



VISIÓN TECNOLÓGICA VOLUMEN 14

Número 1 / 2012



MIEMBROS DEL CEDI

Presidente

Javier Pérez

Presidente Alterno

Galanda Morfes

Secretario

Norma Vivas

Secretario Suplente

Carlos Romero

Miembros

Xiomara Gutiérrez
Sandra Key
Rosa Elena La Cruz
José Vicente García
José Centeno
Omayra Delgado
Fernando Liendo
Carlos Sequera
Carlos Canelón
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, suscripción y canje de esta revista, favor dirigirse al Centro de Información Técnica, apartado postal 76343, Caracas 1070-A, Venezuela. Microformas disponibles a través de University Microfilms International, 300 N Zeeb Road, Ann Arbor, Mi 48106, EE.UU.

Diseño: Patricia Lizardo - PDVSA Intevep

Fotografías de portada y separadores internos: PDVSA Intevep

Impresión: PDVSA Intevep

© 2012, 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.

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

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

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

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

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

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

Separatas: Se entregarán 20 separatas de cada

Este número de Visión Tecnológica está dedicado a una de nuestras tecnologías más importantes, logrando alcanzar la fase comercial con su escalamiento en la refinería de Puerto La Cruz, la tecnología HDHPLUS[®], una versión mejorada de la tecnología HDH[™], desarrollada por PDVSA Intevep para la transformación de residuales de crudos pesados con alto contenido de metales y azufre, tal como son los crudos pesados venezolanos.

El proceso se basa en las ventajas de la adición de hidrógeno en presencia de un catalizador emulsionado y un aditivo sólido para lograr altas conversiones; mientras proporciona flexibilidad, para hacer frente a una amplia gama de materias primas y reduciendo o eliminando la generación de subproductos de baja calidad.

En sinergia con la sección de hidroprocesamiento secuencial (SHP), se obtienen productos a condiciones de mercado en su esquema de refinación, mientras que en su esquema de producción, se obtienen crudos mejorados con bajo contenido de contaminantes.

Acompañando a este artículo central, se presentan otros trabajos relacionados con el diseño de fluidos de perforación emulsionados de baja densidad que emplean mezclas surfactantes TOFA, demostrando versatilidad y potencial para su aplicación en la perforación y rehabilitación de pozos petroleros y la aplicación de geles para el control de agua en campos con capacidad limitada de manejo y control, evitando así el cierre prematuro de los pozos.

Otro trabajo trata sobre la aplicación de una novedosa metodología para evaluar la condición de mojado en yacimientos a partir de la distribución de tiempos de relajación transversal, tomando como prueba, un pozo productor del oriente del país y obteniendo una excelente correlación con la técnica clásica de referencia.

Por último, se presenta un trabajo realizado en conjunto con investigadores de la Universidad de Oriente sobre los efectos que produce un aceite lubricante para motores de automóviles sobre una especie de microalga proveniente del nororiente venezolano, lo que permite diseñar estrategias para el control del vertido de aceites usados en ecosistemas costeros.

Esperamos que este número de Visión Tecnológica con novedosos aportes de aplicación directa en la industria petrolera sirva para la consulta de todos los investigadores relacionados.

Luis Zacarías / José Vicente García



VISIÓN TECNOLÓGICA

TABLA DE CONTENIDO | VISIÓN TECNOLÓGICA

7	FORMULACIÓN DE FLUIDOS EMULSIONADOS EMPLEANDO LA MEZCLA SURFACTANTE TOFA Y SUS SALES <i>FORMULATION OF EMULSIONATED DRILLING AND WORKOVER FLUIDS USING THE MIXTURE OF SURFACTANT TOFA AND ITS SALTS</i> Xiomara Gutiérrez, Jesús Arellano, Raquelisa Arellano, Daniel Bergolla, Luis Marcano, José Blanco, Hercilio Rivas
21	De HDH™ a HDHPLUS® <i>From HDH™ to HDHPLUS®</i> Solange Araujo
29	ESTUDIO DE LA APLICACIÓN DE GELES COMO MÉTODO DE CONTROL DE AGUA EN POZOS HORIZONTALES <i>STUDY ON THE APPLICATION OF GELS AS A METHOD FOR WATER CONTROL IN HORIZONTAL WELLS</i> Ana Proaño, Mariana Prado, Alexis Gammiero
45	EVALUACIÓN DE LA MOJABILIDAD A PARTIR DE LA TÉCNICA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR <i>EVALUATION OF RESERVOIR ROCKS WETTABILITY USING NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE</i> Mileydi Rodríguez, Alida Veliz, Yefrenck Castro, Francis Sánchez
51	EFFECTOS DE UN ACEITE AUTOMOTRIZ SOBRE PARÁMETROS POBLACIONALES Y COMPOSICIÓN BIOQUÍMICA DE LA MICROALGA TETRASELMIS SP <i>EFFECTS OF AN AUTOMOBILE LUBRICANT OIL ON POPULATION PARAMETERS AND BIOCHEMICAL COMPOSITION OF THE MICROALGA TETRASELMIS SP</i> Ana Verónica Blanco, Roraysi Cortez Mago, Miguel Guevara, César Lodeiros, José Vicente García
59	PATENTES
63	ÍNDICE DE AUTORES



VISIÓN TECNOLÓGICA

Xiomara Gutiérrez
PDVSA Intevep

Jesús Arellano
PDVSA Intevep

Raquelisa Arellano
PDVSA Intevep

Daniel Bergolla
Instituto Universitario de Tecnología
"Dr. Federico Rivero Palacio"

Luis Marcano
PDVSA Intevep

José Blanco
PDVSA Intevep

Hercilio Rivas
PDVSA Intevep

FORMULACIÓN DE FLUIDOS EMULSIONADOS EMPLEANDO LA MEZCLA SURFACTANTE TOFA Y SUS SALES

RESUMEN

En el área de perforación y rehabilitación de pozos de la industria petrolera nacional, la mayoría de las formulaciones de fluidos son suministradas a PDVSA por compañías de servicio transnacionales. Esta situación ha creado para la Corporación una alta dependencia y elevados costos de operación, asociados principalmente a la gran cantidad de aditivos empleados y a su concentración. Adicionalmente, estas formulaciones de fluidos comerciales no satisfacen totalmente los requerimientos de bajo impacto ambiental y disminución del daño a la formación, además de ser muy poco eficientes. Estudios recientes han permitido la formulación de un novedoso sistema de fluido de alta versatilidad, el cual contempla la utilización de aditivos surfactantes que pudieran ser de producción nacional en el corto plazo. Para la preparación de este sistema de fluido se emplean mezclas de ácidos carboxílicos (C_{16} - C_{18}) y sus sales generadas por la reacción de estos ácidos con una base orgánica del tipo alcanolamina. En este trabajo se presenta la experiencia acumulada hasta la fecha durante la formulación de diversos sistemas de fluidos emulsionados de baja densidad y que emplean la mezcla surfactante TOFA y sus sales generadas por la reacción de los ácidos grasos contenidos en el aditivo con una base orgánica tipo alcanolamina de bajo peso molecular. Los resultados obtenidos han permitido generar una amplia base de conocimientos, además de demostrar la alta versatilidad de este sistema surfactante y su gran potencial de aplicación en las operaciones de perforación y rehabilitación de pozos de la industria petrolera nacional.

FORMULATION OF EMULSIONATED DRILLING AND WORKOVER FLUIDS USING THE MIXTURE OF SURFACTANT TOFA AND ITS SALTS

ABSTRACT

In the area of well drilling and workover operations of the national oil industry, most fluid formulations are supplied to PDVSA by transnational service companies. This situation has created for the Corporation a high dependence and high operating costs, mainly related to the large amount of additives used and their concentration. In addition, these commercial fluid formulations do not completely satisfy the requirements of low environmental impact and reducing formation damage, besides being very inefficient. Recent studies have allowed the formulation of a new fluid system of high versatility which uses surfactant additives that might be of national production in the short term. To prepare this fluid system, mixtures of carboxylic acids (C_{16} - C_{18}) and their salts, generated by the reaction of these acids with an organic base type alkanolamine, are used. This paper presents all experience during the formulation of different low-density fluid systems using the surfactant mixture TOFA, and its salts generated by the reaction of fatty acids with an organic base of low molecular weight such as alkanolamine. The results have generated a broad knowledge base and have demonstrated high versatility of the surfactant system and its excellent potential for application in well drilling and workover operations of the national oil industry.

INTRODUCCIÓN

Con la finalidad de comprender cuál es el mecanismo que permite que las mezclas de ácidos carboxílicos y sus sales actúen como surfactantes de alta versatilidad y sean capaces de producir diferentes tipos de emulsión, a continuación se presenta una serie de argumentos que contribuyen a explicar este comportamiento.

Los ácidos carboxílicos con cadena hidrocarbonada entre C_{16} y C_{18} , como por ejemplo los ácidos palmítico, oleico y linoleico, son compuestos que cuando reaccionan con una base orgánica o inorgánica producen una mezcla del ácido y sus sales (carboxilatos) dependiendo de la concentración y tipo de base empleada. Esta mezcla de ácidos grasos y sus sales presentan características muy versátiles como aditivos surfactantes en sistemas ACEITE/AGUA, siendo capaces de generar tensiones interfaciales que van desde valores bajos ($\gamma < 10^{-1}$ dinas/cm) a ultrabajos ($\gamma \leq 10^{-3}$ dinas/cm), lo cual les permite formar y estabilizar emulsiones de agua en aceite (W/O), aceite en agua (O/W) y microemulsiones, dependiendo del valor de pH presente en la fase acuosa [1-10]. En la Fig. 1 se encuentra esquematizado el mecanismo de reacción entre los ácidos carboxílicos y una base orgánica tipo alcanolamina de bajo peso molecular en un sistema ACEITE/AGUA.

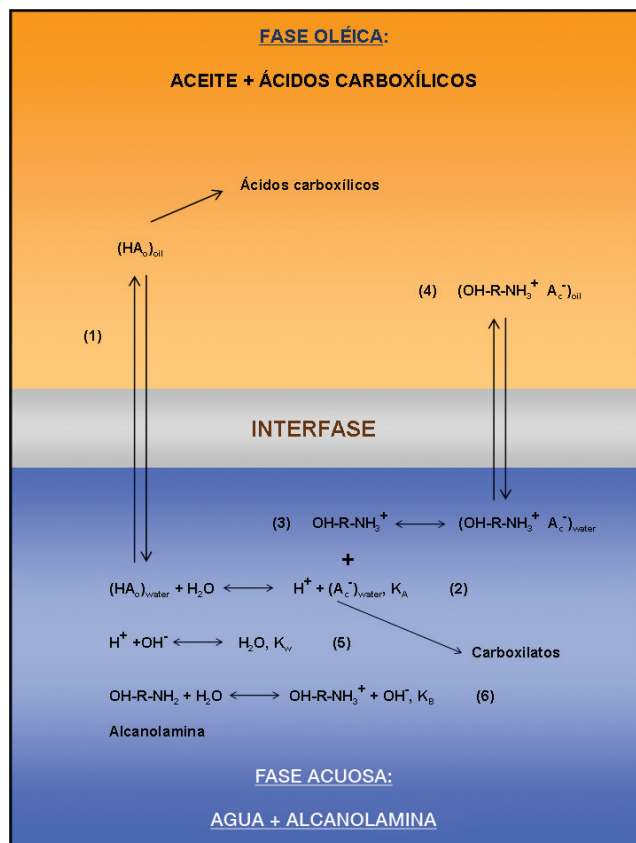


Fig. 1. Diagrama del mecanismo de reacción entre los ácidos carboxílicos y una base orgánica tipo alcanolamina de bajo peso molecular cuando se encuentran en un sistema ACEITE/AGUA

La relación existente entre la concentración de iones carboxilato y ácido sin disociar es determinante para la formulación de los diferentes tipos de emulsión que se pueden formar. Para seleccionar el intervalo de concentración de base orgánica o inorgánica donde se puede producir cualquiera de los tipos de emulsión con la mezcla surfactante ácido y su sal, se recomienda realizar un estudio previo de los cambios de tensión interfacial en función del pH que sufre el sistema ACEITE/AGUA de interés cuando se somete a cambios en la concentración de base presente en la fase acuosa [3-5, 9]. Las variaciones típicas de la tensión interfacial en función de la concentración de alguna base orgánica o inorgánica en la fase acuosa se muestran en la Fig. 2, donde se puede observar que en el intervalo más bajo de concentración de base, la tensión interfacial disminuye gradualmente hasta llegar a valores en el orden de 1 y 10^{-1} dinas/cm. En este intervalo, se ha observado que el sistema produce emulsiones del tipo agua en aceite (W/O). Luego, para un intervalo intermedio de concentración de base, las tensiones interfaciales no se pueden medir debido a que se produce una emulsificación espontánea del sistema dentro del equipo de medición, lo cual es un indicativo de que las tensiones interfaciales son ultrabajos ($\gamma \leq 10^{-3}$ dinas/cm) y que pueden formarse microemulsiones. Por encima de este intervalo de concentración de base, los valores de tensión interfacial comienzan a incrementarse hasta valores de 10^{-2} dinas/cm o más, pudiéndose realizar nuevamente las medidas de tensión interfacial sin ningún tipo de dificultad. En este intervalo, se puede observar que el sistema puede producir emulsiones del tipo aceite en agua (O/W).

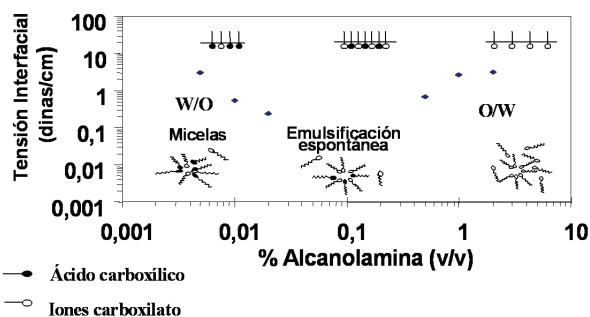


Fig. 2. Variación de la tensión interfacial en función de la concentración de una base orgánica tipo alcanolamina de bajo peso molecular en un sistema ACEITE/2,0% ÁCIDO OLEICO/ALCANOLAMINA/AGUA

El valor de la tensión interfacial obtenido puede proporcionar información sobre la concentración de surfactante adsorbido en la interfase ACEITE/AGUA. Por lo general, los valores bajos de tensión interfacial están asociados a una alta concentración de moléculas de surfactantes adsorbidos en la interfase ACEITE/AGUA, lo cual indica que en la zona donde se encuentra la microemulsión, aquella en la cual los valores de tensión interfacial son ultrabajos, la concentración de surfactante en la interfase ACEITE/AGUA debe ser la más alta. Por otra parte, la concentración de surfactante adsorbido en una interfase va a depender de sus interacciones en la misma, lo cual conllevaría a la estabilización de la interfase.

Otro parámetro que debe tomarse en cuenta es la relación entre la concentración del ácido carboxílico y su sal en la interfase ACEITE/AGUA cuando se varía la concentración de base, en virtud de que es determinante para predecir el tipo de emulsión que se puede formar (Fig. 3) [3, 9]. Cuando esta relación es igual o cercana a 1, se dice que la interfase es mixta y está conformada por una distribución uniforme del ácido y su sal, y corresponde a aquella donde se obtienen valores de tensión interfacial ultrabajos en la cual se puede formar la microemulsión. En esta interfase, los ácidos y sus sales (carboxilatos) pueden interactuar formando puentes de hidrógeno entre el hidrógeno del grupo carboxílico del ácido y el átomo de oxígeno portador de la carga negativa del ión carboxilato. Bajo estas condiciones, se genera una monocapa adsorbida altamente compacta con un gran número de moléculas de surfactante por unidad de área interfacial y, por tanto, con una tensión interfacial tan baja que se promueve un proceso de emulsificación espontánea. Este tipo de interacción es muy favorable y se dice que la interfase es plana. De igual manera, cuando la relación entre el ácido carboxílico y el carboxilato es menor a 1, la interfase se encuentra recubierta en su mayoría por los iones carboxilato, y las interacciones de

repulsión electrostática prevalecen debido a las cargas negativas presentes en estos iones. Este tipo de repulsión genera un cambio en la curvatura de la interfase ACEITE/AGUA, permitiendo que la interfase sea curva hacia el ACEITE y dejando así más espacio al grupo funcional del ión carboxilato para orientarse hacia la fase acuosa, con lo cual se minimizan las repulsiones electrostáticas y se estabiliza la interfase ACEITE/AGUA. En este caso, se promueve la formación de la emulsión de aceite en agua (O/W). Finalmente, en el caso donde la relación ácido carboxílico/carboxilato es mayor a 1, la interfase se encuentra recubierta en su mayoría por el ácido carboxílico sin disociar, y las interacciones entre sus grupos funcionales son más débiles que cuando la interfase es mixta. En esta interfase pueden predominar las interacciones por repulsión estérica de las cadenas carbonadas del ácido carboxílico, lo cual determina que la curvatura de la interfase sea hacia la fase acuosa y se promueva la formación de emulsiones de agua en aceite (W/O). En definitiva, la interfase mixta con distribución uniforme de ácidos e iones carboxilato posee el mejor mecanismo de estabilización y permite una mayor adsorción de surfactantes por unidad de área interfacial y, por consiguiente, genera tensiones interfaciales ultrabajas.

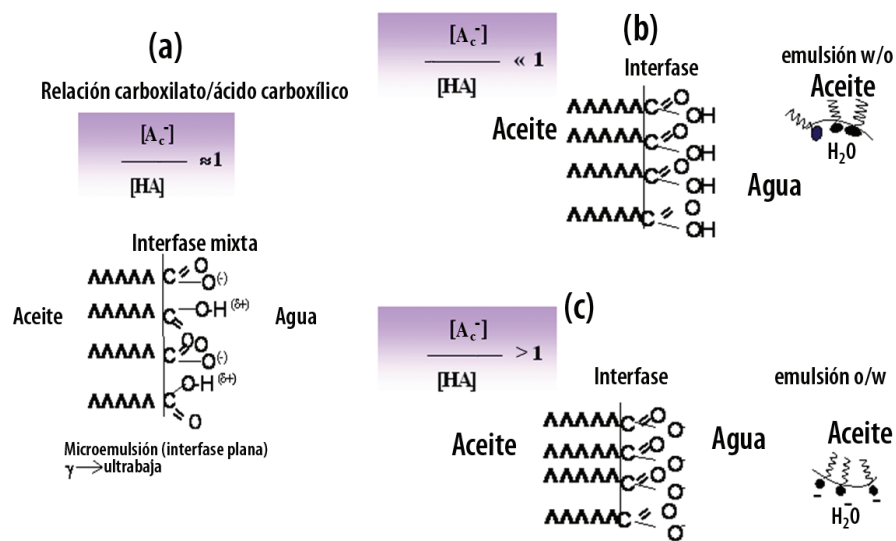


Fig. 3. Tipo de emulsión como una función de las fuerzas de interacción entre las moléculas de ácido, iones carboxilato y las fases ACEITE/AGUA

En otro orden de ideas, generalmente, las formulaciones de surfactantes tipo mezclas de ácidos carboxílicos y sus sales son altamente afectadas por la presencia de sales monovalentes y divalentes en la formulación, y dependiendo de su concentración pueden afectar positiva o negativamente sus propiedades [4, 6, 9-10]. Cuando en la mezcla surfactante ácido y su sal existe un alto componente de la sal del ácido, éste se comporta como un surfactante aniónico, y cuando la mezcla se adsorbe en una interfase ACEITE/AGUA proporciona una carga negativa a dicha interfase, trayendo como consecuencia que se genere un potencial repulsivo entre las moléculas de surfactante cargadas negativamente (sales

del ácido), y dependiendo de la magnitud del potencial repulsivo, la interfase se puede desestabilizar promoviendo la desorción de los surfactantes cargados negativamente de la interfase, bien sea hacia la fase ACEITE o AGUA. Asimismo, las cargas negativas adsorbidas en la interfase ACEITE/AGUA atraen cargas positivas de la fase acuosa, que por lo general son los cationes provenientes de la base utilizada para formar los iones carboxilatos. Esto hace que se forme lo que se conoce como la Doble Capa Eléctrica, donde la presencia de una sal monovalente, por ejemplo: cloruro de potasio (KCl), puede ayudar a estabilizar la interfase ACEITE/AGUA disminuyendo el potencial repulsivo y permitiendo una

mayor adsorción de moléculas de surfactante tipo sal del ácido en la interfase. En este caso, se observará una disminución mayor de la tensión interfacial y un menor tamaño de gota en las emulsiones que se formen. Adicionalmente, la presencia de la sal KCl en agua origina lo que se conoce como el efecto *salting out* [11], el cual consiste en crear una competencia por las moléculas de agua (proceso de solvatación) entre las moléculas de surfactante que se encuentran disueltas en la fase acuosa y los iones de la sal KCl. Efectivamente, los iones de K^+ y Cl^- se solvatarán mejor, dejando a las moléculas de surfactante desestabilizadas en la fase acuosa y con una alta tendencia a difundir hacia la interfase ACEITE/AGUA, lo cual también se manifiesta en una disminución de la tensión interfacial y una caída del tamaño de gota en las emulsiones que se formen. El efecto negativo de las sales como el KCl aparece cuando los iones K^+ neutralizan completamente las cargas negativas de los surfactantes adsorbidos en la interfase, formando jabones insolubles que precipitan de ella e incrementan la tensión interfacial, o permitiendo un mejor acercamiento entre las gotas dispersas en la emulsión hasta el punto en que ocurre la coalescencia de dichas gotas, y en consecuencia, se desestabiliza el sistema originando un incremento del tamaño de gota. Las sales tipo jabones del metal que se forman presentan propiedades lipofílicas y promueven la formación de emulsiones de agua en aceite (W/O). La Fig. 4 esquematiza algunos de los efectos de las sales explicados anteriormente.

