volumen de agua a reinyectar, sino para lograr la remoción de contaminantes y poder reciclar y reutilizar estas aguas con fines agrícolas o bien para ser descargados en los cuerpos de aguas superficiales en cumplimiento con la normativa ambiental vigente.

METODOLOGÍA

En este estudio se evaluaron efluentes generados en las actividades de producción de PDVSA Gas Anaco mediante un sistema a escala invernadero (Fig. 1). Para ello, se utilizaron efluentes provenientes de las actividades de compresión de gas, de bajo contenido de sólidos disueltos (<500 mg/l); y otros generados en la deshidratación del crudo, los cuales presentan un elevado contenido de sólidos disueltos (>1000 mg/l).

La selección del efluente comprendió un muestreo y caracterización de los campos en PDVSA Gas Distrito Anaco.



Fig. 1. Sistema humedal escala invernadero

Esta prueba se realiza con estos efluentes por una solicitud de la gerencia de ambiente de PDVSA Gas Anaco en el año 2004. La captación de muestras se realizó en los puntos de descarga antes de su disposición final, garantizando que la calidad de los efluentes a tratar en el sistema a escala invernadero, correspondiera a las aguas a tratar en un proceso a escala industrial. A partir de la caracterización de efluentes, se seleccionaron dos puntos de captación, El primer punto correspondió a efluentes generados en la deshidratación del crudo (aguas de producción). El segundo, a efluentes generados en actividades de compresión de gas. Estos efluentes se captaron en distintas plantas compresoras de PDVSA Anaco por lo que presentan una pequeña variabilidad en su composición fisicoquímica.

Durante el desarrollo del estudio, se captaron 1500 litros de agua de producción en envases de 60 litros de cada tipo de efluente, garantizando su disponibilidad y homogeneidad durante el desarrollo de la prueba en un periodo de 6 meses.

La prueba consistió en tres (3) celdas dispuestas en serie, cada una con un área superficial de 0,5 m2 y 0,70 m de altura a las cuales se agregó 30 cm de arena de río lavada de grano promedio 3 mm de diámetro, mezclada (50:50) con gravilla promedio de 10 mm de diámetro. Sobre esta capa, se agregó suelo orgánico hasta obtener una capa de 10 cm de espesor. En cada celda, se sembraron 35 plantas (*Typha dominguensis*) y una vez instalado el sistema, se inundó con agua para lograr la saturación del suelo (Fig. 2).

Posteriormente, se realizó la aclimatación de las plantas, lo cual consistió en dosificar el efluente en estudio a la primera celda, a razón de 30 ml/min con una bomba peristáltica. En

metales (Ba, Fe, P y Zn), nitrógeno, pH, salinidad, sólidos totales, sólidos totales suspendidos, sólidos totales disueltos, sulfatos, temperatura, turbiedad y determinación cualitativa de orgánicos semivolátiles.

El estudio se realizó a diferentes tiempos de residencia hidráulico desde 1 hasta 6 días y se determinó la eficiencia de remoción de los parámetros seleccionados y la tasa de evapotranspiración para los diferentes casos.

Tratamiento de efluentes generados en la deshidratación del crudo

La evaluación se realizó a través de dos (2) experimentos de invernadero:

Evaluación del sistema sin aireación

Evaluación del sistema con aireación

Con aireación fueron consideradas las siguientes condiciones de experimentación:

a. Adición de nutrientes y aireación forzada

Luego de 45 días, se realizó la adición del nutriente, (NH4)2HPO4, a una concentración de 0,56 g/l, sólo en la primera celda a razón de 3 ml/min, para incrementar



Fig. 2. Sistema humedal escala invernadero

la segunda y tercera celda, el agua ingresa por gravedad, siendo constante la altura de lámina de agua de 20 cm (Fig. 3). Este proceso tuvo una duración de siete (7) días para lograr la estabilidad (dosificación constante) del sistema.

Alcanzada la estabilidad del sistema, se realizaron mediciones periódicas de los siguientes parámetros durante cinco (5) meses: caudal de entrada y salida por celda, aceites y grasas, cloruros, conductividad, Demanda Química de Oxígeno (DQO), fenoles, fluoruros, fósforo, la actividad microbiana y degradación de compuestos fenólicos.

b. Evaluación de pérdida de compuestos fenólicos por arrastre y volatilización con aireación forzada

Se realizó un ensayo de laboratorio que simula una condición de flujo de aire de la prueba a escala invernadero, con la aplicación de un biocida y aireación forzada a diferentes flujos. Para ello, se empleó un rotámetro conectado a la alimentación de aire del laboratorio. El flujo de aire aplicado a la celda fue de 3, 6 y 9 l/min. El volumen de celda de vidrio (tipo pecera) utilizada fue 0,0207 m³.



Fig. 3. Altura de lámina de agua en celda de humedales a escala invernadero

Tratamiento de efluentes provenientes de compresión de gas

El estudio se realizó en tres fases. La primera, comprendió la evaluación de la eficiencia de tratamiento sin ajuste de pH y con un tiempo de residencia de 2 días en cada celda. En la segunda fase, el sistema se operó a 2 días de tiempo de residencia en cada celda con ajuste del pH entre 7 y 9 del efluente antes de ingresar al sistema. En la tercera fase, se redujo el tiempo de residencia a 1 día por celda y se ajustó el pH entre 7 y 9 para evaluar la eficiencia de tratamiento en las mismas condiciones de pH, pero con menor tiempo de residencia hidráulico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efluentes generados en la deshidratación del crudo

La Tabla 1 presenta la caracterización fisicoquímica del efluente tratado y los límites máximos permitidos para descargas, en forma directa o indirecta a cuerpos de agua, establecidos en EL decreto 883 [7]. La concentración de cloruros, aceites y grasas, fenoles, Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO _{5.20}) y Demanda Química de Oxígeno (DQO) supera el valor establecido en la normativa; no obstante, para efectos de este estudio, solamente se consideró la reducción de fenoles como parámetro de evaluación en la eficiencia de tratamiento del sistema a escala invernadero. Estos efluentes poseen elevado contenido de sólidos disueltos, superiores a 1000 mg/l y un valor promedio en fenoles de 75 mg/L. En este sentido, se presentan los resultados de dos (2) casos de estudio:

Caso 1: Efluentes provenientes de la deshidratación de crudo sin aireación y con tiempo de residencia de 2 (dos) días por celda

En la Tabla 2, se presenta la variación de los parámetros evaluados durante el desarrollo de la prueba con un tiempo de residencia de 2 días por celda. Se puede observar que la Demanda Química de Oxígeno, fenol, sólidos suspendidos y turbidez disminuyen durante el tratamiento. Se alcanza una eficiencia de remoción de fenoles del 88% y sólidos suspendidos totales de 95% (Tabla 3).

Esta concentración de sólidos suspendidos totales se considera elevada para la actividad de reinyección a pozos, pudiendo ocasionar taponamiento en la formación receptora, lo que conlleva a gastos por reacondicionamiento de los mismos. Por otra parte, algunos parámetros como la alcalinidad, salinidad, sólidos disueltos totales y la concentración de cloruros se incrementaron a medida que el tiempo de residencia aumentaba entre celdas.

Caso 2: Efluentes provenientes de la deshidratación de crudo con aireación

Los resultados de la prueba con aireación se presentan en la Tabla 4. se alcanza un incremento de la eficiencia del proceso en cuanto a la reducción de turbidez, sólidos suspendidos y fenoles contenidos en el agua (Tabla 5), obteniéndose para un tiempo de residencia de 2 días, una reducción de 91% de turbidez, 99% de sólidos suspendidos, 71% de fenoles y 32% de reducción de volumen del efluente. Para un tiempo de residencia de 6 días, se obtuvo una remoción de 99% de turbidez, 99% de sólidos suspendidos, 99% de fenoles y 70% de reducción de volumen del efluente. Con la reducción de turbidez, sólidos suspendidos y volumen, se favorece el proceso de inyección del efluente.

De manera similar a la prueba sin aireación, los resultados con inyección de aire (Tabla 4) muestran un incremento de la concentración de algunos parámetros como la alcalinidad, salinidad, sólidos disueltos totales y cloruros a medida que incrementa el tiempo de residencia. Sin embargo, estos efluentes pueden ser dispuestos mediante inyección en formaciones receptoras, con tratamiento químico previo en superficie.

Con la inyección de aire, se estimula la actividad oxidativa aeróbica de microorganismos, incrementando la eficiencia de remoción de compuestos orgánicos presentes en el efluente, lo cual se evidencia en los resultados obtenidos por cromatografía de gases acoplada con espectroscopia de masa (Fig. 4), observándose mayores concentraciones de compuestos orgánicos en el efluente a la entrada y un comportamiento decreciente en las concentraciones de compuestos orgánicos del efluente a la salida de las celdas del sistema.

El tratamiento del agua de producción depende de la

Parámetro	Efluente	Decreto 883. Art.10.
Aceites y Grasas (mg/L)	54	20
Alcalinidad (mg/L)	1201	-
Bario (mg/L)	2	5
Cloruros (mg/L)	1340	1000
Demanda Bioquímica de oxígeno, DBO5,20 (mg/L)	397	60
Demanda Química de Oxígeno, DQO (mg/L)	989	350
Fenoles (mg/L)	75	0,5
Fluoruros (mg/L)	5	5
Fósforo (mg/L)	< 1	10
Hierro (mg/L)	2	10
рН	8	6-9
Salinidad (0/00)	5	-
Sólidos totales (mg/L)	3815	-
Sólidos totales disueltos (mg/L)	3127	-
Sólidos totales suspendidos (mg/L)	894	80
Sulfatos (mg/L)	10	1000
Turbidez (NTU)	556	-

Tabla 1. Parámetros fisicoquímicos determinados en un efluente de crudo del Distrito Anaco

Tabla 2. Variación de parámetros por celda de efluentes de crudo en laprueba de humedales a escala invernadero con aireación

Parámetro	Entrada Celda Nº 1	Salida Celda Nº 1	Salida Celda Nº 2	Salida Celda N° 3
Alcalinidad (mg/L)	1201	1190	1250	1350
Cloruros (mg/L)	1340	1235	1220	2275
Conductividad (mS/cm)	8,29	8,95	8,89	9,96
Demandaquímica de oxígeno (mg/L)	990	544	456	370
Fenol (mg/L)	75	40	20	9
Salinidad (ppt)	4,7	4,8	5,0	5,6
Sólidos totales (mg/L)	3815	3500	4180	5156
Sólidos totales disueltos (mg/L)	3127	3320	4100	5120
Sólidos totales suspendidos (mg/L)	688	180	80	36
Turbidez (NTU)	556	80	30	22
Caudal (ml/min)	30	23	18,2	13,9
Tiempo residencia (días)	-	2	2	2

calidad del agua requerida de acuerdo a la disposición final establecida. En la prueba con aireación, se logró reducir la concentración de compuestos fenólicos desde 75 mg/L

hasta 0,5 mg/L, para seis (6) días de tiempo de residencia hidráulico.

Eficiencia de reducción (%)	Celda N° 1	Celda N° 2	Celda N° 3	Total
Fenoles	47	50	55	88
Sólidos suspendidos totales	74	56	55	95
Caudal	23	21	24	54
Turbidez	86	63	27	96

Tabla 3. Eficiencia de tratamiento de efluente de crudo en el sistema humadal escala invernadero sin aireación

Tabla 4. Variación de parámetros fisicoquímicos por celda en efluentes de crudo. En la prueba con aireación y 2 días de tiempo de residencia

Parámetro	Entrada Celda Nº 1	Salida Celda Nº 1	Salida Celda Nº 2	Salida Celda N° 3
Alcalinidad (mg/L)	1201	1083	1201	1258
Cloruros (mg/L)	1340	1415	1717	2166
Conductividad (ms/cm)	8,29	8,27	9,99	11,67
Demandaquímica de oxígeno (mg/L)	989	401	353	350
Fenol (mg/L)	75	0,86	0,58	0,42
Fósforo (mg/L)	2	9	б	7
рН	8,04	8,11	8,14	8,32
Salinidad (º/ ₀₀)	4,67	4,89	5,64	6,62
Sólidos totales (mg/L)	3815	3417	4215	5325
Sólidos totales disueltos (mg/L)	3127	3266	4069	5094
Sólidos totales suspendidos (mg/L)	894	15	7	6
Turbidez (NTU)	556	49	6	3
Caudal (mL/min)	30	20	16	11

 Tabla 5. Eficiencia de tratamiento del efluente proveniente de deshidratación de crudo en el sistema humedal a escala invernadero con aireación

Eficiencia de reducción (%)	Celda Nº 1	Celda N° 2	Celda N° 3	Total
Fenoles	99	33	28	99
Sólidos totales suspendidos	99	53	14	99
Caudal	32	21	38	66
Turbidez	91	87	50	99

 Tabla 6. Variación de compuestos fenólicos en efluente de crudo con aireación, adición de nutrientes y 2 días de tiempo de residencia

Parámetro	Entrada Celda Nº 1	Salida Celda Nº 1	Salida Celda Nº 2	Salida Celda N° 3
Fenoles, sin adición nutrientes (mg/L)	75	22	4	0,53
Fenoles, sin adición nutrientes (mg/L)	75	0,7	0,5	0,4

Evaluación del sistema aireación y adición de nutrientes

En las Tablas 6 y 7 se presentan los resultados de esta evaluación. La inyección de aire (desde 20 hasta 60 L/min) y la adición adecuada de nutriente, $(NH_4)_2HPO_4$, con una concentración de 0,56 g/L a razón de 3 ml/min, incrementó la actividad microbiana y la degradación de los compuestos fenólicos, obteniéndose una reducción de fenoles desde 75 mg/L hasta 0,5 mg/L, para cuatro (4) días de tiempo de residencia hidráulico.

Estimación del arrastre de compuestos fenólicos por efecto de la aireación

Se realizó una prueba en el laboratorio que simula la condición de flujo de aire de la prueba. La evaluación consistió en aplicar aireación intensiva, permitiendo obtener valores representativos referidos a las pérdidas de compuestos fenólicos por arrastre y volatilización.

En la Tabla 8 se presentan los resultados obtenidos de la evaluación de pérdida de compuestos fenólicos por arrastre y volatilización, observándose un comportamiento constante en el porcentaje de desaparición o arrastre de fenoles para los distintos flujos de aire suministrados a la celda, con valor de 15%. Se considera que el arrastre de fenoles no impactó significativamente el balance másico de la remoción de estos compuestos, ya que el porcentaje de remoción total en la prueba invernadero es 99%. Sin embargo, este factor debe ser considerado al realizar el escalamiento en campo.

Tratamiento de efluentes provenientes de actividades de compresión de gas

Las características fisicoquímicas de los efluentes provenientes de las actividades de compresión de gas,

presentadas en la Tabla 9, evidencian cierta similitud con las características de las aguas de producción de la zona (Tabla 1). No obstante, ciertos parámetros críticos, como el contenido de fenoles (menor a 10 mg/L) y de cloruros (menor a 1000 mg/L), son muy inferiores a los que presentan las aguas de producción. Esto permite su disposición en cuerpos de aguas superficiales, mediante un tratamiento preliminar en superficie. La mayoría de los parámetros poseen valores en los límites establecidos por la normativa ambiental venezolana. No obstante, el contenido de fenoles y aceites y grasas están fuera de la norma. La aplicación de la tecnología humedales podría ser una opción de tratamiento.

Fase 1: prueba a escala invernadero sin ajuste de pH con tiempo de residencia hidráulico de dos (2) días por celda

En la Tabla 10, se presenta la variación de los parámetros evaluados durante el desarrollo de la prueba sin ajuste de pH y con tiempo de residencia de 2 días por celda. Se puede observar que el contenido de aceites y grasas, turbidez y fenoles disminuye durante el tratamiento. Sin embargo, la eficiencia de remoción de fenoles se encuentra por debajo del 40% (Tabla 11) debido a la baja actividad microbiológica presente en el sistema, ya que el valor del pH del efluente es inferior a 6. Similarmente a los casos planteados anteriormente, se observa que la concentración de algunos parámetros como la alcalinidad, salinidad, sólidos disueltos totales y cloruros incrementó con el tiempo de residencia.

A pesar del incremento de la concentración de cloruros para un de tiempo de residencia 6 días, todavía se encuentra por debajo del límite establecido por la norma, garantizando la aplicación de este sistema una opción de tratamiento luego de pruebas pilotos en condiciones reales.



Fig. 4. Variación de compustos orgánicos semivolátiles, durante el tratamiento con humedales escala invernadro aplicando aireación

Tabla 7. Eficiencia de remoción de compuestos fenólicos con la aplicación de nutrientes al humedal escala invernadero con aireación

Eficiencia de reducción (%)	Celda N° 1	Celda N° 2	Celda N°3	Total
Fenoles, sin adición nutrientes (mg/L)	71	82	88	99
Fenoles, sin adición nutrientes (mg/L)	99	29	20	99,5

Tabla 8. Pérdida de compuestos fenólicos por arrastre y volatilización en una
prueba de laboratorio

Flujo de aire (L/min)	Flujo de aire (L/min*m²)	Concentración inicial de fenoles (mg/L)	Concentración finales de fenoles (mg/L)	Arrastre de fenoles (%)
3	33	68	58	15
6	67	68	58	15
9	100	68	58	15

Tabla 9. Parámetros fisicoquímicas determinados en efluente de compresión de gas

Parámetro	Efluente plantas compresoras	Decreto 883. Art.10.
Aceites y Grasas (mg/L)	23 - 53	20
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	17 - 913	-
Calcio (mg/L)	14 - 25	-
Cloruros (mg/L)	250 - 494	1000
Conductividad (mS/cm)	1,1 - 3,5	-
Demanda Química de Oxígeno, DQO (mg/L)	277 - 433	350
Fenoles (mg/l)	0,7 - 1,6	0,5
Fluoruro (mg/L)	< 5	5
Fósforo (mg/L)	< 1	10
Magnesio (mg/L)	3	-
рН	5,4	6-9
Salinidad (°/ ₀₀)	0,6 - 1,6	-
Sólidos totales (mg/L)	838 - 2299	-
Sólidos totales disueltos (mg/L)	822 - 1882	-
Sólidos totales suspendidos (mg/L)	23 - 418	80
Sulfatos (mg/L)	10	1000
Turbidez (NTU)	30 - 101	-

Fase 2: prueba a escala invernadero con ajuste de pH y con un tiempo de residencia hidráulico de dos (2) días por celda

En la segunda etapa se ajustó el valor del pH entre 7 y 9 los resultad con el objeto de incrementar la actividad microbiológica parámetros

del sistema y de esta manera aumentar la eficiencia de remoción de los contaminantes orgánicos, principalmente el contenido de fenoles. En la Tabla 12, se presentan los resultados de esta fase de estudio y la variación de parámetros a lo largo del sistema. Al igual que en la primera

Parámetro	Entrada Celda N° 1	Salida Celda Nº 1	Salida Celda Nº 2	Salida Celda N° 3
Aceites y grasas (mg/L)	23,5	9,5	6,9	3,5
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	171	206	293	351
Calcio (mg/L)	14	20	37	44
Cloruros (mg/L)	250	321	383	500
Conductividad (mS/cm)	1,08	1,23	1,59	2,15
Demandaquímica de oxígeno (mg/L)	277	245	249	267
Fenoles (mg/L)	0,7	0,6	0,5	0,4
рН	5,4	5,66	5,78	5,65
Salinidad ($^{o}/_{oo}$)	0,55	0,63	0,83	1,10
Sólidos totales (mg/L)	838	881	1103	1431
Sólidos totales disueltos (mg/L)	823	849	1073	1389
Sólidos totales suspendidos (mg/L)	24	32	30	42
Turbidez (NTU)	101	6,8	5,3	3,9

Tabla 10. Variación de parámetros fisicoquimicos por celda de un efluente de plantas compresoras. Prueba escala invernadero sin ajuste de pH y tiempo de residencia dos (2) días por cada celda

Tabla 11. Eficiencia de tratamiento de efluentes de plantas compresoras en el humedal, sin ajuste de pH, y dos (2) días de tiempo de residencia por celda

Eficiencia de reducción (%)	Celda N° 1	Celda N° 2	Celda N° 3	Total
Fenoles	18	17	11	39
Turbidez	93	23	25	96
Caudal	25	13	22	49
Caudal	25	13	22	49

fase de estudio, se logró una reducción del contenido de aceites y grasas, turbidez y fenoles. Sin embargo, en este caso, se logró reducir el contenido de sólidos suspendidos en más del 90% y se incrementó la eficiencia de remoción de aceites y grasas y fenoles con respecto al estudio sin ajuste de pH (Tabla 13). Esto evidencia el incremento significativo en la actividad microbiológica con el ajuste apropiado del pH.

La reducción del caudal se mantuvo alrededor del 50% para 6 días de tiempo de residencia (Tabla 13), produciéndose un incremento en las concentraciones de sales disueltas en el efluente que no supera los límites estipulados en la normativa ambiental venezolana.

Adicionalmente, en la Fig. 5 se presenta una comparación de los cromatogramas de los compuestos orgánicos semivolátiles presentes en el efluente tratado. Este análisis fue realizado empleando cromatografía de gases con espectroscopía de masa. En la figura se puede observar la desaparición de los picos correspondientes a compuestos orgánicos, principalmente fenoles y sus derivados en el sistema. Esta información confirma la reducción de los compuestos orgánicos en el efluente debido a la actividad biológica presente.

Fase 3: prueba a escala invernadero con ajuste de pH y tiempo de residencia hidráulico de un (1) día por celda

En la tercera etapa se ajustó el pH entre 7 y 9 unidades, igual que en la segunda etapa, sin embargo, se trabajó con un tiempo de residencia hidráulico de 1 día por celda, con la finalidad de determinar el tiempo mínimo requerido para alcanzar una eficiencia de tratamiento considerable. En las Tablas 14 y 15 se presenta la variación de parámetros por celda y la eficiencia de tratamiento, respectivamente.

Al comparar estos resultados con los valores obtenidos en la segunda fase, se puede observar que la mayor eficiencia se obtiene en la primera celda y que el sistema puede operar adecuadamente para un tiempo de residencia de 4 días, permitiendo alcanzar las concentraciones permisibles de los parámetros fuera de especificación (fenoles y aceites

Parámetro	Entrada Celda Nº 1	Salida Celda Nº 1	Salida Celda Nº 2	Salida Celda N° 3
Aceites y grasas (mg/L)	47,5	17	15	14
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	749	842	932	1055
Calcio (mg/L)	16	13	30	67
Cloruros (mg/L)	484	508	527	553
Conductividad (mS/cm)	2,77	3,06	3,47	4,17
Demandaquímica de oxígeno (mg/L)	433	214	207	226
Fenoles (mg/L)	1,57	0,50	0,40	0,00
рН	8,4	7,89	8,07	7,53
Salinidad (ppt)	1,47	1,72	1,97	2,20
Sólidos totales (mg/L)	2299	1444	1857	1431
Sólidos totales disueltos (mg/L)	1882	1389	1807	1916
Sólidos totales suspendidos (mg/L)	418	55	51	32
Turbidez (NTU)	30	11	7	3

Tabla 12. Variación de parámetros por celda del efluente de plantas compresoras en el huemdal escala invernadero en la prueba con ajuste de pH y tiempo de residencia dos (2) días por celda

Tabla 13. Eficiencia de tratamiento de efluentes de plantas compresoras. Prueba con ajuste de pH y 2 días de tiempo de residencia por celda

Eficiencia de reducción (%)	Celda N° 1	Celda N° 2	Celda N° 3	Total
Fenoles	68	20	100	100
Sólidos totales suspendidos	87	8	37	92
Turbidez	63	37	57	90
Caudal	22	15	22	49



Fig. 5. Variación de compustos orgánicos de efluentes de plantas compresoras, tratados escala invernadero. Prueba con ajuste de pH y 2 días de tiempo de residencia hidraúlico

y grasas). Adicionalmente, se puede verificar la reducción del caudal del efluente tratado por el mecanismo de evapotranspiración, el cual es mayor de 50%.

Igualmente, se realizó la determinación cualitativa de los compuestos orgánicos semivolátiles mediante la técnica de la cromatografía de gases con espectroscopía de masa (Fig. 6), donde se puede evidenciar la remoción de compuestos orgánicos lograda entre celdas de humedales, garantizando para la última celda de tratamiento la ausencia de este tipo de compuestos.