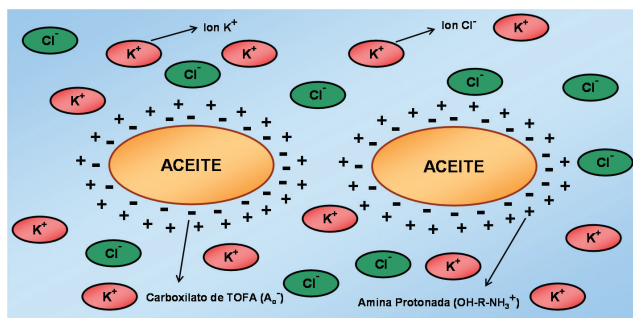


Fig. 4. Esquema de la Doble Capa Eléctrica que se origina en la emulsiones del tipo aceite en agua (O/W)

Otra consideración a tomar en cuenta es que las moléculas de la mezcla surfactante ácidos carboxílicos y sus sales se pueden encontrar en las diferentes formulaciones de emulsiones que se forman, repartidas de la siguiente manera: en su mayoría, la concentración de la mezcla surfactante ácido graso y su sal se encuentra adsorbida en la interfase ACEITE/AGUA, estabilizando las gotas dispersas en la emulsión. Parte de la concentración del ácido graso sin disociar por ser un surfactante más lipofílico (afinidad por el aceite) que hidrofílico (afinidad por el agua) se encuentra disuelto en el aceite. Por el contrario, parte de la concentración de la sal del ácido graso por ser más hidrofílica que lipofílica se encuentra disuelta en el agua. Todo esto se convierte en un sistema dinámico que dependerá de los cambios fisicoquímicos que sufra el mismo. A su vez, estos cambios fisicoquímicos afectarán al sistema de emulsión, dependiendo de la película interfacial conformada por la mezcla surfactante que rodea a las gotas de

agua. Si la concentración de la mezcla surfactante que conforma la película interfacial es alta, la emulsión será robusta ante estos cambios.

Lo descrito anteriormente ha permitido realizar diversos trabajos de investigación en PDVSA Intevep con resultados satisfactorios en el área de producción, manejo y transporte de crudos pesados y extrapesados venezolanos, formulación de combustibles DIESEL con bajas emisiones contaminantes, formulación de emulsiones asfálticas, mejoramiento del control de agua e incremento del factor de recobro [3-4, 6, 8, 12-13]. Para esto se han empleado los ácidos carboxílicos y sus sales presentes en la mayoría de los crudos venezolanos (surfactantes naturales) o mezclas de ácido oleico y su sal, así como una mezcla comercial de diferentes ácidos carboxílicos conocida como TOFA (*Tall Oil Fatty Acids*). Los sistemas analizados han sido muy variados, destacando los sistemas: CRUDO/AGUA, DIESEL/AGUA, ACEITE PARAFÍNICO/AGUA y ASFALTO/AGUA.

En este sentido, en lo que se refiere al aditivo TOFA, se tiene que es un aditivo surfactante obtenido del proceso de destilación fraccionada del *Crude Tall Oil* (CTO), que a su vez es un producto secundario derivado del proceso de pulpación de la corteza de Pino Caribe [14], el cual presenta muchas aplicaciones en la industria química y petrolera (Fig. 5). El aditivo TOFA es una mezcla de ácidos carboxílicos, principalmente ácidos grasos del tipo oleico y linoleico. Cuando esta mezcla de ácidos grasos entra en contacto con una fase acuosa alcalina, se producen sales (jabones) con una alta actividad interfacial, lo cual favorece su comportamiento como agente tensoactivo o surfactante. Entre las propiedades de este aditivo se pueden destacar su sensibilidad a las variables de formulación, lo cual le permite tener una alta versatilidad para producir emulsiones de cualquier tipo (O/W, W/O y microemulsiones), tensiones interfaciales bajas o ultrabajas, y una película interfacial altamente compacta que promueve la formación de sistemas emulsionados muy estables. Toda la información obtenida ha permitido concluir que esta mezcla de ácidos carboxílicos y sus sales posee un comportamiento muy similar al de los surfactantes naturales presentes en la mayoría de los crudos pesados y extrapesados existentes en el país, y que presenta una alta sensibilidad a las variables de formulación, principalmente, pH y salinidad, lo cual le confiere la versatilidad mencionada previamente.

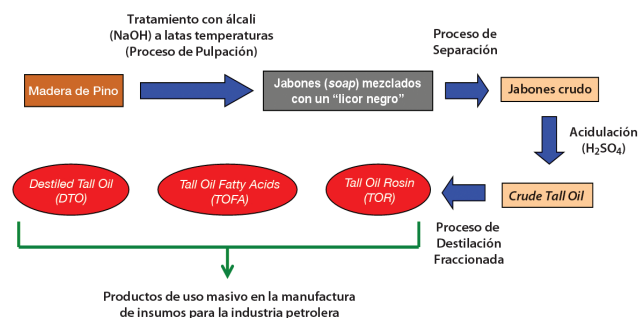


Fig. 5. Diagrama esquemático del proceso de producción del aditivo TOFA

Ahora bien, uno de los retos de mayor importancia que debe enfrentar PDVSA en el área de producción de crudo y gas para los próximos años lo constituye el acceso a reservas de crudos livianos, medianos y pesados/extrapesados, así como el aumento de la rentabilidad de los activos. Esto se traduce directamente en garantizar la accesibilidad y mejoramiento de la productividad de yacimientos altamente agotados y de baja presión, además de poner en producción pozos inactivos. Por otra parte, la utilización cada vez mayor en el ámbito mundial de fluidos de baja densidad, como una de las técnicas más útiles para la perforación de pozos de baja presión en condiciones de bajo balance, impone la necesidad de aplicar tecnologías de perforación y rehabilitación de pozos basadas en este tipo de fluidos, capaces de minimizar el daño a la formación debido a la reducción de la invasión de fluido, además, que sean de bajo costo, reutilizables y amigables al ambiente. Para responder a estas necesidades, en PDVSA Intevep se ha realizado un esfuerzo importante en la ejecución de Proyectos de Investigación y Desarrollo dirigidos hacia la formulación y caracterización de productos tecnológicos adaptados a las condiciones de nuestros yacimientos.

Los fluidos emulsionados representan ejemplos de fluidos de baja densidad, los cuales se encuentran basados en la mezcla de agua y aceite, con densidades comprendidas entre 6,9 lb/gal y 8,2 lb/gal, donde la selección de las condiciones de formulación dependerá principalmente de la presión, profundidad y temperatura del pozo. En este sentido, los fluidos constituidos por emulsiones de aceite en agua (O/W), con alta concentración de fase dispersa ($\phi > 70\%$), han tenido aplicaciones exitosas en operaciones de perforación y, mayoritariamente, en actividades de rehabilitación de pozos de baja presión. Estos fluidos presentan una serie de ventajas adicionales debido a su carácter de emulsión O/W concentrada, tales como: bajo contenido de agua, alta capacidad de lubricación y enfriamiento, buena estabilidad frente a contaminación por agua y crudo, propiedades reológicas adecuadas con baja concentración de polímeros para transporte y suspensión de sólidos, bajo porcentaje de daño a la formación, entre otras [15]. Sin embargo, la mayor parte de los sistemas comerciales de este tipo, disponibles actualmente en el mercado, presentan una serie de limitaciones técnico-económicas, principalmente relacionadas con: a) requerimiento de altas concentraciones de aditivo surfactante para estabilizar el sistema de fluido; b) inestabilidad del sistema en presencia de altas concentraciones de sal, elevadas temperaturas y agentes contaminantes (arcillas, cemento, salmueras, crudo, entre otros); c) altos costos asociados al aditivo surfactante empleado; d) generación de altos porcentajes de daño a la formación; y e) dependencia tecnológica, dado que la mayor parte de la materia prima empleada en la manufactura del aditivo surfactante es importada, así como sus proveedores son empresas de servicio extranjeras.

En este trabajo se presenta la experiencia acumulada hasta la fecha durante la formulación de diversos sistemas de fluido emulsionados, de baja densidad, que emplean la mezcla surfactante TOFA y sus sales generadas por la reacción de los ácidos grasos contenidos en el aditivo con una base orgánica tipo alcanolamina de bajo peso

molecular (monoetanolamina, MEA). Los resultados obtenidos han permitido generar una amplia base de conocimientos, además de demostrar la alta versatilidad de este sistema surfactante y su gran potencial de aplicación en las operaciones de perforación y rehabilitación de pozos de la industria petrolera nacional.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Formulación y formación de las emulsiones de aceite en agua (O/W) y agua en aceite (W/O)

✓ **Sistema evaluado:** ACEITE GASOIL o ACEITE MINERAL DESAROMATIZADO (AMD)/TOFA/AGUA/MEA/KCl.

✓ **Condiciones de mezclado:** las fases (ACEITE + AGUA + aditivos) fueron mezcladas utilizando una velocidad angular de 8.000 rpm durante 10 minutos.

✓ **Variables de formulación y formación estudiadas:** concentración de TOFA (1,5-2,0% p/v), concentración de MEA (0,067-1,0% p/v), salinidad (KCl: 0-5% p/v), relación ACEITE/AGUA (ROW: 50/50, 60/40, 70/30 y 80/20 v/v).

Formulación y formación de la microemulsión de agua en aceite (W/O)

✓ **Sistema evaluado:** ACEITE GASOIL/HEXANOL/TOFA/AGUA/MEA/KCl.

✓ **Condiciones de formulación:** se mezclaron la fase oleosa (ACEITE + TOFA + HEXANOL) en conjunto con la fase acuosa (AGUA+ MEA+ KCl) aplicando baja energía mecánica al sistema a una velocidad entre 300 y 600 rpm hasta obtener la microemulsión W/O. El tiempo de mezclado fue menor o igual a 5 minutos y a temperatura ambiente (22 °C).

✓ **Variables de formulación y formación:** se varió la concentración de la mezcla de TOFA (10-14%, p/p) y MEA (1-3%, p/p), así como de hexanol (1-5% p/p) hasta encontrar una relación adecuada entre la TOFA y sus sales de MEA y el hexanol que permitan obtener una formulación óptima. Es conveniente destacar que la formulación óptima se considera cuando se obtiene un sistema de una sola fase o transparente semejante al aceite, lo cual es un indicativo de que la microemulsión W/O ha sido formada. El porcentaje de agua a dispersar en la microemulsión se varió desde 10 hasta 40% (v/v) y la concentración de KCl desde 0,5 hasta 3,0% (p/p).

✓ **Caracterización de las microemulsiones W/O:** 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 [8].

Pruebas de estabilidad estática

Estos ensayos se realizan con la finalidad de estudiar los cambios que sufren las emulsiones formuladas, especialmente en cuanto a la distribución y diámetro de gota, durante su almacenamiento a una temperatura dada. En tal sentido, todas las emulsiones formuladas se almacenaron a 40 °C durante 15 días y se determinó periódicamente su diámetro de gota.

Pruebas de estabilidad dinámica

Estas pruebas son mejor conocidas como pruebas de envejecimiento y su principal objetivo es evaluar la estabilidad del fluido a altas temperaturas y condiciones similares a las de pozo. El envejecimiento de los fluidos se lleva a cabo dentro de celdas presurizadas expuestas a elevadas temperaturas, las cuales son sometidas a un movimiento rotatorio continuo de baja intensidad durante un período de 16 horas [16]. La estabilidad térmica del fluido fue evaluada a diferentes temperaturas de envejecimiento, donde la evaluación consistió en medir el diámetro de gota y su curva de distribución antes y después de envejecer el fluido, y luego comparar los resultados obtenidos durante el proceso de envejecimiento. En este aspecto, es importante mencionar que de acuerdo con lo reportado en la literatura especializada para el empleo de sistemas emulsionados como fluidos de baja densidad en operaciones de perforación y rehabilitación de pozos, se estableció como criterio de estabilidad un valor límite de diámetro

de gota D90 entre 10 y 15 micras con curvas de distribución suficientemente monodispersas, con el fin de garantizar la estabilidad del sistema de emulsión ante los fenómenos de floculación y coalescencia [15, 19-20, 24]. Cabe destacar que para el desarrollo del trabajo se empleó el diámetro de gota D90 como elemento para la caracterización de las emulsiones formuladas. Este diámetro está referido a que el 90% o más de la población de gotas se encuentra en ese intervalo de tamaño.

Pruebas de retorno de permeabilidad

Este tipo de ensayos aplica para la determinación del porcentaje de daño a la formación ocasionado por la inyección de un fluido de prueba a través de un medio poroso. La prueba está diseñada para realizar desplazamientos de crudo en forma longitudinal a flujo constante, donde se aplican condiciones de presión y temperatura específicas, similares a las que se encuentran en el yacimiento. Durante el ensayo, se evalúa la caída de presión que se genera al hacer fluir crudo a través de un tapón de núcleo (previamente saturado con agua de formación), antes y después de inyectar el fluido de prueba, con el fin de determinar el porcentaje de daño a la formación ocasionado por una invasión de fluido. En estas pruebas se calcula la movilidad relativa al crudo haciendo uso de la ley de Darcy, la cual permite realizar una medida del cambio en la permeabilidad de la roca luego del paso de un fluido a través del medio poroso. La Fig. 6 muestra un esquema del equipo empleado durante el desarrollo de las pruebas.

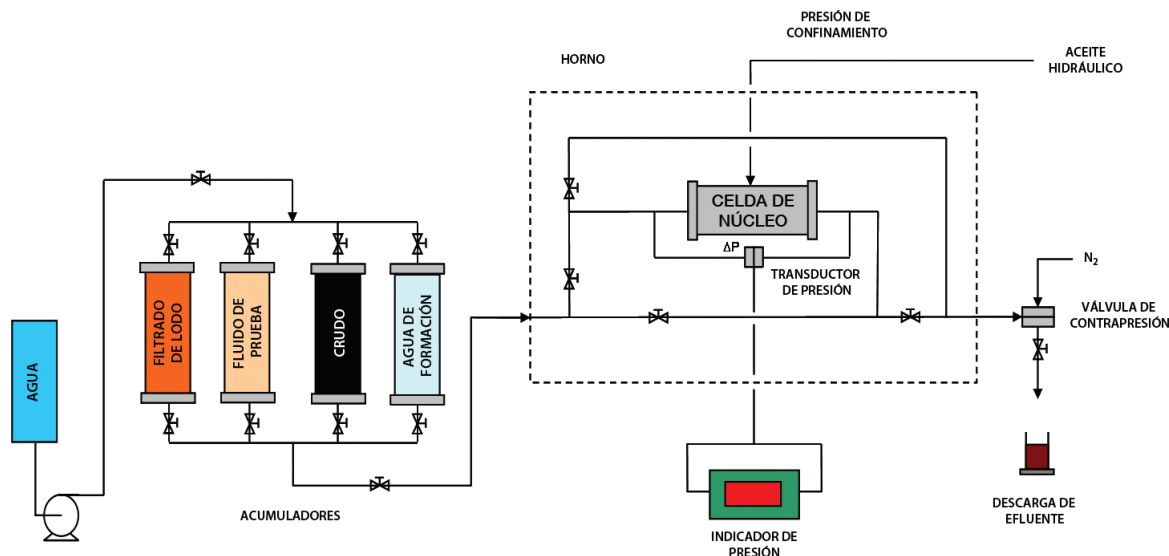


Fig. 6. Esquema del equipo usado para la ejecución de las pruebas de retorno de permeabilidad

Para el estudio del daño a la formación se planteó una matriz de pruebas a través de la cual se evaluaron diversas formulaciones de emulsión O/W y microemulsión W/O como fluido de prueba, incluyéndose además la evaluación del efecto del tipo de crudo, así como la invasión parcial y total de fluido sobre tapones de núcleos naturales y de arenisca Berea. De esta manera, se seleccionaron una variedad de crudos, desde condensados hasta crudos pesados, pertenecientes a diferentes yacimientos y segregaciones del país [17]. Es importante destacar que el procedimiento experimental seguido para ejecutar cada ensayo es el mismo que se realiza en los procedimientos de laboratorio comunes para este tipo de ensayos y el que se reporta en la literatura especializada [17-18].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Formulación de las emulsiones de aceite en agua (O/W) [19, 20]

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos en cuanto a la formación de las emulsiones de aceite en agua (O/W) con concentraciones de TOFA entre 1,5 y 2,0% (p/v), donde puede observarse que en todo el intervalo de concentración de monoetanolamina (MEA) evaluado se obtiene la formación de la emulsión O/W, y que para una concentración de 0,5% (p/v) de MEA se produce el sistema de emulsión con menor diámetro de gota, razón por la cual fue seleccionada como la mejor formulación. Adicionalmente, estos resultados demuestran que la concentración de MEA afecta la formación y las propiedades del sistema de emulsión O/W, tal como se mencionó anteriormente.

Tabla 1. Efecto de la concentración de monoetanolamina (MEA) sobre el diámetro de gota de las emulsiones de aceite en agua (O/W) estabilizadas con la mezcla surfactante TOFA y sus sales

[TOFA] (% p/v)	[MEA] (% p/v)	Tipo de emulsión	Diámetro de gota (micras)
1,5 - 2,0	0,25	O/W	25,5
	0,30	O/W	20,6
	0,40	O/W	10,4
	0,50	O/W	3,5

Evaluación del efecto de la salinidad (KCl) en la formulación

Para prevenir el hinchamiento de las arcillas reactivas de la formación, el fluido a emplear debe tener una composición y una concentración de sales que sean compatibles con la formación en particular. Algunas sales son mejores estabilizadores de arcillas que otras, y pueden prevenir el hinchamiento y la migración de las arcillas. En el área de perforación y rehabilitación de pozos petroleros se ha generalizado el empleo del potasio en los fluidos de perforación y terminación para estabilizar las lutitas reactivas, entre otros aditivos. En este sentido, el carácter inhibitor del potasio se obtiene mediante el intercambio de bases iónicas de iones potasio

entre las capas de arcillas, y mediante la interacción del ion potasio en la superficie de los minerales arcillosos hinchables. Asimismo, el menor radio de solvatación de los iones potasio contribuye a la inhibición de la hidratación de las arcillas. En virtud de lo anterior, el sistema de emulsión O/W es recomendable como fluido de rehabilitación en yacimientos que presenten arcillas hinchables [21].

En la Tabla 2 se muestra el efecto de la salinidad (KCl) sobre la formación de las emulsiones O/W, pudiéndose observar que en todo el intervalo de concentración de KCl evaluado se obtiene la formación de la emulsión O/W, además del efecto favorable y desfavorable que puede generar la salinidad sobre la estabilidad del sistema. Sin embargo, de manera general, se tiene que el diámetro de gota se mantiene en un valor bajo, con lo cual se demuestra la tolerancia de la formulación a mayores concentraciones de sal en comparación con otros sistemas de emulsión O/W estabilizados con surfactantes comerciales.

Tabla 2. Efecto de la concentración de sal (KCl) sobre el diámetro de gota de las emulsiones de aceite en agua (O/W) estabilizadas con la mezcla surfactante TOFA y sus sales

[TOFA] (% p/v)	[KCl] (% p/v)	Tipo de emulsión	Diámetro de gota (micras)
1,5 - 2,0	0	O/W	3,50
	0,5	O/W	2,21
	1,0	O/W	5,19
	1,5	O/W	7,25
	2,0	O/W	18,20
	3,0	O/W	10,04
	4,0	O/W	9,95
	5,0	O/W	10,86

Pruebas de estabilidad estática

En la Fig. 7 se presentan los resultados sobre la estabilidad estática de las emulsiones O/W, observándose una excelente estabilidad del sistema cuando las emulsiones se almacenan durante 15 días a 40 °C, lo cual demuestra que la formulación inhibe el proceso de coalescencia.

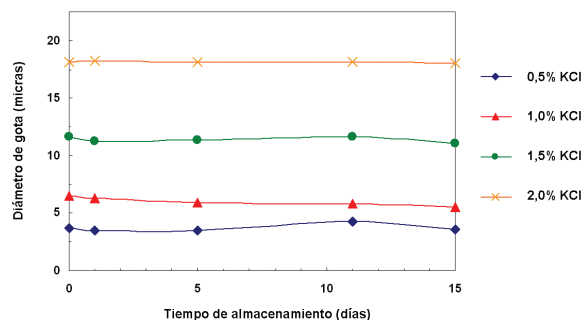


Fig. 7. Estabilidad estática de las emulsiones de aceite en agua (O/W) (1,5% p/v TOFA -0,5% p/v MEA -ROW 70/30 v/v)

Pruebas de estabilidad dinámica

Los resultados de estabilidad dinámica de las emulsiones de aceite en agua (O/W) se muestran en la Tabla 3, donde se puede observar que las emulsiones son estables dinámicamente en un amplio intervalo de temperatura y salinidad (KCl). Por ejemplo, se

observa que la emulsión es estable a 300 °F y una salinidad hasta 4,0% (p/v) KCl, mientras que a 200 °F, la tolerancia a la salinidad puede alcanzar un valor máximo de 5,0% (p/v) de KCl. Estos resultados demuestran la versatilidad del fluido emulsionado y la dependencia de la formulación a la concentración de KCl, tal como ha sido mencionado previamente.

Tabla 3. Estabilidad dinámica de las emulsiones de aceite en agua (O/W)
(1,5% p/v TOFA -0,5% p/v MEA -ROW 70/30 v/v)

	T = 200 °F		T = 250 °F		T = 300 °F		T = 350 °F	
[KCl] (% p/v)	AE*	DE**	AE	DE	AE	DE	AE	DE
0,5	2,21**	2,26	2,72	3,18	2,14	2,50	2,36	3,39
1,0	5,19	6,44	4,73	5,19	4,57	2,48	4,41	1,54
1,5	7,25	7,93	7,93	7,83	6,77	2,09	7,21	1,61
2,0	12,70	13,97	15,94	16,48	11,66	4,19	9,94	8,15
3,0	10,04	10,18	9,94	11,67	11,47	2,73	13,88	22,06
4,0	9,95	2,80	17,99	2,41	10,04	3,39	13,45	ST
5,0	10,86	7,43	16,33	ST***	10,56	ST	14,01	ST

* AE: Antes de Envejecer, **DE: Después de Envejecer; ** El diámetro de gota se da en micras (µm); *** ST: Separación total

Pruebas de retorno de permeabilidad

Tal como se comentó anteriormente, se planteó una matriz de pruebas a través de la cual se evaluaron diversas formulaciones de emulsión O/W estabilizadas con la mezcla surfactante TOFA y sus sales o con formulaciones comerciales, incluyéndose además la evaluación del efecto del tipo de crudo, así como la invasión parcial y total de fluido sobre tapones de núcleos naturales y de arenisca Berea. Asimismo, se seleccionaron una amplia variedad de crudos, desde condensados hasta crudos pesados, pertenecientes a diferentes yacimientos y segregaciones del país.

El estudio evidenció que el porcentaje de daño a la formación depende del tipo de crudo y sus características fisicoquímicas. Sin embargo, se pudo determinar que el porcentaje de daño ocasionado por el sistema de emulsión O/W estabilizado con la mezcla surfactante TOFA y sus sales es muy bajo con respecto a otros sistemas comerciales del mismo tipo, además de presentar otras ventajas competitivas sobre estos sistemas (Fig. 8; mezcla surfactante TOFA y sus sales: rojo; formulación comercial: verde) [17].

El sistema de emulsión de aceite en agua (O/W) estabilizado con la mezcla surfactante TOFA y sus sales ha sido aplicado en múltiples operaciones de perforación y, mayoritariamente, en actividades

de rehabilitación de pozos en toda la geografía nacional con excelentes resultados operacionales y de productividad, con lo cual se ha podido validar exitosamente su potencialidad de uso como sistema de fluido de perforación y rehabilitación de baja densidad dentro de la industria petrolera del país [22, 23].

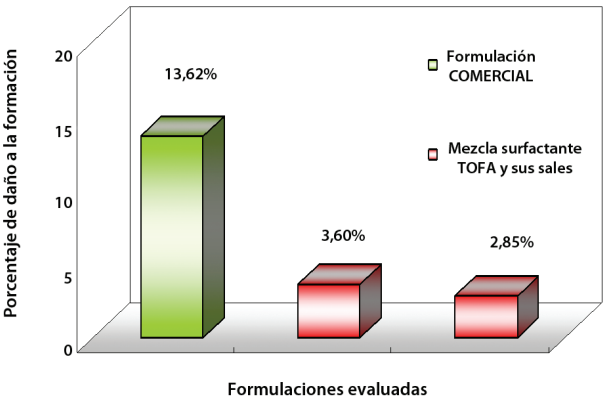


Fig. 8. Porcentaje de daño a la formación en función del tipo de surfactante empleado para estabilizar el sistema de emulsión de aceite en agua (O/W): mezcla surfactante TOFA y sus sales (rojo) y formulación comercial (verde)

Formulación de las emulsiones de agua en aceite (W/O) [24]

Siguiendo el protocolo de formación planteado en la parte experimental, las emulsiones del tipo agua en aceite (W/O) se pudieron formar en un intervalo de concentración de MEA entre 0,067 y 0,16% (p/v) y concentraciones de TOFA entre 1,5 y 2,0% (p/v), utilizando el sistema AMD-TOFA-MEA-AGUA-KCl. Los resultados obtenidos (Tabla 4) evidencian que los diámetros de gota medidos se encuentran en un intervalo entre 5 y 15 micras para todas las concentraciones de MEA evaluadas. Nuevamente, estos resultados demuestran claramente lo planteado anteriormente

sobre la versatilidad del sistema surfactante ácido carboxílico y su sal para formar y estabilizar sistemas emulsionados de cualquier tipo. El hecho de que se formen las emulsiones del tipo W/O para un intervalo de concentración de MEA entre 0,067 y 0,16% (p/v), siendo este un intervalo menor al intervalo donde se forma la emulsión O/W, sugiere que para estas concentraciones de MEA no se produce una alta ionización de los ácidos carboxílicos presentes en el aditivo TOFA, y en consecuencia, las interacciones que predominan en la interfase son aquellas de los ácidos sin disociar. Aquí, los ácidos sin disociar se comportan como surfactantes lipofílicos que promueven y estabilizan emulsiones del tipo agua en aceite (W/O).

Tabla 4. Pruebas de formación de las emulsiones de agua en aceite (W/O) estabilizadas con la mezcla surfactante TOFA y sus sales

[TOFA] (% p/v)	[MEA] (% p/v)	Tipo de emulsión			Diámetro de gota (micras)		
		ROW			ROW		
		60/40	70/30	80/20	60/40	70/30	80/20
1,5-2,0	0,067	W/O	W/O	W/O	15,23	15,45	12,67
	0,10	W/O	W/O	W/O	13,23	12,88	10,45
	0,16	W/O	W/O	W/O	10,47	10,25	5,11

Pruebas de estabilidad estática

La estabilidad estática de las emulsiones W/O fue evaluada durante un período de almacenamiento de 14 días a temperatura de laboratorio (22-23 °C). Para esta evaluación, se variaron algunos parámetros fisicoquímicos, tales como salinidad de la formulación (concentración de KCl) y relación ACEITE/AGUA (ROW). Los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 5 y en la Fig. 9.

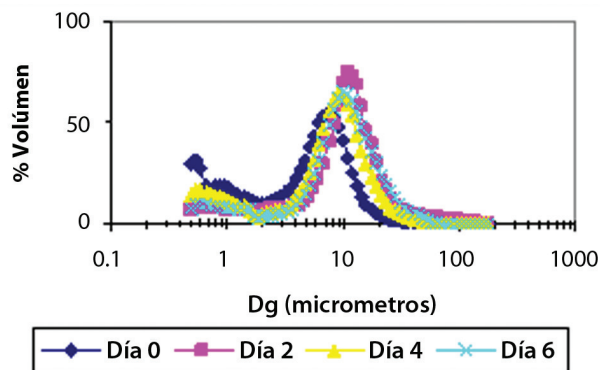


Fig. 9. Estabilidad en función del tiempo a temperatura ambiente de las emulsiones de agua en aceite (W/O) formuladas con 2,0% p/v TOFA- 0,16% p/v MEA- 1,0% p/v KCl -ROW 80/20 v/v

De manera general, en la Tabla 5 y en la Fig. 9 se puede notar que las emulsiones formuladas presentan una alta estabilidad frente al fenómeno de coalescencia, dado que el diámetro de gota, al igual que sus curvas de distribución, sufren pocas variaciones durante los días de almacenamiento bajo las diferentes condiciones fisicoquímicas evaluadas (en este caso, formulación con 1,0% p/v KCl y ROW = 80/20 v/v). De igual manera, el efecto favorable del KCl en la formulación conjuntamente con el incremento de la ROW sobre las propiedades de la emulsión W/O también se puede observar en la Tabla 5. Por ejemplo, observando la etapa de formación de la emulsión (Día 0), la presencia de KCl en la formulación favorece una disminución del diámetro de gota principalmente para [KCl] ≤ 1,0% p/v, siendo más notable en la emulsión con ROW = 80/20 (v/v), lo cual se puede atribuir al efecto *salting out* y a la formación de sales de potasio lipofílicas (jabones de potasio). Los dos efectos mencionados anteriormente promueven la adsorción de una mayor concentración de sales de TOFA en la interfase ACEITE/AGUA, permitiendo que exista una mayor cantidad de surfactante disponible para formar la emulsión, y por consiguiente, promover la disminución del diámetro de gota. Por otra parte, cuando la ROW aumenta a 80/20 (v/v), se tiene menor porcentaje de agua (20%) para dispersar en comparación con una ROW equivalente a 60/40 y 70/30 (40% y 30% de agua, respectivamente), y la misma concentración de la mezcla surfactante para formar la emulsión. Por tanto, esta concentración será más efectiva en la formación de la emulsión con ROW = 80/20 (v/v), trayendo como consecuencia que se obtengan diámetros de gota suficientemente bajos con esta formulación.

Tabla 5. Estabilidad estática de las emulsiones de agua en aceite (W/O) en función de la relación ACEITE/AGUA (ROW) y la concentración de KCl (2,0% TOFA- 0,16% MEA)

Tiempo de almacenamiento (días)	Relación ACEITE/AGUA (v/v)											
	60/40				70/30				80/20			
	[KCl] (% p/v)											
	0	1,0	2,0	3,0	0	1,0	2,0	3,0	0	1,0	2,0	3,0
	Diámetro de gota (micras)											
0	12,08	10,47	10,12	10,57	14,19	10,25	7,42	10,72	17,47	5,11	9,05	9,88
2	16,98	11,98	9,77	12,39	15,92	10,42	7,73	8,74	20,17	11,93	10,41	10,20
4	13,89	8,96	7,62	9,20	12,64	7,49	7,93	7,52	13,70	8,35	8,80	12,92
8	12,18	9,28	8,20	8,06	10,90	8,38	8,00	8,08	21,22	10,63	10,39	11,71
14	14,58	8,42	8,37	10,95	11,55	13,16	9,30	9,41	21,55	7,97	9,55	11,83

Pruebas de estabilidad dinámica

Al igual que en las pruebas de estabilidad estática, en las pruebas de estabilidad dinámica de las emulsiones del tipo W/O se evaluaron algunas variables fisicoquímicas, tales como la relación ACEITE/AGUA (ROW) y la salinidad de la formulación (concentración de KCl). Seguidamente, se discutirán el efecto de cada una de estas variables fisicoquímicas sobre la estabilidad dinámica del sistema W/O:

• Efecto de la relación ACEITE/AGUA (ROW)

En la Tabla 6 se presenta el efecto de la variación en la relación ACEITE/AGUA (ROW) sobre la estabilidad dinámica de las emulsiones, donde se puede observar que la emulsión con ROW = 80/20 (v/v) es la más estable dado que el incremento en el diámetro de gota es menor.

Para explicar estos resultados se debe considerar que la emulsión con ROW = 80/20 posee el menor porcentaje de agua a dispersar y, por tanto, requiere de una menor concentración efectiva de surfactante para estabilizar las gotas dispersas de agua, en comparación con las emulsiones con ROW equivalente a 70/30 y 60/40 (v/v), las cuales tienen un mayor porcentaje de fase acuosa. Sin embargo, debe destacarse que la formulación de la emulsión es la misma en todos los valores de ROW evaluados, es decir, la concentración de la mezcla surfactante TOFA y su sal es igual en todos los casos (2,0% p/v). Por consiguiente, es probable que la emulsión con ROW = 80/20 tenga una mayor concentración de surfactante adsorbido en la interfase ACEITE/AGUA y la película interfacial que rodea a las gotas dispersas de agua sea más robusta que en las emulsiones con ROW = 60/40 y 70/30. Todo esto trae como consecuencia que la emulsión con ROW = 80/20 sea más estable frente al fenómeno de coalescencia y produzca un menor incremento en el diámetro de gota después de envejecer, tal como se observa en los resultados mostrados en la Tabla 6.

Tabla 6. Estabilidad dinámica a 200 °F de las emulsiones de agua en aceite (W/O) en función de la relación ACEITE/AGUA (2,0% p/v TOFA -0,16% p/v MEA -2,0% p/v KCl)

ROW (% v/v)	Diámetro de gota (micras)	
	Antes de envejecer	Después de envejecer
60/40	13,96	23,40
70/30	9,46	19,40
80/20	9,53	14,82

• Efecto de la salinidad (concentración de KCl)

En la Tabla 7 y en la Fig. 10 se presentan los resultados obtenidos para el sistema de emulsión W/O con ROW = 80/20 (v/v), 2,0% TOFA y 0,16% (p/v) MEA. Estos resultados evidencian que el diámetro de gota disminuye cuando la concentración de KCl aumenta en la formulación, lo cual es indicativo de que mejora la estabilidad de la emulsión. Nuevamente, este efecto favorable sobre la estabilidad del sistema se puede atribuir al efecto *salting out* y a la formación de la sal de TOFA de potasio cuando la concentración de KCl en la fase acuosa es alta. Para explicar esto, debe recordarse que el papel de la MEA (monoetanolamina) consiste en ionizar los ácidos grasos contenidos en el aditivo TOFA (mezcla C₁₆-C₁₈) para producir la sal de TOFA de MEA. Cuando se disuelve el KCl en la fase acuosa de la emulsión, los iones K⁺ competirán con los iones de MEA⁺ para formar la sal iónica de TOFA y, por tanto, en la emulsión coexistirán las dos sales. Si la concentración de K⁺ es alta se formarán sales poco polares (jabones) o de un alto carácter lipofílico, con la TOFA ionizada. Estas sales tendrán la tendencia de adsorberse

en la interfase ACEITE/AGUA y ayudarán en la estabilización de la emulsión, disminuyendo así el fenómeno de coalescencia y con ello evitando incrementos bruscos en el diámetro de gota. Todo esto trae como consecuencia que un aumento en la concentración de KCl mejore la estabilidad de la emulsión bajo condiciones dinámicas.

Tabla 7. Estabilidad dinámica a 200 °F de las emulsiones de agua en aceite (W/O) en función de la concentración de KCl (2,0% p/v TOFA- 0,16% p/v MEA- ROW 80/20 v/v)

[KCl] (% p/v)	Diámetro de gota (micras)	
	Antes de envejecer	Después de envejecer
0	14,71	37,31
0,5	10,90	33,57
1,0	8,42	22,82
2,0	9,53	14,82
3,0	8,13	14,93

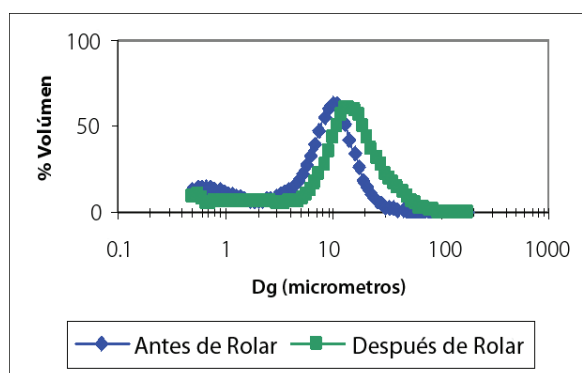
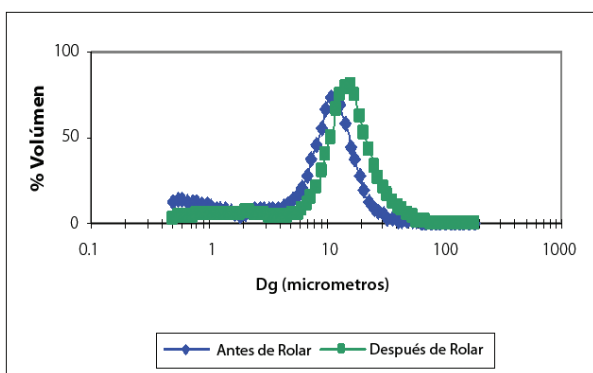


Fig. 10. Curvas de distribución de diámetro de gota de las emulsiones de agua en aceite (W/O) formuladas con 2,0% p/v TOFA- 0,16% p/v MEA- ROW 80/20 v/v: a) 2,0%, b) 3,0% KCl p/v

Luego de analizar en detalle los resultados obtenidos en el estudio de estabilidad dinámica, se puede considerar que existen diversas formulaciones de emulsión W/O que presentan un excelente potencial para ser empleadas en pozos de baja temperatura (200 °F). Los sistemas de emulsión W/O con posibilidades de aplicación pudieran ser aquellos que producen un diámetro de gota menor a 20 micras después de envejecer. Por encima de este valor, pueden ser considerados como sistemas inestables susceptibles de separarse en sus fases durante el proceso de aplicación y operación en campo. En este sentido, las emulsiones con ROW = 80/20 y alta concentración de KCl son las que presentan mayor oportunidad de aplicación (véase Tablas 6 y 7), en virtud de que cumplen con la condición expuesta, además de presentar curvas de distribución de diámetro de gota que mantienen una polidispersidad adecuada y bien definida antes y después del proceso de envejecimiento (véase Fig. 10). Sin embargo, es necesario continuar con los estudios

de laboratorio a fin de mejorar la estabilidad de la formulación bajo diferentes condiciones de aplicación.

Formulación de las microemulsiones de agua en aceite (W/O) [25]

Uno de los problemas relacionados a la formulación de microemulsiones es el alto costo asociado con el aditivo surfactante, ya que se requieren de altas concentraciones para formar y estabilizar este tipo de sistemas. En PDVSA Intevep se ha logrado formular diferentes sistemas de microemulsión de agua en aceite (W/O) con una excelente relación costo-efectivo para otras aplicaciones en el área petrolera [3, 8, 26]. En este trabajo de investigación se evaluó la factibilidad de emplear estas microemulsiones de agua en aceite en el área de fluidos

de completación, donde los principales resultados obtenidos en cuanto a su formación y estabilidad, empleando el sistema GASOIL/AGUA/TOFA/MEA/HEXANOL/KCl se muestran en las Tablas 8 y 9.

Los resultados presentados en la Tabla 8 evidencian que las microemulsiones W/O se pueden formar en un amplio intervalo de concentración de KCl (0,5-2,0%, p/p) y porcentaje de agua (10-40%, v/v), dado que los valores de turbidez obtenidos son menores a 200 NTU y similares a los de la fase continua gasoil (12 NTU). Adicionalmente, estudios realizados sobre la determinación del tamaño de gota de las microemulsiones W/O con 0% de KCl, empleando la técnica de microscopía electrónica de transmisión, determinaron que este sistema tiene un tamaño promedio de gota de 47 nm [27].