CONCLUSIONES

Efluentes de Producción

• La principal ventaja de la aplicación del sistema humedal

escala invernadero en el tratamiento de efluentes con alta salinidad radica en la considerable reducción de volumen del efluente durante el tratamiento, ubicándose en 70% para seis (6) días de tiempo de residencia, esta condición es favorable para la inyección del efluente para recuperación secundaria o disposición final.

• Las pruebas invernadero permitieron reducir 96% de turbidez, 95% de sólidos suspendidos y 88% de fenoles para un tiempo de residencia hidráulico de seis (6) días. Aunque el contenido de fenoles se redujo de 75 mg/L a 9 mg/L, aún no se logró alcanzar el límite de 0,5 mg/L requerido por la normativa.

• Con aireación al sistema se incrementa la eficiencia de remoción en 99% de turbidez, 99% de sólidos suspendidos, mientras que los compuestos fenólicos son reducidos de 75 mg/L a 0,5 mg/L (99% remoción) para seis (6) días de tiempo de residencia hidráulico, cumpliendo con el valor establecido en la normativa ambiental venezolana.

Parámetro	Entrada Celda Nº 1	Salida Celda Nº 1	Salida Celda Nº 2	Salida Celda N° 3
Aceites y grasas (mg/L)	53,3	33,5	27,3	25,3
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	913	839	898	934
Calcio (mg/L)	25	31,7	33,6	33,3
Cloruros (mg/L)	494	457	566	645
Conductividad (mS/cm)	3,05	3,28	3,51	3,76
Demandaquímica de oxígeno (mg/L)	433	217	201	211
Fenoles (mg/l)	4,9	1,509	1,1	0,3
рН	8	7,40	7,47	7,73
Salinidad (º/ ₀₀)	1,6	1,67	1,83	1,97
Sólidos totales (mg/L)	1904	1973	2147	2305
Sólidos totales disueltos (mg/L)	1780	1916	2108	2282
Sólidos totales suspendidos (mg/L)	124	58	39	24
Turbidez (NTU)	33	19,4	13,3	6

Tabla 14. Variación de parámetros por celda del efluente de plantas compresoras. Prueba con ajuste de pH y un tiempo de residencia de 1 día por celda

Tabla 15. Eficiencia de tratamiento de efluentes de plantas compresoras con ajuste de pH y 1 día de tiempo de residencia por celda

Eficiencia de reducción (%)	Celda Nº 1	Celda N° 2	Celda N° 3	Total
Fenoles	69	25	71	93
Sólidos totales suspendidos	54	32	40	81
Turbidez	42	32	55	82
Caudal	3	0,5	52	53





La adición de nutrientes (fósforo principalmente) acompañado con inyección de aire, incrementa el proceso de degradación del fenol desde 75 mg/L hasta 0,5 mg/L para cuatro (4) días de tiempo de residencia hidráulico.
El arrastre de fenoles no impacta significativamente el balance másico de la remoción de estos compuestos. El porcentaje de remoción mediante este proceso es 99%, sin embargo debe ser considerado 15% de arrastre natural de fenoles en el escalamiento del sistema humedal a campo.

Efluentes de plantas compresoras

• La aplicación del sistema humedal escala invernadero para el tratamiento de efluentes de compresión de gas permite reducir, por debajo del límite establecido en la normativa ambiental venezolana, el contenido de aceites y grasas, fenoles y turbidez.

• Debido al bajo contenido de cloruros que presentan estas aguas, la eficiencia de tratamiento alcanzada permitiría disponerlas en cuerpos de agua superficiales o bien aprovecharlas en actividades agrícolas.

• Las pruebas invernadero en el humedal con un tiempo de residencia de cuatro (4) días permite reducir el volumen del efluente más de 50% debido a la evapotranspiración de las plantas.

• El ajuste de pH del efluente entre 7 y 8,5 unidades permitió aumentar de eficiencia en la reducción de compuestos fenólicos desde 40% hasta 100% para tiempo de residencia hidráulico de seis (6) días.

REFERENCIAS

[1] Mitsch, W.; Gosselink, J. Wetland. 2da Ed. New York:

Editorial Van Nostrand. 1993.

- [2] Brix, H. Use of constructed wetland in water pollution control: Historical development, present status and future perspectives. Water Science Technologies. Vol. 30. N° 8. Pág. 209-223. 1994.
- [3] United States Environmental Protection Agency (USEPA). Constructed wetland treatment of municipal wastewaters [Manual]. Office of Research and Development Cincinnati, Ohio 45268. 2000.
- [4] Vymazal, J. y kröpfelová, L. Wastewater treatment in constructed wetland with horizontal subsurface flow. Environmental Pollution. Vol. 14. 2008.
- [5] Contreras, A., Pedrique F., Bracho, N., Fernández, P. Evaluación del potencial de remoción de nutrientes de un humedal artificial. Revista de Ciencia de la Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela. 2009.
- [6] Marin, J., Lopez, A., Behling, E., Colina, G., Fernandez, N. Behavior of metals (Pb, Zn, Fe, Al AND Ni) during coal mine drainages treatment in constructed wetlands. Revista Técnica de la facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia. 2006, vol.29, no.2, p.100-110. ISSN 0254-0770.
- [7] República de Venezuela. Decreto 883: Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de aguas y vertidos o efluentes líquidos. Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela N°: 5.021 extraordinario. Caracas, 18 de diciembre de 1995.

FORMULACIÓN DE MICROEMULSIONES DE AGUA EN ACEITE UTILIZANDO CONCENTRACIONES BAJAS DE SURFACTANTE

RESUMEN

Xiomara Gutiérrez PDVSA Intevep

> Hercilio Rivas PDVSA Intevep

Migdalia Carrasquero PDVSA Intevep

> Luis Marcano PDVSA Intevep

> Lenny Salas PDVSA Intevep

Edward Martínez PDVSA Intevep Se investigó el efecto de incorporar bajas concentraciones de una mezcla de un ácido mono o dicarboxílico, el cual puede contener como cadena alquílica desde un C, hasta un C, (R: C,- C_{10}) y su sal, en la formulación de una microemulsión de aqua en combustible Diesel (W/O). La sal del ácido se generó por efecto de la adición de una base orgánica tipo alcanolamina. La formulación original consiste en una mezcla de ácidos grasos con 16 y 18 átomos de carbono (C₁₆- C₁₈) y sus sales generadas con una alcanolamina, los cuales representan el aditivo surfactante. Adicionalmente, la formulación contiene un alcohol de cadena corta como cosurfactante el cual puede contener como cadena alquílica desde un C_{4} hasta un C_{7} (R: C_{4} - C_{7}). Los resultados muestran que la concentración de la mezcla surfactante original requerida para formar la microemulsión W/O con 15% de agua dispersa, puede ser reducida hasta en un 64%, manteniendo sus propiedades y estabilidad, cuando está presente en la formulación una pequeña cantidad de la mezcla del ácido mono o dicarboxílico y su sal de alcanolamina. Con base en las medidas de tensión interfacial, se planteó como hipótesis que existe un efecto de sinergia entre la mezcla surfactante de ácidos grasos (C_{12} - C_{10}) y sus sales de alcanolamina y la mezcla del ácido mono o dicarboxílico y su sal de alcanolamina, ya que se obtienen valores ultra bajos de la tensión interfacial (10⁻⁴ dinas/cm) cuando el sistema combustible Diesel-agua contiene ambas mezclas, en comparación con los sistemas combustible Diesel-aqua que contiene cada una de las mezclas surfactante por separado.

FORMULATION OF WATER IN OIL MICROEMULSIONS USING LOW SURFACTANT CONCENTRATIONS

ABSTRACT

The effect of adding low concentrations of a mono or dicarboxylic acid, which can contain an alkyl chain from C_4 to C_{10} and its salt, in the formulation of a water in Diesel fuel microemulsion (W/O) was investigated. The salt of the acid was generated by adding an alkanolamine. The original formulation consists of a fatty acid mixture with 16 and 18 carbon atoms (C_{16} - C_{18}) and their salts generated with an alkanolamine, which represent the surfactant additive. Additionally, the original formulation contains an alcohol of short chain as co-surfactant, which can contain as alkyl chain from C_4 to C_7 . The results showed that the concentration of the original mixture of surfactant required to form the microemulsion with 15% of dispersed water, can be reduced up to 64%, when this present in the formulation a low concentration of a mixture of an mono or dicarboxylic and their salt of alkanolamine. The values of the interfacial tension were determined for the system in study and according to the results, the existence of a synergistic effect between the original surfactant mixture and the mixture of mono or dicarboxylic acid and its salt of alkanolamine was proposed as a hypothesis. This is because ultralow values of the interfacial tension were obtained (10⁻⁴ dinas/cm) when the Diesel fuel -water system contains both mixtures, in comparison with the Diesel fuel-water systems that contains each one of the separated mixtures.

as microemulsiones son sistemas dispersos ampliamente usados en diferentes áreas de la industria química por su alta capacidad de solubilización, transporte de sustancias químicas y como un medio para producir reacciones químicas y bioquímicas [1]. En el caso de las microemulsiones de agua en aceite (W/O), éstas son frecuentemente usadas para resolver problemas prácticos en procesos de separación [2] y en síntesis de micropartículas [3, 4]. Las microemulsiones también han sido investigadas en el área de recuperación mejorada de petróleo [5-7]. Sin embargo, la tecnología de microemulsiones puede presentar limitaciones prácticas por sus altos costos de producción, asociados principalmente a las altas concentraciones de surfactante requeridas para su formación. Por lo general, la concentración de surfactante es igual o superior al porcentaje de fase dispersa en la microemulsión, y se pueden requerir porcentajes altos de esta fase dispersa para una aplicación particular. El requerimiento de altas concentraciones de surfactante se debe a que los diámetros de gota en la microemulsión son muy pequeños (10-200 nm), generando un área interfacial muy grande, que debe ser estabilizada por el aditivo surfactante. Por ejemplo, entre las aplicaciones que tienen las microemulsiones W/O se encuentran su uso como combustible Diesel alternativo para reducir las emisiones contaminantes de NOX y particulado, que se generan durante el proceso de combustión del Diesel [8-10]. Para esta aplicación, en investigaciones previas se desarrolló una formulación de una microemulsión de agua en combustible Diesel (W/O), utilizando una mezcla surfactante de ácidos

grasos (C_{16} - C_{18}) y sus sales generadas con una alcanolamina, además de un alcohol de cadena corta (C_4 - C_6) como cosurfactante. Combinando y optimizando algunas variables de formulación, se pudo reducir la concentración de la mezcla surfactante hasta 11% (v/v) capaz de dispersar 15% (v/v) de agua en la microemulsión W/O final. Este resultado fue satisfactorio en comparación con trabajos previos [9,10] donde, por lo general, la concentración de surfactante utilizada para formar y estabilizar la microemulsión W/O es mayor que el porcentaje de agua a dispersar. Sin embargo, aun se consideró de impacto negativo en los costos de producción de la microemulsión de agua en Diesel.

En esta nueva investigación, se consideraron las excelentes propiedades obtenidas con la primera generación de la microemulsión de agua en combustible Diesel, en cuanto a su estabilidad y propiedades como combustible de bajas emisiones contaminantes y en consecuencia se decidió continuar con la misma formulación, pero enfocando el estudio a la optimización o reducción de la concentración de la mezcla surfactante [8, 9].

CONSIDERACIONES GENERALES

Formación y propiedades de las microemulsiones

En la etapa de formación de las emulsiones, el cambio de energía libre viene dado por:

$$\Delta \boldsymbol{G} = \Delta \boldsymbol{A} \boldsymbol{\gamma} - \boldsymbol{T} \Delta \boldsymbol{S},$$

Donde: ΔA es el cambio de área interfacial, γ es la tensión interfacial, T es la temperatura y ΔS es el cambio de la entropía del sistema.

En la formación de la microemulsión, ΔA tiene un valor alto, γ tiende a valores ultra bajos ($\leq 10^{-3}$ dinas/cm), ΔS tiene un valor alto y en consecuencia $\Delta G \leq 0$, por lo cual se considera a las microemulsiones como termodinámicamente estables [11-13]. En la práctica, el requerimiento de energía libre (ΔG) para formar la microemulsión es muy bajo, por lo tanto, su formación es prácticamente espontánea.

En la formación de la microemulsión, se requiere una concentración alta de surfactante para estabilizar y recubrir la gran cantidad de área interfacial que se genera (Δ A), además, en general, se requiere de la presencia de un co-surfactante (alcoholes de cadena corta) para ayudar al surfactante a producir la tensión interfacial ultra baja.

Las microemulsiones pueden ser de agua en aceite o aceite en agua, dependiendo de la naturaleza del surfactante y la formulación en general, y pueden ser fácilmente distinguidas de las macroemulsiones por su transparencia óptica, tal cual como es ilustrado en la Fig. 1. La transparencia óptica de las microemulsiones es una función directa del tamaño de gota, el cual es mayor que el tamaño de partículas de las soluciones moleculares y micelares, pero es menor que el de las dispersiones coloidales o macroemulsiones, tal como es ilustrado en la Fig. 2. Otras propiedades de las microemulsiones son su baja viscosidad y su alto poder de solubilización.



Fig. 1. Fotografía de una muestra de la macroemulsión y microemulsión de agua en combustible Diesel

Estructuras de las gotas en las microemulsiones

La literatura reporta que en las microemulsiones las moléculas de surfactante forman micelas que se hinchan al incorporar en su interior la fase a solubilizar, y que esta última puede ser aceite o agua, adquiriendo un tamaño de micela de 10 hasta 200 nm [12]. Además, como se requiere una concentración alta de surfactante y co-surfactante para cubrir y estabilizar la gran área interfacial que se genera en una microemulsión, la estructura de las micelas se complica y depende en gran magnitud de la cantidad de fase que se quiere solubilizar. En la Fig. 3, se muestran algunas de estas estructuras micelares.

Métodos de caracterización

Técnicas de Dispersión: los métodos de dispersión han sido ampliamente aplicados en el estudio de microemulsiones. Por lo general, estos proporcionan información sobre el tamaño, forma y dinámica de los componentes. Entre los métodos se encuentran: a) Dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) (Small-angle X-ray scattering), y b) Dispersión de neutrón de ángulo pequeño (SANS) (Smallangle neutron scattering) [14, 15].

Desventajas: la dilución de la muestra para reducir las interacciones entre partículas puede modificar la estructura y la composición de la microemulsión.



Fig. 2. Distribución de tamaño de particulas dispersas desde las soluciones moleculares hasta las macroemulsiones

Otras técnicas

Resonancia Magnética Nuclear: proporciona información sobre la estructura y dinámica de las microemulsiones, a través de técnicas de trazadores. Tiene la desventaja que hay que marcar las moléculas, lo cual consume mucho tiempo y, en un sistema de multicomponentes como es la microemulsión, no es práctico [14, 16].

Microscopia Electrónica de Transmisión: las muestras son congeladas rápidamente, luego se produce la microfractura y su análisis. Esta técnica ha sido aplicada exitosamente en el campo biológico de las microemulsiones [14, 17].

Aplicaciones

Debido a sus propiedades de formación espontánea, transparencia óptica, baja viscosidad, estabilidad termodinámica y poder de solubilización, las microemulsiones tienen muchas aplicaciones industriales, entre las cuales están:

- Industria petrolera
- Industria farmacéutica
- Industria alimenticia
- Industria cosmética
- •Industria agroquímica
- Industria textil

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y equipos

Para formular las microemulsiones de agua en aceite (W/O), se utilizó como fase aceite un combustible Diesel de bajo contenido de azufre (500 ppm de azufre), producido en los Estados Unidos de América. Como surfactante, se utilizó una mezcla de ácidos grasos (C_{16} - C_{18}) y sus sales generadas con monoetanolamina (MEA). En la mezcla de ácidos grasos, más



Fig. 3. Estructuras micelares en una microemulsión

del 50% corresponde a los ácidos oleicos y linoleicos. Como co-surfactante, se utilizó un alcohol de cadena corta como el n-hexanol. También, se empleó una mezcla de un ácido mono o dicarboxílico, el cual puede contener como cadena alquílica desde un C_4 hasta un C_{10} (R: C_4 - C_{10}) y su sal generada con monoetanolamina (MEA), como parte de la formulación. Se utilizó agua destilada como la fase acuosa y para formar las microemulsiones se empleó un mezclador mecánico con un impulsor tipo turbina. La formación de la microemulsión de agua en combustible Diesel se determinó a través de la medición de la turbidez de la muestra, empleando un turbidímetro digital con un intervalo de aplicación < 1000 NTU. Para explicar los resultados obtenidos, se realizaron medidas de tensión interfacial utilizando un tensiómetro de gota giratoria (Spinning Drop).

Formulación y formación de la microemulsión original de agua en combustible Diesel

Para la formulación de la microemulsión original de agua en combustible Diesel, se mezclan la fase combustible Diesel, el surfactante y el co-surfactante en conjunto con la fase acuosa, hasta obtener la microemulsión W/O en un volumen total de 100 ml. En esta etapa, se utilizan diferentes concentraciones de la mezcla de ácidos grasos (C_{16} - C_{18}) (5-15)% v/v) y MEA (0,1-3% v/v), así como del co-surfactante (0,5-3)% v/v) hasta encontrar una relación adecuada entre los ácidos grasos y sus sales de MEA y el co-surfactante, que permitan obtener una formulación óptima. La formación óptima se considera cuando se obtiene un sistema de una sola fase o transparente semejante al combustible Diesel, indicativo de que la microemulsión de agua en combustible Diesel ha sido formada. El porcentaje de agua a dispersar en la microemulsión fue de 15% (v/v). El proceso de mezclado se realizó aplicando baja energía mecánica al sistema, la cual consistía en mezclar a una velocidad entre 300 y 600 rpm. El tiempo de formación de la microemulsión fue menor o igual a 5 min, a temperatura ambiente (22 °C).

Formulación de la microemulsión W/O de agua en combustible Diesel, reduciendo la concentración del surfactante

La microemulsión original W/O óptima encontrada con 15% (v/v) de agua es formulada reduciendo la concentración del surfactante original en un intervalo entre 50 a 65%. Para lograr este objetivo, se adiciona en la formulación una pequeña dosis (0,4-0,8% v/v) de una mezcla de un ácido mono o dicarboxílico y su sal de MEA, en conjunto con el surfactante original y el co-surfactante. Posteriormente, se sigue el mismo procedimiento descrito para formar la microemulsión original W/O. La mezcla del ácido mono o dicarboxílico y su sal de MEA se prepara en agua, mezclando el ácido y la MEA en una relación 1:1.

Los ácidos mono o dicarboxílicos evaluados fueron los siguientes:

Butanóico, pentanóico, hexanóico, heptanóico, octanóico, nonanóico, decanóico, butanodióico, pentanodióico, hexanodióico, heptanodióico, octanodióico, nonadióico, y decanodióico.

Caracterización de las microemulsiones W/O formadas

Para determinar si la microemulsión W/O se ha formado, se escogió como parámetro de caracterización la turbidez de la muestra emulsionada, considerando que ésta es una medida de su transparencia. En estudios previos sobre la formulación de microemulsiones de agua en combustible Diesel, se escogió como valor máximo de turbidez aceptable hasta 200 NTU, debido a que por encima de este valor de turbidez, la muestra dejaba de ser transparente, observándose opaca o de aspecto lechoso [10].

Estudios interfaciales

Con la finalidad de corroborar si existe un efecto de sinergia entre el surfactante original y la mezcla del ácido mono o dicarboxílico ($C_4 - C_{10}$) y su sal de MEA, (de tal manera, que se promueva la formación de la microemulsión W/O original de agua en combustible Diesel con baja concentración del surfactante), se realizó el estudio interfacial del sistema: combustible Diesel-mezcla de los ácidos grasos ($C_{16} - C_{18}$) -mezcla del ácido hexanodióico (ácido adípico) y su sal de MEA- n-hexanol-MEA - agua. Los estudios realizados fueron los siguientes:

-Se determinó la variación de la tensión interfacial en función de la concentración de MEA para cada uno de los siguientes sistemas: a) combustible Diesel-4% v/v mezcla de ácidos grasos (C_{16} - C_{18})-2,5% v/v n-hexanol-agua. b) combustible Diesel-4% v/v mezcla de ácidos grasos (C_{16} - C_{18})-2,5% v/v n-Hexanol-0,4% v/v mezcla del acido adípico y su sal de

MEA-agua. c) combustible Diesel-0,4 % v/v mezcla del ácido adípico y su sal de MEA-2,5% v/v n-hexanol-agua.

RESULTADOS Y DISCUSION

Formulación de la microemulsión W/O original de agua en combustible Diesel

En la Tabla 1, se observa la formulación con la cual fue posible obtener la microemulsión W/O original de agua en combustible Diesel, utilizando el procedimiento descrito en la parte experimental. Estos resultados han sido reportados previamente [8, 9] y explicados con base en lo publicado en la literatura, de que la mezcla de ácidos grasos y sus sales, cuando presentan un HLB (balance hidrofilico-lipofilico) entre 8 y 10, pueden producir tensiones interfaciales ultra bajas [6, 18]. Por lo general, estos valores de HLB se encuentran cuando la relación entre la concentración del acido graso y su sal es cercana a 1. Además, también se ha reportado que en presencia de un co-surfactante y una alta concentración de la mezcla surfactante de ácido graso y su sal es posible producir microemulsiones de agua en aceite [6, 18]. Para conseguir el HLB deseado entre 8 y 10, se varía la concentración de la base, hasta obtener la relación óptima entre el ácido graso y su sal (carboxilato). Esto fue exactamente lo que se hizo en esta etapa experimental y se obtuvo que para 11% de la mezcla de ácidos grasos C_{16} - C_{18} , se necesitaba entre 1,0 y 1,2% de MEA para conseguir la relación óptima entre la mezcla de ácidos grasos y sus sales que generara la microemulsión de agua en combustible Diesel deseada. En la Tabla 1, también se puede observar que el valor de turbidez de la muestra se encuentra en el intervalo considerado para la formación de microemulsiones de agua en combustible Diesel (<200 NTU). El valor de turbidez del combustible puro solo es de 12,4 NTU.

Para la microemulsión W/O original, se plantea como hipótesis que existe una sinergia entre los ácidos grasos y sus sales de MEA, que origina la formación de un gran número de micelas mixtas en el interior del combustible Diesel, donde se puede solubilizar el agua. A esta microemulsión W/O se le determinaron sus propiedades como combustible Diesel, obteniéndose resultados positivos y adicionalmente, se determinó que podía reducir las emisiones contaminantes de particulado y NOX en un 25 y 50%, respectivamente [8-10]. Estas emisiones son las que se escapan al ambiente durante el funcionamiento de los motores Diesel y producen el humo negro o "smoke" en los tubos de escape de los vehículos con este tipo de motores. No obstante, a pesar de los beneficios ambientales que proporcionaba este nuevo combustible Diesel microemulsionado, se consideró que su costo de producción era poco competitivo, comparado con el

Tabla 1. Formulación de la microemulsión W/O original de agua en combustible Diesel con 15% v/v de agua dispersa

Mezcla	Surfactante	MEA	n-Hexanol	Turbidez
Surfactante	% v/v	% v/v	% v/v	(NTU)
Mezcla de ácidos grasos C ₁₆₋ C ₁₈ y sus sales de MEA	11,0	(0,9-1,2)	2,0-2,5	(43,1-46,9) Microemulsión W/O original de agua en combustible Diesel

combustible Diesel convencional. Basado en esto último, se decidió continuar con la investigación de formular un combustible Diesel microemulsionado, hasta lograr reducir los costos asociados con el aditivo surfactante, ya que se determinó que el surfactante era el de mayor impacto en los costos de producción.

Efecto de la mezcla de un ácido mono o dicarboxílico y su sal de MEA sobre la formulación de la microemulsión W/O original

Los resultados del estudio sobre el efecto de la mezcla de un ácido mono o dicarboxílico y su sal de MEA sobre la reducción de la concentración del surfactante (mezcla de ácidos grasos C_{16} - C_{18}) en la microemulsión W/O original, son mostrados en las Tablas 2, 3 y 4. En la Tabla 2, se observa que cuando el surfactante se reduce a 4% v/v en la formulación de la microemulsión original no se produce la microemulsión de agua en combustible Diesel. Cuando en la formulación se encuentra 0,4% v/v de la mezcla del ácido dicarboxílico C₆ (ácido adípico) y su sal de MEA (adipato de MEA), actuando el solo como el agente surfactante (Muestra 2), tampoco se observa la formulación se encuentra 4% v/v del surfactante de la microemulsión original y 0,4% v/v de la mezcla del ácido adípico y su sal de MEA, es cuando se produce la microemulsión de agua en combustible Diesel (Muestra 3).

Cuando se evalúan las otras mezclas de los ácidos mono

Muestras	Mezcla Surfactante	Surfactante % v/v	MEA % v/v	n-Hexanol % v/v	Turbidez (NTU)
1	Mezcla de ácidos grasos C ₁₆ . C ₁₈ y sus sales de MEA	4,0	(0,8-1,2)	(2,0-2,5)	> 1000 NTU Macroemulsión de agua enDiesel inestable
2	Mezcla del ácido adípico (ácido hexanodióico) y su sal de MEA	4,0	0,0	(2,0-2,5)	No se mezcla el agua con el combustible Diesel
3	Mezcla de ácidos grasos C ₁₆ , C ₁₈ y sus sales de MEA: Mezcla del ácido adípico y su sal de MEA	4,0:0,4	(0,8-1,2)	(2,0-2,5)	(44,3-43,9) Microemulsión de agua en combustible Diesel
4	Mezcla de ácidos grasos C ₁₆ , C ₁₈ y sus sales de MEA: Mezcla del ácido hexanóico y su sal de MEA	4,0:0,4	(0,8-1,2)	(2,0-2,5)	(41,4-37,8) Microemulsión de agua en combustible Diesel

Tabla 2. Formación de la microemulsión W/O original de agua en combustible Diesel, disminuyendo la concentración del surfactante: a) en presencia y ausencia de 0,4% v/v de una mezcla del ácido dicarboxílico C₆ (ácido adípico) y su sal de MEA, b) en presencia de 0,4% v/v de una mezcla del ácido monocarboxílico C₆ (ácido hexanóico) y su sal de MEA

Tabla 3. Formación de la microemulsión W/O original de agua en combustible Diesel,
disminuyendo la concentración del surfactante en presencia de 0,4% v/v de otras
mezclas de ácido monocarboxílico (C _a . C ₁₀) y su sal de MEA

Muestras	Mezcla Surfactante	Surfactante % v/v	MEA % v/v	n-Hexanol % v/v	Turbidez (NTU)
1	Mezcla de ácidos grasos C ₁₆ . C ₁₈ y sus sales de MEA: Mezcla del ácido isobutanóico y su sal de MEA	4,0:0,4	(0,8-1,2)	(2,0-2,5)	(44,2-41,0) Microemulsión de agua en combustible Diesel
2	Mezcla de ácidos grasos C ₁₆ - C ₁₈ y sus sales de MEA: Mezcla del ácido pentanóico y su sal de MEA	4,0:0,4	(0,8-1,2)	(2,0-2,5)	(41,6-46,2) Microemulsión de agua en combustible Diesel
3	Mezcla de ácidos grasos C ₁₆₋ C ₁₈ y sus sales de MEA: Mezcla del ácido octanóico y su sal de MEA	4,0:0,4	(0,8-1,2)	(2,0-2,5)	(43,4-46,7) Microemulsión de agua en combustible Diesel
4	Mezcla de ácidos grasos C ₁₆ - C ₁₈ y sus sales de MEA: Mezcla del ácido decanóico y su sal de MEA	4,0:0,4	(0,8-1,2)	(2,0-2,5)	(40,3-41,2) Microemulsión de agua en combustible Diesel

y dicarboxílicos (C_4 - C_{10}) y sus sales de MEA sobre la formulación de la microemulsión original, se observa el mismo comportamiento de la mezcla del ácido adípico y su sal de MEA, ya que es posible disminuir la concentración del surfactante desde 11% v/v hasta 4% v/v, con sólo incorporar en la formulación una solución acuosa de la mezcla de estos ácidos y sus sales de MEA. Los resultados se muestran en las Tablas 2, 3 y 4, y se puede observar que, independientemente del número de átomos de carbono del ácido mono o dicarboxílico y su sal de MEA, la microemulsión de agua en combustible Diesel se forma con 4% v/v del surfactante original.

Los resultados obtenidos, Tablas 2, 3 y 4, demuestran que la incorporación de la mezcla del ácido mono o dicarboxílico y su sal de MEA, a la formulación de la microemulsión original con 15% v/v de agua (Tabla 1) promueve una disminución de la concentración del surfactante de 11% hasta 4% v/v, lo cual significa una reducción del 64%.

Con base en reportes de la literatura sobre la solubilización y adsorción de surfactantes [9, 19], a continuación algunos argumentos para explicar los resultados obtenidos: en la formación de la microemulsión, se debe garantizar la mayor adsorción del surfactante y co-surfactante en la interfase aceite-aqua, lo cual no es fácil, ya que el surfactante y cosurfactante presentan afinidad, tanto por el aceite como por el agua. El surfactante puede mantenerse disuelto en una de las fases, a través de la formación de micelas (proceso de micelización) o en su forma de moléculas (monómeros) que interactúan con los componentes de la fase involucrada. Todo esto trae como consecuencia que exista un coeficiente de reparto para el surfactante y co-surfactante en cada una de las fases que intervienen, y su concentración en la interfase aceite-agua dependerá de este coeficiente. Por ejemplo, en el caso del surfactante utilizado en esta investigación, como es la mezcla de los ácidos grasos C₁₆-C₁₈ y sus sales de MEA, los ácidos grasos C₁₆-C₁₈ sin disociar, por ser más lipofílicos que hidrofílicos, tendrán tendencia a repartirse mayoritariamente entre el combustible Diesel y la interfase Diesel-agua. Por el contrario, las sales (carboxilatos) de MEA por ser más hidrofilícas que lipofílicas, tendrán tendencia a repartirse mayoritariamente entre la fase acuosa y la interfase Dieselagua. Sin embargo, las variables fisicoquímicas que afectan la formulación de la microemulsión pueden modificar la eficiencia de adsorción del surfactante y co-surfactante en la interfase aceite-agua. Con base en esto, a continuación se plantea como hipótesis que la presencia de la mezcla del

Tabla 4. Formación de la microemulsión W/O original de agua en combustible Diesel, disminuyendo la concentración del surfactante en presencia de 0,4% v/v de otras mezclas de ácido dicarboxílico (C₄. C₁₀) y su sal de MEA

Muestras	Mezcla Surfactante	Surfactante % v/v	MEA % v/v	n-Hexanol % v/v	Turbidez (NTU)
1	Mezcla de ácidos grasos C ₁₆ - C ₁₈ y sus sales de MEA: Mezcla del ácido butanodióico y su sal de MEA	4,0:0,4	(1,0-1,2)	(2,0-2,5)	(44,1-45,6) Microemulsión de agua en combustible Diesel
2	Mezcla de ácidos grasos C ₁₆ - C ₁₈ y sus sales de MEA: Mezcla del ácido heptanodióico y su sal de MEA	4,0:0,4	(0,8-1,2)	(2,0-2,5)	(43,2-46,3) Microemulsión de agua en combustible Diesel
3	Mezcla de ácidos grasos C ₁₆ - C ₁₈ y sus sales de MEA: Mezcla del ácido octanodióico y su sal de MEA	4,0:0,4	(1,5-1,7)	(2,0-2,5)	(45,1-47,5) Microemulsión de agua en combustible Diesel
4	Mezcla de ácidos grasos C ₁₆ - C ₁₈ y sus sales de MEA: Mezcla del ácido decanodióico y su sal de MEA	4,0:0,4	(0,9-1,2)	(2,0-2,5)	(44,1-45,6) Microemulsión de agua en combustible Diesel

ácido mono o dicarboxílico y su sal de MEA disuelta en la fase acuosa, pueden afectar de varias maneras la adsorción del surfactante original (mezcla de ácidos grasos C_{16} - C_{18} y sus sales de MEA) en la interfase combustible Diesel-agua:

a) En la fase acuosa, las interacciones de la mezcla del ácido mono o dicarboxílicoy su sal de MEA con las moléculas del agua compiten con las interacciones del surfactante (sales de MEA de los ácidos C₁₆-C₁₈) con las moléculas del agua, debiendo ser más efectivas las interacciones del ácido mono o dicarboxílico y su sal de MEA con las moléculas de agua. Esto puede traer como consecuencia que el surfactante original disminuya su solubilidad en la fase acuosa y aumente su adsorción en la interfase combustible Diesel-agua. Este comportamiento es similar al efecto conocido como "Salting out" [20]. b) La mezcla del ácido mono o dicarboxílico y su sal de MEA pudiera interactuar positivamente a nivel de la interfase combustible Diesel-agua con el surfactante original, estabilizando dicha interfase y permitiendo una mayor adsorción del surfactante original en esta interfase, inhibiendo su solubilización en la fase aceite o agua. Ambas situaciones (a y b) pudieran traer como consecuencia una mayor adsorción del surfactante en la interfase combustible Diesel-agua y, por lo tanto, una disminución de la tensión interfacial, de tal manera, que facilite la formación de la microemulsión W/O, utilizando una menor concentración del surfactante original.

Estudios realizados sobre la determinación del tamaño de gota en la microemulsión de agua en combustible Diesel, utilizando la técnica de Microscopia Electrónica de Transmisión, determinaron que la microemulsión W/O original, con 11% v/v del surfactante, tiene un tamaño promedio de gota de aproximadamente 47 nm y la nueva microemulsión, con 4% v/v del surfactante, tiene un tamaño promedio de gota de aproximadamente 93 nm [21].

Estudios de tensión interfacial

Los valores de la tensión interfacial del sistema combustible Diesel-agua-4% v/v Surfactante-2,5% v/v co-surfactante y del sistema 4% v/v del surfactante-0,4% v/v mezcla de ácido adípico y su sal de MEA-2,5% v/v co-surfactante en función de un intervalo de concentración de MEA son observados en la Tabla 5. Estos resultados demuestran que la tensión interfacial disminuye hasta valores ultra-bajos en el segundo sistema y contribuye a reforzar que algunas de las hipótesis planteadas pudieran ser válidas. Las tensiones
Tabla 5. Datos de los valores de las tensiones interfaciales obtenidas para el sistema combustible Diesel-agua-mezcla de ácidos grasos C₁₆. C₁₈ en función de la concentración de MEA, en presencia y ausencia de la mezcla del ácido adípico y su sal de MEA

	TENSIÓN INTERFACIAL (dinas/cm)					
[MEA] % v/v	Mezcla de Ácidos Grasos C ₁₆ - C ₁₈ y sus sales de MEA / Ácido Adipico y su sal de MEA	Mezcla de ácidos grasos C ₁₆ . C ₁₈ y sus sales de MEA	Ácido Adipico y su sal de MEA			
0,5	0,0004 (se observa emulsificación espontanea en el sistema)	0,5	12			
0,9	0,0008 (se observa emulsificación espontanea en el sistema)		12,5			
1	0,001	1,5	13			
1,5	0,009	1,8	13,2			
2,0	0,02	2,2	12,9			
3,0	0,05	2,5	13,5			
3,5	0,08	2,8	13			



Fig. 4. Variación de la tensión interfacial del sistema combustible Diesel-aguamezcla de ácidos grasos C₁₆-C₁₈ en función de la concentración de MEA, en presencia y ausencia de la mezcla del ácido adípico y su sal de MEA

interfaciales del sistema 4% del surfactante mezcla de ácidos grasos C_{16} - C_{18} combustible Diesel-agua, en función de la concentración de MEA no produce tensiones interfaciales ultra-bajas. Esto último pudiera ser atribuido a que el intervalo de concentración de MEA (0,5-3,5 % v/v), utilizado

para esta concentración de ácidos grasos no es el adecuado para generar la relación óptima entre los ácidos grasos C_{16} - C_{18} y sus sales de MEA, es decir, cercano a 1. También, en la Fig 4, se reportan los valores de tensión interfacial del sistema con la mezcla del ácido adípico-agua-combustible Diesel en función de la concentración de MEA y se puede observar que la tensión interfacial es alta, lo cual demuestra que la mezcla de ácido adípico y su sal de MEA no posee buenas propiedades surfactantes. En resumen, se puede inferir que existe una sinergia entre la mezcla surfactante ácidos grasos C_{16} - C_{18} y sus sales de MEA y la mezcla del ácido dicarboxílico (ácido adípico) y su sal de MEA, de tal manera, que permite disminuir la tensión interfacial del sistema agua-combustible Diesel en estudio hasta valores ultra-bajos, promoviendo la formación de la microemulsión de agua en combustible Diesel.

CONCLUSIONES

-La incorporación de muy pequeñas cantidades de la mezcla del ácido mono o dicarboxílico y su sal de MEA, en la formulación de una microemulsión de agua en combustible Diesel, permite un decrecimiento de hasta un 64% en la concentración de la mezcla surfactante original conformada por una mezcla de ácidos grasos C_{16}^{-} C_{18} y sus sales de MEA.

-La tensión interfacial de la mezcla surfactante de ácidos grasos C_{16} - C_{18} y sus sales de MEA con la mezcla de un ácido mono o dicarboxílico (C_4 - C_{10}) y su sal de MEA es ultra-baja en comparación a la de los componentes por separado, lo cual demuestra que existe un efecto de sinergía entre ambos componentes.

REFERENCIAS

- Robinson, B., Khan-Lodhi, A. and Towey, T. Structure and Reactivity in Reverse Micelles. Studies in Physical and Theoretical Chemistry. Pileni, M.P, Ed; Elsevier: Amsterdam, Vol. 65, p. 198, 1989.
- [2] Sheu, E., Goklen, K., Hatton, T. and Chen, S. Chen, Smallangle neutron scattering studied of protein-reverse micelle complexes. Biotechnol. Prog. 24, p. 175:186, 1986.
- [3] Nagy, J. Preparation of Ultrafine Particles of Metals and Metal Borides in Microemulsions. Part III. Reactions in Microemulsions. Handbook of Microemulsion Science and Technology. P. Promod and K. L. Mittal, eds Marcel Dekker, Inc. New York. 499:549, 1999.
- [4] Osseo-Asare, K. Microemulsion-Mediated Synthesis of Nanosize Oxide Materials. Part III. Reactions in Microemulsions. Handbook of Microemulsion Science and Technology. P. Promod and K. L. Mittal, eds Marcel Dekker, Inc. New York. 549:605, 1999.
- [5] Baviere, M., Canselier, J. Microemulsions in the Chemical EOR Process. In Industrial Applications of Microemulsions.
 C. Solans and H. Kunieda, eds. Marcel Dekker, Inc. New York. 66:305, 1997.
- [6] Rivas, H., Gutierrez, X., Zirit, L., Anton, R. and Salager, J.L. Microemulsion and Optimun Formulation Occurrence in

pH Dependent Systems as Found in Alkaline Enhanced Oil Recovery. Industrial Applications of Microemulsions. C. Solans and H. Kunieda, eds. Marcel Dekker, Inc. New York. 66:305, 1997.

- [7] Pillai, V., Kanicky, R. and Sha, D. Applications of Microemulsions in Enhanced Oil Recovery. Part IV. Applications of Microemulsions. Part III. Reactions in Microemulsions. Handbook of Microemulsion Science and Technology. P. Promod and K. L. Mittal, eds Marcel Dekker, Inc. New York. 743:755, 1999.
- [8] Rivas, H., Gutiérrez, X., González, M. and León, A. Performance and emission using water in diesel fuel microemulsion. Society of Automotive Engineers (SAE), 01 FL-492 (2001).
- [9] Gutiérrez; X, Rivas, H., Carrasquero, M. and Marcano, L. Formulación de microemulsiones de agua en Diesel. Revista de la sociedad Venezolana de Química. V 26, 2003.
- [10] Rivas, H., Gutiérrez, X., Carrasquero, M., Marcano, L., Oropeza, J. and Goncalves, D. Microemulsiones para mejorar la calidad del aire. Revista Visión Tecnológica, Vol. 10, Número único, 2008
- [11] Rakshit, A. and Moulik, S. Physicochemistry of W/O Microemulsions: Formation, Stability, and Droplet Clustering. Microemulsions. Properties and Applications. Fanun. M. Eds. CRC Press Taylor & Francis Group. 17:58, 2009.
- [12] Chhabra, V., Free, P., Kang, S., Truesdail, E. and Shah, D. Microemulsions as an emerging technology. Tenside Surfactants Detergents, 1997. 34(3): p. 156-168.
- [13] Rosen, M. Emulsification by Surfactants. Surfactants and Interfacial Phenomena.Second Edition, Wiley-Interscience. p.322-324. (1989).
- [14] Solans, C., Pons, R. and Kunieda, H. Overview of Basic Aspects of Microemulsions. Industrial Applications of Microemulsions. C. Solans and H. Kunieda, eds. Marcel Dekker, Inc. New York. 66:305, 1997.
- [15] Langevin, D. and Rouch, J. Light Scattering Studies of Microemulsion Systems. Part II. Structural. Aspects and Characterization of Microemulsions. Handbook of Microemulsion Science and Technology. P. Promod and K. L. Mittal, eds Marcel Dekker, Inc. New York. 387 : 410, 1999.
- [16] Lindman, B., Olsson, U. and Soderman, O. Characterization of Microemulsions by NMR. Part II. Structural Aspects and Characterization of Microemulsions. Handbook of Microemulsion Science and Technology. P. Promod and K. L. Mittal, eds Marcel Dekker, Inc. New York. 309 :356, 1999.
- [17] Bellare, J., Haridas, M. and Li, X. Characterization of Microemulsions Using Fast Freeze-Fracture and Cryo-Electron Microscopy. Part II. Structural Aspects and Characterization of Microemulsions. Handbook of Microemulsion Science and Technology. P. Promod and K. L. Mittal, eds Marcel Dekker, Inc. New York. 411:436, 1999.

- [18] Salager, J. and Anton, R. Ionic Microemulsions. Part II. Structural Aspects and Characterization of Microemulsions. Handbook of Microemulsion Science and Technology. P. Promod and K. L. Mittal, eds Marcel Dekker, Inc. New York. 247 :280, 1999.
- [19] Rosen, M. Emulsification by Surfactants. Surfactants and Interfacial Phenomena.Second Edition, Wiley-Interscience. p.170-235. (1989).
- [20] Finney, J. and Bowron, T. Anion Bridges and Salting Out. Current Opinion in Colloid and Interface Science 9, pp. 59-63. Elsevier, 2004
- [21] Castillejo, Y. Aplicaciones de la Técnica de Criofractura en el estudio y caracterización de Microemulsiones de agua en diesel. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas, Venezuela, 2006.

GAS NATURAL LICUADO (GNL): MERCADOS Y TECNOLOGÍAS DE LICUEFACCIÓN

RESUMEN

Luis Castillo PDVSA Intevep El presente artículo ofrece un panorama sobre el mercado mundial del Gas Natural Licuado (GNL), incluyendo aspectos relacionados con los exportadores e importadores, los tipos de contratos y las perspectivas futuras. Adicionalmente, se muestra una revisión bibliográfica de las principales tecnologías para la licuefacción del Gas Natural enfocada en establecer sus ventajas y desventajas.

Rosa Nadales PDVSA Intevep

LIQUEFIED NATURAL GAS (LNG): LIQUEFACTION MARKETS AND TECHNOLOGIES

Camilo González PDVSA Intevep ABSTRACT

Alfredo Viloria PDVSA Intevep This article provides an overview of the global market for liquefied natural gas (LNG), including aspects related to the exporters and importers, types of contracts and future prospects. Additionally, it displays a literature review of the major technologies for liquefying natural gas aimed at establishing its own advantages and disadvantages.



I Gas Natural Licuado (GNL) es gas natural en estado líquido, a presión atmosférica y a temperaturas cercanas a los -161 °C. La licuefacción de gas natural permite reducir su volumen unas 600 veces respecto a su estado en condiciones estándar, por lo que representa un eficiente medio para su transporte marítimo.

La industria del GNL ha evolucionado satisfactoriamente gracias a la reducción de costos que ofrece en cuanto a transporte marítimo de gas natural. Esta ventaja económica resalta cuando las distancias entre los productores y consumidores superan los 2000 km, resultando la alternativa de transporte ideal para satisfacer mercados internacionales. Para distancias menores, resulta más económico el transporte por gasoductos.

La creciente demanda internacional de GNL y las oportunidades de negocio asociados a los contratos a corto plazo (*spot*) han permitido al GNL ser comercializado en los mercados comunes y ser considerado un bien de consumo

básico (commodity).

En cuanto a tecnologías de licuefacción existen diversas opciones que se diferencian entre sí por el o los tipos de refrigerantes, los intercambiadores de calor y el número de ciclos de refrigeración.

ESTRUCTURA ACTUAL DEL MERCADO DE GNL

El mercado de GNL está integrado principalmente por dos actores: exportadores (vendedores) e emportadores (compradores).

En los últimos años, el balance del mercado de GNL ha mantenido un equilibrio debido a que este tipo de proyectos han sido desarrollados comprometiendo la producción mediante contratos a largo plazo, dejando muy poca cantidad de volúmenes en exceso disponibles.

Exportadores de GNL

Los proyectos de GNL son muy complejos desde el punto de vista técnico y económico, y por lo general se desarrollan mediante consorcios que involucran la participación de varias empresas. Estas asociaciones permiten mitigar los riesgos tecnológicos y financieros al ser asumidos de manera compartida.

Hoy en día, existen 18 países exportadores de GNL a nivel mundial, siendo los de más reciente incursión en este negocio Noruega, Guinea Ecuatorial y Rusia. Los volúmenes comercializados por los países exportadores durante el año 2009 son presentados en la Fig. 1.



Fig. 1. GNL comercializado durante el año 2009 por los países exportadores

Indonesia, por mucho tiempo, fue el mayor exportador de GNL; sin embargo, para el 2007 Qatar y Malasia desplazaron a dicho país de este primer lugar debido a la decisión del gobierno de Indonesia de dedicar parte de su producción de gas natural al consumo interno.

Otro bloque importante lo constituyen países como Argelia, Nigeria, Trinidad y Tobago, y Egipto, quienes poseen similitudes en cuanto a sus estrategias de colocación de producción, dirigidas a satisfacer la demanda del mercado global.

Por su parte, Australia, Omán, Brunei y Emiratos Árabes Unidos (EUA) dirigen su producción exclusivamente hacia el continente asiático, mientras que Noruega se encuentra vendiendo GNL sólo a Francia y España, y los Estados Unidos a Japón desde Alaska.

Importadores de GNL

La Fig. 2 presenta los países que actualmente se encuentran importando GNL en las diversas regiones.

Japón, Corea del Sur y España concentran más del 60% de la importación mundial de GNL, siendo Japón el primer importador con el 35%, a pesar que el gas sólo representa un 12% de su matriz energética. El suministro de GNL a Japón está diversificado, combinando contratos a corto y largo plazo.

Además, posee una infraestructura para regasificación integrada por 23 terminales, que permite abastecer el 66% de la generación eléctrica.

Europa, por su parte, consume el 28% del GNL generado a

nivel mundial, siendo España el principal importador con un mercado diversificado: 50% proviene de Argelia y otro 50% de Qatar, Omán, EAU, Libia, Trinidad y Tobago, y Australia. Estados Unidos se ubica en la actualidad como quinto país importador, recibiendo más del 50% de su suministro de Trinidad y Tobago, y el resto de otros países como Argelia, Egipto, Nigeria y Qatar

Recientemente, se han incorporado al grupo de consumidores de GNL países de America Latina tales como Argentina, Puerto Rico, Republica Dominicana y Brasil. Todos ellos representan una oportunidad de mercado para futuros exportadores como es el caso de Venezuela. En este sentido, el comercio con estos países permitiría estrechar lazos con países hermanos, contribuyendo de esta forma a la integración regional.

Regiones geográficas de comercialización e índices de precios

El comercio internacional de GNL se centra en tres regiones geográficas:

La Cuenca Pacífica: incluye el comercio desde Indonesia, Malasia, Australia, Brunei y Alaska, Rusia y Perú. Estos dos últimos países inauguraron sus plantas de licuefacción en 2009 y 2010 respectivamente.

Está región cuenta con la mayor capacidad instalada (en operación), con más de 155 millones de toneladas métricas anuales (MTPA, por sus siglas en ingles).

Los países exportadores de esta región tienen orientado su mercado hacia el Sur de Asia, principalmente en países como Japón, Corea del Sur, Taiwán, India, China, y en un

40 VISIÓN TECNOLÓGICA



Fig. 2. GNL comercializado durante el año 2009 por los países importadores

futuro, Tailandia.

Los precios de esta región se rigen por los índices *Japan Landed Price, Spot Japan y Spot Korea*, los cuales son aplicados para cada país en particular.