Pruebas de estabilidad dinámica

Los resultados de la Tabla 9 demuestran que las microemulsiones W/O son estables dinámicamente prácticamente en todo el intervalo de concentración de KCl y porcentaje de agua evaluado, exceptuando el intervalo de 10 a 30% de agua y 2,0% de KCl, donde las microemulsiones se desestabilizan después del proceso de envejecimiento.

Tabla 8. Pruebas de formación de las microemulsiones de agua en aceite (W/O) formuladas en función de la concentración de KCl y el porcentaje de agua

H ₂ O (% v/v)	[KCl] (% p/p)	Turbidez (NTU)
10	0,5	4,37
10	1,0	3,82
20		6,20
30		198
10	1,5	4,97
20		9,51
30		10,40
40		18,80
10	2,0	5,34
20		7,42
30		19,30
40		13,00

Tabla 9. Pruebas de estabilidad dinámica de las microemulsiones de agua en aceite (W/O) formuladas en función de la concentración de KCl y el porcentaje de agua

H ₂ O (% v/v)	[KCl] (% p/p)	T = 180 °F		T = 250 °F	
		Turbidez (NTU), AE*	Turbidez (NTU), DE*	Turbidez (NTU), AE	Turbidez (NTU), DE*
10	0,5	3,61	4,75	3,31	5,59
10	1,0	4,51	4,64	4,42	8,46
20		6,11	9,54	7,28	7,33
30		12,60	16,50	13,00	15,60
10	1,5	6,01	6,75	5,89	7,19
20		4,78	10,20	8,35	10,10
30		13,20	9,99	13,30	554,00
40		16,00	15,20	18,50	18,50
10	2,0	8,16	7,09	11,10	> 1000
20		10,50	61,30	8,87	> 1000
30		12,50	858,00	13,70	> 1000
40		9,99	70,90	20,10	250

* AE: Antes de Envejecer, DE: Después de Envejecer

Pruebas de retorno de permeabilidad

Los resultados obtenidos en las pruebas de retorno de permeabilidad evidencian que el sistema de microemulsión de

agua en aceite (W/O) produce un bajo porcentaje de daño a la formación (2,9%) al compararse con sistemas convencionales y fluidos emulsionados comerciales [17].

CONCLUSIONES

Se demostró la factibilidad de formular diversos sistemas de fluido emulsionados de baja densidad empleando la mezcla surfactante TOFA y sus sales generadas por la reacción de los ácidos grasos con una base orgánica tipo alcanolamina de bajo peso molecular. Los resultados obtenidos han permitido verificar la alta versatilidad de este novedoso sistema surfactante y que presenta mayores ventajas que otras tecnologías comerciales de su tipo, principalmente, en cuanto a rendimiento, tolerancia a sales y otros agentes contaminantes (estabilidad) y reducción del daño a la formación, además de reducir en gran medida los costos operacionales, evidenciándose así su gran potencial de aplicación en las operaciones de perforación y rehabilitación de pozos de la industria petrolera nacional.

REFERENCIAS

- [1] Rivas, H.; Gutierrez, X.; Zirit, J.L.; Anton, R. and Salager, J.L. Microemulsion and Optimum Formulation Occurrence in pH Dependent Systems as Found in Alkaline Enhanced Oil Recovery. In *Industrial Applications of Microemulsions*. C. Solans and H. Kunieda, eds. Marcel Dekker, Inc. New York (66): 305-329, 1997.
- [2] Anton, R.E.; Gracia, A.; Lachaise, J. and Salager, J.L. Phase behavior of pH-dependent systems containing oil-water and fatty acid, fatty amine or both. The Fourth World Surfactants Congress. Barcelona, Spain, 1996.
- [3] Gutiérrez, X.; Carrasquero, M.; Marcano, L.; Rivas, H. Formulación de Microemulsiones de Agua en Combustible Diesel. *Revista de la Sociedad Venezolana de Química*, 2003, Volumen 26.
- [4] Rivas, H.; Gutierrez, X.; Pazos, D. and Morles, A. The use of amines in the stabilization of acidic hydrocarbons in water emulsions. *Petroleum Science and Technology*, Vol. 21, N° 7-8, 2003.
- [5] Rudin, J. and Wasan, D.T. Mechanisms for Lowering of Interfacial Tension in Alkali/Acidic Oil Systems. 1. Experimental Studies. *Colloids and Surfaces*, 68, 67:79, 1992.
- [6] Rivas, H.; Gutiérrez, X.; Pazos, D. y Morles, A. Sobre Emulsiones de Bitumen en Agua. *Acta Científica Venezolana*, Vol. 54, N° 3, 2003.
- [7] Rivas, H.; Gutiérrez, X. Los Surfactantes: Comportamiento y Algunas de sus Aplicaciones en la Industria Petrolera. *Acta Científica Venezolana*, Vol. 50, Suplemento N° 1, 54-65, 1999.
- [8] Rivas, H.; Gutiérrez, X.; Carrasquero, M.; Marcano, L.R.; Oropeza, J.C. y Goncalves de S., D.E. Microemulsiones para Mejorar la Calidad del Aire. *Revista Visión Tecnológica, Edición Especial*, 2008.
- [9] Gutiérrez, X. Estudio de las Variables y Parámetros Físicoquímicos que Contribuyen a la Formación y Estabilización de Emulsiones de Bitumen Cerro Negro en Agua Alcalinizada con Na_2CO_3 . Trabajo Especial de Doctorado. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela, 1993.
- [10] Acevedo, S.; Gutierrez, X. and Rivas, H. Bitumen in Water Emulsions Stabilized with Natural Surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 242, Issue 1, pp. 230-238, 2001.
- [11] Finney, J. and Bowron, T. Anion Bridges and Salting Out. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, Vol. 9, pp. 59-63, 2004.
- [12] Araujo, Y.; Rivas, H. y Gutiérrez, X. Avances en Recuperación Mejorada en PDVSA Intevep para el Período 2000-2004: Tecnologías en Evaluación y Desarrollo. *Revista Visión Tecnológica, Edición Especial*, 2008.
- [13] Godoy, P.; Escalona, E.; Marcano, L. y Gutiérrez, X. Formación y Rompimiento de Emulsiones de Crudo Pesado y Extrapesado en Agua Usando Alquilamina de Bajo Peso Molecular como Activadores de los Surfactantes Naturales. VI INGEPEP 2008, Lima, Perú, 2008.
- [14] Sweeney, E.E.; Arlt, H.G. and Russel J. Tall Oil and Its Uses-II. *Pulp Chem. Assoc.*, 1987, p. 132.
- [15] Blanco, J.; Ramirez, F.; Mayor, F.; Romero, J.; Lopez, E. and Ojeda, A. Performance and Application of Aerated O/W Emulsion in the Field Using Conventional Static Mixing Technologies for Offshore Workover Operations in Low-Pressure. Paper PETSOC 2003-040. Canadian International Petroleum Conference, 2003.
- [16] Recommended Practice for Laboratory Testing of Drilling Fluids. API Recommended Practice 13I, ANSI/API 13I/ISO 10414-1, Second Edition, March 2008.
- [17] Arellano, J.; Medina, N.; Gutiérrez, X.; Blanco, J. y Ojeda, A. Estudio del daño a la formación causado por fluidos de baja densidad estabilizados con la mezcla surfactante TOFA y sus sales. VIII SEFLUCEMPO. Puerto Ordaz, Venezuela, 2010.
- [18] Ventresca D.F., María, L. ULTRAMIX®: Formulación para Eliminar y Evitar Daños a la Formación. *Revista Visión Tecnológica, Edición Especial*, 2008.
- [19] Arellano, J. Formulación de un Fluido de Completación de Pozos Utilizando como Aditivo Surfactante una Mezcla de Ácidos Grasos y su Sal. Informe Final de Cursos en Cooperación, Universidad Simón Bolívar, Venezuela, 2007.
- [20] Arellano, J. and Gutierrez, X. Effect of the Formulation Variables on the O/W Emulsions Behavior as Completion Fluid. The Fifth World Congress on Emulsions. Lyon, France, 2010.

- [21] Zamora, M. and Stephens, M. Drilling Fluids. Petroleum Well Construction. Chap. 5: pp. 119-142, John Wiley & Son Ltd., England (1998).
- [22] Blanco, J.; Gutiérrez, X.; Arellano, J.; Ojeda, A.; Rivas, H.; Carrasquero, M.; Martínez, E. y Marcano, L. Formulación de un Fluido de Perforación, Completación y Rehabilitación de Pozos Utilizando la Mezcla Surfactante TOFA y sus Sales. VIII SEFLUCEMPO. Puerto Ordaz, Venezuela, 2010.
- [23] Arellano, J.; Ojeda, A.; Blanco, J.; Medina, N.; Gutierrez, X.; Carrasquero, M. and Briceño, H. Development and Field Application of a Novel Emulsion System O/W for Well Drilling of Low Pressure Reservoirs. World Heavy Oil Congress 2011/WHOC11. Edmonton, Canada, 2011.
- [24] Bergolla, D. Formulación de Fluidos de Completación Utilizando como Surfactante la Mezcla TOFA (*Tall Oil Fatty Acids*) y su Sal. Trabajo Especial de Pasantías (TSU). Instituto Universitario de Tecnología "Dr. Federico Rivero Palacio" (IUT-RC), Caracas, Venezuela, 2008.
- [25] Arellano, R. Uso de Microemulsiones de Fase Continua Aceite en la Formulación de Fluidos de Completación. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela, 2008.
- [26] Gutiérrez, X.; Rivas, H.; Carrasquero, M.; Marcano, L.; Salas, R. y Martínez, E. Formulación de Microemulsiones de Agua en Aceite Utilizando Concentraciones Bajas de Surfactante. Revista Visión Tecnológica, Volumen 12, Número 2, 2010.
- [27] Castillejo, Y. Aplicaciones de la Técnica de Crio fractura en el Estudio y Caracterización de Microemulsiones de Agua en Diesel. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela, 2006.

De HDH™ a HDHPLUS®

RESUMEN

Solange Araujo
PDVSA Intevep

Debido a la gran importancia del procesamiento de crudos pesados a nivel mundial, a consecuencia de la disminución de las reservas livianas, Venezuela, en la década de 1970, comienza la búsqueda de ideas para la creación de nuevas tecnologías que permitan el procesamiento de cargas pesadas, como las extraídas de la Faja Petrolífera del Orinoco. Entre dichas tecnologías, se encuentra HDH™, proceso que combina la hidroconversión, la destilación y el hidrotratamiento de la carga, con la finalidad de obtener productos livianos de alto valor. El objetivo de este trabajo es presentar el camino recorrido de esta tecnología, hasta convertirse en la tecnología bandera de PDVSA, mejor conocida como HDHPLUS®, para el mejoramiento de crudos pesados y extrapesados.

Palabras claves: HDH, HDHPLUS, hidroconversión, crudo pesado

From HDH™ to HDHPLUS®

ABSTRACT

Due to worldwide relevance in the heavy oil processing area, as a result of light oil reserves depletion, in the 1970s, Venezuela begins the search for ideas to create new technologies capable of processing heavy oil feedstocks, as the ones produced in the Orinoco Oil Belt. Among these technologies, it was created HDH™, a hydroconversion process that combines the distillation and the hydrotreating of the feedstock, in order to obtain light products of high value. The main goal of this paper is to present the path of this technology, until becoming HDHPLUS®, which is the PDVSA high-end technology for upgrading heavy and extra-heavy crude oil.

Key words: HDH, HDHPLUS, hydroconversion, heavy crude oil

INTRODUCCIÓN

A continuación se presenta el desarrollo de HDH™, una tecnología venezolana desarrollada a partir de los años 70 con el fin de tratar los crudos pesados de la Faja del Orinoco, obteniendo un mejor desempeño que las tecnologías existentes para el momento. Se exhiben en este trabajo los pasos dados por los investigadores para lograr obtener una tecnología lista para implantación en 1991 que, posteriormente, sufrió cambios debido a nuevos desarrollos científicos colocando a HDH™ como la base de lo que hoy en día representa la tecnología bandera de PDVSA, para el mejoramiento de los crudos pesados de la Faja del Orinoco, conocida ahora como la tecnología HDHPLUS®.

DESARROLLO HDH™

Para el año 1973 hubo un alza del precio del crudo, debido a un embargo petrolero realizado por los países árabes, sobre las entregas de crudo a Estados Unidos y los Países Bajos, como resultado del apoyo dado a Israel durante la guerra de Yom Kipur.

Este incremento del precio del petróleo aumentó el interés del Ministerio de Minas e Hidrocarburos del país, por el mejoramiento de los esquemas que se encontraban hasta el momento en las refinerías venezolanas, para poder tratar alimentaciones con alto contenido de azufre y metales, y así mejorar la comercialización de los residuales [1]. A partir del año 1973, comienzan entonces los estudios preliminares, a escala banco, realizados en el Instituto Venezolano de Investigación Científica (IVIC), en el área de Petróleo y Química, financiados por el Fondo para la Investigación y Formación de Personal en Hidrocarburos (FONINVES), creado ese mismo año.

Para 1977, el grupo de investigadores del IVIC pasa a formar parte de Intevep, la filial de PDVSA encargada de la investigación en el área petrolera y continúan los estudios preliminares que se habían estado llevando a cabo por 4 años en el IVIC. Al siguiente año, presentan 4 alternativas de procesos para el mejoramiento de crudos, las cuales fueron:

- Lecho fluidizado para Hidrodemetalización (HDM)/ Hidrodesulfuración (HDS).
- Desasfaltación (SDA) profunda seguida por un lecho fijo para Hidrodesulfuración (HDS).
- Hidrovisbreaking.
- Reactor trifásico tipo columna de burbujeo (HDH™).

Para las 4 alternativas antes presentadas se hicieron pruebas exploratorias hasta 1980, estas pruebas consistieron en estudios sobre:

- Búsqueda de *distintos solventes para la desasfaltación del crudo*, lo que conllevaría a la desmetalización del mismo. Las pruebas realizadas fueron con crudo Boscán, utilizando solventes desde LPG hasta heptano [2, 3, 4], alcanzando hasta un 97 %p de remoción de vanadio.
- *Exploración de hidrovisbreaking combinado con desmetalización* [5] por medio de una desasfaltación inicial para el crudo Boscán, obteniendo un aumento de la hidrodevanización de hasta un 97,6 %p.
- *Limitaciones del hidrovisbreaking*, explorando con una alimentación previamente desulfurada, sin utilizar catalizadores, obteniendo un aumento en el contenido de asfaltenos [6].
- *Evaluación de catalizadores para hidrodemetalización*, tales como: níquel y alumina [7], sílica-alumina, y catalizadores naturales.
- *Estudios de costos de los catalizadores con los mejores resultados de laboratorio*, obteniendo que el mayor costo asociado al catalizador tenía que ver con la explotación y el transporte de los sólidos, el cual era de 0,10 US\$/kg para una unidad de HDH™ 45000 BPD [8].

Para el año 1979 comienza la evaluación de la etapa de hidro craqueo de HDH™, en ese año se inician las pruebas en una unidad continua, de flujo de lodo ascendente, con procesamiento de 0,3 BPD, donde el crudo estaba en contacto con un catalizador en estado sólido, bajo atmósfera de hidrógeno a una temperatura superior a los 400 °C. Las pruebas iniciales, para evaluar fluidodinámicamente el equipo, se realizaron con VGO y catalizador [1]. Posteriormente, se

llevó a cabo el procesamiento de crudo pesado Jobo [9], logrando convertir dicho crudo en productos más livianos bajo condiciones estables. Vale destacar que, con estas pruebas, se establecieron los rangos de los parámetros operacionales.

Luego de realizadas las primeras pruebas para el ajuste de parámetros operacionales comienza, entonces, la evaluación de HDH™ en corridas de alrededor de 30 días. Inicialmente, debido a inexperiencia en la operación de reactores trifásicos tipo columna de burbujeo, se observaron problemas mecánicos como: taponamientos de válvulas *check*, de las bombas de alimentación de alta presión y de los precalentadores de carga (justo antes de entrar al reactor); luego de resolver estos problemas técnicos, se realizaron pruebas con crudos de la Faja del Orinoco, obteniendo destilados, con alta conversión de residuo (por encima del 80%), sin observar depósitos de coque en las paredes del reactor o de los precalentadores.

Durante los años 1980-1984, se realizaron diversas pruebas con crudos de la Faja del Orinoco, evidenciando que éstos podían ser convertidos en productos más livianos con un punto de ebullición por debajo de los 500 °C, sin tener problemas operacionales de taponamiento o ensuciamiento del reactor debido a formación de coque. Los residuos de vacío evaluados en esta etapa fueron: Zuata, Morichal, Guaybolache, Merey, Mesa, Bachaquero, Tía Juana Pesado, Ceutatrecó, Guafita y Barinas.

Diferentes actividades debieron llevarse a cabo en paralelo para poder completar el esquema de proceso de HDH™, entre las que tenemos:

- Pruebas de separación de sólidos del producto de fondo del separador caliente.
- Evaluación del reciclo del residuo no convertido.
- Evaluación de los equipos a utilizarse en la sección de regeneración del catalizador.

Estas actividades, en conjunto con los datos experimentales, permitieron definir un esquema de proceso, el cual se presenta en la Fig. 1.

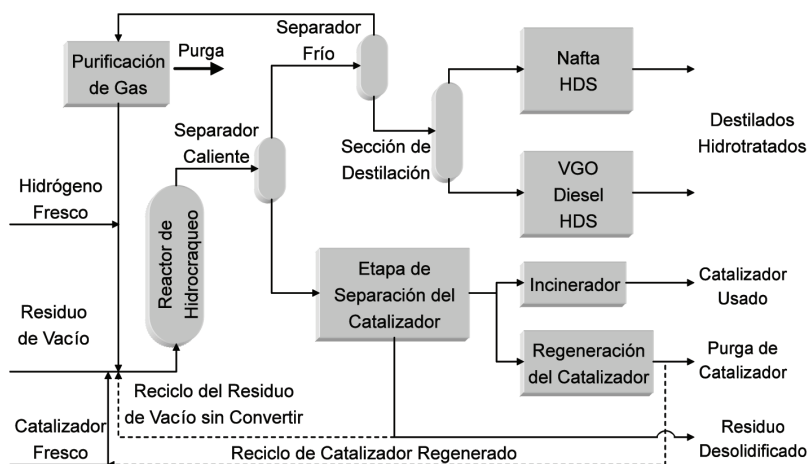


Fig. 1. Esquema simplificado de HDH™ [9] 2,0%, b) 3,0% KCl p/v

En total, antes del paso a la siguiente escala, el proceso había sido corrido por más de 40000 h, en corridas de hasta 60 días de forma exitosa.

Para el año 1984, PDVSA Intevep firma un acuerdo con VTA, el instituto de investigación y desarrollo de Veba Oel (empresa alemana), para el desarrollo en conjunto de investigaciones para mejoras en el área de crudos pesados, haciendo entonces pruebas en las plantas alemanas, escalando la tecnología de 0,3 a 3 BPD y, posteriormente, en un lapso menor a 2 años a 150 BPD,

fue justamente en esta etapa cuando el comité de la industria petrolera decide darle prioridad a HDH™ sobre las otras líneas de investigación, que se habían estado desarrollando en el área de crudos pesados, decisión basada en el hecho de que HDH™, durante las pruebas en estas plantas, consiguió una conversión de residuo de vacío superior al 80 %p, durante un tiempo de operación superior a un mes, además de presentar un catalizador de muy bajo costo. En la Tabla 1, se presenta un resumen de las actividades realizadas a escala de 150 BPD.

Tabla 1. Actividades realizadas a escala de 150 BPD [1]

Prueba	Año	HOS	Alimentación	Objetivos	Conversión de residuo (%p)
1	1986	728	Morichal VR	Primera prueba de HDH™ en Planta Piloto	85-90
2	1986	908	Morichal VR	Evaluación de parámetros fluidodinámicos Evaluación de condiciones de operación Integración de regeneración de catalizador	60-93
3	1986	1060	Morichal VR	Evaluación de estabilidad en tiempo Estudios fluidodinámicos Evaluación de la separación del catalizador	88-92
4	1986	728	Morichal VR	Efecto de la presión en el desempeño Evaluación del reciclo Medición del coeficiente de retromezclado	88-92
5	1987	1260	Morichal VR	Evaluación de la columna de vacío Operabilidad bajo condiciones severas	88-94
6	1987	648	Morichal VR	Evaluación del reciclo	90-97
7	1987	650	Morichal VR	Evaluación de condiciones de operación Evaluación del reciclo	85-90
8	1988	1200	Ceuta-Lagotresco	Evaluación de condiciones de operación Evaluación del reciclo	90-97
Total		7182	Tres VR		

Luego de las pruebas de planta piloto, se realizaron las pruebas de separación del catalizador a escala piloto (luego de comprobar el funcionamiento de la unidad de separación en las instalaciones del vendedor del equipo), dichas pruebas comenzaron en 1986, en Alemania, con un procesamiento de 30 BPD, utilizando como carga el producto obtenido del fondo del separador caliente, durante esta prueba se logró mantener la unidad de separación en operación por más de 4 meses, separando de forma exitosa los sólidos, incluso por debajo de la cantidad especificada, obteniendo un producto desolidificado con un calidad tal que podía ser enviado directamente al *pool* de productos de la refinería. La eficiencia de separación fue mayor al 99% y el producto recuperado representó más de un 90% del producto de fondo del separador caliente. Sin embargo, durante esta prueba hubo dificultades mecánicas importantes, como taponamiento de líneas y equipos centrífugos, y erosión de bombas, todas estas dificultades fueron estudiadas durante esta prueba y en otras pruebas de laboratorio hasta 1987, lo que conllevó a realizar una segunda y tercera prueba en planta, obteniendo un esquema optimizado para la separación, lo que daría como resultado una patente en el área [11].

Debido a que este proceso separaba el VGO y el residuo de vacío no convertido del producto del fondo del separador caliente, no era necesario colocar una columna de vacío en esta sección, además

que flexibilizaba el proceso, debido a que el residuo no convertido, podía ser enviado al *pool* de refinería o a reprocesamiento al reactor de hidrocrqueo [12].

Las siguientes pruebas apuntaron hacia el manejo del catalizador gastado, mediante dos opciones: incineración o regeneración. La primera opción manejada fue la incineración, con el fin de obtener un producto que pudiera ser utilizado en la industria metalúrgica, para esto se evaluaron varios secadores debido a que la pasta proveniente del proceso de separación del catalizador, debía ser secada antes de alimentarse al incinerador. Luego, se realizaron pruebas de ajuste del proceso de incineración al proceso de hidrocrqueo y separación de catalizador, logrando probarse a nivel piloto para el año 1989; cabe destacar que para la opción de incineración se tuvo que indagar acerca de procesos de remoción de azufre en el gas de combustión del incinerador, ya que éste contenía una gran cantidad de azufre, encontrado un proceso que combinaba el H₂S producido en la etapa de hidrocrqueo, con el SO₂ del gas de combustión y amoníaco, así se obtenía una solución acuosa de tiosulfato de amonio, que tenía; características de fertilizante [9].

La opción de regeneración del catalizador, se estudió bajo un esquema térmico, que debió realizarse con sumo cuidado para

evitar una pérdida de estructura y actividad del mismo, este proceso fue alcanzado con éxito, como resultado se generó otra patente del proceso HDH™ [13].

Para 1991, todas las pruebas necesarias, que constituían la ingeniería del proceso, habían sido realizadas teniendo entonces una tecnología lista para implantación.

RESULTADOS EXPERIMENTALES DE HDH™

A continuación, en la Tabla 2, se presentan las condiciones de operación típicas de esta tecnología y, posteriormente, se muestran algunos resultados experimentales obtenidos en las plantas piloto de Alemania.

Tabla 2. Condiciones típicas del proceso [12]

Temperatura de reacción (°C)	420-480
Presión de operación (bar)	140 (parcial de hidrógeno)
Conversión 500 °C ⁺ (%p)	70-90 (un solo paso)
Catalizador	Natural, obtenido en Venezuela

Como se observa en la Tabla 3, existen grandes mejoras en °API (aumento aproximado de 20 °API), además de una reducción significativa en la cantidad de azufre, vanadio, carbón Conradson y

asfaltenos. También, es posible observar un rendimiento a líquido bastante elevado de más de un 90 %p con respecto al residuo de vacío alimentado.

Tabla 3. Alimentaciones y productos hidrocraqueados a 90% de conversión de residuo de vacío [1, 10]

Propiedades	VR Zuata ⁺	Producto Zuata ⁺	VR Morichal ⁺	Producto Morichal ⁺
°API	3,1	22,8	5,2	25,8
Azufre (%p)	4,54	1,55	4,16	1,37
Nitrógeno (ppm)	9000	7700	8650	7400
Vanadio (ppm)	650	3,0	540	2
Níquel (ppm)	-	-	125	3
Carbón Conradson (%p)	21,8	3,8	19,6	3,8
Asfaltenos (%p)	14,9	1,6	13,0	1,5
Rendimiento líquido (C ₅ ⁺) (%p)	-	90,2	-	-
500 °C ⁺ (%p)	91,9	9,7	-	-

En la Fig. 2, se observa la distribución típica de los productos del procesamiento de residuos de vacío en planta piloto, evidenciándose, que los productos que más genera el proceso HDH™ son destilados medios (33,4 %v) y VGO (33,5 %v), luego, sigue la nafta (27 %v) y el residuo no convertido (5,5 %v). El hidrotratamiento de las fracciones era necesario, de acuerdo con las investigaciones realizadas, para lograr un producto que pudiera ser alimentado a procesos aguas abajo como el reformado y el craqueo catalítico [12], debido a que las fracciones, si bien eran más livianas, presentaban una gran cantidad de azufre y nitrógeno proveniente del crudo pesado. Una de las ventajas halladas del producto hidrocraqueado es que presentaba alta estabilidad, lo que permitía su exportación como crudo sintético para ser hidrotratado por el comprador, reduciendo los costos de inversión.

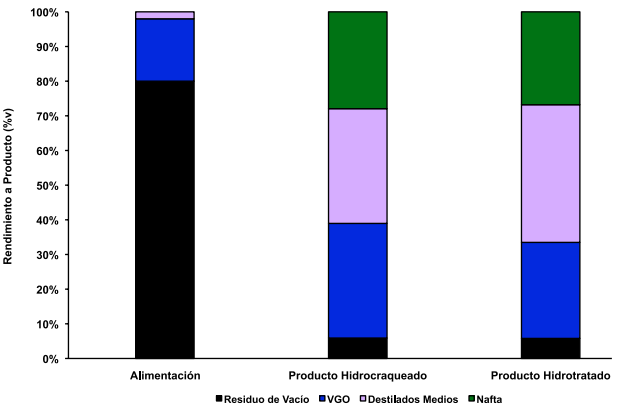


Fig. 2. Distribución típica de productos en planta piloto [12]

PATENTES RELACIONADAS A HDH™

A continuación, se presentan las patentes relacionadas al proceso:

- US Patent No. 4591426 [14].
- US Patent No. 4655903 [15].
- US Patent No. 4678557 [16].
- US Patent No. 4732664 [11].
- US Patent No. 4751210 [13].
- US Patent No. 4851107 [17].

POSICIÓN CON RESPECTO A OTRAS TECNOLOGÍAS

De acuerdo con lo investigado, existen diversas tecnologías de reactores trifásicos tipo columna de burbujeo, para el procesamiento de crudos pesados en desarrollo [18] como son: M-Coke, CANMET, SOC, EST, (HC)₃, VRSH, entre otras, de las cuales únicamente EST posee plantas pilotos como las utilizadas para el desarrollo de HDH™. Estas tecnologías tienen bases similares con cambios, principalmente, en el catalizador utilizado y en las condiciones de operación, reportando en ciertos casos conversiones y rendimientos superiores a HDH™, los cuales deben verse con cierta cautela, debido a que muchos de estos procesos recirculan el residuo de vacío no convertido.

La gran desventaja de HDH™, con respecto a otros procesos de mejoramiento de crudos pesados, es el hecho de que el catalizador utilizado es un mineral que se encuentra únicamente en Venezuela,

por lo que la tecnología tendría dificultades para ser vendida fuera de nuestras fronteras, (debido a que es un riesgo depender de un único proveedor de catalizador). De todas maneras se planteó que este mineral podía sustituirse por un mineral de hierro originario del país en el que se quisiera implantar la tecnología; sin embargo, esto no fue probado. Otra desventaja que debe mencionarse es que el sistema de separación del catalizador es un sistema complejo que representa buena parte del costo del proceso.

ESTUDIOS POSTERIORES A HDH™

De acuerdo con las desventajas antes expuestas para HDH™ se realizaron nuevas investigaciones, las cuales llevaron al cambio del catalizador, convirtiéndose en una catálisis ultradispersa, basada en pruebas realizadas para el proceso AQC®, dando paso a la nueva tecnología conocida como HDHPLUS®, donde, además del cambio del catalizador, se integró al proceso un aditivo carbonoso y se eliminó la etapa de separación de sólidos. Esta nueva tecnología además tiene la ventaja (por utilizar una catálisis ultradispersa) de disminuir la cantidad de metales necesarios, para lograr el craqueo y la hidrogenación.

Actualmente, HDHPLUS® está en proceso de implantación. A continuación, se presenta un esquema en el cual se incluye la etapa de mejoramiento del crudo sintético producido por el proceso SHP, el cual contempla las unidades hidrotratamiento (HDT) e hidrocrqueo (HCK) para el procesamiento del producto del reactor trifásico tipo columna de burbujeo, con la finalidad de llevar a especificación comercial las fracciones obtenidas del crudo sintético (Fig. 3).

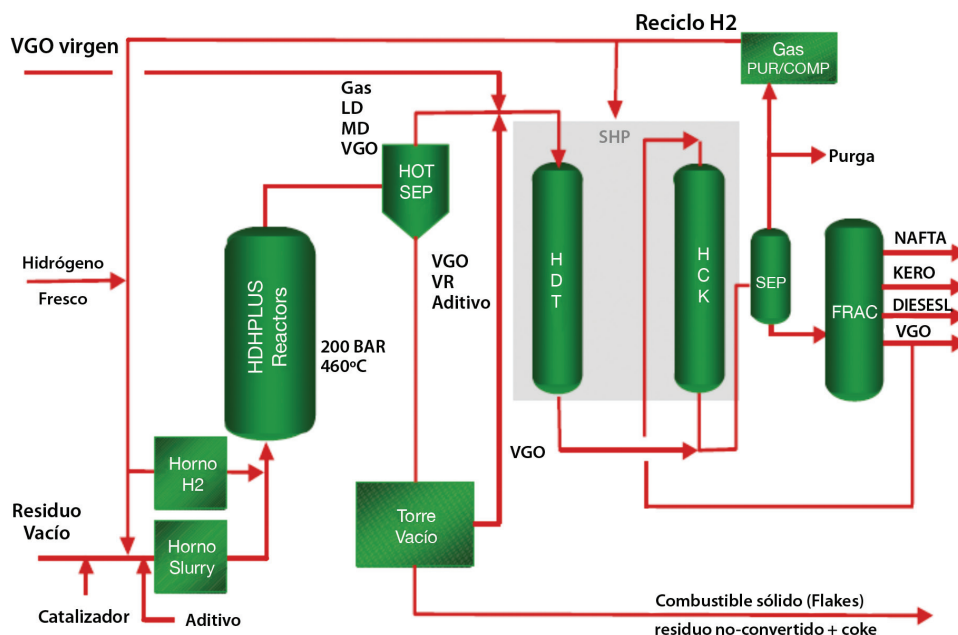


Fig. 3. Esquema simplificado del proceso HDHPLUS®/SHP [19]

DESARROLLO DE HDHPLUS®

El desarrollo de esta nueva tecnología se ve asegurado en las solicitudes de patentes que hoy en día la respaldan, como son:

- US Patent Application No. 20110068045 [20].
- US Patent Application No. 20110120908 [21].
- US Patent Application No. 20110174690 [22].
- US Patent Application No. 20110176978 [23].

En estas patentes se reivindica el alto desempeño de este proceso para conversión de crudos pesados, con alto contenido de heteroátomos, al presentar ejemplos de procesamiento con la obtención de conversiones de residuo de vacío de hasta un 94 %p, para cargas con °API menores a 3,0, además de una HDS de hasta 77 %p, HDN de hasta 41 %p, además de una relación conversión de asfalteno con respecto a la conversión de residuo de vacío alrededor 1,0 [21], esto sin incluir el tratamiento al crudo sintético, dado por el proceso SHP.

Por otro lado, con estas aplicaciones de patente, también se reivindica la estabilidad fluidodinámica del reactor en operación, en la cual el aditivo carbonoso posee un papel clave, disminuyendo la cantidad de gas dentro del reactor y llenándolo de líquido. Esto está directamente relacionado con un aumento en la conversión y una disminución de problemas en la operación por puntos calientes en el interior del reactor [22].

A pesar de que la cantidad de metal utilizado en este proceso es bastante baja, (por debajo de 1000 ppm con respecto a la carga [21]), se plantea la recuperación de los metales provenientes del residuo de vacío y del catalizador utilizado en el proceso HDHPLUS® [22], los cuales podrían reutilizarse para la síntesis de la formulación catalítica alimentada al proceso, o para su colocación en algún otro mercado.

CONCLUSIONES

De acuerdo con lo expuesto, HDHPLUS® representa una tecnología de gran envergadura, con la cual Venezuela podría colocarse a la cabeza del procesamiento de cargas pesadas y extra pesadas, tanto a nivel nacional como internacional.

REFERENCIAS

- [1] De Drago, G. et al. "Development of the HDH Process". Revista Técnica Intevep. Vol. 10 No. 1, 15-36. 1990 a.
- [2] Viloria, D. et al. "Upgrading of Heavy Venezuelan Crudes (II): Deasphalting of Boscán Crude". Acta Científica Venezolana. Vol. 27 No. 2, 59-67. 1976.
- [3] Pachano, J. et al. "Hydrodesulfurization and Hydrodemetalization of a Hexane Deasphalted Oil of Boscán Crude". 81st. National Meeting of AIChE, Kansas City. 1976.
- [4] Viloria, D. et al. "Solvent Deasphalting of Boscán Crude". Hydrocarbon Process. Vol. 56 No. 3, 109-113. 1977.
- [5] Rahbe, G. et al. "Non-Catalytic Hydrodemetalization of Boscán Crude". Journal of the Japan Petroleum Institute. Vol. 21 No. 2, 101-109. 1978.
- [6] Camacho, F. et al. "Hydrovisbreaking de Residuo de HDS en Sistema Continuo". Tesis de Grado: Universidad Central de Venezuela. 1977.
- [7] Vargas, A. et al. "Desulfurización y Desmetalización Catalítica de Desasfaltado Crudo Boscán". Tesis de Maestría: Universidad de Oriente. 1978.
- [8] Silva, F. et al. "The HDH Process for Upgrading of Heavy Venezuelan Crudes". Proceedings of the Eleventh World Petroleum Congress. Vol. 4. Londres. Agosto-Septiembre, 28-2. 1983.
- [9] De Drago, G. et al. "The Development of HDH Process a Refiner's Tool for Residual Upgrading". Symposium on Resid Upgrading, Washington. Agosto 26-31. 1990 b.
- [10] Solari, R et al. "HDH, Hydrocracking as an Alternative for High Conversion of the Bottom of the Barrel". National Petroleum Refiners Association, San Antonio, Texas, USA. 1990.
- [11] PDVSA-Intevep. Solari, R.; Marzin, R.; Guitian, J.; Rodríguez, J.; Krasuk, J. "Process for solid separation from hydroprocessing liquid product". US Patent No. 4732664, 1988 a.
- [12] Marzin, R. et al. "HDH, A process for Residue Conversion". Fourth International Conference on Heavy Crude and Tar Sands. Edmonton, Canadá. Agosto 7, 1988.
- [13] PDVSA-Intevep. De Aguelo, M.; Larrauri, J.; Krasuk, J. "Regeneration of iron based catalyst used in the hydroconversion of heavy crudes and residues". US Patent No. 4751210. 1988 b.
- [14] PDVSA-Intevep. Krasuk, J.; Silva, F.; Galiasso, R.; Souto, A. "Process for hydroconversion of heavy crudes of high metal and asphaltene content". US Patent No. 4591426. 1986.
- [15] PDVSA-Intevep. Rahbe, G.; Marzin, R.; Cavicchioli, I.; Krasuk, J. "Recycle of unconverted hydrocracked residual to hydrocracker after removal of unstable polynuclear hydrocarbons". US Patent No. 4655903. 1987 a.
- [16] PDVSA-Intevep. Rodríguez, D.; Schemel, R. "Process for the regeneration of spent catalyst used in the upgrading of heavy hydrocarbons feedstock". US Patent No. 4678557. 1987 b.
- [17] PDVSA-Intevep & Veba OEL. Kretschmar, K.; Merz, L.; Niemann, K.; Krasuk, J.; Marruffo, F. "Process for the hydrogenation of heavy and residual oils". US Patent No. 4851107. 1989.
- [18] Zhang, S. et al. "A Review of Slurry-Phase Hydrocracking Heavy Oil Technology". Energy & Fuels – An American Chemical Society Journal. Vol. 21. No. 6. 2007.
- [19] Canelón, C. "HDHPLUS®/SHP La Opción Tecnológica para la Conversión de Residuos de Crudos Pesados". Primer Congreso Internacional de Crudos Pesados, Maturín, Venezuela. 2008.

[20] PDVSA-Intevep. Pereira, P.; Rivas, G.; Cordova, J.; Granadillo, F.; Marzin, R.; Solari, B.; Zacarías, L. "Dispersed metal sulfide-base catalysts". US Patent Application No. 20110068045. 2011 a.

[21] PDVSA-Intevep. Marzin, R.; Solari, B.; Zacarías, L. "Hydroconversion process for heavy and extra heavy oils and residuals". US Patent Application No. 20110120908. 2011 b.

[22] PDVSA-Intevep. Canelón, C.; Rivas, A.; Delgado, O.; Paiva, M.; Di Sarli, G. Zacarías, L. "Additive for hydroconversion process and method for making and using same". US Patent Application No. 20110174690. 2011 c.

[23] PDVSA-Intevep. Canelón, C.; Rivas, A.; López, E.; Zacarías, L. "Metal recovery from hydroconverted heavy effluent". US Patent Application No. 20110176978. 2011 d.



VISIÓN TECNOLÓGICA

ESTUDIO DE LA APLICACIÓN DE GELES COMO MÉTODO DE CONTROL DE AGUA EN POZOS HORIZONTALES

RESUMEN

Ana Proaño
Universidad Central de Venezuela,
Escuela de Ingeniería de Petróleo

Mariana Prado
PDVSA Intevep

Alexis Gammiero
PDVSA Intevep

La producción excesiva de agua es una de las causas del bajo recobro de reservas en pozos horizontales. Las dificultades para ubicar y aislar los puntos de entrada del agua sin afectar la productividad del pozo son las razones que han limitado la aplicación de tecnologías de control en este tipo de pozos. Los geles poliméricos, conocidos por reducir la permeabilidad del agua en mayor proporción que la del crudo, podrían utilizarse para reducir la producción excesiva de agua en pozos horizontales. Para evaluar la aplicación de esta técnica, se utilizó un enfoque metodológico innovador compuesto por cuatro etapas: primero, se midió la capacidad de bloqueo del gel mediante una prueba de desplazamiento, luego, este comportamiento se reprodujo mediante simulación numérica en un modelo a escala de laboratorio. Posteriormente, se realizó un análisis de sensibilidad para evaluar el impacto de las variables de diseño del tratamiento de geles en un modelo a escala real para, finalmente, obtener valores óptimos de los mismos. Los resultados del escenario óptimo de inyección de geles, en comparación con el caso base, indican una reducción de poco más del 50 % en la producción de agua, con una reducción de 5 % en la producción de petróleo. De acuerdo con esto, la inyección de geles en pozos horizontales es factible en los campos con una capacidad limitada de manejo de agua, como una medida para evitar el cierre prematuro de pozos. Para estudios a condiciones reales, se recomienda el uso de esta metodología, preferiblemente, complementada con una evaluación económica.

Palabras clave: Producción de petróleo, Pozos horizontales, Control de agua, Geles, Simulación numérica, Modificación de permeabilidad relativa.