La Cuenca del Este Medio: está región incluye a Qatar, Abu Dhabi, Omán y Yemen, iniciando este último sus exportaciones de GNL a finales del año 2009.

La cuenca del Medio Este cuenta con una capacidad instalada de más de 95 MTPA, y la mayor capacidad en construcción, principalmente en Qatar. Estos productores dirigen su mercado a Asia (Japón, Corea del Sur y Taiwán), donde los precios se rigen por el índice JCC (*Japanise Crude Cocktail*), el cual tiene gran relación con los precios del petróleo.

La Cuenca Atlántica: incluye el comercio desde Argelia, Trinidad y Tobago, Egipto, Libia, Guinea Ecuatorial, Noruega, y, próximamente, Angola y Venezuela.

El mercado de los exportadores de la cuenca Atlántica está dirigido hacia Europa (España, Portugal. Francia, Italia, Bélgica, Turquía, Grecia, Inglaterra y, próximamente, Holanda), y América (Estados Unidos, Puerto Rico, República Dominicana, México, Canadá, Brasil, Chile y Argentina.

Los precios para el GNL comercializado en esta región se basan en el índice de precios de contado (*spot*) *Henry Hub* en América, y en el índice UK NBP (*United Kingdom National Balancing Point*) o el *Zeebruge Hub* para Europa. La cuenca Atlántica posee una capacidad instalada de 86,28 MTPA. Los precios del GNL son generalmente más altos en las cuencas del Pacífico y Este Medio, debido a que la producción está dirigida a satisfacer los mercados no flexibles o firmes, es decir, aquellos mercados donde la matriz energética es limitada y dependen fuertemente del GNL importado.

En el caso de la cuenca Atlántica, los precios varían de acuerdo a la oferta y la demanda, por tratarse de mercados flexibles, donde existe diversas fuentes de energía, y el GNL puede ser sustituido por otro combustible en determinados momentos.

La Fig. 3 muestra la variación que han sufrido los precios en la cuenca del Pacífico, del Este Medio y Atlántica en los últimos años.



Fig. 3. Variación de diferentes índices de precio para GNL para el periodo 2001-2007

La diferencia en los precios del GNL entre las diversas cuencas, se debe a:

- Distintas evoluciones históricas del mercado de GNL: los importadores en el Pacífico son dependientes casi por completo del GNL, mientras que en la cuenca Atlántica usan suministros domésticos y gas de gasoductos para cubrir la demanda de gas natural.
- Aumento de la flexibilidad en el comercio de GNL: los actuales contratos pueden firmarse para períodos más cortos. También han contribuido las mayores facilidades en el transporte del GNL.
- Compradores y vendedores han ido tomando nuevos papeles en el mercado: compradores como Japón están invirtiendo en plantas de liquefacción (Planta Darwin, en Australia), mientras que vendedores tradicionales, como BP y Shell, han arrendado terminales de regasificación, extendiendo su actividad en el comercio.

La creciente demanda y los altos precios registrados hasta principios del año 2008 para la cuenca Atlántica, combinado con la aparición de nuevos productores en la cuenca del Este Medio, quienes principalmente están suministrando a clientes de Asia, impulsó nuevos proyectos de GNL, buscando satisfacer las necesidades imprevistas de países como Estados Unidos e Inglaterra.

Esta tendencia podría traer como consecuencia un sobreabastecimiento en el mercado en la cuenca Atlántica, a expensas de un déficit de suministro en la cuenca Asia/ Pacífico.

MODALIDADES DE CONTRATACIÓN DEL SUMINISTRO DE GNL

Dependiendo de la duración del contrato, existen dos modalidades principales.

• A largo plazo (long-term agreements): con veinte años o más de duración. Es el mecanismo contractual que se ha utilizado para garantizar la tasa interna de retorno que permita la viabilidad económica de un proyecto. Los contratos a largo plazo normalmente ofrecen mayor protección en caso de eventos de fuerza mayor que puedan afectar total o parcialmente las instalaciones del vendedor.

De igual forma, pueden contemplar derechos equitativos asociados a cantidades o volúmenes en exceso, o derechos que contemplen la compensación de cualquier cargamento que sea perdido bajo los términos de la cláusula *Take-or-Pay (TOP)*. Dicha cláusula obliga a los compradores a hacerse cargo de todos los volúmenes acordados en el contrato de compra y venta, o pagar el

precio acordado por cualquier volumen no tomado.

• De contado o a corto plazo (short-term agreements o spot trade): de duración entre 1 y 2 años. Estos contratos poseen mayor flexibilidad, la cual permite aprovechar las ventajas de negociar sobre precios puntuales observados en el mercado en determinados momentos. Este tipo de contratación también representa beneficios para los compradores, quienes aunque posean contratos a largo plazo, pueden adquirir volúmenes adicionales de GNL para satisfacer necesidades imprevistas.

Con el rápido y reciente desarrollo de la industria del GNL, los acuerdos de compra y venta a corto plazo se han ido incrementado, así como el comercio ha adquirido características de mercado libre, manejando al GNL como un bien de consumo básico (*commodity*), que se relaciona cada vez más con los precios regionales del gas natural. La Fig. 4 muestra la tendencia de crecimiento del mercado a corto plazo en los últimos años con referencia al mercado total de GNL.

La diferencia entre los volúmenes comprados, a largo plazo, y la demanda total de GNL, por cada región, estimulará el crecimiento de mercados a corto plazo. En este ámbito, también influye la capacidad de transporte marítimo: si en 10 años el sector de transporte crece a la velocidad esperada, se estima que alrededor del 30% de la comercialización de GNL sea realizada bajo contratos a corto plazo, debido a la mayor disponibilidad de barcos. Aunado a esto, la evolución del mercado a corto plazo para el GNL se ha visto influenciada por otros factores, entre los que destacan:

- -. Disponibilidad de volúmenes no contratados.
- -. Incremento en la demanda de GNL.
- -. Subutilización de la capacidad de importación.
- -. Rápido desarrollo de la capacidad de transporte marítimo.

-. Aumento de flexibilidad en los contratos a lo largo de los diversos componentes de la cadena de valor del GNL.



Fig. 4. Crecimiento del mercado de GNL a corto plazo en los ultimos años

Un reciente panorama del comercio a corto plazo de GNL refleja que durante el 2005, el 80% (0,7 BPC) de los suministros a corto plazo fueron provistos por Trinidad y Tobago, Egipto, Argelia y Qatar.

Un exceso de capacidad presentado en el Este Medio hace que esta zona tenga también posibilidades de desarrollar un mercado a corto plazo. Los países compradores que más se destacan en esta modalidad son Estados Unidos, España, Corea del Sur y Japón.

Por otro lado, se ha comenzado a hablar de contratos a mediano plazo, los cuales poseen una duración de aproximadamente 5 años, con términos de acuerdo similares a los contratos a largo plazo.

Los precios establecidos en contratos a largo plazo varían a lo largo del tiempo. Estos precios son influenciados por las diferentes alternativas de suministro, por el crecimiento de las economías y por las condiciones geopolíticas y ambientales existentes.

Por su parte, los precios del mercado spot muestran inestabilidad, alcanzando picos muy altos con respecto a los de largo plazo en momentos determinados, los cuales son aprovechados por aquellos vendedores que poseen volúmenes no contratados. La Fig. 5 presenta las diferencias en precios entre estos dos mercados, para el caso de Europa.

Estos precios son mayormente afectados por la diferencia existente entre la demanda y la oferta en un momento dado. Adicionalmente, todos los precios del GNL son influenciados por factores genéricos, tales como las condiciones climáticas, competencia de otros combustibles



Fig. 5. Diferencias relativas de precios entre los mercados a largo y corto plazo. Caso Europa

en el mercado, capacidad de almacenamiento y la confianza que genere la industria.

De acuerdo al punto de entrega del GNL, el cual se relaciona con las responsabilidades asumidas por el vendedor y el comprador:

• CIF (Cost Insurance and Freight; costo, seguro y flete): en este caso todos los riesgos de la navegación son por cuenta del vendedor y la carga por cuenta del comprador. El vendedor realiza la entrega cuando la mercancía sobrepasa la borda del buque en el puerto de embarque. El precio incluye el cargamento puesto en puerto de destino, con flete pagado y seguro cubierto. El vendedor contrata el seguro y paga la prima correspondiente, pero sólo está obligado a conseguir un seguro con cobertura mínima. El vendedor también asume distintos gastos variables como combustible, puerto, entre otros.

• DES (Delivered Ex Ship; entrega fuera del barco): todos los riesgos de la navegación son por cuenta del vendedor (producto, flete, seguro, combustible, puerto, entre otros). El vendedor realiza la entrega cuando la mercancía sobrepasa la borda del buque en el puerto de descarga designado por el comprador, sin despacharla en aduana para la importación.

• FOB (Free On Board; libre a bordo): La responsabilidad del vendedor termina cuando la mercancía ha sobrepasado la brida del buque en el puerto de embarque convenido.

El comprador soporta todos los riesgos de pérdida o daño de la mercancía, mientras que el vendedor sólo se responsabiliza por el flete, el seguro y los gastos de puerto y combustible. Esta modalidad exige que el vendedor entregue el cargamento ya declarado como de exportación.

CADENA DE VALOR DEL GNL

La Fig. 6 presenta un esquema simplificado de los principales procesos asociados a la cadena de valor del GNL.

Los costos asociados a la etapa de licuefacción son los que poseen mayor impacto económico dentro de la cadena de valor del GNL (Fig. 7). En años recientes estos costos se han visto reducidos debido a las constantes innovaciones tecnológicas y a las economías de volumen, factores claves que han permitido a los proyectos actuales de GNL alcanzar vialidad comercial.

Sin embargo, se prevé que la tendencia de disminución de los costos asociados a la etapa de licuefacción pueda revertirse en los próximos años. Esto debido al gran número de proyectos de licuefacción anunciados, los cuales



Fig. 6. Cadena de valor del GNL



Fig. 7. Distribución de costos de inversión en la cadena de valor GNL

demandarán consultoras de ingeniería, equipos de proceso (motores eléctricos, turbinas, bombas, compresores), y materiales de construcción, entre otros.

Considerando el alto impacto de la etapa de licuefacción dentro de las inversiones asociadas a los proyectos de GNL, a continuación se presenta una revisión de las principales tecnologías disponibles.

PRINCIPALES TECNOLOGÍAS DE LICUEFACCIÓN DE GAS NATURAL

En la Tabla 1, se presentan los licenciantes y las tecnologías de licuefacción (entre paréntesis) disponibles en la actualidad de acuerdo con el número de ciclos de refrigeración y al tipo de refrigerante empleados.

Las tecnologías de licuefacción de dos y tres ciclos de refrigeración son las mayormente utilizadas debido a la mayor eficiencia energética que pueden alcanzar y al menor dimensionamiento requerido para los equipos, en comparación con las tecnologías de un ciclo de refrigeración.

El mercado actual de las tecnologías de GNL ha sido dominado por *Air Chemical Products Inc.* (APCI) con el 78% y por *Conoco Phillips* (POCP) con un 9% de los trenes instalados.

Sin embargo, en años recientes (2008), la alianza Statoil-Linde incursionó en este ramo con su innovación tecnológica MFC, contando con una planta instalada y en fase de operación en Snohvit, Noruega. Por su parte, Shell también ha colocado su versión de la tecnología C3-MR, y más recientemente ha anunciado un proyecto asociado a su nueva tecnología DMR.

En la Fig. 8 se presenta la distribución mundial de las principales tecnologías de licuefacción.

A pesar del panorama contrario que se prevé para los próximos años, se puede deducir que las innovaciones tecnológicas en el área de licuefacción, al ofrecer una mayor diversidad de opciones, podrían impulsar una reducción a largo plazo en los costos de licuefacción. Dicha reducción

44 VISIÓN TECNOLÓGICA

N° de	Refrigerantes				
Ciclos	Puro	Puro + Mezcla	Mezcla		
1	-	-	APCI (SMR) Black & Veath BHP		
2	-	Shell (C3-MR) APCI (C3-MR) Shell (PMR)	Shell (DMR) Axens-IFP (Liquefin DMR)		
3	Phillips (POCP)	APCI (AP-X) Linde (MFC3)	Statoil-Linde (MFC)		

Tabla 1. Licenciantes de tecnologías de licuefacción según el numero de ciclos y tipo de refrigerantes

estará asociada a la competencia que se generaría en este ramo.

Dos ciclos de refrigeración: propano más mezcla de refrigerantes (C3-MR)

Esta tecnología es licenciada por Shell y APCI, y es aplicable para capacidades de planta comprendidas en el intervalo de 4,5 a 5,5 MTPA. La etapa de pre-enfriamiento se realiza con propano mediante el uso de intercambiadores de calor del tipo *core in kettle* o de placas de aluminio. Estos intercambiadores son ideales para refrigerantes puros, dada su confiabilidad y menor consumo de potencia. La etapa de licuefacción se lleva a cabo en un intercambiador tipo espiral vertical con una mezcla de refrigerantes compuesta por propano, etano y metano.

La configuración simple de esta tecnología minimiza la cantidad de equipos: dos compresores acoplados a turbinas a gas Frame 7 y algunos recipientes para la separación del refrigerante.

La Fig. 9 muestra el esquema de proceso para esta tecnología.



Fig. 8. Principales tecnologías en plantas de GNL instaladas

Las tecnologías C3-MR se caracterizan por su flexibilidad operacional ya que al ocurrir variaciones en la alimentación del gas natural, se puede ajustar la mezcla de refrigerantes con el fin de mantener la eficiencia del proceso y asegurar la máxima capacidad.

Sin embargo, como desventaja, al ser la potencia requerida en el ciclo de pre-enfriamiento menor que en ciclo de licuefacción, se origina un desbalance en los requerimientos energéticos del proceso.

Dos ciclos de refrigeración: doble mezcla de refrigerantes (DMR)

La empresa Shell y la alianza Axens-IFP licencian este tipo de procesos. La Fig. 10 presenta el esquema del proceso DMR licenciado por Shell.



(4): Separadores gas-líquido.

Fig. 9. Diagrama típico del proceso C3-MR

Esta tecnología es muy flexible: puede operar con intercambiadores de placas o tipo espiral vertical y en ambos ciclos de refrigeración se utiliza toda la potencia instalada de la turbina lo que permite balancear el proceso.

Para el caso de la tecnología *Liquefin* de Axens-IFP (Fig. 11), los intercambiadores de calor del pre-enfriamiento y la licuefacción se encuentran configurados en un mismo equipo (caja fría), reduciéndose los requerimientos de espacio físico. Además, el uso de mezclas de refrigerantes en una fase facilita la operación.

Esta tecnología es aplicable para plantas de gran capacidad, en el intervalo de 5 a 8 MTPA. Actualmente, esta tecnología no posee trenes en operación, pero sí cuenta con un



Fig. 10. Diagrama típico del proceso DMR de Shell

proyecto firme anunciado en Irán. La Fig. 11 presenta el esquema típico para esta tecnología.

Dos ciclos de refrigeración: mezcla de refrigerantes en paralelo (PMR)

Esta tecnología es licenciada por Shell. Utiliza intercambiadores del tipo espiral vertical apuntando hacia trenes de licuefacción de gran capacidad, superiores a 5 MTPA. Con la configuración de las etapas de preenfriamiento y licuefacción se podría llevar la capacidad por tren hasta 8 MTPA con el empleo de 3 turbinas Frame 7.

Esta tecnología posee la ventaja de aprovechar el total de la potencia de la turbina en la etapa de pre-enfriamiento y de contar con una mayor disponibilidad dado que con una de las unidades de licuefacción fuera de servicio



Fig. 11. Diagrama típico del proceso DMR de Axens-IFP

se logra producir hasta 60% de la capacidad del tren de licuefacción.

Tres ciclos de refrigeración: Cascada Optimizada de Phillips (POCP)

Este proceso licenciado por Conoco Phillips utiliza refrigerantes puros (metano, etano/etileno y propano) en intercambiadores de placas, siendo el ciclo del metano abierto para reducir el requerimiento de recipientes.

Entre las ventajas de este proceso se cuentan el adecuado balance energético, el empleo de etapas de compresión más eficientes y la reducción alcanzada en los costos de inversión asociados a los servicios. En la Fig. 12 se observa un esquema típico para este proceso.

La principal desventaja es que la operación de varios circuitos independientes complica considerablemente la instalación, haciéndola más costosa desde el punto de vista de inversión inicial, así como en costos de operación y mantenimiento.

Adicionalmente, esta tecnología posee menor flexibilidad operacional en comparación con las que emplean mezclas de refrigerantes, ya que ante variaciones en la composición del gas de entrada sólo se pueden manipular los flujos de refrigerantes.

Tres ciclos de refrigeración: cascada con mezcla de refrigerantes (MFC)

Esta tecnología combina en su proceso de licuefacción dos tipos de intercambiadores: placa con aletas para el preenfriamiento y espiral vertical para la licuefacción y el subenfriamiento.

La potencia requerida en los ciclos MFC es suplida por compresores centrífugos acoplados a una o más turbinas a gas o vapor Frame 7, donde es posible el uso de motores eléctricos al igual que en el resto de las tecnologías. En la Fig. 13 se observa el esquema de esta tecnología.

Estudios actuales apuntan hacia la aplicación de esta tecnología en ambientes costa afuera, para plantas de grandes capacidades, en el rango de 5 a 8 MTPA. Actualmente, esta tecnología se encuentra en operación en la planta de GNL de Snohvit, Noruega, la cual inició sus actividades a mediados de 2007.

Actualmente, se están visualizando dos proyectos con variantes de esta tecnología: en Venezuela con la variante MFC3, donde el primer ciclo es a base de propano puro debido a las condiciones climáticas de Venezuela, y una segunda variante visualizada para Irán.



Fig. 12. Diagrama típico del proceso POCP

Dichas modificaciones de la tecnología de Statoil-Linde pretenden convertirla en una tecnología más aplicable, a fin de hacer frente al monopolio impuesto por tecnologías como APCI. Al disponer de mayor cantidad de opciones tecnológicas para licuefacción de gas natural también se contribuye con la disminución de costos de este tipo de proyectos, los cuales afectan tanto a los importadores como a los potenciales exportadores, como es el caso de Venezuela.

Tres ciclos de refrigeración: propano con mezcla de refrigerantes y nitrógeno (AP-X)

Estatecnología eslicenciada por APCI. Permite la construcción de trenes de licuefacción de gran capacidad, entre 5 a 8 MTPA, sin la adición de compresores en paralelo. Utiliza turbinas a gas Frame 7 ó Frame 9, y emplea compresores e intercambiadores criogénicos, de las capacidades que actualmente se manufacturan. Se puede construir a partir de una planta del tipo C3-MR o DMR como opción a expansiones futuras, habiéndose previsto las facilidades para dicha ampliación del tren.

Tecnologías asociadas a proyectos de GNL anunciados

La Tabla 2 muestra los principales proyectos de GNL anunciados en el mundo, y las diferentes tecnologías a emplear.

Entre estos proyectos destacan el de Pars LNG (Irán), donde se implantará por primera vez la tecnología *Liquefin* de Axens y los proyectos de Qatar con trenes de máxima capacidad donde se pondrá a prueba la tecnología AP-X.

Esta capacidad aumentó desde 204 MTPA en 2008, a más de 300 MTPA para mediados de 2010, lo cual implica un crecimiento aproximado de 50%.

CONCLUSIONES

La comercialización del Gas Natural mediante GNL ha experimentado un crecimiento sostenido en los últimos años, debido a su flexibilidad para accesar a distintos mercados.

Para asegurar la rentabilidad de los proyectos de GNL, los exportadores tienden a garantizar una tasa interna de retorno mínima, mediante los contratos a largo plazo; sin embargo, la dinámica actual del mundo energético ha hecho atractivo, tanto para exportadores como importadores, los contratos a corto plazo.

A lo largo de la historia, los precios de GNL han estado vinculados íntimamente con los precios del crudo, lo cual conduce, actualmente, a indicadores económicos poco atractivos para el negocio, aunado al prolongado tiempo de ejecución de los proyectos.

La madurez alcanzada por las tecnologías de GNL impulsó una disminución en los costos de inversión de este tipo de planta; sin embargo, la cantidad de proyectos anunciados recientemente, podrían revertir dicha tendencia.

Las tecnologías C3-MR de APCI y POCP de Conoco Phillips para licuefacción de Gas Natural han dominado el mercado



Fig. 13. Diagrama típico del proceso MFC de Statoil-Linde

Planta	País	Año de arranque	Capacidad nominal (MTPA)	N° de Trenes	Tecnología propuesta
Pluto LNG	Australia	2010+	8,6	2	Shell C3-MR
EG LNG T2	Guinea Ecuatorial	2012	4,4	1	РОСР
NIOC LNG	lrán	2010+	10,0	2	Linde-Statoil MFC
Persian LNG	Irán	2011	16,0	2	Shell DMR
Pars LNG	Irán	2010+	10,0	2	Axens Liquefin
NLNG SevenPlus	Nigeria	2010	8,4	1	Shell PMR
Brass LNG	Nigeria	2011	10,0	2	POCP
Atlantic LNG T5	Trinidad	2010+	5,2	1	РОСР
Angola LNG	Angola	2012	5,2	1	POCP
Venezuela GNL	Venezuela	2014+	9,4	2	Linde MFC3

Tabla 2. Tecnologías de licuefacción asociadas a los principales proyectos de GNL

en los últimos años. Sin embargo, recientemente están incursionando nuevas tecnologías (DMR-Shell y MFC-Statoil-Linde) por parte de nuevos exportadores, quienes han decidido asumir los riesgos tecnológicos asociados a las innovaciones.

BIBLIOGRAFÍA

- Mokhatab, Saeid y Economides, Michael J., Process selection is critical to onshore LNG economics. Global LNG Report Vol. 227 No. 2, 2006.
- [2] British Petroleum. BP Statistical Review of World EnergyJune 2010. Londres, 2010.
- [3] Tariq, S. *LNG Technology Selection*. Hydrocarbon Engineering, Vol. 9, No2, pp. 71-76. 2004.
- [4] Peterssen. J. *Introduction to LNG Technology*. Universidad Simon Bolívar. Caracas, Octubre de 2006.
- [5] Michot F., M., Introducción al GNL. Descripción general del gas natural licuado (GNL), sus propiedades, la industria de GNL y aspectos de seguridad, 2003. Disponible en: http://www.beg.utexas.edu/energyecon/lng/ documents/CEE_INTRODUCCION_AL_GNL.pdf
- [6] International Human Resources Development Corporation IHRDC. *International Gas Business* Workshop. Santa Cruz, IHRDC, 2007.
- [7] Hull, S. Lessons from Ing trading challenges in the evolution of an Ing spot market. Barcelona, Spain. 24 April 2007. LNG 15.
- [8] Gaz de France. Investor Day. Purchase & Sale of Natural Gas: A global player with key competitive advantages in changing energy markets. April 16, 2008.

- [9] Wirya-Simunovic, S. Evolution and value of a short term LNG market: providing supply to a global gas market LNG Structuring & Trading Development Manager Brian Mumme COO Traded LNG LNG 15.
- [10] http://www.netl.doe.gov/technologies/oil-gas/ publications/LNG/LNG_BasicFacts.pdf
- [11] Pita, Guillermo. *Introducción al GNL*. 2006. Disponible en:http://www.sceu.frba.utn.edu.ar/energia/Archivos/ Intro%20GNL.pdf
- [12] http://www.sceu.frba.utn.edu.ar/energia/Archivos/ Intro%20GNL.pdf
- [13] Huitric, Ronan. LNG pricing : globalization, high prices and long term negotiation TOTAL. LNG 15 – Barcelona – PS1-4. 2007
- [14] http://www.agnchile.cl/prontus_agnchile/site/ artic/20041229/asocfile/documento_sobre_gas_ natural_licuado.pdf
- [15] artic/20041229/asocfile/documento_sobre_gas_ natural_licuado.pdf

48 VISIÓN TECNOLÓGICA

DESARROLLO DEL CICLO TECNOLÓGICO DE UN INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES VERDE PARA LA INDUSTRIA DE LOS HIDROCARBUROS: INTAV™

Alfredo Viloria PDVSA Intevep

Luis Castillo PDVSA Intevep

José Antonio García PDVSA Intevep

> José Biomorgi PDVSA Intevep Elluz Torín PDVSA Intevep

Magaly Henríquez PDVSA Intevep

Margarita Navas PDVSA Intevep

María Carrasquero PDVSA Intevep

Pánfilo Masciangioli PDVSA Intevep

> Rosa Nadales PDVSA Intevep

María Llamedo PDVSA Intevep

Francisco Yánez Universidad Central de Venezuela Luis García Universidad Central de Venezuela

RESUMEN

Como resultado de varios años de trabajo en estudios teóricos enfocados hacia los principios fundamentales de la química verde, se identificó la aplicación de biopolímeros naturales provenientes del *Aloe vera* como inhibidor de incrustaciones, con nicho de aplicación en la industria petrolera. El desarrollo de este producto biotecnológico incluye desde las pruebas a escala laboratorio que permitieron la selección de la mejor formulación (INTAVTM), seguido de pruebas a escala banco, pruebas de campo a escala piloto a nivel de superficie y fondo de pozo, realizadas en diversos pozos productores de crudo con un significativo historial de fallas por incrustaciones, alcanzando las fases de escalamiento y masificación, actualmente en progreso. La validación del concepto a nivel de campo arrojó excelentes resultados, inclusive al compararlos con los productos convencionales comúnmente aplicados, por lo cual esta tecnología promete ofrecer grandes beneficios a la industria nacional, controlando eficientemente la precipitación de incrustaciones de carbonato de calcio en tuberías de producción, dentro del sector petrolero y, además, apalancando el desarrollo agroindustrial de la nación. Con la aplicación de este producto se busca ir sustituyendo parcialmente la utilización de antiincrustantes comerciales.