STUDY ON THE APPLICATION OF GELS AS A METHOD FOR WATER CONTROL IN HORIZONTAL WELLS

ABSTRACT

Excess of water production is one of the main causes of low oil recovery in horizontal wells. Difficulties to locate and isolate water entry points without affecting well productivity are the reasons for limited water shutoff applications in these types of wells. Polymeric gels are known to reduce water permeability in larger proportion than oil permeability and they can be used to control excess water production in horizontal wells. To evaluate feasibility of the technique, an innovative four-step methodology was used. First, the blocking capacity of the gel was measured through a dynamic displacement test; second, this behavior was reproduced in a laboratory scaled numerical simulation model. Then, a sensitivity analysis was carried out in a field scaled model to evaluate the influence of gel treatment design variables and, finally, to obtain optimal values for such variables. Results comparison indicates that optimal gel scenario reduces water production in just above 50 % with a reduction in oil recovery of nearly 5 %. According to this, gel treatments in horizontal wells should be considered in oil fields with water handling facilities limited in capacity, as an alternative to early shut-in. In future studies to be carried out at real conditions, the use of this methodology complemented with economical evaluation is recommended.

Keywords: Oil production, Horizontal wells, Water control, Gels, Numerical simulation, Relative permeability reduction.

INTRODUCCIÓN

En los yacimientos de hidrocarburos coexiste una serie de componentes tales como agua, petróleo y gas, por lo que la extracción de petróleo viene asociada a estos fluidos. En el caso del agua, ésta puede provenir de un acuífero subyacente o de pozos inyectores que al irrumpir puede alcanzar elevadas tasas, perjudicando de manera significativa la producción de petróleo.

A nivel mundial la producción de 84,5 millones de barriles de petróleo por día viene acompañada de más de 250 millones de barriles de agua por día, por lo que se podría decir que muchas compañías se han convertido prácticamente en empresas productoras de agua. En promedio se extraen 3 barriles de agua por cada barril de petróleo [1] y se gastan más de 45 millones de dólares por año para poder hacer frente a los problemas de agua indeseada [2].

La irrupción temprana de agua en pozos petroleros trae como consecuencia incremento en los costos de producción asociados al levantamiento, tratamiento y disposición del agua, sin embargo, la consecuencia más grave de la producción excesiva de agua es la reducción en el recobro de la reservas debido al desplazamiento ineficiente del petróleo dentro del yacimiento y al cierre prematuro de los pozos.

Muchas tecnologías han sido desarrolladas para corregir los distintos problemas que genera la producción excesiva de agua. Una de ellas es la tecnología de geles, la cual permite bloquear el flujo hacia el pozo mediante la reducción de la permeabilidad efectiva al agua, controlando así el flujo de la formación ofensora en las cercanías del hoyo. Esta tecnología ha sido utilizada principalmente en pozos verticales revestidos y cañoneados, en los cuales es relativamente simple efectuar el aislamiento zonal que permita inyectar el gel en las arenas ofensivas, sin invadir las arenas productivas. En los pozos cuya completación dificulta la posibilidad de realizar aislamiento zonal la experiencia con la aplicación de la tecnología de geles ha sido limitada. Este es el caso de los pozos horizontales, que si bien tienen como ventaja una mayor área de contacto con el yacimiento, presentan grandes limitaciones al momento de corregir problemas de agua. De hecho, se considera que la producción excesiva de agua es una de las causas del bajo éxito volumétrico de los pozos horizontales en muchas regiones del mundo [3].

Si se considera que la explotación de las enormes acumulaciones de petróleo pesado y extra-pesado de la Faja Petrolífera del Orinoco requiere de la perforación de una gran número de pozos horizontales y que, además, algunos de los bloques actualmente en producción han reportado problemas de irrupción temprana y producción excesiva de agua [4], se hace necesario evaluar la aplicación de tecnologías de control de agua disponibles en pozos horizontales, como es el caso de la tecnología de geles.

En este escenario caracterizado por una muy adversa razón de movilidad, arenas no consolidadas y pozos completados con rejillas ranuradas preempacadas, el reto va más allá del diseño de un gel con un adecuado comportamiento en medio poroso.

Incluye retos muy importantes desde el punto de vista operacional como la estimación del volumen mínimo necesario y más aun, la colocación precisa de este volumen en la zona de interés, evitando la invasión de las zonas productoras.

El objetivo de este estudio se limita a la evaluación mediante simulación numérica de la capacidad de los geles para reducir la producción excesiva de agua y alargar la vida productiva en pozos horizontales, considerando para ello distintas opciones de diseño de tratamiento. La evaluación de la factibilidad operacional de dicha técnica no fue considerada dentro del alcance de este estudio.

TECNOLOGÍA DE GELES

Los geles se obtienen a partir de soluciones de baja viscosidad conocidas como gelantes, compuestas por un polímero soluble en agua y un agente entrecruzador. Una vez en el yacimiento y gracias al incremento de la temperatura, el gelante reacciona para formar una red tridimensional con agua atrapada en su interior. Las poliácridamidas hidrolizadas (HPAM) y los polisacáridos son los polímeros más comúnmente utilizados en la formulación de geles. Por su parte, los entrecruzadores más populares son el acetato de cromo, la polietilenaamina y mezclas de fenol-formaldehído.

Las propiedades básicas de los geles son el tiempo de gelificación, la consistencia y la estabilidad. El tiempo de gelificación inicial, correspondiente al tiempo que tarda la reacción en iniciarse una vez alcanzada la temperatura de diseño, determina el máximo volumen que puede ser inyectado al yacimiento, mientras que el tiempo de gelificación final, equivalente al tiempo que transcurre hasta alcanzar la máxima consistencia, indica el tiempo mínimo que debe permanecer un pozo cerrado luego de la inyección para garantizar la gelificación total del sistema. La consistencia es una medida de la fuerza, elasticidad y movilidad del gel. Por último, la estabilidad del gel se refiere a su capacidad de mantener su consistencia original en el tiempo a las condiciones de diseño. Desde el punto de vista reológico, los geles se definen como materiales viscoelásticos, capaces de deformarse viscosa y elásticamente cuando son sometidos a un determinado esfuerzo.

La propiedad más relevante de los geles poliméricos es su capacidad de reducir la permeabilidad efectiva al agua en mayor proporción que la permeabilidad efectiva al petróleo. Esta propiedad es conocida como reducción desproporcionada de la permeabilidad o efecto DPR, por sus siglas en inglés. El efecto DPR de un gel se mide a través de una prueba de desplazamiento usando tapones de núcleo real, sintético o de Berea. La relación entre la movilidad inicial y final de un fluido se denomina factor de resistencia residual (RRF), sin embargo, dado que no hay variación de la viscosidad por efecto de la formación del gel, este factor se reduce a la relación entre la permeabilidad de un determinado fluido antes y después de la colocación del gel, Ecuación 1.

$$RRF = \frac{K_{antes}}{K_{después}} = \frac{P_{después}}{P_{antes}} \quad (1)$$

Donde,

- : Tipo de Fluido (Petróleo, Agua)
- RRF : Factor de resistencia Residual al fluido “ α ”
- K_{antes} : Permeabilidad efectiva del fluido “ α ” antes de la colocación del gel
- $K_{después}$: Permeabilidad efectiva del fluido “ α ” después de la colocación del gel
- P_{antes} : Diferencial de presión al inyectar el fluido “ α ” antes de la colocación del gel
- $P_{después}$: Diferencial de presión al inyectar el fluido “ α ” después de la colocación del gel.

La forma más común de expresar cuantitativamente el efecto DPR de un gel es mediante la relación entre RRF al agua y el RRF al petróleo, Ecuación 2.

$$DPR = \frac{RRF_W}{RRF_O} \quad (2)$$

Donde,

- DPR : Reducción desproporcionada de permeabilidades.
- RRF_W : Factor de resistencia Residual al agua.
- RRF_O : Factor de resistencia Residual al petróleo.

Muchos son los estudios que se han publicado relacionados con las causas del efecto DPR y muchas han sido las hipótesis puestas a prueba [5]. Realmente, hasta el momento no hay consenso en relación a la causa y han surgido diversas interpretaciones para explicar el fenómeno según las condiciones experimentales y procedimientos utilizados. Sin embargo, todas las experiencias llevan a pensar que el efecto DPR es el producto de una combinación entre una invasión preferencial del gelante en los caminos de agua, junto con la capacidad exclusiva del petróleo de deformar el gel y abrirse caminos a través del mismo.

METODOLOGÍA

Considerando la complejidad del fenómeno a representar se propuso realizar la evaluación de aplicabilidad mediante simulación numérica utilizando un modelo conceptual construido a partir de las propiedades observadas en el área en producción del bloque Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco. Sin embargo, para lograr un modelaje representativo del fenómeno de gelificación se decidió realizar previamente, una prueba de desplazamiento para medir el efecto DPR del gel y, luego, representar este comportamiento mediante un modelo de simulación a escala de laboratorio. Los parámetros utilizados para cotejar el comportamiento del gel en el laboratorio fueron utilizados luego en el modelo a escala de campo, en el cual se sensibilizaron las variables de diseño de tratamiento

de geles con el objetivo de evaluar su impacto sobre el petróleo y agua acumulada del pozo después de aplicar el tratamiento. Las variables de diseño evaluadas fueron: el volumen de gel, el corte de agua del pozo al momento del tratamiento y la longitud de la sección del pozo invadida.

PRUEBA DE DESPLAZAMIENTO DINÁMICO

Las pruebas de desplazamiento dinámico tienen como objetivo evaluar el comportamiento de un sistema químico en el medio poroso a las condiciones de presión y temperatura prevalecientes en la formación. La Fig. 1 muestra el diagrama esquemático del equipo de desplazamiento dinámico diseñado para dicha prueba. Las condiciones de la prueba se muestran en la Tabla 1.

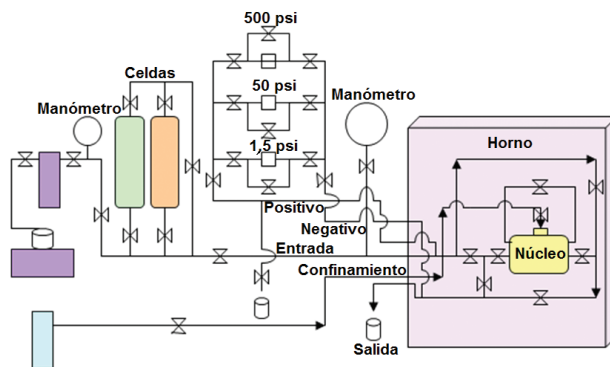


Fig. 1. Diagrama esquemático del equipo de desplazamiento dinámico

Tabla 1. Condiciones de la prueba de desplazamiento dinámico

Temperatura	60 °C
Presión a la salida	14,7 lpc
Presión de confinamiento	1500 lpc
Fase acuosa	Salmuera; 4270 ppm TDS y 0,5 cps a 60 °C
Fase oleíca	Aceite mineral; 26,2 API y 140 cps a 60 °C
Tapón de núcleo	Berea; 3,8 cm diámetro y 5,4 cm longitud

El procedimiento experimental utilizado fue el siguiente:

1. Medición del volumen poroso del núcleo por diferencia de masa, muestra saturada y muestra seca.
2. Ensamblaje del núcleo en la celda, inyección de agua y medición de la permeabilidad absoluta.
3. Inyección de aceite y medición de la permeabilidad efectiva al aceite y SWC.
4. Inyección de agua y medición de la permeabilidad efectiva al agua y SOR.
5. Inyección de 3 volúmenes porosos (VP) de solución gelificante (gelante) y cierre del núcleo por 72 h para permitir completa gelificación del sistema.

6. Inyección de agua y medición de la permeabilidad efectiva al agua en presencia de gel y cálculo del RRF_w .

7. Inyección de aceite y medición de la permeabilidad efectiva al aceite en presencia de gel, cálculo del RRF_o .

Las permeabilidades antes y después del gel se calcularon a partir de los diferenciales de presión medidos durante la inyección de cada fluido a distintos caudales. Conocidas las dimensiones del tapón y las viscosidades de los fluidos, se aplicó la Ley de Darcy (Ecuación 3) para flujo lineal:

$$K = \frac{Q \cdot L}{A \cdot P} \quad (3)$$

Donde,

- : Tipo de Fluido (Petróleo, Agua)
- K : Permeabilidad efectiva del fluido " α "
- Q : Caudal del fluido " α "
- L : Longitud del núcleo
- : Viscosidad del fluido " α "
- A : Área de la sección transversal del núcleo
- P : Diferencial de presión.

Las saturaciones residuales fueron obtenidas a través de un balance de materiales entre la inyección y el volumen de fluido efluente.

SIMULACIÓN NUMÉRICA

Las simulaciones a escala laboratorio y campo fueron realizadas utilizando el simulador numérico STARS™ (*Steam, Thermal and Advanced Process Reservoir Simulator*) de CMG (*Computer Modelling Group*).

• Simulación numérica a escala de laboratorio

El objetivo de esta etapa del estudio fue ajustar los diferenciales de presión medidos en la prueba de desplazamiento dinámico antes, durante y después de la inyección del gel en el núcleo.

Construcción del Modelo

Asumiendo que debido a las pequeñas dimensiones del núcleo no hay segregación gravitacional y que el flujo fluye en una sola dirección, se construyó un modelo 1D con 250 celdas en la dirección "i" y unas dimensiones totales de 5,44 cm de longitud y 3,36 cm tanto de ancho, como de espesor para representar así el área transversal del núcleo utilizado en el laboratorio (Fig. 2).

Las propiedades de la roca, los fluidos, así como las condiciones iniciales del modelo, se asignaron con base en las propiedades del núcleo y condiciones utilizadas en la prueba de desplazamiento.

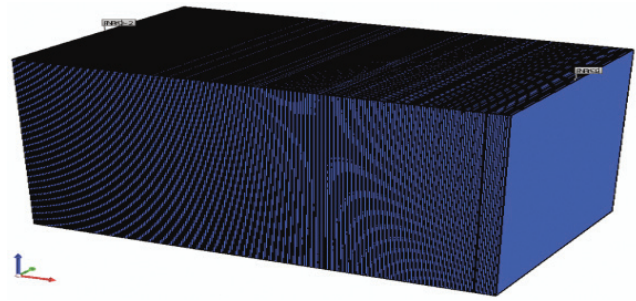


Fig. 2. Modelo de simulación 1D

Modelaje del diferencial de presión antes de la inyección de gel

El parámetro de cotejo fue el diferencial de presión generado en los extremos de la cara del núcleo por la inyección y producción de los fluidos.

Para lograr el ajuste se estableció la dirección del flujo de los fluidos en el modelo igual a la dirección de inyección de los fluidos en el núcleo, dirección "i". Como radio del pozo en el modelo se utilizó el radio de la tubería usada para la inyección de los fluidos en la prueba de laboratorio. Adicionalmente, se estableció un modelo de flujo lineal para el cálculo del índice de productividad de los pozos.

Ajuste del diferencial de presión durante la inyección de gel

Para el ajuste del diferencial de presión durante el proceso de inyección del gel, se determinaron los parámetros críticos que deben ser considerados en un modelo de simulación química, específicamente de sistemas gelificantes, los cuales se explican a continuación:

• Cinética de la reacción

La cinética de la reacción se define a partir de la constante de velocidad y de la estequiometría de la reacción. Debido a que no existe una caracterización adecuada de los parámetros que describen la reacción química de la formulación de gel usada en este estudio en particular, se definió una pseudoreacción simple con el fin de modelar la formación de gel. En esta pseudoreacción se define como reactivo un componente llamado solución *gelificante*, representado por la mezcla del polímero y entrecruzadores; y como producto de la reacción un componente llamado gel.

La reacción es la siguiente:



En este caso se asumió que la reacción se produce en una sola etapa y que por lo tanto, el número de moléculas que participa en la reacción es igual a la estequiometría total de la reacción, lo que implica que la reacción es de primer orden.

La constante de velocidad de la reacción (k) se determinó usando la ley de velocidades de una reacción (Ecuación 4), la cual es de primer orden y posee la siguiente forma:

$$\frac{d[Reactivo]}{dt} = -k[Reactivo] \quad (4)$$

Integrando, se obtiene la ecuación 5.

$$\ln[Reactivo] = -k.t + \ln[Reactivo]_0 \quad (5)$$

Sustituyendo, se obtiene la Ecuación 6.

$$\ln[SolGelificante] = -k.t + \ln[SolGelificante]_0 \quad (6)$$

Donde $[SolGelificante]_0$ es la concentración inicial del reactivo. Despejando la constante cinética de la velocidad, se obtiene la Ecuación 7.

$$k = \frac{\ln[SolGelificante]_0 - \ln[SolGelificante]}{t} \quad (7)$$

Para obtener el valor de k , trabajos previos [6] han utilizado el concepto de tiempo de vida media de una reacción, el cual se define como el tiempo necesario para que se consuma o se transforme la mitad de la concentración inicial del reactivo, Ecuación 8:

$$[SolGelificante] = \frac{[SolGelificante]_0}{2} \quad (8)$$

Sustituyendo la ecuación 8 en la ecuación 7 se obtiene la Ecuación 9:

$$k = \frac{\ln[SolGelificante]_0 - \ln \frac{[SolGelificante]_0}{2}}{t_{1/2}} \quad (9)$$

O lo que es lo mismo,

$$k = \frac{\ln[2]}{t_{1/2}} \rightarrow k = \frac{0,6931}{t_{1/2}} \quad (10)$$

La Ecuación 10 describe la constante cinética en función del tiempo de vida media para reacciones de primer orden. Como se puede apreciar, el tiempo de vida media no depende de la concentración inicial, por lo tanto, es una constante que caracteriza el sistema.

En esta etapa del estudio se asumió que el tiempo de vida media es igual al tiempo de gel inicial de la formulación evaluada, lo que permitió calcular un valor inicial de k , a partir del cual se realizaron sensibilidades hasta encontrar el valor que mejor se ajustara a los resultados experimentales.

• Peso molecular y fracción molar de la solución gelificante

La solución gelificante evaluada en este estudio está compuesta por un polímero y dos entrecruzadores. Para determinar el peso molecular de esta solución se utilizó el método del promedio ponderado del peso molecular por la concentración de cada componente. En la Tabla 2 se pueden observar los pesos moleculares de cada componente.

Tabla 2. Peso molecular de cada componente de la solución gelificante

Componente	Peso Molecular (g/mol)
Polímero	100000
Entrecruzador 1	30
Entrecruzador 2	126

El peso molecular de la solución gelificante se determinó a través de la Ecuación 11.

$$PM_{SolGel} = \frac{PM_P.C_P + PM_{E1}.C_{E1} + PM_{E2}.C_{E2}}{C_P + C_{E1} + C_{E2}} \quad (11)$$

Donde,

- PM_{SolGel} : Peso molecular de la solución gelificante
- PM_P : Peso molecular del polímero
- PM_{E1} : Peso molecular del entrecruzador 1
- PM_{E2} : Peso molecular del entrecruzador 2
- C_P : Concentración de polímero
- C_{E1} : Concentración de entrecruzador 1
- C_{E2} : Concentración de entrecruzador 2.

Los moles de la solución gelificante y los moles de agua se determinaron a través de las Ecuaciones 12 y 13, respectivamente.

$$Moles_{solGel} = \frac{m_P + m_{E1} + m_{E2}}{PM_{SolGel}} \quad (12)$$

$$Moles_{agua} = \frac{m_{agua}}{PM_{agua}} \quad (13)$$

Donde,

- $Moles_{SolGel}$: Número de moles de la solución gelificante
- m_p : Masa de polímero
- m_{E1} : Masa de entrecruzador 1
- m_{E2} : Masa de entrecruzador 2
- PM_{SolGel} : Peso molecular de la solución gelificante
- $Moles_{agua}$: Número de moles de agua
- m_{agua} : Masa de agua
- PM_{agua} : Peso molecular del agua.

Finalmente, la fracción molar de la solución gelificante en la mezcla se calculó a través de la Ecuación 14.

$$X_{SolGel} = \frac{moles_{SolGel}}{moles_{mezcla}} \quad (14)$$

Donde,

- X_{SolGel} : Fracción molar de la solución gelificante en la mezcla.
- $moles_{SolGel}$: Numero de moles de la solución gelificante.
- $moles_{agua}$: Numero de moles de la mezcla.

Los moles totales de la mezcla corresponden a la suma de los moles de solución gelificante y los moles de agua.

• Regla de mezclado no - lineal para la viscosidad de la fase acuosa

Para modelar la viscosidad de la mezcla compuesta por el polímero, entrecruzadores (solución gelificante) y agua, se empleó el método basado en la regla de mezcla no – lineal para un componente clave [7]. Dado que los entrecruzadores no contribuyen al aumento de la viscosidad de la mezcla, el componente clave en este caso es el polímero. Para el cálculo de los factores no lineales requeridos por el simulador, se utilizaron medidas de viscosidad de la mezcla a distintas concentraciones de polímero realizadas en un reómetro de cilindro rotacional.