DEVELOPMENT OF A GREEN SCALE INHIBITOR TECHNOLOGICAL CYCLE FOR THE HYDROCARBONS INDUSTRY: INTAV™

ABSTRACT

As result of several years of theoretical studies focused on the green chemistry principles, it was identified the use, in the oil industry area, of natural biopolymers from Aloe Vera as scale inhibitor. The development of this biotechnological product comprises from small scale experiments allowing to select the best formula (INTAV[™]), followed by pilot-scale field tests, at surface and bottom hole level, carried out in several crude oil production wells with a broad background of scaling failures, achieving scaling and commercialization phases, currently in progress. The validation of this concept, at field level, showed excellent results, even compared with conventional products commonly applied. Thus, this technology promises to offer great benefits to the Venezuelan industry, controlling, efficiently, calcium carbonate scale precipitation in oil industry production pipelines, and supporting the Venezuelan agro-industrial development. The aim of applying this product is to partially substitute the use of commercial scale inhibitors.

a precipitación de incrustaciones de carbonato de calcio no es un problema exclusivo de la industria petrolera nacional, ya que estos compuestos minerales se observan en todas partes del mundo. En base a esto, en el año 2003, PDVSA Intevep decidió abrir una línea de investigación en tratamiento químico con el fin de desarrollar soluciones tecnológicas para este tipo de problemática, la cual provoca severas pérdidas dentro de la industria de los hidrocarburos. Dentro de las vertientes de esta línea de investigación se encuentra el desarrollo de inhibidores de incrustaciones.

Fue así que para prevenir la precipitación de incrustaciones de carbonato de calcio y proteger las superficies metálicas

de su deposición, se desarrolló el INTAV[™], a base de polisacáridos provenientes del *Aloe vera*. La fase de identificación de compuestos activos, caracterización y evaluación preliminar de las formulaciones se llevó a cabo durante varios años, en proyectos de investigación básica orientada. Una vez demostrada la competitividad desde el punto de vista técnico de los compuestos activos, se inició la etapa de selección de la formulación con mejor desempeño técnico-económico, la cual fue probada posteriormente a escala banco y en pruebas de campo a escala piloto, para luego pasar a la fase de escalamiento industrial actualmente en progreso. Durante las evaluaciones a escala banco y piloto se demostró, con resultados altamente satisfactorios, el potencial de aplicación a nivel industrial de la formulación INTAV[™]. Actualmente, en Venezuela, se dispone de una gran variedad de productos antiincrustantes para la industria petrolera, sin embargo, no se cuenta con productos de fabricación nacional, lo cual ha venido generando un alto impacto económico asociado a las importaciones. Por otro lado, la mayoría de los productos convencionales no son biodegradables, por lo que su disposición ha sido cuestionada por muchos años, dado los efectos ambientales y costos generados por el tratamiento requerido para su disposición final.

Considerando esto, el INTAV[™] se presenta como un inhibidor verde, dado su carácter amigable con el ambiente y su fabricación a partir de grupos de compuestos, sin necesidad de aislamiento y síntesis específicas de compuestos peligrosos, lo cual, a su vez, se traduce en menores costos de fabricación. Adicionalmente, el INTAV[™] pose la gran ventaja de ser un producto nacional, cuya masificación pretende el desarrollo y afianzamiento del sector agroindustrial nacional. Todo esto en línea con las nuevas tendencias hacia el desarrollo de productos nacionales verdes, entre las cuales también destacan el empleo de polisacáridos y antraquinonas naturales, así como aminas biogénicas dentro de la extensa área de aseguramiento de flujo en la industria petrolera.

DESCRIPCIÓN DE LA PROBLEMÁTICA

El fenómeno de incrustaciones consiste en la precipitación de compuestos inorgánicos insolubles a consecuencia de cambios en las condiciones de operación, los cuales promueven la saturación de los iones presentes en el agua de formación. Las incrustaciones que se observan con mayor frecuencia dentro de la industria de los hidrocarburos son las de carbonato de calcio (CaCO₃), sulfato de calcio (CaSO₄) y sulfatos de estroncio y bario (SrSO₄ y BaSO₄, respectivamente), siendo las del CaCO₃, las más comúnmente observadas en los campos petroleros de Venezuela (Fig. 1).



Fig.1. Línea de flujo con incrustación de CaCO₃ perteneciente a un pozo productor del Oriente de Venezuela

La problemática asociada a la presencia de incrustaciones abarca desde el riesgo de comprometer la integridad, buen estado y tiempo de vida útil de pozos productores e inyectores, hasta las instalaciones de superficie, tuberías de producción y distribución, entre otros, traduciéndose en incrementos en los costos operacionales de la industria.

Cuando los sólidos formados se depositan sobre la superficie de las tuberías, éstos pueden provocar la obstrucción de las mismas, favoreciendo adicionalmente la ocurrencia del fenómeno de corrosión bajo depósito. Tales obstrucciones se traducen en estrangulamiento del flujo de los fluidos de producción, y consecuentemente en disminución de la productividad.

La tecnología más ampliamente usada para el control de incrustaciones es la inhibición química, la cual emplea agentes inhibidores que intervienen en el proceso de formación y precipitación de los compuestos minerales. Sin embargo, estos inhibidores son formulaciones sintéticas de compuestos químicos muy específicos que representan un alto costo para la industria, además de presentar inconvenientes dada su vulnerabilidad ante variaciones en las condiciones operacionales del sistema donde se aplican. En el caso particular de Venezuela, los problemas de producción ocasionados por las incrustaciones y su tratamiento químico, generaron costos del orden de 8MM\$ para el año 2008, sin considerar los asociados al reemplazo de tuberías y la producción diferida [1].

Por otro lado, los inhibidores de incrustaciones comerciales al estar constituidos por compuestos químicos sintéticos, poseen un alto impacto ambiental por no ser biodegradables y, adicionalmente, requieren tratamiento previo para su disposición.

TECNOLOGÍAS CONVENCIONALES

Existen diversas tecnologías para control de incrustaciones en instalaciones petroleras, basadas principalmente en métodos químicos y físicos. De éstas, la más comúnmente empleada es la tecnología basada en el método químico, la cual emplea inhibidores de incrustaciones. Estos inhibidores son compuestos químicos que previenen la precipitación de compuestos minerales, pero no disuelven los depósitos de incrustaciones que ya se han formado. De aquí que la función clave de los inhibidores es la prevención y no la remediación.

Los inhibidores empleados para control o prevención de incrustaciones trabajan mediante uno o más de los siguientes mecanismos:

• Inhibición de la nucleación de cristales, por interacción

directa con los iones incrustantes presentes en el agua de producción, previniendo que estos iones se conjuguen para formar el compuesto mineral que potencialmente precipitará.

• Retardo en el crecimiento de los cristales, bien sea adsorbiéndose sobre la superficie de los cristales (en los sitios de crecimiento) o posicionándose en la red cristalina para reemplazar uno de los iones incrustantes (usualmente el anión). Al hacer esto, se distorsiona la red cristalina y las etapas de crecimiento, previniendo de esta forma que el crecimiento continúe rápidamente hacia una morfología regular.

• Dispersión de cristales de pequeña escala en el núcleo del fluido, previniendo que los cristales se adhieran unos a otros. Los cristales viajarán entonces en el seno del fluido, minimizando la deposición de incrustaciones [2].

Existen cuatro grupos de compuestos orgánicos con efecto quelante comprobado, es decir, que poseen capacidad de formar iones complejos con los iones metálicos presentes en una solución, evitando que los mismos precipiten en forma de sales. Estas sustancias se agrupan en polifosfatos, polifosfonatos, policarboxílicos y polimeliatos y, en conjunto, constituyen el principio activo empleado en la fabricación de los inhibidores de incrustaciones.

Los polifosfatos y polifosfonatos pertenecen al tipo de compuestos fosfonados con base alcalina y, en general, su aplicación se encuentra limitada a determinado rango de temperatura. Los policarboxílicos y polimeliatos pertenecen al grupo de los ácidos débiles. También, se han utilizado polímeros obtenidos a partir de ácidos carboxílicos, tales como los poliacrilatos, los cuales actúan distorsionando la estructura cristalina de los depósitos previniendo de esta forma la adhesión a otro cristal o a una superficie metálica [3].

A pesar de los grandes beneficios que estos productos químicos han aportado a la industria de los hidrocarburos en el área de aseguramiento de flujo, al prevenir el taponamiento de tuberías e instalaciones de producción por la acumulación de incrustaciones, cabe destacar que estos productos también poseen desventajas, entre las cuales se encuentran su carácter poco amigable con el ambiente. Aunado a esto, en la actualidad son cada vez más estrictas las regulaciones ambientales, las cuales cada día más penalizan la descarga de desechos provenientes de la industria petrolera al ambiente.

UN NUEVO CONCEPTO: BIOPOLÍMEROS NATURALES PARA INHIBICIÓN DE INCRUSTACIONES, INTAV™

Inspirados en la necesidad de contribuir en la solución de los recurrentes problemas asociados a la formación

de incrustaciones en la industria de los hidrocarburos, principalmente de carbonato de calcio (CaCO₃), fue desarrollado un novedoso producto, INTAV[™], basado en los principios de la química verde (Fig. 2), donde se aprovecha el carácter extremófilo del *Aloe vera* en ambientes de condiciones severas asociadas con altas temperaturas y humedad baja o nula (ambientes xerófilos), así como la afinidad que presentan los polisacáridos naturales por el agua, incorporándola fuertemente dentro de su estructura biológica.

Ante estas condiciones, se ha evidenciado que existe una interacción entre los iones divalentes (Ca²⁺, por ejemplo) y los polisacáridos presentes en las hojas o pencas de la planta, la cual funciona como mecanismo de protección ante la deshidratación mediante la formación de un hidrogel con miras a evitar la pérdida de agua en su estructura biológica [4,5].

La conceptualización del uso de *Aloe vera* como inhibidor de incrustaciones surge en la búsqueda de procesos y productos naturales, enmarcado dentro de los principios de la química verde, que empleen en lo posible materia prima proveniente de organismos multicelulares como plantas o animales, la cual se perfila como materia prima con carácter renovable. En este mismo contexto, se pretende además la reducción en el uso de reactivos peligrosos que puedan generar consecuentemente desechos peligrosos.

Como se observa en la Fig. 2, la existencia de la problemática de incrustaciones conllevó a la visualización del desarrollo del inhibidor INTAV™, el cual se inició con el estudio del comportamiento químico de los mecanismos de precipitación de los carbonatos de calcio [6], de manera de poder mantener en solución las especies más inestables del CaCO₃, minimizando así su poder incrustante.

Conociendo la potencialidad para prevenir la formación de incrustaciones, mediante el control y modificación de la cinética de la reacción entre los iones divalentes y los polisacáridos, se consideró la utilización de los que están presentes en el gel de *Aloe vera* debido a las características extremófilas de esta planta, las cuales le permiten resistir condiciones severas de pH, humedad y temperatura, entre otros. Considerando esto, se demostró que el gel de *Aloe vera*, a una concentración crítica establecida (INTAV[™]), previene la precipitación de los carbonatos de calcio e incluso modifica la estructura cristalina de los sólidos formados hacia morfologías más inestables [4].

VALIDACIÓN DEL CONCEPTO A ESCALA DE LABORATORIO

Una vez identificado el potencial antiincrustante del gel del



Fig. 2. Desarrollo conceptual del uso del Aloe vera en la formulación de inhibidores de incrustaciones

Aloe vera, se procedió a la caracterización física y química, y posterior formulación del novedoso producto INTAV[™]. El desempeño de este producto se evaluó mediante pruebas de eficiencia ajustadas a la Norma NACE TM0374 [7], utilizando aguas sintéticas en celdas de vidrio a 344,15 K y presión atmosférica. De igual forma, fueron evaluados diversos inhibidores convencionales aplicados comúnmente dentro de la industria petrolera, cuyo principio activo se encuentra principalmente basado en polifosfatos, grupos carboxílicos, agentes quelantes y polímeros. Como puede apreciarse en la Fig. 3, la formulación a base de gel de *Aloe vera* (INTAV[™]) presenta una eficiencia de inhibición superior a la de los productos comerciales (Scaletrol para el caso de estudio) evaluados a las mismas condiciones, obteniéndose mayores eficiencias que para los inhibidores convencionales.



Fig. 3. Eficiencia de los inhibidores de incrustaciones evaluados en condiciones estáticas, bajo la norma NACE TM0374 [7]

Pruebas adicionales a escala de laboratorio mostraron que el inhibidor de incrustaciones INTAV[™], además de presentar alta eficiencia y selectividad, también mostró integridad en el medio de reacción, estabilidad térmica y química y es amigable con el ambiente [8].

DEMOSTRACIÓN DE LA TECNOLOGÍA: PRUEBAS A ESCALA BANCO Y PRUEBAS DE CAMPO A ESCALA PILOTO EN LOS ESTADOS MONAGAS Y BARINAS, VENEZUELA

Las pruebas a escala banco para el inhibidor de incrustaciones INTAV[™] se realizaron de igual forma con base en la Norma NACE TM0374, simulando las condiciones reales de presión y temperatura y empleando aguas de producción de diferentes regiones petroleras de Venezuela: (1) Estación de flujo Occidente; (2) Pozo Centro Sur (inyección a fondo de pozo, levantamiento artificial mediante bomba electrosumergible); y (3) Pozo Oriente (inyección cabezal de pozo). En la Fig. 4 se presentan los sistemas evaluados a escala banco obteniéndose en todos los casos estudiados valores de eficiencia superiores a los evidenciados con los inhibidores comerciales.

En la Fig. 5, se presentan los resultados obtenidos en las pruebas a escala banco para el pozo 13S- 302 de la División Centro Sur, tomado como caso de estudio.

Una vez finalizadas las pruebas a escalas de laboratorio y banco, se proceden a realizar las evaluaciones a escala piloto (en campo) en instalaciones seleccionadas por

División	Instalaciones	Condiciones	Sistema	IS	Facilidades	Eficiencia
Occidente	Estación de Flujo 21-1	Línea desde la EF hasta Patio de Tanque (Lago de Maracaibo)	T= 44 °C P= 150 psig Q= 7200 BBPD A y S = 50 %	> 1,5 ⁽¹⁾ Incrustante agresivo	Toma de muestra, cupones de incrustaciones manómetros, laboratorio en sitio	Alta ⁽³⁾
Oriente	Pozo Ful 51	Cabezal de pozo	T= 110 °C P= 1000 psig Q= 2036 BBPD A y S = 74 %	> 1,5 ⁽¹⁾ Incrustante agresivo	Toma de muestra, cupones de incrustaciones manómetros	Alta ⁽³⁾
Centro Sur	Pozo 135 - 302	Fondo de pozo (5000 pies)	T= 132 °C P= 3200 psig Q= 3200 BBPD A y S = 98 %	> 1,5 ⁽²⁾ Incrustante agresivo (Perfil del pozo)	Toma de muestra, cupones de incrustaciones manómetros, remoción del cabezal	Alta ⁽³⁾

Fig. 4. Evaluación a escala banco del inhibidor de incrustaciones INTAVTM

sus características de criticidad en cuanto a formación de incrustaciones se refiere. Para ello, se definieron una serie de parámetros característicos para cada sistema, a saber: tiempo de duración de la prueba, dosis del inhibidor de incrustaciones con base en los resultados de las pruebas realizadas a escala de laboratorioy, finalmente, los dispositivos que permitieron evaluar la eficiencia del inhibidor.

Los sistemas críticos seleccionados para las pruebas a escala campo del inhibidor INTAV™ fueron los siguientes: (1) Pozo 13S 302 de la División Centro Sur, estado Barinas y (2) Pozo Ful 51 de la División Oriente, estado Monagas, según su historial de fallas, presencia de altas temperaturas, altos porcentajes de agua y sedimentos y alta tendencia incrustante determinada por los métodos de Oddo-



Fig. 5. Eficiencia de los inhibidores de incrustaciones evaluados a escala banco

Tompson y Stiff-Davis, respectivamente. La Fig. 6 muestra la ubicación geográfica de los sistemas donde se realizaron las pruebas de campo.

Estas pruebas tienen una duración de 30 días continuos, donde se realiza una revisión semanal de los cupones de incrustaciones y, de contar el pozo con la facilidad de desmontar el cabezal, se realizaría su inspección visual cada 15 días.

La primera de las pruebas a escala piloto realizadas fue en el pozo 13S 302 de la División Centro Sur, en el estado Barinas, con una duración de 51 días dada la disponibilidad de producto en el pozo y realizando la inyección del inhibidor INTAV™ a fondo de pozo. La dosis empleada del producto INTAV™ fue de 2 gal/día, en esta oportunidad no se pudo realizar un ajuste de la misma debido a la capacidad de la bomba empleada.

Durante el lapso de prueba diariamente se llevaron a cabo mediciones de presión y temperatura del pozo, las cuales fueron tomadas como patrones de seguimiento de la prueba. Para la evaluación de la eficiencia del producto antiincrustante, fueron realizadas inspecciones visuales semanales del cupón de incrustaciones y, dada la facilidad de este pozo, se realizó la inspección visual quincenal del bajante del cabezal del pozo. Durante todas las revisiones realizadas, se observó la ausencia de sólidos incrustantes en las instalaciones, alcanzando un excelente desempeño en comparación con el producto comercial (Fig. 7).



Fig. 6. Ubicación geográfica de los sistemas donde se realizaron las pruebas de campo a escala piloto [10]

La segunda prueba a escala piloto fue realizada en el pozo Ful 51 de la División Oriente, en el estado Monagas. La duración de la misma fue de 30 días y, al igual que en el caso anterior, los patrones de seguimiento fueron las mediciones diarias de presión y temperatura del pozo y, en este caso, solo se realizó la inspección visual de los cupones de incrustaciones a nivel del múltiple y cabezal. En este caso, la inyección del inhibidor INTAV™ se realizó en el cabezal del pozo y la revisión de los cupones de incrustaciones, previamente instalados en el cabezal del pozo, se realizó con una frecuencia semanal. Antes de la aplicación del producto INTAV™ en el pozo; se llevaron a cabo pruebas de compatibilidad con productos como dispersante de asfáltenos y desemulsificante resultando compatible en

ambos casos.

En esta prueba se inició con una dosis de 7 gal/día, siendo esta la misma empleada con el producto comercial, finalizando con una dosis de 2,6 gal/día, siendo muy inferior al la empedada con el producto comercial. Los resultados obtenidos, luego de concluida la prueba, arrojaron una alta eficiencia del inhibidor INTAV[™], obteniendo resultados más satisfactorios que los obtenidos con el inhibidor comercial empleado tradicionalmente en dicho pozo (Fig. 7). Por lo que la aplicación de este inhibidor representa una excelente alternativa para la mitigación de los problemas de incrustaciones, siendo un producto propio de PDVSA y con la ventaja de ser biodegradable, lo que contribuye con la minimización de la contaminación ambiental.

En los sistemas evaluados, el inhibidor INTAV[™] mostró un alto desempeño, siendo compatible con algunos productos y resultando eficiente con sistemas de altas temperaturas tanto a nivel de superficie como a fondo de pozo. Siendo uno de los próximos pasos evaluar la eficiencia del producto en otro tipo de sistemas.

NIVEL DE DESARROLLO ACTUAL DEL INHIBIDOR INTAV™

Una representación esquemática de desarrollo tecnológico del inhibidor de incrustaciones INTAV[™] puede ser representada sobre una curva "S" (Fig. 8), donde se distinguen 4 etapas: (1) Visualización y factibilidad, (2) Pruebas a escala banco, (3) Pruebas de campo a escala piloto y (4) Transferencia y masificación.

División	Instalaciones	Sistema y Condiciones	Eficiencia a escala	Eficiencia en campo con tratamiento químico		
			laboratorio	Comercial	INTAV™	
Centro Sur (Duración 51 dias)	Pozo 135 302	Inyección a fondo de pozo Prof= 5000 pies Producción: 3200 BBPD AyS: 98% T: 132°C P: 3200 psig	Alta Dosis: 2 gal/día Ajustado a la norma NACE ™ 0374 y con aguas de campo			
Oriente (Duración 30 dias)	Pozo FUL 51	Inyección en cabezal de pozo Producción: 2200 BBPD AyS: 74% T: 110°C P: 1000 psig	Alta Dosis comercial: 7 gal/día Dosis INTAV [™] : 2,6 gal/día Ajustado a la norma NACE [™] 0374 y con aguas de campo			

Fig. 7. Condiciones y resultados de las pruebas de campo a escala piloto [10]



Fig. 8. Ciclo tecnológico para el desarrollo del inhibidor de incrustaciones INTAV™

El ciclo tecnológico para el inhibidor de incrustaciones INTAV[™] se encuentra actualmente en la etapa de transferencia y masificación, en la cual se está visualizando la viabilidad económica para la construcción de una planta industrial que procese el *Aloe vera* de acuerdo con las especificaciones requeridas por la formulación del INTAV[™] [9].

En este sentido, la viabilidad técnica y económica del procesamiento industrial planteado luce muy favorecida, dado que se requieren especificaciones menos rigurosas en comparación con el procesamiento de *Aloe vera* realizado cuando éste es destinado al consumo humano. La simplificación del proceso convencional de procesamiento

de *Aloe vera* a escala industrial conllevaría a una reducción significativa en los costos de inversión y operación, además, permitiría la incorporación de plantas de *Aloe vera* que comúnmente son rechazadas durante el procesamiento para consumo humano.

ESTUDIO TÉCNICO ECONÓMICO

Considerando los requerimientos anuales de inhibidor de incrustaciones empleados en el país y las dosificaciones de aplicación de las pruebas de campo se realizó una estimación acerca de los requerimientos industriales para la fabricación del INTAV[™]. Para la masificación de la tecnología a escala industrial se ha visualizado el requerimiento de una planta con una capacidad de procesamiento de pencas de 155 ton/día, lo que implica 3 000 hectáreas sembradas para el año 2012. Como referencia a este requerimiento, sólo en el Mega Proyecto Sabilero de Falcón anunciado por el Ejecutivo Nacional, se tendrán 13 000 hectáreas sembradas de este rubro.

Con el nuevo proceso de manufactura del *Aloe vera* grado industrial, los procesos u operaciones unitarias requeridas son reducidos de 14 a 9 (Fig. 9), con respecto al de grado alimenticio. Considerando el alto consumo de energía y el requerimiento de insumos de dichos procesos, se logra una reducción significativa en los costos de inversión, operación y mantenimiento de la planta cercano al 89%.



Fig.9. Nuevo esquema de procesamiento para el inhibidor de incrustaciones INTAV™

La reducción del número de procesos para el nuevo esquema de procesamiento industrial se realizó considerando aquellas etapas que conferían al producto final las características de grado alimenticio. Estas etapas fueron eliminadas, obteniéndose el nuevo esquema para obtención del producto grado industrial. Considerando lo anteriormente expuesto, se tiene que el desarrollo a escala industrial del INTAV™ tendría, entre otras, las siguientes ventajas:

• Menores costo de inversión: reducción del número de equipos en alrededor del 36%.

• Menor costo de operación y mantenimiento: menores requerimientos de mano de obra (lavar 5 000 kg/día de pencas necesita 12 personas).

• Menor cantidad de insumos (enzimas, carbón activado).