Ajuste del diferencial de presión después de la inyección de gel

Para cotejar los diferenciales de presión obtenidos después de la inyección de gel, se definió el producto de la reacción de gelificación como un componente en fase sólida, el cual, una vez que se forma, reduce la porosidad y la permeabilidad del medio poroso.

Adicionalmente, y con el objetivo de modelar el efecto DPR, se consideró que el gel que se forma dentro del medio poroso afecta de forma preferencial la capacidad del flujo del agua. A

continuación, se explican los dos comandos utilizados para lograr reproducir este comportamiento.

Para modelar la disminución de la permeabilidad absoluta de la roca en función de la concentración de gel formado en sitio (en fase sólida), se utilizó el comando “PERMCK” el cual representa la variación de la permeabilidad en función de la porosidad a través de la ecuación de Carman y Kozeny (Ecuación 15).

$$K_{AbsMod}(\phi) = K_{orig} \left(\frac{\phi_{Mod}}{\phi_{Orig}} \right)^{CKPOWER} \left(\frac{1 - \phi_{Orig}}{1 - \phi_{Mod}} \right)^2 \quad (15)$$

Donde,

- $K_{AbsMod} ()$: Permeabilidad modificada después de la inyección de gel.
- K_{orig} : Permeabilidad absoluta antes de la inyección de gel.
- Mod : Porosidad modificada luego de la inyección de gel.
- $Orig$: Porosidad original antes de la inyección de gel.
- $CKPOWER$: exponente que indica la variación de la permeabilidad en función de la porosidad.

La porosidad final depende de cuánto gel se forma y del volumen que esta fase sólida ocupe dentro del medio poroso. Ahora bien, la relación entre la porosidad final y la permeabilidad absoluta resultante es controlada mediante el exponente “CKPOWER”. Este parámetro fue sensibilizado hasta lograr el ajuste de la permeabilidad de la fase petróleo después de la inyección del gel.

Obviamente, la reducción de la permeabilidad absoluta del tapón mediante la aplicación de este comando genera una disminución equivalente o proporcional en la capacidad de flujo de ambas fases, agua y petróleo. Para reproducir el comportamiento de reducción desproporcionado de la permeabilidad se utilizó un comando adicional.

El comando “BLOCKAGE” permite calcular un factor de restricción al flujo de una determinada fase en función de la concentración del componente sólido en el medio poroso, Ecuación 16.

$$RRF_w = 1 + RRSFT \cdot \max(0, C_{SJ} - Sld_{min}) \quad (16)$$

Donde,

- RRF_w : Factor de restricción al agua
- C_{SJ} : Concentración de gel
- $RRSFT$: Factor de restricción de flujo de un componente capturado
- Sld_{min} : Concentración mínima sólida para que comience el bloqueo.

El Sld_{min} es un valor de concentración mínima determinada por el usuario, el cual se definió igual a cero. El factor de restricción de flujo, $RRSFT_{max}$, requerido por el simulador como dato de entrada, se sensibilizó partiendo inicialmente de un valor calculado con la ecuación 16, para determinar este valor se calculó el $RRFW$ a partir de la concentración de gel determinada por el simulador y de la permeabilidad efectiva al agua después del gel obtenida en la prueba de desplazamiento. Para esto último fue necesario considerar la relación mostrada en la Ecuación 17.

$$RRFW = \frac{K_{AbsMod} \cdot K_{rw}}{K_w} \quad (17)$$

Donde,

- K_{AbsMod} : Permeabilidad absoluta modificada después de la inyección de gel
- K_{rw} : Permeabilidad relativa al agua
- K_w : Permeabilidad efectiva al agua después de la inyección de gel.

Esta Ecuación se deriva de la Ecuación 1, en la cual se sustituyó la permeabilidad efectiva al agua antes de la inyección de gel, por la

permeabilidad absoluta multiplicada por la permeabilidad relativa al agua.

• Simulación numérica a escala de campo

Esta etapa consistió en la evaluación de la tecnología de geles en un modelo de yacimiento a escala real para evaluar la respuesta de un pozo horizontal a un tratamiento de control de agua con geles.

Es importante destacar que en esta etapa se trabajó con los parámetros cinéticos (constante cinética de velocidad de la reacción, viscosidad de la solución gelificante y factores de variación de la permeabilidad) obtenidos mediante el cotejo de la prueba de laboratorio.

Dado que la mayoría de los pozos horizontales en Venezuela se encuentran en la Faja Petrolífera del Orinoco, se construyó un modelo con base en las características de un área perteneciente al bloque Junín, el cual presenta problemas de elevada producción de agua que afectan la producción de petróleo [8, 9]. El área Junín está localizada en el flanco sur de la cuenca oriental de Venezuela, en la parte central de la Faja Petrolífera del Orinoco (Fig. 3). Tiene un área de aproximadamente 8326 km², divididos en doce bloques.



Fig. 3. Ubicación del Bloque Junín

Los yacimientos principales pertenecen a la Formación Oficina, la cual está compuesta por una serie de arenas no consolidadas y lutitas apiladas. El sistema depositacional está dividido en dos partes, la parte somera de origen deltaico y la parte profunda de origen fluvial, hacia la parte basal de la Formación Oficina existe un gran acuífero regional.

Construcción de modelo de yacimiento

El mallado de simulación utilizado para la representación del yacimiento fue una malla cartesiana de 38750 celdas. En el centro de la malla a lo largo de un espesor de 12 pies se modificó la arena neta petrolífera (*net to gross*) asignando de forma aleatoria valores de 0 o 1, esto con la finalidad de simular el efecto de canalización vertical del agua desde el acuífero hasta los pozos a través de las discontinuidades de lutitas típicas del bloque Junín [1]. Las celdas con valores 0 indican que no hay transferencia de flujo (sello), actuando en este caso como una lutita con 0% de arena, mientras que los valores de 1 indican que la roca es 100% arena permitiendo el flujo a través de ella. En la Fig. 4 y 5 se muestran una vista de la sección transversal del modelo y una vista areal de las celdas con el *net to gross* modificado.

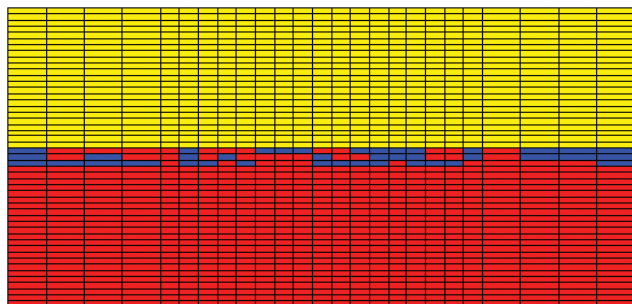


Fig. 4. Sección transversal del modelo con la arena neta petrolífera (*net to gross*) modificado

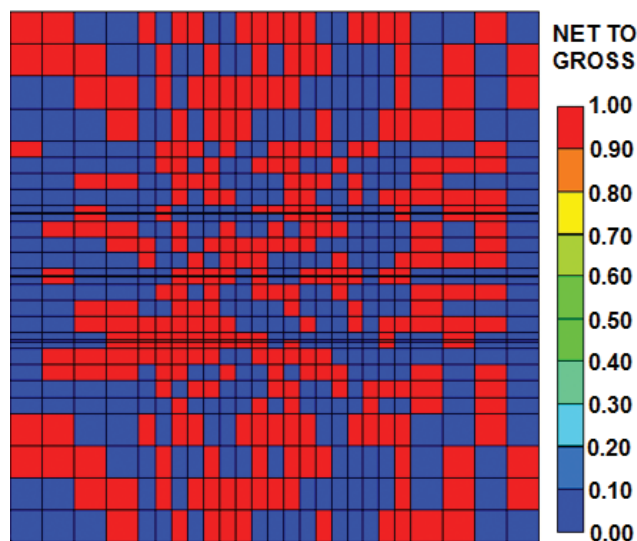


Fig. 5. Vista areal de las celdas con la arena neta petrolífera (*net to gross*) modificado

Las propiedades de la roca y los fluidos, la interacción roca-fluido y las condiciones iniciales del modelo se establecieron de acuerdo con la bibliografía consultada sobre las características del área Junín [10, 11]. En la Tabla 3 y 4 se pueden observar algunas de estas propiedades.

Tabla 3. Propiedades del área Junín

Porosidad (%)	25
Permeabilidad $i = j$ (mD)	20000
Permeabilidad k (mD)	2000
Profundidad (pies)	1200
Espesor (pies)	200
Presión de saturación (psia)	625

Tabla 4. Propiedades del área Junín

Factor volumétrico de formación del petróleo, B_o , (BY/BN)	1,05
Relación gas – petróleo en solución (PCN/BN)	60
Rango de viscosidad a condiciones de yacimiento (cP)	1000 a 6000
Gravedad API a condiciones de yacimiento	8,5

Diseño de los pozos

Tomando en cuenta la distribución general de los pozos en la Faja Petrolífera del Orinoco, se colocaron 3 pozos productores horizontales en paralelo, con una separación de 600 pies entre cada pozo y una longitud de la sección horizontal de 2550 pies. La evaluación de la producción de estos pozos se realizó en un período de 8 años.

ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

Para realizar este estudio fue necesario identificar cuáles parámetros relacionados con la aplicación del tratamiento de geles tienen mayor influencia en la producción total de agua (W_p) y petróleo (N_p). Para ello, se empleó una técnica de diseño experimental que permitió conocer qué variables generan mayores cambios en el resultado del tratamiento.

Los parámetros que fueron analizados en este estudio son los siguientes:

1. Volumen de gel inyectado.
2. Corte de agua al momento de la inyección del gel.
3. Técnica de colocación
 - Inyección desde el cabezal: inyección de gel en toda la sección horizontal.
 - Aislamiento mecánico utilizando empaaduras: colocación selectiva del gel en la sección de entrada del agua.

Los valores mínimos y máximos evaluados de volumen de gel y corte de agua al momento de la inyección se establecieron tomando en cuenta aplicaciones previas en campo realizadas por PDVSA Intevep en pozos verticales. Mientras que la técnica

de colocación del gel se estableció en función de la longitud del pozo y de la longitud de la sección de entrada del agua. En la Tabla 5 se pueden observar los valores mínimos y máximos de los parámetros evaluados.

Tabla 5. Valores mínimos y máximos de los parámetros evaluados

Parámetro	Valor mínimo	Valor máximo
Volumen de Gel	500 bbl	2500 bbl
Momento en que se aplica el tratamiento	40% (Corte de Agua)	80% (Corte de Agua)
Técnica de colocación: Longitud que abarca la Inyección del gel	150 pies (Inyección Selectiva)	2550 pies (Inyección desde cabeza, abarca toda la sección horizontal)

• Diseño Experimental

En esta investigación se decidió utilizar el diseño *full factorial* con la finalidad de conocer el efecto de cada variable individualmente, así como de las diferentes interacciones entre las variables sobre la producción total de agua (Wp) y petróleo (Np). Para esto se consideraron todas las posibles combinaciones de los dos niveles de los 3 parámetros y se construyó una matriz de diseño ²³, donde cada una representa un escenario de tratamiento. Por lo tanto, se realizaron 8 simulaciones en las cuales se analizaron todas las posibles combinaciones de los niveles de cada parámetro. En la Tabla 6 se puede observar la matriz de simulación generada del diseño *full factorial*.

Tabla 6. Matriz de simulación, diseño full factorial ²³

Caso	Volumen de Gel	Corte de Agua	Longitud
1	2500	80	2550
2	500	40	150
3	2500	40	150
4	500	80	150
5	500	40	2550
6	2500	80	150
7	2500	40	2550
8	500	80	2550

OPTIMIZACIÓN DEL DISEÑO DEL TRATAMIENTO

Una vez determinados los parámetros que ejercen mayor influencia, se procedió a construir una superficie de respuesta utilizando los resultados de las simulaciones, con la finalidad de obtener el modelo matemático que mejor se ajusta a los resultados de relación agua-petróleo acumulada. Utilizando el método de mínimos cuadrados, se determinaron los coeficientes del modelo polinómico necesarios para construir la ecuación matemática de cada una de las superficies de respuesta para la relación agua-petróleo (RAP) de cada uno de los pozos.

Finalmente, se establecieron los valores de los parámetros estudiados que permitieron obtener los mejores resultados de las variable objetivo definidas. El método empleado para optimizar la superficie fue a través de las derivadas parciales.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

• Prueba de desplazamiento dinámico

En las Tablas 7 y 8 se pueden observar los resultados obtenidos en la prueba de desplazamiento dinámico antes y después de la inyección del gel respectivamente.

Tabla 7. Resultados de la prueba de desplazamiento antes de la inyección de gel

Parámetro	Resultado
Volumen poroso (cc)	13,53
Porosidad (%)	21,93
Permeabilidad efectiva al petróleo (mD)	3524,26
Saturación de agua irreducible (%)	29,05
Permeabilidad efectiva al agua (mD)	307,67
Saturación de petróleo residual (%)	17,74

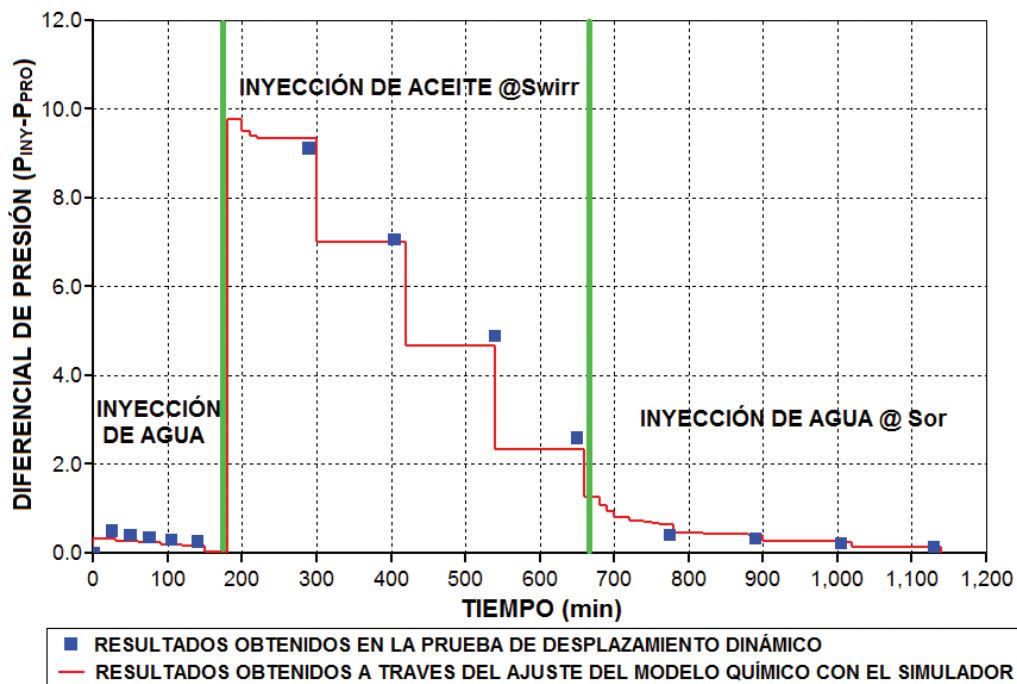
Tabla 8. Resultados de la prueba de desplazamiento después de la inyección de gel

Parámetro	Resultado
Permeabilidad efectiva al agua (mD)	9,02 – 26,25
Factor de resistencia residual al agua promedio	17,52
Permeabilidad efectiva al petróleo (mD)	709,69 – 1213,64
Factor de resistencia residual al petróleo promedio	3,74

• Simulación numérica

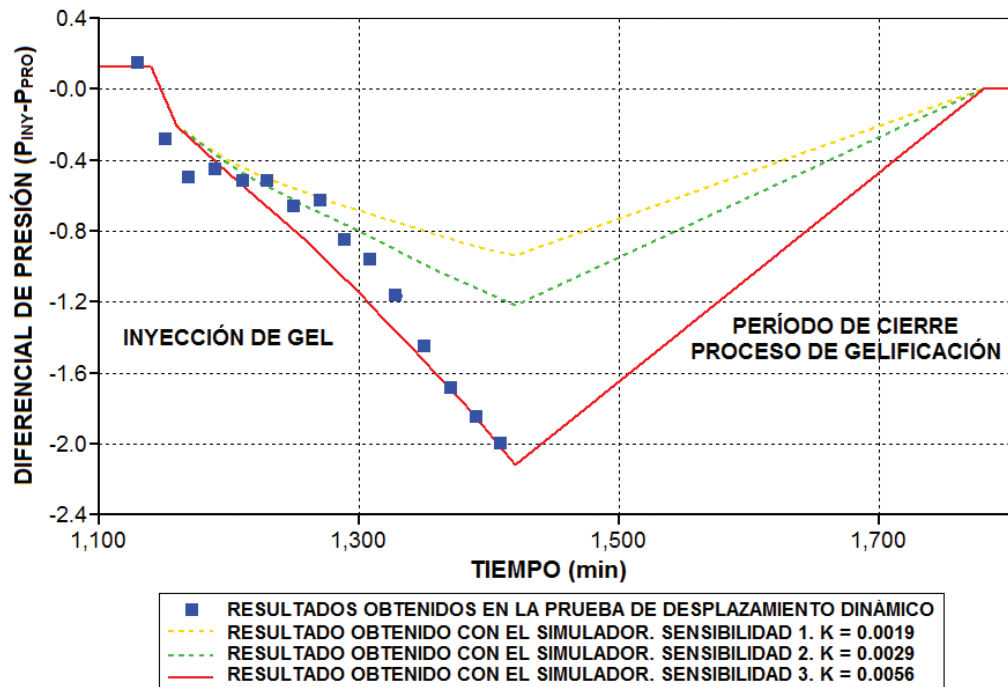
Simulación numérica a escala de laboratorio

En la Fig. 6 se muestran los diferenciales de presión obtenidos en el modelo de simulación y en la prueba de desplazamiento dinámico *antes de la inyección de gel*. Al comparar los resultados obtenidos se puede observar un excelente cotejo de los diferenciales de presión para cada jeuna de las tasas de inyección en cada etapa, permitiendo avanzar a la siguiente fase y garantizando que los diferenciales de presión originados posteriormente dependan solo de la inyección del nuevo fluido, es decir, del gel.



Para el ajuste del diferencial de presión *durante la inyección de gel* se realizaron sensibilidades en el parámetro clave de formación del gel como lo es la constante cinética de velocidad de reacción. En la Fig. 7 se muestran los diferenciales de

presión obtenidos en el modelo de simulación de la prueba de desplazamiento dinámico, durante la inyección de la solución gelificante a tasa constante para distintos valores de constante cinética.



A medida que aumenta el valor de la constante se observa que el diferencial de presión obtenido de la simulación se acerca más al resultado de la prueba, indicando que el tiempo necesario para que se transforme la mitad del reactivo es menor al valor asumido (6 horas). Como resultado de las sensibilidades se obtuvo que con una constante cinética igual a $0,0056 \text{ min}^{-1}$ se logró un ajuste satisfactorio específicamente con los puntos finales de diferencial de presión de la prueba de laboratorio. El perfecto ajuste de estos últimos puntos garantiza que con el modelo de simulación se obtuvo la consistencia final del gel alcanzada en la prueba de laboratorio, ya que los puntos iniciales representan el proceso de la reacción entre el polímero y los entrecruzadores, pero solo los puntos finales representan el gel ya formado.

Una vez obtenido el gel como producto final de la reacción, se modeló el efecto DPR mediante dos factores cada uno destinado a

controlar la restricción medida en la prueba de laboratorio a cada fase. Para el bloqueo al agua se calculó un factor de restricción de flujo ($RRSFT$) utilizando como dato el RRF_w obtenido de la prueba de desplazamiento y la concentración final de gel formado en el núcleo obtenido a partir de la simulación, el $RRSFT$ obtenido luego de aplicar la ecuación 17 fue de $918000 \text{ cm}^3/\text{gmol}$. Para el bloqueo a la fase de petróleo se utilizó la ecuación de Carman y Kozeny utilizando como dato el RRF_o obtenido de la prueba de desplazamiento y la reducción de porosidad del núcleo como consecuencia de la formación del gel obtenida a partir de la simulación, el exponente $CKPOWER$ obtenido utilizando la ecuación 19 y sensibilidades adicionales fue de 8,5. En la Fig. 8 se muestra el cotejo de los diferenciales de presión después de la inyección de gel, durante la inyección a diferentes tasas de agua y aceite.