En la Tabla 1 se presenta la demanda de inhibidores de incrustaciones requeridos por PDVSA. Asumiendo que la inyección del producto INTAV[™] sea igual que la del comercial, se requerirían un estimado de 800 hectáreas.

Sin embargo, según los resultados obtenidos en las evaluaciones a escala piloto, la dosis del INTAV[™] se reduce hasta un 50% en comparación con los productos comerciales.

Tabla 1. Proyección de demanda de antiincrustante para PDVSA

Años	2011	2012
Proyección de la demanda en GPD antiincrustante comercial empleado en PDVSA	1275	1416

INTAV[™]: TECNOLOGÍA VERDE CONTRIBUYENDO CON LA SOCIEDAD

El producto biotecnológico desarrollado no es considerado tóxico, dado su menor contenido de microorganismos, en comparación con el nivel máximo permitido para su manipulación segura y es completamente biodegradable al estar constituido principalmente por polisacáridos naturales con pesos moleculares promedios de 25 kDa [8]. Estas características le confieren ventajas sobre los inhibidores comerciales, los cuales son productos químicos sintéticos, tóxicos y contaminantes que requieren tratamientos para su posterior disposición en el ambiente.

Aunado a la amigabilidad ambiental del INTAV™, la implantación y masificación de esta tecnología contribuirá socialmente con la generación de al menos 7 000 empleos, entre directos e indirectos, asociados tanto a los requeridos

en la planta de procesamiento, como los requeridos para siembra, mantenimiento, cosecha, comercialización y aplicación del producto. Todo esto considerando las proyecciones de siembra de *Aloe vera* que se tiene previsto desarrollar en el país para el año 2012. En Venezuela, ya se dispone de experiencia en cuanto al procesamiento de *Aloe vera* a escala industrial (Fig. 10), lo cual, al funcionar como antecedente, facilitará la instalación de futuras plantas

Adicionalmente, dependiendo del modelo de asociatividad empleado en la industrialización de la tecnología INTAV[™], al considerar un modelo de masificación integrado, los agricultores podrán participar en la planta industrial y en la comercialización del producto final y no solo de la materia prima, lo que constituirá una mejor calidad de vida para las personas, todo esto aunado a la tecnificación de los cultivos de *Aloe vera*. Actualmente, el modelo de asociatividad empleado en Venezuela, para los productos convencionales, es desarticulado. La propuesta agroindustrial planteada en este desarrollo tecnológico (nuevo nicho) permitirá explorar otros modelos de asociatividad menos excluyentes y con un mayor valor agregado nacional y regional.

TRANSFERENCIA DE CONOCIMIENTOS

Durante el desarrollo del ciclo tecnológico del producto INTAV[™] se ha contado con un equipo multidisciplinario conformado por personal de diversas áreas dentro de PDVSA, PDVSA Intevep, PDVSA Agrícola, PDVSA Industrial, realizándose, además, actividades complementarias con diversas instituciones educativas y de investigación tales como: IUT Carúpano, CIEPE y UCV. Adicionalmente, se han llevado a cabo diversas tesis con estudiantes de pregrado y postgrado provenientes de diferentes Universidades Nacionales. A continuación el listado de ellas:

• Castillo, L. (2005) Estudio de la factibilidad técnica de aplicación de biopolímeros y efecto de las nanopartículas en el tratamiento de incrustaciones y corrosión en la industria del gas. [Tesis de Grado]. Universidad Central de Venezuela. Venezuela.

• Colegio El Ilustre Americano (2006) Estudio de la influencia de la radiación solar, agua, aguas carbonatadas, dextrosa, maltosa y fertilizante en plantas de Aloe vera para optimizar la producción de gel para satisfacer la demanda del mercado nacional. PEP Capítulo Intevep.

• Mata, C. (2007). *Polisacáridos Naturales como agentes antiincrustantes*. [Tesis de Grado]. Universidad Simón Bolívar. Venezuela.

• Nadales, R. (2007). Estudio comparativo de tecnologías convencionales para la remoción de gases ácidos en la industria del gas, con fracciones provenientes del Aloe vera. [Tesis de Grado]. Universidad Central de Venezuela. Venezuela.

• Carrasquero, M. (2007) Estudio de la preservación y estabilidad



Fig. 10. Vista de una planta procesadora de Aloe vera ubicada en Caigua, Edo. Anzoátegui

de un Inhibidor de Incrustaciones a base de Aloe vera. [Proyecto de Pasantías]. Universidad de Carabobo. Venezuela.

• Castillo, L. (2008). Escalamiento tecnológico de un inhibidor de incrustaciones a base de gel de Aloe vera para el aseguramiento de flujo en la industria del crudo y gas natural. [Tesis de Maestría]. Universidad Central de Venezuela. Venezuela. Obteniendo Mención Honorífica y el primer lugar en el Premio a la Excelencia Académica AVPG 2008, otorgado por la Asociación Venezolana de Procesadores de Gas.

• Carrasquero, M. (2008). Estudio de un inhibidor de incrustaciones a base de gel de Aloe vera para el aseguramiento del flujo en la Industria de los Hidrocarburos. [Tesis de Grado]. Universidad de Carabobo. Venezuela.

• Reyes, J. (2009) *Optimización de un inhibidor de incrustaciones a base de gel Aloe vera en instalaciones de gas y crudo*. [Tesis de Grado]. Universidad Metropolitana. Venezuela.

ESTRATEGIA DE PROTECCIÓN

La aplicación de biopolímeros a base de polisacáridos naturales provenientes del *Aloe vera* para el control de incrustaciones dentro de la industria petrolera, representa una novedad dentro del mundo de la investigación, por lo cual se consideró la necesidad de proteger esta idea mediante la solicitud de una patente de invención.

Durante el diseño de la estrategia de protección de la idea, se consideraron diversos criterios, a saber, países productores de crudo, países productores de *Aloe vera* y número de patentes por país, lo cual permitió clasificar a

los países en estudio como países con protección (países con patentes relacionadas al *Aloe vera*), susceptibles a protección y no susceptibles a protección (sin patentes en el área relacionada). Esto permitió seleccionar a Venezuela (VZ) y Estados Unidos (US) como primeros países donde se realizaría la protección de la idea [10], para posteriormente extender la solicitud de protección hacia los países susceptibles: China (CN). México (MX) y Gran Bretaña (GB), por poseer éstos grandes extensiones en cultivos de *Aloe vera*, y una producción de crudo media (Fig. 11).



Fig. 11. Estrategia de protección propuesta para la innovación de aplicación del Aloe vera como antiincrustante en la industria petrolera

CONCLUSIÓN

Se ha desarrollado un inhibidor de incrustaciones verde a base de polisacáridos naturales presentes en el *Aloe vera*, dando como resultado el producto biotecnológico INTAV[™]. La conceptualización de este desarrollo surge a partir de la problemática de incrustaciones presentada por la industria petrolera, con base en las tendencias actuales enfocadas hacia la química verde. El producto ha sido probado a escala de laboratorio, banco y piloto obteniendo en todos los casos excelentes resultados.

Actualmente, se encuentra en la fase de implantación, transferencia y masificación de la tecnología, con el objetivo de ir sustituyendo parcialmente el uso de inhibidores de incrustaciones comerciales. Asumiendo que la inyección del producto INTAV[™] sea igual que la del comercial, se requerirían un estimado de 800 hectáreas.

Adicionalmente, se ha continuado en la investigación basada en la química verde, explorándose en la actualidad la posibilidad de aplicar polisacáridos y antraquinonas naturales, así como aminas de carácter biogénico en el campo de aseguramiento de flujo de gas natural, con el fin de promover el desarrollo de tecnologías propias, en armonía con el ambiente y que permitan apalancar la agroindustria nacional.

REFERENCIAS

- [1] CASTILLO M., Luis A. (2008). Escalamiento tecnológico de un inhibidor de incrustaciones a base de gel de Aloe vera para el aseguramiento de flujo en la industria del crudo y gas natural. [Tesis de Maestría]. Caracas: Universidad Central de Venezuela.
- [2] GUO, Boyung, y otros (2005). *Offshore pipelines*. 1ra ed. Oxford: Elsevier. 281 p.
- [3] DUPLAT V., Simona y Méndez, Milagros (2002). Métodos de control y remoción de incrustaciones de carbonato de calcio en instalaciones petroleras. Informe Técnico INT-9621, 2002. PDVSA-Intevep.
- [4] CASTILLO L.; Torín E.; García J.; Navas M.; Viloria A. (2009) New Product for Inhibition of Calcium Carbonate Scale in Natural Gas and Oil Facilities Based on Aloe vera: Application in Venezuelan Oilfields. LACPEC 2009. Cartagena, Colombia del 31 de Mayo al 03 de Junio de 2009. SPE-123007.
- [5] GAL, Jean-Y., Bollinger Jean-C., Tolosa H y Gache N. (1996). Calcium carbonate solubility: a reappraisal of scale formation and inhibition. Talanta, Volume 43, Issue 9, September 1996, Pages 1497-1509.
- [6] KATO T, Sugawara A. Y Hosoda N (2002). Calcium Carbonate-Organic Hybrid Materials. Advanced Materials 2002, 14 (12): 869-877.

- [7] NACE INTERNATIONAL THE CORROSION SOCIETY (2001). Standard Test Method Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution (for Oil and Gas Production Systems). NACE Standard TM0374.
- [8] CARRASQUERO, M. (2008). Estudio de un inhibidor de incrustaciones a base de gel de Aloe vera para el aseguramiento del flujo en la Industria de los Hidrocarburos. [Tesis de Grado]. Universidad de Carabobo. Venezuela.
- [9] PDVSA (2009). Presentación a la Junta Directiva de PDVSA Intevep. Avance del proyecto inhibidor de incrustaciones a base de Aloe vera INTAV™, y solicitud de autorización para divulgar el desarrollo a Bariven, al Comité de Operaciones de Exploración, Producción y Gas, así como elevar punto de cuenta al ministro-presidente de PDVSA.
- [10] VILORIA A.; Castillo L.; García J.; Biomorgi J. (2007) *Aloe derived Scale Inhibitor*. Patente US 2007/0281866 A1.

58 VISIÓN TECNOLÓGICA

NUEVO MODELO MATEMÁTICO PARA PREDECIR EL COMPORTAMIENTO DINÁMICO DE LAS VÁLVULAS IPO PARA LEVANTAMIENTO ARTIFICIAL POR GAS

RESUMEN

Alí Hernández PDVSA Intevep

Juan Carlos Iglesias PDVSA Intevep Es de suma importancia conocer el comportamiento de las válvulas de levantamiento artificial por gas con el fin de minimizar el uso de elementos de seguridad o utilizarlos de manera más eficiente en el diseño de instalaciones de levantamiento artificial por gas. De igual forma, es primordial tener un modelo práctico que ayude a identificar el punto de inyección mientras se realiza el análisis de problemas en pozos sometidos al método de levantamiento artificial por gas.

El comportamiento dinámico de las válvulas de levantamiento artificial por gas ha sido objeto de numerosos estudios previos y, en la actualidad, la respuesta del régimen estacionario de las válvulas de levantamiento artificial por gas es bien conocida. Sin embargo, los modelos anteriores no son muy precisos ni fáciles de utilizar. Además, muchos de ellos no toman en cuenta, de manera directa, las características intrínsecas de la válvula, tales como el índice de carga o el coeficiente de flujo como función del movimiento del vástago que se miden fácilmente mediante procedimientos ya establecidos.

Aunque los ensayos del índice de carga y del coeficiente de flujo, y el ensayo dinámico de las válvulas de levantamiento artificial por gas se explican con detalle en la Norma API 11V2, no se muestra el uso combinado de dichos ensayos. El modelo simplificado que se encuentra en el Apéndice A de la Norma API 11V2 toma en cuenta los ensayos de índice de carga y de coeficiente de flujo, pero, deja a un lado el comportamiento dinámico de la válvula.

En el presente trabajo se muestra, de manera práctica, cómo combinar los ensayos dinámicos, de coeficiente de flujo y de índice de carga con el fin de predecir la capacidad de flujo de las válvulas operadas por presión de inyección (IPO). El nuevo modelo presentado no es solo un modelo práctico en cuanto a su uso, sino que también reduce el número de puntos de pruebas y parámetros empíricos necesarios para construirlo.

Asimismo, el trabajo presenta algunas observaciones importantes realizadas por los autores mientras se llevaban a cabo los ensayos de índice de carga y coeficiente de flujo, estas observaciones versan sobre efectos de la temperatura, las relaciones de presión críticas, la histéresis del índice de carga, el comportamiento de la ecuación para medir el flujo del orificio y la influencia de la geometría del mandril.

A NEW MATHEMATICAL MODEL FOR THE PREDICTION OF THE DYNAMIC BEHAVIOR OF IPO GAS LIFT VALVES

ABSTRACT

It is important to know the behavior of gas lift valves in order to minimize the use of safety factors or to apply them more efficiently in the design of gas lift installations. It is also very important to have a practical model that will help identify the injection point while doing trouble shooting analysis of wells on gas lift.

The dynamic behavior of gas lift valves has been the subject of many previous studies. The steady state response of gas lift valves is now well understood. Previous models, however, are either not too accurate or too difficult to implement. Furthermore, many of them do not take into account, in a direct way, the intrinsic characteristics of the valve, such as the load rate or the flow coefficient as a function of stem travel. These two characteristics are easily measured by well established procedures.

Even though the load rate test, the flow coefficient test and dynamic test of gas lift valves are explained in detail in API Recommended Practice 11V2, the combined use of these tests is not presented. The simplified model presented in Appendix A of API Recommended Practice 11V2, does take into account the load rate and flow coefficient tests, but leaves out the dynamic behavior of the valve.

A description of how to combine dynamic tests, flow coefficient tests and load rate tests in order to predict the flow capacity of injection pressure operated (IPO) valves in a practical way is presented in this work. The new model is not only a practical model regarding its implementation, but it also reduces the number of test points and empirical parameters needed to build it.

Several important observations on temperature effects, critical pressure ratios, load rate hysteresis, orifice flow equation behavior and the influence of mandrel geometry, made by the authors while doing the load rate and flow coefficient tests, are also given in this work.



athematical models for gas flow through orifices plates and chokes were developed long before the first models for gas lift valve behavior were published. For many years the Thornhill Craver equation [1] was used to predict the gas flow through gas lift valves. This equation was developed for gas flow through positive flow beans and proved to be fairly accurate only if the valve is completely open.

The gas flow regime found when the valve is fully open is called "orifice flow" because it looks exactly like the flow through a choke, see Fig. 1. In this flow regime, the Thornhill Craver equation can be applied, but even in this case this equation might over predict the gas flow rate. As the injection pressure decreases, while maintaining the closing pressure constant, the flow regime changes to what is called "throttling flow" because the valve restricts the gas flow rate as the production pressure decreases and the valve tends to close, Fig. 1. Therefore, this regime cannot be modeled by a simple orifice flow equation. Between the orifice flow and throttling flow there is a transitional flow regime that takes place for a very narrow band of injection pressure values. Fig. 2 shows these flow regimes in a three dimensional coordinate system, in which the gas flow rate is zero along the 45° line in the horizontal plane as expected because the injection pressure, or the pressure upstream of the valve, is equal to the production pressure, or the pressure downstream of the valve, along this line.



Fig. 1. Gas Flow Regimes for IPO Gas Lift Valves

In 1985, Biglarbigi [2] presented a thesis on the gas passage performance of gas-lift valves. He provided a procedure to estimate the gas passage of spring loaded throttling valves. He also studied nitrogen charged IPO valves. His results show that nitrogen charged IPO valves exhibited both throttling and orifice flow and provided a criterion to predict the type of flow: if the injection pressure is above the test rack opening pressure at operating temperature, the flow is orifice flow, otherwise, the valves behave like throttling valves. For orifice flow, he developed discharge coefficients to be used with the Thornhill-Craver equation but he did not provide a model for throttling flow of nitrogen charged IPO valves.



Fig. 2. Gas Flow Regimes for IPO Gas Lift Valves

In 1986, K. Decker [3] published a paper describing the first complete model for spring loaded IPO valves, which can be used for nitrogen charged with the inclusion of additional routines. This model can be considered a truly mechanistic model from which later and more sophisticated models were developed. It considered a force balance equation under dynamic conditions in which the pressure acting on the ball is calculated from the ISA standard control valve sizing equation at numerous points on the surface of the ball. This force balance equation determines the position of the ball, which, in turn, determines the flow coefficient to calculate the gas flow rate, so the process is an iterative one. To apply this model, not only the load rate of the valve and the flow coefficient as a function of the stem travel need to be found experimentally, but also the flow area at different locations inside the valve as a function of the stem travel has to be determined from the valve internal geometry. As pointed out by Decker, this model required several modifications: a) The values of C_v for different points along the inside of the valve need to be experimentally determined; b) Any minor change regarding the mapping of the pressure profile onto the ball surface has a profound influence on the performance curve, so a more sophisticated way of performing this task is needed; c) The model does not handle critical flow as it did not account for normal shock waves that can occur between the ball and the seat. The fact that several values of C_v are needed to be found experimentally makes the model difficult to implement.

A similar approach taken by Decker was followed by Hepguler in 1988 [4]. His model uses a dynamic force balance equation to calculate the stem position but, in this case, the effective pressure is found by an empirical equation obtained from measured effective pressures acting on the ball. In order to calculate the flow rate, the value of the expansion factor times the discharge coefficient, Y*Cd, is needed. Y*Cd is found from extensive experiments in which the pressure in the interior of the valve needs to be measured. Hepguler used a different definition of the load rate. To obtain this load rate, especial tests are needed where the dome internal pressure has to be measured. For gas flow rates greater than 1.4 MMscfD, the model calculates the pressure drop across the check valve. Because of all the difficult measurements needed to calibrate the model, this approach is found to be highly unpractical.

Nieberding in 1988 [5], Acuña in 1989 [6] and Rodriguez in 1992 [7] worked on similar statistical models for orifice and throttling flow. These models treat the gas lift valve as a black box, so that only measurements outside the valve are taken. These models are not based on any physical characteristic of the valve and require extensive tests in order to correlate empirical factors that are used to determine the gas flow rate for a given operational condition. They are very easy to program and use but they are not very accurate.

In 1991, Sagar [8] presented a model that follows the same approach previously taken by Decker and Hepguler. In this case, the effective pressure is found by calculating the pressure along the ball using one dimensional, compressible flow theory, including the calculation of the position of chock waves. This is done by assuming that the area between the ball and the seat can be treated as a convergent-divergent nozzle, taking into consideration the flow area along the valve as a function of the stem travel but disregarding the actual shape of the flow passage. The flow area along the interior of the valve as a function of the stem travel is found from the internal geometry of the valve. The effective pressure is used in a force balance equation to determine the stem travel by means of an iterative procedure. The effective pressures calculated with Sagar's Model agree with the measurements taken by Hepguler only for small values of stem travel. Sagar attributed this result to the fact that his model does not consider the presence of boundary layers and the actual complexity of the flow passage around the ball and seat.

In 1994 Escalante [9] developed a model that uses the orifice flow equation for both, the orifice flow and the throttling flow regime. In this model, the orifice flow equation is modified to be used in the throttling flow regime by simply replacing the discharge coefficient times the expansion factor, Cd*Y, by a correlating factor that is linearly proportional to the forces that try to open the valve. Unfortunately, Cd*Y proved not to be linearly proportional to this correlating factor in many cases, especially for large ported valves.

In 1995, Bertovic [10] developed a unified model that was the first one to be able to predict the gas flow rate for orifice, throttling and transition flow. The model uses the orifice flow equation for the flow across the seat, and a modified orifice flow equation, that uses the correlating factor proposed by Escalante, for the gas flow through the ball seat area. In this case, the correlating factor proposed by Escalante was used in a quadratic equation, rather than in the lineal one used in the Escalante's model. The two equations are set equal to each other in order to solve for an intermediate pressure between the minimum ball and seat area and the seat itself. After this pressure is found, the flow rate is calculated using any of these two equations. This model requires only six experimentally found coefficients, which are difficult to find and are not constants but functions of the valve closing pressure. The parameters are relatively difficult to find because they must be determined from extensive dynamic tests.

Faustinelli found that Bertovic model was not physically correct because of the improper way of using the theoretical adiabatic equation from the minimum area into the expansion area. He developed in 1997 the second unified model that was able to predict the gas flow rate for all flow regimes [11]. This model uses an empirical equation, based on the measurements made by Hepguler, to find the pressure in the seat from the injection pressure, the production pressure and an empirically found coefficient. The flow area between the ball and the seat is found using the same factor introduced by Escalante and used by Bertovic. The flow is thermodynamically modeled at different points inside the valve in different ways: isentropic, constant pressure or constant temperature flow. The model requires only four experimentally found coefficients, but these coefficients are not constants but functions of the valve closing pressure and require extensive dynamic testing in order to determine their values.

The unified model presented in this work is reasonably accurate and it is not only much simpler to program and calculate than all previous models, unified or not, but also it only requires seven experimentally found coefficients that are of constant value and very easy to find: two are found from the load rate tests, three from the flow coefficient tests and only two from the dynamic tests, with a very limited number of test points required in this last case.

NEW MATHEMATICAL MODEL

The new proposed model uses only the orifice flow equation for all flow regimes, but with a flow coefficient that depends on the stem travel. As long as consistency is maintained, either the orifice equation derived at The University of Tulsa, or the one given in Section Five of API Recommended Practice 11V2 can be used. Because of its simplicity, the orifice equation given by API is recommended to be used and it is the one presented in this paper. The load rate test, known as the "Probe Test" and described in Appendix A, gives the stem travel as a function of the injection pressure above the closing pressure. This is shown in Fig. 3, where, contrary to what is usually done, the horizontal axis is the injection pressure and the vertical axis is the stem travel up to the maximum effective stem travel. Averaging the hysteresis effect, the result is approximately a straight line with a slope that decreases as the closing pressure increases. This dependency of the slope on the closing pressure is very small but it has been exaggerated in Fig. 3 so that it can be easily noticed. The data collected



Fig. 3. Stem Travel as a function of the Injection Pressure from Probe Tests

in this work show that this slope is a linear function of the closing pressure. In equation form

$$\mathbf{L} = \mathbf{a} \left(\mathbf{P}_{\text{ini}} - \mathbf{P}_{\text{vcT}} \right) \tag{1}$$

L is the stem travel, "a" is the slope of the line, P_{inj} is the injection pressure above the closing pressure P_{vcT}. The slope "a" is in turn given by

$$\mathbf{a} = \mathbf{a}' \mathbf{P}_{\mathbf{v}\mathbf{c}\mathbf{T}} + \mathbf{b}' \tag{2}$$

The parameters that can be easily determined from the load rate test are only the constants a' and b'. "a" is a function of P_{vcT} and does not depend on the seat diameter since a' and b' have constant values that depend only on the type of valve and not on the seat diameter.

The simple relationship expressed in equation 2 can be replaced by a more sophisticated one, but it will not increase considerably the accuracy of the calculated value of "a", because the change of the slope "a" with changing values of P_{vcT} is very small.

The flow coefficient test described in Appendix B, on the other hand, gives the flow coefficient as a function of the stem travel for each seat diameter, see Fig. 4. Even though



Fig. 4. Flow Coefficient from Flow Coefficient Tests

this function is not linear, it can be approximated with a straight line as shown in Fig. 5, in which L_{trans} is the stem travel where the transition between throttling flow and orifice flow occurs. Any stem travel above L_{trans} will not cause



Fig. 5. Approximated Flow Coefficients

any effect on the flow coefficient. The value of L_{trans} is lower than the maximum stem travel found in the load rate tests, especially for small diameter seats. The line from the origin to the value of C_v at L_{trans} can be given as

$$C_{v} = A * L$$
(3)

The parameters that can be easily determined from the Flow Coefficient Test are then L_{trans} and the slope "A", both of them depend on the seat diameter.

From equations 1 and 3, the flow coefficient is simply given as a function of the injection pressure P_{inj} and the closing pressure P_{vcT} by

$$C_{v} = A (a (P_{inj} - P_{vcT}))$$
(4)

Early experimental studies have shown, with a fairly good accuracy, that the transition between throttling and orifice flow occurs when the injection pressure is equal to the opening pressure at operating conditions and calculated with the production pressure equal to zero. Following studies gave more precise criteria to find the transition injection pressure, but required a great deal of experimental data. With the model presented in this work, a simple criterion is found experimentally without having to recur to cumbersome tests and data analysis. Using equation 1, the transition injection pressure, known here as P_{injT2}, is simply given by

$$\mathbf{P}_{\text{iniT2}} = \mathbf{P}_{\text{vcT}} + (\mathbf{L}_{\text{trans}} / \mathbf{a}) \tag{5}$$

The value of C_v , calculated using equation 4 with P_{inj} equals to $P_{injT2'}$ can be used in combination with the orifice flow equation given in Appendix B in the orifice flow regime only. In the throttling flow regime, the orifice flow equation is used but with a value of C_v that depends on the production and injection pressures. In the throttling flow regime, equation 4 is only valid along the 45° vertical plane where the production and the injection pressures are equal. The line that equation 4 defines in this plane is shown in Fig. 6 and it is the main building block of the model presented in this work. Because of dynamic effects, for any other point located outside this line, the value of C_v depends on both, the injection and production pressures.



Fig. 6. Flow Coefficients along the 45° vertical plane

One way to approximate the value of C_v in the throttling and transitional regimes is by using the surface A-B-C-D shown in Fig. 7, in which the more complex dynamic tests need to be used. But the number of test points needed in this case is reduced because they are only used to find the production closing pressure line in the horizontal plane. This is the line A–B in Fig. 7. The model presented in this work approximates point C by simply projecting point D perpendicularly on the vertical plane where the production pressure is equal

to zero. Line B–C corresponds then to an approximation of the transition regime that takes place for a limited range of injection pressure values. Point C" is actually what should



Fig. 7. Flow Coefficient as a function of the production and injection pressures

happen but its exact location is extremely difficult to find experimentally and it is very close to point C, anyway.

The proposed model in this work is actually a refinement of the model presented in Appendix A of API RP 11V2, where only the "static" force balance equation is used to find the stem travel, independently of the dynamic effects that change the actual values of the pressure that acts on the ball. With this static stem travel, the value of C_v is found from

the flow coefficient test results. Surface A-B'-C'-D would then be the one used for the simplified model presented in API RP 11V2. The assumptions made in the simplified API model dictate that line A-B' is parallel to line D-C'. The error made by using this simplified API model can be appreciated in Fig. 7, by comparing surface A-B'-C'-D with A-B-C"-D. This error is a consequence of keeping the areas on which the upstream and downstream pressures are applied on the ball surface constant, disregarding the dynamic effect of the gas flow. This dynamic effect makes line A-B' be in reality line A-B, which means that the valve tends to close at a lower production pressure, as demonstrated by Acuña [6]. On the other hand, line D-C' is actually D-C". So, the simplified API model tends to under predict the gas flow rate. The top view of the surfaces shown in Fig. 7 (a) can be appreciated in Fig. 7 (b). The mayor errors made by applying the simplified API model will correspond to the areas D-C"-C' and A-B'-B. For the model proposed in this work, the major errors will be made only in region D-C-C" which is small and very difficult to investigate experimentally in a practical way. Knowing the complexity of other models, the approximated results obtained by both, the simplified API model and the one proposed here, are reasonably accurate.

Fig. 8 presents the surface used by the model proposed in this work. The simplest way to approximate surface A-B-C-D is by two plane surfaces: A-B-D and B-C-D. The equations of these



Fig. 8. Plane surfaces used to approximate C

planes can be easily found using basic analytic geometry. The dotted lines in Fig. 8 correspond to the values of C_v for production pressures with a common injection pressure. These lines do not necessarily need to be straight, but the data from Nieberding's work [5] showed that it is a good approximation to consider them as straight lines, as can be seen in Fig. 9 for curves with different injection pressures and closing pressures that vary only within 1%. As can be seen in Fig. 9, the values of C_v tend to decrease as pressure drops across the valve get smaller. This same behavior of the flow



Fig. 9. Flow coefficient from Nieberding's data calculated using the procedure given in Appendix B

coefficient was found by the authors of this work not only for the values calculated using the procedure presented in Appendix B, but also for the discharge coefficients found in the orifice equation from Tulsa. The discharge coefficient of the Thornhill-Craver equation, on the other hand, tends to increase for small pressure drops across the valve. All these abnormal behaviors were found while doing the Flow Coefficient Test, in which the stem travel is kept at a constant value, so that no dynamic effect of the stem can be attributed to this behavior. The only explanation possible is just that the different equations used to predict the gas flow rates are not adequate for very small pressure drops across the valve. Fig. 10 shows a typical result obtained during a flow coefficient test calculating the data using the procedure given in API RP 11V2 explained here in Appendix B. Notice how the experimental points deviate from the straight line for very small values of the pressure drop across the valve.



Fig. 10. Devation of the value of C_x Y for small x's

As previously mentioned, line A-B can be obtained by dynamic tests with only a few curves in the throttling regime like the ones shown in Fig. 1 for different valve closing pressures. Fig. 11 shows the top view of Fig. 8, with the notation used by Acuña in the derivation of the equation for line A-B. It can be seen in Fig. 11 that angles a and β are constant in the throttling flow regime. From this geometry consideration, Acuña came up with the following relationship

$$Fe = (P_{inj} - P_{vcT}) / (P_{inj} - P_{pdc})$$
(6)

Fe was assumed by Acuña to be constant for a given port diameter, even though Acuña's data showed deviations of the value of Fe of around 30%. If Fe is considered a constant, the equation for line A-B is simply

$$\mathsf{P}_{\mathsf{pdc}} = \mathsf{P}_{\mathsf{ini}} - (\mathsf{P}_{\mathsf{ini}} - \mathsf{P}_{\mathsf{vcT}}) / \mathsf{Fe}$$
(7)

Equation 7 is the equation for line A-B taking dynamic effects into account. The simplified model presented in API RP 11V2 gives an equation for line A-B' identical to 7 only that the area ratio of the valve, R, should be used instead of Fe. Acuaña found that the value of Fe is just a little lower than the value of the area ratio for all the valve seats that he studied. So, if the area ratio is used in equation 7 instead of Fe, the production closing pressure corresponding to a given injection pressure will be higher, line A-B'.



Fig. 11. Plane view of surface A-B-C-D

The scatter shown by Acuña could be due to the fact that Fe is not really a constant, but it depends on the valve closing pressure. The reasoning behind this new assumption lies on the fact that, as demonstrated above, the angle that line A-D makes with the horizontal plane depends on the valve closing pressure because the load rate of the valve increases as the closing pressure increases. This, in turn, makes the projection of line A-D in the horizontal plane to change as the valve closing pressure changes. So there is no reason to believe that the value of Fe will not change with valve closing pressure. As with the valve load rate, this dependency should not be very strong and it could be approximated by a simple linear relationship that would eliminate or reduce the scatter presented by Acuña. An equation for Fe in terms of PvcT should be of the form

$$Fe = c (P_{vcT}) + d$$
(8)

The values of c and d are the only ones needed to be found from the cumbersome dynamic tests and they should be constants for every port diameter.

Keeping in mind that Fe is a function of the valve closing pressure, equation 7 can still be used as a relationship for line A-B, for a given valve closing pressure.

CALCULATION PROCEDURE

Refer to Fig. 12 for the notation used in this section. P_{injT1} in psia corresponds to the injection pressure where line A-B intercepts the injection pressure axes. P_{injT2} in psia is the injection pressure above which the valve is considered to be fully open and where the flow coefficient is equal to C_{vT2} .



Fig. 12. Notation for the model presented in this work

Referring to Fig. 13, region I corresponds to the orifice flow regime. Region II corresponds to the transitional flow regime where the flow coefficient is found by using the equation of plane B-C-D. Region III is divided in two parts: the upper part corresponds to de transitional flow where the flow coefficient is found by the equation of the plane A-B-D, and the lower part corresponds to the throttling flow regime, where the flow coefficient is also found by the equation of

the plane A-B-D. Region IV represents the area where the valve is closed: in the upper part of this region the valve is closed because of dynamic effects and in the lower part, the valve is closed because the injection pressure is below the valve closing pressure, P_{vcT}.



Fig. 13. Top view of figure 12

The data needed to calculate the gas flow rate is:

- The injection pressure, $\mathsf{P}_{_{\text{inj}}}$ in psia.
- The production pressure, P_{nd}, in psia.
- The valve closing pressure at operating temperature, P_{vcT} in psia.
- The injection temperature, T_{inj}, in °R.
- The gas compressibility factor at T_{ini} and $P_{ini'} Z_{ini'}$
- The gas specific gravity, G, and the gas specific heat ratio, k.
- The constants found from the load rate test: a' and b'.

- The constants found from the flow coefficient test: ${\sf L}_{{\sf trans'}}$ A and Xt. Xt is the critical pressure ratio, which, contrary to what is reported in API RP 11V2, it is a constant that does not depends on the stem travel. Xt is found using the procedure given in Appendix B.

- The constants found from the dynamic test: c and d.

The calculations are done in the following order:

a) Using equation (2) find "a"

b) Using equation (5) find P_{injT2} c) Using equation (3) with L_{trans} find C_{vT2}

- d) Using equation (8) find Fe
- e) Calculate $P_{iniT1} = P_{vcT} / (1 Fe)$

f) Next, the value of C_v is found depending on the flow regime, using the equations from basic analytic geometry for the respective plane surface:

For region I in Fig. 13, the value of $C_{\!\scriptscriptstyle v}$ corresponds to the orifice flow regime: $C_{_{\mbox{\scriptsize vl}2}}.$ For region II the flow coefficient is calculated using the equation of the plane B-C-D, and is given by the following equation:

$$C_{v} = \frac{\beta(P_{injT1} - P_{inj})}{\gamma}$$
(9)

Where

$$\beta = C_{vT2}P_{injT2}$$
 and $\gamma = P_{injT1}P_{injT2} - P_{injT2}^2$

For region III the flow coefficient is calculated using the equation of the plane A-B-D, and is given by the following equation:

$$C_{v} = \frac{\alpha(P_{vcT} - P_{pd}) + \beta(P_{vcT} - P_{inj})}{\gamma}$$
(10)

Where

$$\alpha = C_{vT2}(P_{injT1} - P_{vcT}), \beta = C_{vT2}P_{vcT} \text{ and } \gamma = P_{injT1}(P_{vcT} - P_{injT2})$$

g) Calculate the pressure ratio $x = (P_{inj} - P_{pd})/P_{inj}$ h) If $x > Xt^*(k/1.4)$ then fix the value of x equal to Xt*(k/1.4). i) Calculate Y = $1 - x / (3^{*}(k/1.4)^{*}Xt)$ j) Finally, calculate the gas flow rate using

$$Qgi = 32.64 C_v P_{inj} Y^*(x/(G^*T_{inj} Z_{inj})) 1/2$$
(11)

IMPORTANT EXPERIMENTAL OBSERVATIONS

The following observations were made by the authors of this work while doing the load rate and flow coefficient tests.

The hysteresis found while doing the load rate test can not be attributed to the viscosity of the liquid inside the bellows because tests done with valves with no liquid inside the bellows showed the same behavior. When the pressure was raised to a point in which the valve was fully open, the hysteresis took its maximum value. But if the maximum pressure of the test was below the one that gives maximum stem travel, the hysteresis was not as pronounced and it can even be unnoticeable for small pressure increments above the closing pressure. This leads to believe that the hysteresis was due to plastic deformation of the bellows itself. Further tests were done with the dill valve removed so that the bellows pressure was constant and equal to the atmospheric pressure all the time. In this case, the bellows was compressed by a length equal to the maximum stem travel and then it was released. The length of the bellows did not return to its original one, showing a small plastic deformation. This plastic deformation is the reason why, on the way down, the pressure needs to be lowered a certain amount below the pressure exerted on the way up for a given stem travel.

The critical pressure ratios, Xt, found while doing the flow coefficient tests, did not depend on the stem travel but they behaved as a constant for a particular valve seat. The graph of Xt as a function of stem travel given in API RP 11V2 is not accurate then because it shows that Xt goes to zero as the stem travel goes to zero.

The values of C_v found from the flow coefficient test tend to zero as the pressure drop across the valve tends to zero. The same is true for the Cd coefficient using the orifice flow equation developed at the University of Tulsa. The value of Cd for the Thornhill-Craver equation, on the other hand, tends to increase for small pressure drops.

The pocket geometry used in this work is exactly the one found in a KBM and MMA side pocket mandrels. API Recommended Practice 11V2 specifies only the minimum clearance and length of the space surrounding the pocket. The authors of this work recommend using the exact mandrel and pocket geometry to perform the flow coefficient test.

TEMPERATURE EFFECT

Beside the fact expressed above that line A-B in Fig. 7 could depend on the valve closing pressure, the authors of this work believe that this line could also depend on the injection temperature.

For a choke that has a fixed geometry, with given upstream and downstream pressures, the effect of the injection temperature is explicitly present in the orifice equation. In this case, as the temperature increases, the gas flow rate at standard conditions decreases.

For a gas lift valve, the gas passage can change due to dynamic effects. Consider two cases in the throttling flow regime with the same dome, upstream and down stream pressures, but with different injection temperature. The gas flow rate will be different for both cases, not only because of the temperature term present in the orifice equation, but also because the dynamic effects could change the stem position and therefore affect the flow coefficient. This means that the coefficients c and d in equation 8, considered constants for a particular seat diameter, could indeed depend on the injection temperature. The value of "A" in equation 3 does not depend on temperature since no dynamic effects are considered to affect the valve along the 45° plane and therefore line AD in Fig. 7 remains the same for all temperatures. Since line AB and probably line BC" in Fig. 7 are the only lines affected by temperature, it is expected that the effect of temperature plays only a minor role.

Previous works have not substantiated the effect of temperature mainly because the tests were performed at ambient temperatures. Normal operating conditions can go from around 100 °F to more than 200 °F, so it is

recommended then that the effect of temperature be studied experimentally in more detail.

CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS

1. A new practical and reasonably accurate mathematical model for the behavior of gas lift valves has been developed and presented in this work. The model is solely based on true physical properties of gas lift valves.

2. The model can be applied to nitrogen charged or spring loaded gas lift valves.

3. The experimentally determined constants needed for this model are not only easily found by means of well established test procedures given in API Recommended Practice 11V2, but are also fewer than the number of parameters needed for most of previous models.

4. The number of test points needed for the dynamic test is also less than the ones needed for previous models. The reason for this is that most of the important parameters are found from the load rate and flow coefficient tests, which are much easier to perform than the dynamic test. The dynamic test is only needed to find the production closing pressure of the valve for a given injection and dome pressure in the throttling flow regime. If additional accuracy is needed, the dynamic tests can be extended to find point C" in Fig. 7.

5. Orifice flow equations reported by The University of Tulsa and by API Recommended Practice 11V2 give erroneous values when the pressure difference across de valve is very small.

6. The critical pressure ratio is fairly constant, regardless of the stem position. This contradicts the information given in API Recommended Practice 11V2.

7. The hysteresis found in the load rate test is a consequence of plastic deformations of the bellows.

8. The effect of the geometry of the gas lift mandrel and its pocket is an important point to be considered. The flow coefficient test should be performed using the exact mandrel geometry where the gas lift valve will be installed in the field.

9. The effect of the injection temperature on the dynamic behavior of gas lift valves in the throttling region should be investigated. The slope of the production closing pressure line, on the horizontal plane of the three dimensional graph of the behavior of the valve, might change with temperature because it is suspected that the injection temperature has an effect on the stem travel for data points with different injection temperatures but the same dome, injection and production pressures.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to express their gratitude towards the personnel that work at the CEPRO test facility, located in Tia

Juana Oil Field for their important contributions during the tests: Maria Sarrameda, Francisco Corrales, Rafael Martinez, Nelson Zapata, Robert Flores, Jesus Telles, Ysnaldi Loyo, Rafael Reyes, Angel Peña, Jose Lara, Javier Urdaneta and Laura Sanchez.

NOMENCLATURE

- A = empirical constant found form the flow coefficient test a = inverse of the bellows load rate, in/psi
- a', b' = empirical constants found from the load rate test
- c, d = empirical constants found from the dynamic test
- $C_v =$ flow coefficient from API RP 11V2
- C_{vT2} = value of Cv when the value is fully open
- *Fe* = *dynamic tubing sensitivity factor from Acuña*
- K = specific heat ratio of lift gas
- L = stem travel, in

L_{trans} = stem travel at transition between throttling and orifice flow regimes, in

 $P_{ini} = injection \ pressure \ above \ valve \ closing \ pressure, \ psia$

 $P_{pdc} = production closing pressure, psia$

 P_{pd} = production pressure or pressure downstream of the valve, psia

 P_{trans}^{r} = injection pressure at transition between throttling and orifice flow regimes, psia

 P_{cvT} = valve closing pressure at operating temperature, psia

- *Qgi* = injection gas flow rate, MSCFD
- G = gas specific gravity

 $T_{ini} = upstream gas temperature, °R$

x = pressure ratio

Xt =critical pressure ratio factor

Y = expansion factor

 Z_{ini} = upstream compressibility factor

REFERENCES

- [1] Cook H.L., Dotterweich F. H. "Report on Calibration of Positive Flow Beans Manufactured by Thornhill-Craver Company, Inc". Department of Engineering, Texas College of Arts and Industries. Kingsville, Texas. Third Printing, June 1981.
- Biglarbigi K. "Gas Passage Performance of Gas Lift Valves" M.S. Thesis, The University of Tulsa, Tulsa, 1985.
- [3] Decker K. L. "Computer Modeling of Gas-Lift Valve Performance" Paper OTC 5246 Presented at the 18th Annual OTC, Houston, Texas, Mayo 5-8, 1986.
- [4] Hepguler G. "Dynamic Model of Gas-Lift Valve Performance" M. S. Thesis, The University of Tulsa, Tulsa, 1988.
- [5] Nieberding M.A., "Normalization of Nitrogen Loaded Gas-Lift Valve Performance Data." M.S. Thesis, The University of Tulsa, Tulsa, 1988.
- [6] Acuña H.G., "Normalization of One Inch Nitrogen Charged Pressure Operated Gas-Lift Valves." M.S. Thesis, The University of Tulsa, Tulsa, 1989.

- [7] Rodriguez M. A.,"Normalization of Nitrogen Charged Gas-Lift Valves Performance" M.S. Thesis, The University of Tulsa, Tulsa, 1992.
- [8] Sagar R. "Improved Dynamic Model of Gas-Lift Valve Performance" M.S. Thesit, The University of Tulsa, 1991.
- [9] Escalante S."Flow Performance Modeling of Pressure Operated Gas-Lift Valves" M.S. Thesis, The University of Tulsa, Tulsa, 1994.
- [10] Bertovic D. "Unified Model for Gas-Lift Valve Performance Incorporating Temperature Effects" M.S. Thesis, The University of Tulsa, Tulsa, 1995.
- [11] Faustinelli J. "Temperature and Flow Performance Modeling of Gas-Lift Valves" M.S. Thesis, The University of Tulsa, Tulsa, 1997.

APPENDIX A- LOAD RATE TEST (PROBE TEST)

This test is fully described in API Recommended Practice 11V2. In this appendix, only the important aspects of the test, needed to understand the mathematical model presented in this paper, are described.

The goal of the load rate test is to determine the increase in injection pressure above the valve closing pressure needed to move the stem of the valve by a certain amount under no gas flow conditions, i.e. the upstream and downstream pressures are equal. The pressure is exerted over the total bellows area. By means of a valve probe tester, the stem travel is measured for each injection pressure. If the stem travel is plotted on a linear coordinate system, the result should appear like the graph shown in Fig. 14.



Fig. 14. Load Rate Test Results

With the upstream and down stream pressures equal and applied at the same time to both sides, the test begins by increasing the pressure until the valve stem begins to move.

68 VISIÓN TECNOLÓGICA

The pressure is increased in convenient pressure increments. At each pressure increment, the pressure and stem travel are recorded. The pressure is increased until no further stem travel is caused by an increase in pressure. Then, the pressure is allowed to decrease at more or less the same pressure values and each pressure and corresponding stem travel is recorded. The curve obtained when the pressure is increased is always above the curve obtained when the pressure is decreased. This hysteresis is present in all bellows assemblies.

As can be seen in Fig. 14, there are two regions with different slopes. The point at which the slope changes value is called "Maximum Effective Stem Travel" and the slope for stem travel below this point is called "Load Rate."

The "load rate" is calculated then from Fig. 14 as:

Load Rate = (P1 - P2) / (Maximum Effective Stem Travel)

To find the values of P1 and P2, the best fit line should be first found in the region below the maximum effective stem travel for which at least five recordings should be made. The load rate is usually given in psi/in and its value increases as the valve closing pressure increases.

APPENDIX B- FLOW COEFFICIENT TEST

This test is fully described in API Recommended Practice 11V2. In this appendix, only the important aspects of the test, needed to understand the mathematical model presented in this work, are described.

The purpose of this test is to determine the flow capacity of a gas lift valve as a function of its stem travel. The test is performed for at least five stems positions between 10% and 100% of the maximum effective stem travel for each valve seat diameter. For this test, a valve is modified to include a feature which allows positive mechanical adjustment of the stem with respect to the seat. For each stem position, a minimum of five well spaced pressure ratios should be tested. The value of the pressure ratio, x, is given by

$$\mathbf{x} = (\mathbf{P}_{ini} - \mathbf{P}_{pd}) / (\mathbf{P}_{ini}) \tag{B1}$$

For each of the pressure ratio tested, measurements should be made of gas flow rate, upstream test section gas temperature, T1, upstream test section pressure, P1 or $P_{inj'}$ downstream test section pressure, P2 or Ppd, and stem position. For each pressure ratio, the product of the expansion factor, Y, and the flow coefficient, $C_{v'}$ can be calculated from the following equation:

In order to determine the value of the flow coefficient, the calculated values of Y^*C_v for each pressure ratio are plotted on a linear coordinate graph versus the pressure ratio x to give a graph like Fig. 15. A best fit straight line is found and its interception with the vertical axis, point A in Fig. 15, is the value of the flow coefficient C_v . Then, a horizontal line is projected from the vertical axis at a value of $Y^*C_v=0.667^*C_v$ until it intersects the fitted straight line. A vertical line is dropped from this intersection to the horizontal axis. The value of pressure drop factor, Xt, is read on the horizontal axis as the point of intersection of the vertical line and the horizontal axis, point B on Fig. 15. The pressure drop factor is used to find the limit for critical and sub critical flow. The value of the expansion factor is calculated as

$$Y = 1 - x / (3*Fk*Xt)$$
 (B3)



Fig. 15. Flow Capacity Data Evaluation

Fk is the specific heat factor correction and it is equal to k/1.4, where k is the specific heat ratio of the injection gas. The value of Y should not be greater than 1 and must be greater than or equal to 0.667. So, for values of x greater than Fk*Xt the flow is said to be critical and the value of x to be used in the gas flow equation is maintained constant at Fk*Xt.

The values of C_v found for each stem travel and valve seat diameter are plotted on a linear coordinate system as shown in Fig. 4. The flow coefficient is used in the following orifice flow equation to find the gas flow rate through a gas lift valve:

$$Qgi = 32.64 C_{v}^{*}P1 Y^{*}(x/(G*T1*Z1))^{1/2}$$
(B4)



ÍNDICE DE AUTORES VISIÓN TECNOLÓGICA

Alfredo Viloria Licenciado en química, Universidad Central de Venezuela, 1974. Doctorado en el Instituto Nacional Politécnico Toulouse Francia, 1979. 31 años en la Industria Petrolera en las Áreas de Yacimientos, Materiales y Corrosión, y Gas Natural y sus Productos. Profesor en el Postgrado de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela. Autor de múltiples publicaciones y presentaciones en Revistas Especializadas, Congresos Nacionales e Internacionales. Asesor externo del FONACIT. Autor de varias patentes de Invención en Aseguramiento de Flujo y Tratamiento Químico. Distinción Gustavo Inciarte, Asociación Venezolana de Procesadores de Gas. Tutor y cotutor de más de cien tesis de pregrado y postgrado en diferentes universidades nacionales e internacionales.

- Ali Hernández. Licenciado en ingeniería mecánica, Universidad de Delaware, EE.UU., 1980. Maestría en ingeniería mecánica, Universidad de Delaware, EE.UU., 1982. Desde 1983 hasta 1987, se desempeñó como investigador en flujo multifásico en proyectos de investigación en la Sección de Transporte y Energía del departamento de Ingeniería General de Intevep. Asignado a Lagoven Tía Juana en 1988, donde se desempeñó como ingeniero de campo en levantamiento artificial por gas. Desde 1989 hasta 1996, fue jefe de diferentes proyectos de investigación y desarrollo en la Sección de Levantamiento Artificial del Departamento de Producción de Intevep. En 1997 fue asignado a Lagoven, Las Salinas, donde trabajó como asesor en levantamiento artificial por gas para el Distrito Las Salinas. En 1998, fue asignado al campo Barúa-Motatán y al campo Morichal, para el diagnóstico del consumo de gas de inyección de pozos en levantamiento artificial por gas. De 1999 hasta el 2002, se desempeñó como investigador en levantamiento artificial por gas intermitente en las instalaciones del CEPRO en Tía Juana. Del año 2003 al 2006 se desempeñó como presidente del grupo de trabajo de la API para el desarrollo de la norma API 11V10 para el levantamiento artificial por gas intermitente. Desde el 2004 hasta el 2010 se desempeñó como investigador de campo en las instalaciones del CEPRO en el área de la dinámica de válvulas de levantamiento artificial por gas. Ganador de los siguientes premios y reconocimientos: "Aportes Excepcionales" en 1995, "Premio de Creatividad Intevep" 1999-2000, "Premio de Creatividad e Innovación 2008".
- Aniuska Leal
 Técnico Superior Universitario en Química, Instituto Universitario de Tecnología Valencia (IUTVAL), 2001.
 Especialista en Control y Gestión Ambiental, Instituto Universitario de Tecnología Valencia (IUTVAL), 2005.
 Ingresa a PDVSA Intevep en el año 2002, desempeñando labores como analista de Seguridad, Higiene y Ambiente. A partir del año 2003, se especializa en estudios de tratabilidad de efluentes y calidad de las aguas de la industria petrolera. Actualmente, es responsable del Laboratorio de Tratabilidad de Efluentes de la Gerencia de Ambiente de PDVSA Intevep.
- Camilo González Ingeniero Mecánico, Universidad Simón Bolívar, 1988. Ingresa en PDVSA Intevep en 1989 desempeñándose como profesional en el área de evaluaciones económicas y estimación de costos así como en la evaluación de unidades de servicios industriales para procesos y plantas de refinación. Desde 1993 ha estado involucrado como ingeniero de proceso en el área de gas natural participando en diferentes proyectos asociados a la cadena de valor en superficie, desde el cabezal de pozo hasta la distribución al consumidor final. En los últimos dos años ha apoyado a la gerencia Costa Afuera en los proyectos que adelantan para la producción y transporte de gas natural para exportación como GNL y explorando otros métodos de transporte no convencionales como el CNG e hidratos de gas. Es coautor de varios trabajos presentados en eventos técnicos nacionales.
- Carmen Solano Ilngeniero Químico, Universidad del Zulia, Maracaibo, 2005. Ese mismo año se desempeñó como Ingeniero Residente en el área de Biotratamiento de suelos petrolizados en PDVSA Gas Anaco. En el 2006, ingresó a PDVSA Intevep, desempeñándose en el área ambiental. Ha realizado estudios de tratabilidad de aguas de producción a escala de invernadero para la remoción de contaminantes. Asimismo, ha realizado pruebas de eficiencia de los sistemas de tratamiento de agua con fines de generación de vapor e inyección para recuperación secundaria, estableciendo las recomendaciones para la optimización de los procesos, incluyendo selección de tecnología. Actualmente, se encuentra laborando en la Gerencia de Ambiente y está finalizando la maestría de Ingeniería Sanitaria Mención Calidad de Agua en la UCV.
- Edward Martínez Ingresó a Intevep en el año 1996 en la Gerencia de Ambiente como apoyo en el laboratorio. En 2000-2003 trabajo en la Gerencia de Exploración y Producción en la tecnología Orimulsion[®]. Participó en la construcción de una planta piloto diseñada en Intevep para Orimulsion[®] Desde 2003 hasta 2007 participó en el desarrollo de la tecnología "Combustible Alternativo para Motores de Ignición por Compresión". Desde el 2007 hasta 2009 participó en el desarrollo de un fluido novedoso de perforación, completación y rehabilitación, ganador del premio de investigación y desarrollo en materia de petróleo, gas y energía, PDVSA 2010. Actualmente, forma parte de la Gerencia de Investigación Estratégica Faja Petrolífera del Orinoco, en el área de recuperación de crudos pesados y extrapesados y cursa estudios de técnico superior en Química.
- Elluz Vanessa Torín Arrieche Ingeniera Química, Universidad Nacional Experimental Politécnica Antonio José de Sucre (UNEXPO), Barquisimeto, 2006. Magister Scientarum en Ingeniería Química, Universidad Central de Venezuela, 2011. Ingresó en el 2007 a PDVSA Intevep, a la Gerencia Técnica de Manejo Integrado de Gas, ubicada en la pericia de manejo y acondicionamiento de gas, trabajando específicamente en el proyecto de Investigación Estratégica en Manejo de Gas en las áreas de desarrollo de tratamientos químicos para Aseguramiento de flujo en la industria petrolera. Ha sido coautora de diversos trabajos en el área para presentaciones en eventos técnicos nacionales e internacionales y tutora de tesis de pregrado. Coautora en dos ocasiones de trabajos ganadores al premio de creatividad e innovación otorgado por PDVSA (2008–2009).
 - Fernando Camacho Licenciado en Química, UCV, 1977. Magister Scientiarum en Ingeniería Sanitaria, UCV, 1981. Responsable técnico de tratamiento del agua potable, Edo Cojedes, Dirección Estadal 1977-1978. Integrante del equipo de tratamiento de agua potable de la Dirección Nacional de Funcionamiento del INOS, 1978-1981. Jefe de proyecto Intevep 1981-1983. Jefe del laboratorio de aguas de Intevep, 1983-1987. Jefe de Unidad de tratamiento de aguas de Intevep, 1987-1991. Tutor Pericia de Tratamiento y Disposición de Efluentes a partir de 1997.
 - Francisco Yánez Ingeniero Químico, Universidad Central de Venezuela 1990, Magister Scientarum en Ingeniería Química, Universidad Central de Venezuela, 1995. Ingresa a PDVSA Intevep en 1990, se desenvuelve en la Gerencia de Petroquímica y Departamento de Catálisis por un periodo de 4 años. Ingresa a la Universidad Central de Venezuela en 1994, hasta el momento, donde desarrolla actividades en tres áreas: Aseguramiento de Flujo, Extracción de Aceites Esenciales y Análisis de Resultados. Coautor de varias patentes como también de varios artículos en revistas nacionales e internacionales, tutor de múltiples trabajos de Grado como de Postgrado.

- Hercilio Rivas Licenciado en Química, Universidad Central de Venezuela, 1967. Master y PhD del Queen Elizabeth College de la Universidad de Londres, 1982 con especialidad en Fenómenos Interfaciales y Química Coloidal. Profesor universitario. Investigador de PDVSA Intevep desde 1982. Investigador invitado durante un año (1997) por la Universidad de Texas en Austin. Coautor de 100 informes técnicos, 20 patentes de invención, 60 presentaciones en congresos internacionales y 50 publicaciones en revistas especializadas. Debido a sus logros científicos y tecnológicos, ha recibido la Condecoración de Honor al Mérito al Trabajo en su Primera Clase, 1998, el Premio Nacional de Ciencias, 1999, el Premio a la Investigación tecnológica de la Corporación Andina de Fomento, 2000 y el Premio a la Investigación tecnológica de Intevep, 2001. Ocupó la posición de Director-Gerente de Bitor, desde enero hasta octubre de 2003. También se desempeñó como Asesor a la Presidencia de Intevep y, posteriormente, asumió la dirección del Instituto de Estudios Energéticos (IEE) —antiguo CIED-. En abril de 2006, asume la presidencia de Intevep, brazo tecnológico de PDVSA, y en septiembre de 2008, es nombrado Director Interno de Investigación y Desarrollo de Petróleos de Venezuela, S.A.
- José Antonio García Licenciado en química, Universidad Central de Venezuela, 2003. Especialista en geoquímica de hidrocarburos, Universidad Central de Venezuela, 2006. Magister Scientiarum en geoquímica, Universidad Central de Venezuela, 2010. En 2005 ingresó a PDVSA Intevep en la Gerencia General de Exploración y Producción y desde esa fecha se desempeña como especialista en geoquímica en las áreas de yacimiento y producción. Ha participado en grupos de trabajo multidisciplinarios en el área de aseguramiento de flujo, contribuyendo a la incorporación de nuevas tecnologías al acervo tecnológico de la organización. Actualmente, realiza estudios de Doctorado en fisicoquímica, en el Institut Plurisdisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM) de la Université de Pau et des Pays de l'Adour, Francia.
 - José Biomorgi Licenciado en Química, Universidad Central de Venezuela, 2000. Magister Scientarum en Metalurgia y Ciencia de los Materiales Universidad Central de Venezuela, 2006. Doctor en Química de la Université Paul Sabatier de Francia, 2010. Doctorado Europeo de la "Université Paul Sabatier" de Francia y la "Norwegian University of Science and Technology" de Noruega, 2010. Del año 2000 al 2003, se desempeñó como Profesor a dedicación exclusiva en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela, dictando cursos de Química Básica y Laboratorios. En el año 2003 ingresa a Intevep y desde entonces ha trabajado en áreas de Manejo y Acondicionamiento de Crudo, Gas y Materiales, Corrosión e Infraestructura. Es autor de múltiples publicaciones y presentaciones en Revistas Especializadas, Congresos Nacionales e Internacionales, así como autor de patentes de Invención relacionada al área de Aseguramiento de Flujo y Tratamiento Químico.
- José Isabel Marcano Ingeniero agroindustrial, UNELLEZ, 1990. Estudios de maestría en ingeniería ambiental, UCAB, 2002. Ingresa a PDVSA Intevep en 1996, desempeñado labores en el área ambiental. Ha realizado estudios experimentales de tratamiento de desechos sólidos y efluentes de la industria petrolera. Asimismo ha realizado estudios de tratabilidad de aguas de producción a escala de laboratorio y campo para la remoción de contaminantes, que incluyen fenoles e hidrocarburos. En la actualidad, se desempeña en la Gerencia de Ambiente.

- Juan Carlos Iglesias TSU en mecánica, IUT región capital, 1985. Desde 1986 hasta 1991, trabajó en la Universidad Simón Bolívar, núcleo Litoral, como personal docente a tiempo parcial y encargado de los laboratorios de metalmecánica. Desde Agosto 1991 hasta el presente, se desempeña como técnico superior en diversas actividades de investigación y desarrollo en la Sección de Levantamiento Artificial del Departamento de Producción de Intevep, así como en acciones de apoyo a las filiales operadoras en las técnicas del bombeo mecánico convencional, bombeo de cavidades progresivas e instrumentación a fondo de pozo. Ha participado en numerosas actividades del laboratorio de Levantamiento Artificial de Intevep, Los Teques, y en las instalaciones del CEPRO, Tía Juana: diseño, construcción y ensamblaje de componentes mecánicos altamente especializados e instrumentación en superficie y en fondo de pozo.
 - Lenny Salas Licenciado en química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2001. Desde el 2000 ingresó a Intevep como tesista en la Gerencia General de Exploración y Producción en el área de formulación de emulsiones, específicamente en Formulación de microemulsiones de agua en Diesel bajo la tutoría de los Doctores Hercilio Rivas y Xiomara Gutiérrez, área donde trabajó hasta el año 2003. Desde el año 2002 ingresa como personal fijo a Intevep en la Gerencia de Calidad de Productos específicamente en la Pericia de Evaluación y Comportamiento de Combustibles; desde la fecha se desempeña como profesional ID en la evaluación, formulación, comportamiento y certificación de combustibles, ofreciendo soporte técnico y de investigación en el área a toda la industria. Actualmente, continúa desempeñándose en la misma Gerencia como punto focal de la Pericia Combustibles y Combustión.
 - Luis Castillo Ingeniero Químico, Universidad Central de Venezuela, 2005. MsC en Ingeniería Química, Universidad Central de Venezuela, 2008. Actualmente, estudia un doctorado en Ingeniería Mecánica en Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Noruega, 2009-2012. Ingresa a PDVSA Intevep en 2005, se desenvuelve en la Gerencia de Manejo Integrado de Producción y en la Gerencia Técnica de Gas en las áreas de Manejo y Acondicionamiento Gas y Materiales, Corrosión e Infraestructura, así como en optimización, modelado y diseño de tecnologías de Gas Natural Licuado (GNL). Del año 2008 al 2009, se desempeñó como Profesor del Postgrado de Ingeniería Química, Universidad Central de Venezuela, dictando cursos de Valorización y Conversión de Gas Natural. Ha sido tutor y cotutor de más de 12 tesis de pregrado de diversas universidades de Venezuela (UCV, USB, UNIMET, UC) y de la NTNU. Es autor y coautor de diversas publicaciones en Revistas Especializadas, Congresos Nacionales e Internacionales, así como coautor de patentes de Invención relacionada al área de Aseguramiento de Flujo y Tratamiento Químico.
 - Luis García Ingeniero Químico, Universidad Central de Venezuela. Doctor en Ciencias, Mención Química (Catálisis). Profesor de Pre y Postgrado, Director de la Escuela de Ingeniería Química (1999-2005). Miembro del Comité de Postgrado de la Facultad de Ingeniería, Coordinador de Postgrado de la Escuela de Ingeniería Química (2005-2006). Coordinador del Proyecto de Investigación "Valorización del Gas Natural". Autor o coautor de cuarenta presentaciones en congresos nacionales e internacionales. Autor o coautor de más de setenta publicaciones en revistas arbitradas, monografías en actas de congresos. Actualmente, se desempeña como Coordinador de Investigación de la Escuela de Ingeniería Química, Coordinador del Proyecto LOCTI: Diseño e Instrumentación del Modelo Organizativo, Funcional y de Mercadeo del Centro de Petróleo y Gas de la Universidad Central de Venezuela.

- Luis Marcano T.S.U en procesos químico, mención tecnología y diseño, Instituto Universitario de Tecnología Región Capital, Caracas, Venezuela 1986. En el año 1987 ingresó a Intevep. en la Unidad de Tratamiento y Transporte de Crudo, de la Gerencia General de E&P, donde se desempeño como técnico de Investigación. Ese mismo año fue asignado al campo petrolero Morichal hasta 1989; donde participó en el desarrollo de la tecnología Orimulsión. Luego, regresó a Intevep, donde se desempeña como coordinador y asesor de actividades técnica, tutor de tesis de pregrado, instructor de cursos en el área de mezclado y sistemas dispersos. Participó en el desarrollo de la tecnología "Combustible Alternativo para Motores de Ignición por Compresión" ganador del premio de Innovación tecnológica año 2001-2002, Actualmente, se desempeña como coordinador de actividades técnicas en la Gerencia de Investigación Estratégica Faja Petrolífera del Orinoco, en el área de recuperación de crudos pesados y extrapesado.
- Magaly Henríquez Licenciada en Química, Universidad Central de Venezuela, 2000. Magister Scientarum en fisicoquímica, Universidad Central de Venezuela 2007. Doctora en Química, INPT, Francia. En el año 2001 ingresa a Intevep y hasta el año 2007 se desempeña como profesional en la gerencia de Exploración y Producción, específicamente en la pericia de depósitos de sólidos orgánicos. Desde el año 2007 hasta entonces ha trabajado en la gerencia de Gas. Es autora de varias publicaciones y presentaciones en diversos Congresos Nacionales e Internacionales.
- Margarita Navas Licenciada en Química, Universidad Central de Venezuela, 1984., Magister Scientarum en Química, A&M University, Texas, EE.UU., 1993. Ingresó en Intevep en 1984. Ha participado como analista e investigador en la aplicación de distintas técnicas analíticas de espectroscopia atómica. Especialista en el área de caracterización de materiales mediante microscopia electrónica y difracción de rayos-X, formando parte de numerosos proyectos de investigación y desarrollo en las áreas de catálisis, caracterización de yacimientos, recuperación mejorada, corrosión, nanotecnología, entre otros. Tutor de Pericia de Análisis Químico Inorgánico. Autora y coautora de trabajos presentados en congresos Nacionales e Internacionales. Coautor en dos ocasiones de trabajos ganadores al premio de Aportes excepcionales otorgados por Intevep. Se desempeño como Coordinador del área de Análisis Químico Inorgánico (2003-2008) y Coordinador de Química Analítica (2008-2010) en la Gerencia de Laboratorios Generales. Desde el mes de noviembre del 2010 forma parte del personal jubilado de PDVSA Intevep
- María A. Llamedo C. Ingeniera Química, Universidad Central de Venezuela, 1991, Especialista en Procesos Químicos, Universidad Central de Venezuela, 1997. Actualmente, culminando Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, Universidad Central de Venezuela. Ingresa a PDVSA Intevep en 1991. Se desenvuelve en la Gerencia de Yacimientos en las áreas de procesos químicos de recuperación mejorada, simulación de yacimientos en procesos químicos, y composicionales. Posteriormente, se desarrolla en las áreas de control de agua o gas en subsuelo; y recientemente ha trabajado en el área de hidratos de gas tanto considerándolo como potencial fuente de energía no-convencional, mediante simulación del proceso de disociación de los mismos para la producción del gas; como desde el punto de vista de aseguramiento de flujo en instalaciones de gas. Ha coordinado y tutoreado diversas tesis de Grado y Postgrado. Autor de diversas publicaciones nacionales e internacionales.

- María Alejandra Carrasquero Licenciada en Química, Universidad de Carabobo, Valencia, 2008. Actualmente, estudia una Maestría en Química, Área Fisicoquímica, Universidad Central de Venezuela, 2009-2012. Ingresa a Intevep en la Gerencia de Gas en el año 2008, desempeñándose hasta la fecha en la pericia de Manejo y Acondicionamiento de Gas Natural, en el Proyecto de Investigación Estratégica en Manejo de Gas, en el área de tratamiento químico (incrustaciones, corrosión e hidratos). Coautora de trabajos presentados en revistas especializadas y congresos Nacionales e Internacionales, así como de una patente de invención relacionada al área de aseguramiento de flujo y tratamiento químico. Coautora en dos ocasiones de trabajos ganadores al premio de Creatividad e Innovación otorgado por PDVSA (2008-2009).
 - Migdalia Carrasquero Técnico Superior Universitario en Química, Instituto Universitario de Tecnología Alonso Gamero, Coro. Edo-Falcón, Venezuela, 1991. Ingeniero Industrial, Universidad José María Vargas, Caracas, Venezuela 1997. Realizó estudios de Especialización en Productividad e Ingeniería. Industrial. UCAB, Caracas, Venezuela, 2007. Ingresó a Intevep en el año 1991 donde se ha desempeñado en actividades técnicas de Investigación, Desarrollo y Asistencia Técnica relacionadas con las áreas de Tratamiento de Crudos y formulación de emulsiones para Tratamiento, fluidos, reducción de emisiones en motores de combustión Interna y Recuperación Mejorada, ejerciendo funciones de Técnico de Investigación, Investigador Asociado, jefe de subproyecto, proyecto, tutor de tesis de pregrado y del programa educativo Capítulo Intevep. También, se ha desempeñado en actividades administrativas en funciones de gerente técnico en Crudos Pesados, E&P Intevep, 2008-2010. Actualmente, se dedica a actividades de investigación adscritas a la Gerencia de Investigación Estratégica Faja Petrolífera del Orinoco de Intevep.
 - Miguel Ángel López Ruíz Ingeniero Químico, Universidad Nacional Experimental Politécnica "Antonio José de Sucre" (UNEXPO), 2004. Actualmente, finalizando estudios de Maestría en Ingeniería Sanitaria Mención Calidad del Agua en la Universidad Central de Venezuela. Desde el año 2006 trabaja en PDVSA Intevep en el área de tratamiento y disposición de efluentes de la industria petrolera en proyectos de Investigación y Desarrollo y de Asistencia Técnica Especializada para el tratamiento de aguas de producción y efluentes de refinerías de la industria petrolera venezolana.
 - Nólides Guzmán Ingeniero Químico, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 1993. Master en Ingeniería Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 1999. Doctorado en Ingeniería de Petróleo, Universidad de Tulsa, EE.UU., 2005. Trabajó como profesora-investigadora en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela desde 1992 hasta 2009. Durante este período dictó las asignaturas Mecánica de Fluidos, Transferencia de Calor y Modelaje de Flujo Bifásico. También fue jefa del departamento de termodinámica y fenómenos de transporte (2005-2008), miembro de comité de estudios de post-grado de la Facultad de Ingeniería (2006-2008), coordinadora del servicio comunitario de la Escuela de Ingeniería Química (2007-2008) y tutora de 24Trabajos Especiales de Grado en distintas áreas de investigación. Luego trabajó en la Universidad de Tulsa, EE.UU. como investigadora asociada en el área de Flujo de Espumas en Yacimientos de Gas. Ha trabajado en las áreas de transporte de fluidos gas-líquido y procesos de separación de sistemas multifásicos.

Pánfilo Masciangioli Licenciado en Física, Universidad Central de Venezuela, 1983. Magister Scientarum en Ingeniería Hidráulica, Universidad Central de Venezuela, 1990. Ph.D. en Ingeniería Civil, Recursos de Agua y Ambiente, Texas A & M University, EE.UU., 1993. Ingresó a Intevep en 1982. Ha participado como investigador o líder en más de quince proyectos principales del medio ambiente y costa afuera (1982-2002). Fue líder de las actividades de campo en Meteorología y Oceanografía (1984-1988). Tutor de la Pericia de Oceanografía, Geomática y Derrames (1997-2008). Gerente Técnico del Departamento de Ecología y Ambiente (2003-2006) y Gerente Técnico del Departamento de Manejo Integrado de Gas (2007-2010). A partir del primero de noviembre de 2010, pasó a formar parte del personal jubilado de Intevep.

Raimundo Pardo Ingeniero Mecánico, Universidad Metropolitana, Caracas, 1993. Master of Science, Mechanics, University of Minnesota (Twin Cities), 2003. Desde 1993 hasta la fecha ha trabajado en el área de producción de petróleo en PDVSA Intevep, especializándose en levantamiento artificial y flujo multifásico. Se ha desempeñado como consultor en levantamiento artificial y ha dictado cursos en materia de bombas de cavidades progresivas. Sus intereses actuales están enfocados al estudio de separadores de gas para bombas de subsuelo, diseño de nuevos equipos de bombeo para crudos pesados y flujo de mezclas gas–líquido en tuberías.

- Rosa Daniela Nadales Villamizar Ingeniera Química, Universidad Central de Venezuela, 2007. Actualmente, culminando estudios de Maestría en Ingeniería Química, Universidad Central de Venezuela. Desde el 2007 hasta la actualidad se desempeña como profesional en la Gerencia Técnica de Manejo Integrado de Gas de PDVSA Intevep, trabajando específicamente en el proyecto de Investigación Estratégica en Manejo de Gas en las áreas de procesamiento y transporte de gas natural (gas natural licuado) y de manejo y acondicionamiento de gas natural (desarrollo de tratamientos químicos para aseguramiento de flujo en la industria petrolera). Ha sido coautora de diversos trabajos en el área, para presentaciones en eventos técnicos nacionales e internacionales y de un trabajo ganador del Concurso de Investigación y Desarrollo Tecnológico en materia de Petróleo, Gas y Energía de PDVSA, en la categoría de Innovación Incremental.
 - Xiomara Gutiérrez
 Licenciada en Química, Universidad Central de Venezuela, 1987. Doctorado en Química, Universidad Central de Venezuela, 1992. Investigador en PDVSA Intevep desde el periodo 1991-2011. Investigador invitado por 6 meses (2000) en el Departamento de Ingeniería de Petróleo, de la Universidad de Texas en Austin, Estados Unidos de América. Coautor de cinco patentes y dos en proceso. Coautor de 15 artículos publicados en revistas científicas internacionales. Premio a la innovación tecnológica de PDVSA Intevep, 2001 y premio de investigación y desarrollo en materia de petróleo, gas y energía, PDVSA 2010. Tutor de la pericia Fisicoquímica de sistemas dispersos en PDVSA Intevep (2003-2011). Presidenta del Comité de Estimulo y Reconocimiento a la invención tecnológica de Intevep (CERIT), 2009. Facilitadora del curso de Formulación, Formación y Propiedades de emulsiones dictado en PDVSA Intevep (CREA), 2000-2007. Curso gerencial (TQM), dictado por la Universidad de Burgos y Complutense (Madrid-España), 2006-2007. Miembro del Comité Técnico Editorial de Intevep (CEDI), 2005-2011. Gerente Técnico (E) de Investigación Estratégica de crudos pesados y extrapesados de la Faja Petrolífera del Orinoco, (2011)







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