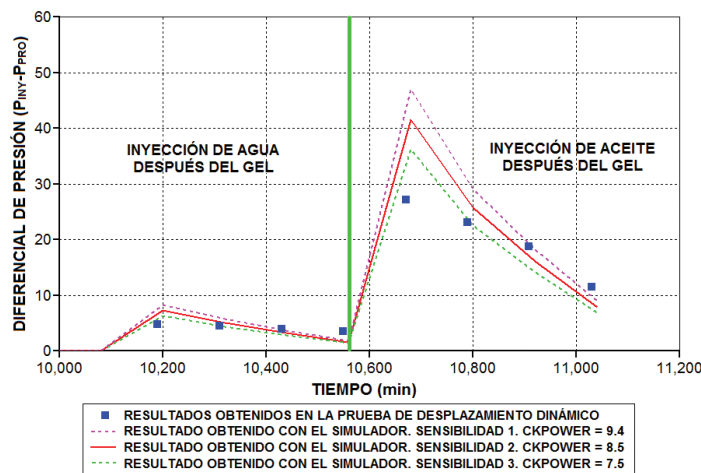


Fig. 8. Sensibilidades realizadas para el ajuste del diferencial de presión

En la Fig. 9 se puede observar el mejor ajuste de los diferenciales de presión obtenidos con el modelo químico de geles del simulador

con los resultados obtenidos en todas las etapas de la prueba de desplazamiento dinámico realizada en el laboratorio.

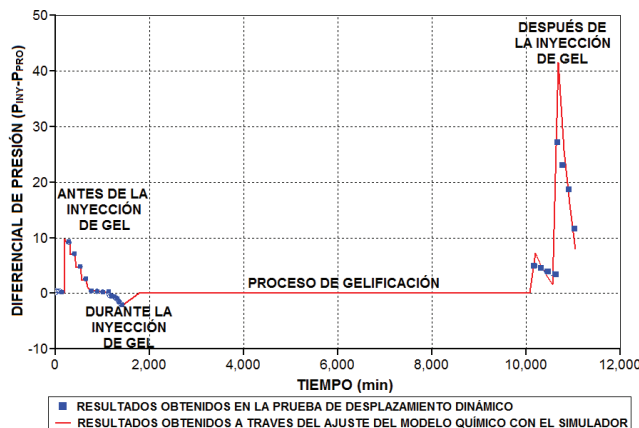


Fig. 9. Ajuste del modelo químico de simulación

Simulación numérica a escala de campo

El origen del agua producida en los pozos de Junín proviene de un fuerte acuífero, el cual se canaliza a través de zonas de alta permeabilidad (arenas) conectadas a lutitas entrelazadas y apiladas, originando un problema de encrestamiento puntual en la sección horizontal de los pozos, el modelo construido representa este fenómeno. En la Fig. 10 se puede observar el avance del agua hacia cada pozo, después de un período de producción de 8 años.

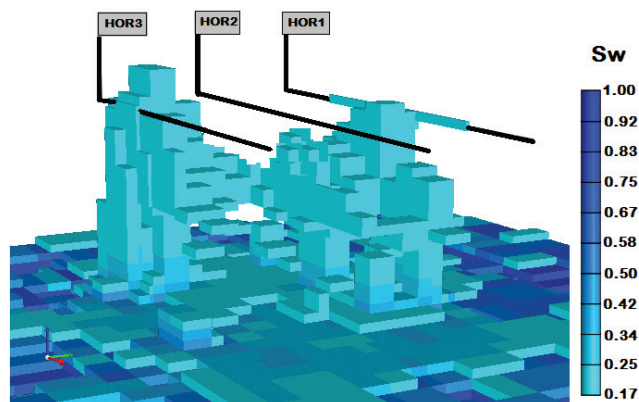


Fig. 10. Imagen 3D del avance del agua desde el acuífero hacia cada uno de los pozos

• Análisis de Sensibilidad

En la Fig. 11 se pueden observar los efectos producidos por cada uno de los parámetros estudiados y sus interacciones (volumen de gel inyectado, corte de agua al momento de la inyección y técnica de colocación) para la producción de petróleo acumulada. De este análisis se obtuvo que tanto el efecto de los tres parámetros estudiados como el de sus interacciones es poco significativo, ya que solo producen ligeros cambios menores al 3%, es decir, el N_p no se ve muy afectado por el tratamiento de geles.

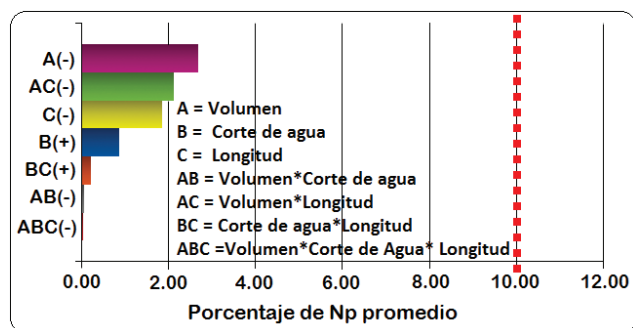


Fig. 11. Diagrama de Pareto para el N_p

Por el contrario, para la relación agua-petróleo (RAP) se obtuvo que el volumen de gel y la longitud de la sección horizontal del pozo tratada por el gel generan un efecto muy significativo, mucho mayor al 10% (Fig. 12), por lo tanto, estos son los parámetros con mayor influencia en la RAP acumulada, mientras que el efecto del corte de agua y su interacción con los otros parámetros es poco significativo, ya que solo producen ligeros cambios menores al 5%.

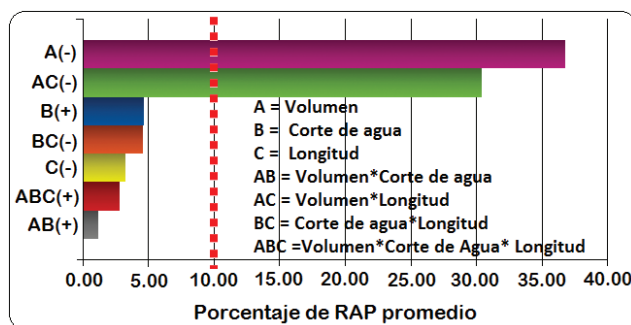


Fig. 12. Diagrama de Pareto para la RAP

Con base en estos resultados se decidió realizar un estudio minucioso del efecto de los dos parámetros que más influyen en el tratamiento de geles (volumen de gel y la longitud de la sección horizontal), para ello se realizó un nuevo diseño *full factorial* ³², en este diseño se trabajó con los valores mínimos y máximos utilizados anteriormente de volumen de gel y longitud, y se agregó como otro nivel (el valor medio entre estos puntos) para un valor específico de corte de agua ya que no genera un efecto significativo en la respuesta. En la Tabla 9 se pueden observar los valores de los parámetros evaluados en el diseño *full factorial* ³².

Tabla 9. Valores de los parámetros evaluados, *diseño full factorial* ³²

Parámetro	Valor mínimo	Valor medio	Valor máximo
Volumen de Gel	500 bbl	1500 bbl	2500 bbl
Longitud que abarca la Inyección del gel	150 pies	1350 pies	2550 pies

• Generación de la superficie de respuesta

Una vez creado el diseño *full factorial* de tres niveles, fue posible generar una superficie de respuesta ajustando los parámetros con efectos mayores al 10%, conjuntamente con los efectos principales de segundo orden. Al momento de generar la ecuación que define la superficie de respuesta se colocaron como parámetros el volumen de gel y la longitud, y se evaluó para un corte de agua de 80%.

La Fig. 13 representa la superficie de respuesta generada, en esta se indica el aporte de los parámetros sobre la RAP, limitados entre los rangos establecidos.

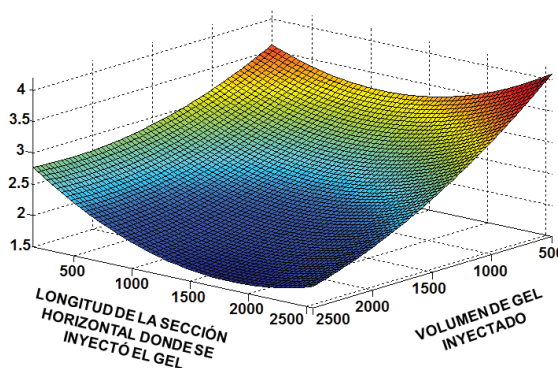


Fig. 13. Superficie de respuesta generada

En esta superficie, se puede observar que se alcanza la mínima relación agua-petróleo (RAP) al inyectar la mayor cantidad de gel en una sección un poco mayor al punto de entrada del agua en el pozo, no siendo necesario aplicar el tratamiento desde el cabezal a toda la sección horizontal del pozo.

• Optimización del diseño del tratamiento

Una vez obtenido el escenario de diseño óptimo de tratamiento de geles, se procedió a comparar los resultados de este escenario con el caso base, en el cual los pozos se mantienen abiertos a producción sin efectuar ningún tratamiento de control de agua, Fig. 14 y 15.

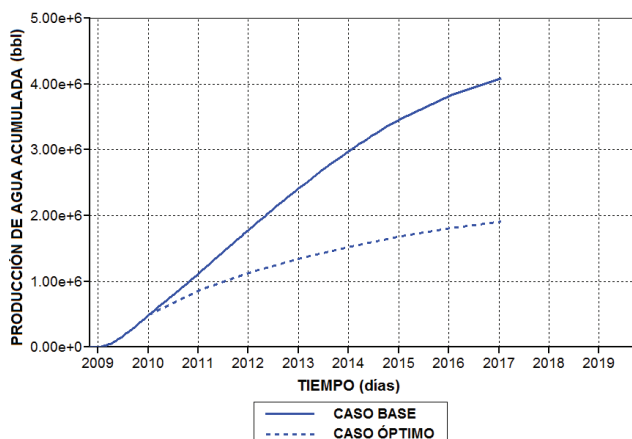


Fig. 14. Comparación de la producción de agua acumulada entre el caso base y el caso óptimo

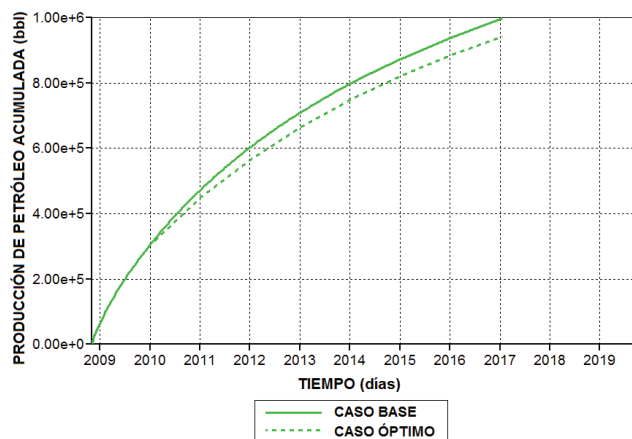


Fig. 15. Comparación de la producción de petróleo acumulada entre el caso base y el caso óptimo

De acuerdo con los resultados obtenidos, la aplicación de geles en pozos horizontales es factible cuando existen limitaciones para el manejo de agua en superficie, en aquellos campos en que la capacidad instalada para transporte y tratamiento de agua haya sido subestimada en su diseño inicial, la cantidad de barriles de petróleo producido va a verse restringida a medida que aumenta el corte de agua de los pozos. Este escenario se presenta actualmente

en algunos campos de la Faja Petrolífera del Orinoco [8] en los cuales algunos pozos han sido cerrados de forma prematura, no por ausencia de reservas de petróleo, sino porque la producción de agua asociada a ese petróleo no puede ser manejada en superficie.

En casos como este, la aplicación de geles para disminuir la producción de agua puede verse como una alternativa atractiva al cierre prematuro de los pozos.

CONCLUSIONES

1. Los parámetros críticos que deben ser considerados para el modelaje de tratamientos con sistemas gelificantes son: cinética de la reacción de gelificación, la viscosidad de la solución gelificante y la reducción desproporcionada de permeabilidad.
2. Se logró cotejar los datos experimentales medidos en la prueba de desplazamiento dinámico después de la inyección del gel, utilizando un modelo cinético simplificado y considerando el gel en el medio poroso como un medio sólido, capaz de reducir distintivamente la permeabilidad absoluta de la formación y la permeabilidad efectiva al agua.
3. El análisis de sensibilidad a escala de campo indicó que el volumen de gel y la longitud de la sección horizontal del pozo tratada son los parámetros de diseño de un tratamiento de geles con mayor influencia en la RAP y en la producción de agua acumulada. El corte de agua del pozo al momento de la inyección del gel no genera cambios significativos en los resultados.
4. La producción de petróleo acumulada no varía significativamente con los cambios en los parámetros de diseño del tratamiento con geles.
5. La mínima RAP se obtiene cuando se utiliza un gran volumen de gel y se inyecta de forma selectiva en la sección que aporta agua y sus alrededores. La inyección desde el cabezal a toda la sección horizontal del pozo resulta poco efectiva.
6. Bajo las condiciones evaluadas, la inyección de geles como método de control de agua permite reducir la producción de agua en el caso óptimo en más del 50%, afectando ligeramente la producción de petróleo (disminución de aproximadamente 5%).
7. Este trabajo sienta las bases metodológicas para la evaluación de la aplicabilidad de un tratamiento de geles.

RECOMENDACIONES

1. Caracterizar la cinética de gelificación a través de métodos experimentales para alimentar el simulador.
2. Evaluar un método experimental para medir la cantidad de gel formado en el núcleo y así validar los resultados obtenidos en la simulación.
3. Realizar un análisis técnico-económico de la aplicación de la tecnología de geles para definir factibilidad de aplicación en campos, que incluya evaluación de laboratorio a condiciones

reales, simulación numérica, factibilidad operacional y evaluación económica de los resultados.

4. Evaluar modelos numéricos que permitan representar el comportamiento de los geles en el medio poroso.

REFERENCIAS

[1] Bailey, B., Crabtree, M., Tyrie, J., Elphick, J., Kuchuk, F., Romano, C., Roodhart, L. (2000). Control del Agua. Oilfield Review Verano 2000, Schlumberger.

[2] Daneshy, A. (2004). Control de Agua. Engineering Consultants.

[3] Singhal, A. (2004). Some lessons on application of horizontal wells from the western Canadian experience. Artículo Técnico SPE 89372 presentado en el simposio de recuperación mejorada de petróleo SPE. Tulsa, USA.

[4] Alves, Y., Inizan, M., Draoui, E. Germain, P. (2009). Water Production Management Pilot: High rate Water producer well in the "RC" cluster of Petrocedeno Field, Junin Area: Studies and Basis of design. Artículo Técnico presentado en el Congreso Mundial de Crudo Pesado. Puerto la Cruz, Venezuela.

[5] Liang, J.; Seright, R.S. (1997). Further investigations of why Gels reduce Kw more than Ko. Artículo Técnico SPE 37249 presentado en el Simposio Internacional de Química del Petróleo. Houston, Texas.

[6] Scott, T., Roberts, L. J., Sharpe, S. R., Clifford, P.J., Sorbie, K.S. (1985). In-situ gel calculations in complex reservoir systems using a new chemical flood simulator. Artículo Técnico SPE 14234 presentado en la Conferencia Técnica Anual SP. Las Vegas, USA.

[7] CMG (Computer Modelling Group Ltd), STARS – Advanced process and thermal reservoir simulator, user's manual, version 2009.10.

[8] Pereira, E., Vincent, G., Ichbia, J. (2008). Water Production in extra heavy oil environment: Controlling the risks, optimizing the production. Artículo Técnico presentado en el Congreso Mundial de Crudo Pesado. Edmonton, Canadá.

[9] Marcos, J., Pardo, E., Casas, J., Delgado, D., Rondon, M., Exposito, M., Zerpa, L. (2009). Static and dynamic models of formation water in Sincor Area, Orinoco belt, Venezuela. Artículo Técnico SPE 107378 presentado en la Conferencia Latinoamericana. Texas, USA.

[10] Solorzano, E., Marquez, C., Rodriguez, J. (2009). Regional study of Junin Area of the Faja Petrolífera del Orinoco, Venezuela. Artículo Técnico presentado en el Congreso Mundial de Crudo Pesado. Puerto la Cruz, Venezuela.

[11] Rojas, G., Simon, C., Capoferri, E., Redaelli, M., Marcano, E., Solorzano, E. (2009). 3D Static Model of Oligocene and Lower Miocene Oil Reservoirs, Junin 5 Block, Orinoco Heavy Oil Belt, Venezuela. Artículo Técnico presentado en el Congreso Mundial de Crudo Pesado. Puerto la Cruz, Venezuela.

BIBLIOGRAFÍA

Arangath, R., Mkpasi, E. E. (2002). Water Shut-Off Treatments in Open Hole Horizontal Wells Completed with Slotted Liners. Artículo Técnico SPE 74806 presentado en la Conferencia de Tubería Flexible. Texas, USA.

Arnold, R., Burnett, D., Elphick, J., Feeley, T., Galbrun, M., Hightower, M., Jiang, Z., Khan, M., Lavery, M., Luffey, F., Verbeek, P. (2004). Manejo de la producción de agua: De residuo a recurso. Oilfield Review Otoño 2004, Schlumberger.

Bond, A.J., Blount, C. G., Davies, S. N., Keese, R. F., Lai, Q. J., Loveland, K.R. (2007). Approaches to Profile Modification in Horizontal Slotted Liners at Prudhoe Bay, Alaska. Artículo Técnico SPE 38832 presentado en la Conferencia Técnica Anual SPE. Texas, USA.

Cordero, F. J. (1992). Modelling Horizontal Wells in a Water Drive Reservoir: Guafita Norte Field, South Western Venezuela. Artículo Técnico SPE 23662 presentado en la 2da Conferencia Latinoamericana de Ingeniería de Petróleo, LAPEC. Caracas, Venezuela.

Escobar, V., Sánchez, O., Restrepo, D., Lopera, S. (2004). Nueva metodología de laboratorio para evaluar la efectividad de tratamientos modificadores de permeabilidad relativa. Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia.

Joshi, S. D. (1991). Horizontal Well Technology. Pennwell Books. Tulsa, OK, USA.

Kuehl, R. (2001). Diseño de experimentos. Principio estadísticos de diseño y análisis de investigación. Universidad de Arizona. USA.

Lacy, S., Ding, W., Joshi, S. D. (1992). Horizontal Well Applications and Parameters for Economic Success. Artículo Técnico SPE 23676 presentado en la 2da Conferencia Latinoamericana de Ingeniería de Petróleo, LAPEC. Caracas, Venezuela.

Liang, J.T., Lee, R.L., Seright, R.S. (1993). Gel Placement in Production Wells. Artículo Técnico SPE 20211.

Montgomery, D. (2001). Design and analysis of experiments. Arizona State University. USA.

Odeh, A. (1959). Effect of viscosity ratio on relative permeability. Artículo técnico SPE 1189-G.

Ortiz, A., Julian. (2009). Pore Level Investigation of the Effect of Viscous Coupling, Displacement Flow Rates and Porous Medium Topology on Two-Phase Flow Relative Permeabilities. Tesis de Maestría, Universidad de Calgary. Alberta, Canada.

Pastrana, W., Zárate, M., Muñoz, L., Padilla, E. (2009). Reto Superado: Registros de producción en pozos horizontales con flujo multifásico. Artículo Técnico presentado en el XIII Congreso Colombiano del Petróleo por ACIPET. Bogotá, Colombia.

PDVSA, Intevep. (2003). Tecnología Multigel. Manual. Los Teques, Venezuela.

Prado, M. (2008). Evaluation of the effect of oil viscosity on the disproportionate permeability reduction of a polymeric gel used for controlling excess water production. Tesis de Maestría. Universidad Robert Gordon. Aberdeen, Reino Unido.

Prado, M. (2006). Diagnóstico, Control y Prevención de la Producción Excesiva de Agua en Pozos Horizontales. PDVSA-INTEVEP. Los Teques, Venezuela.

Tolan, M., Boyle, M., Williams, G. (2001). The Use of Fiber-Optic Distributed Temperature Sensing and Remote Hydraulically Operated Interval Control Valves for the Management of Water Production in the Douglas Field. Artículo Técnico SPE 71676-MS presentado en la Conferencia Técnica Anual SPE. Orleans, USA.

Velásquez, A. (2006). Estudio de Simulación numérica de yacimientos para la evaluación de la aplicación de un tratamiento de geles como método de control de agua en el yacimiento G-10 GF-1 del campo Guafita Norte, Estado Apure. Tesis de Pregrado. Universidad de Oriente. Anzoátegui, Venezuela.

Wang, J., Dong, M., Asghari, K. (2006). Effect of Oil Viscosity on Heavy Oil-Water Relative Permeability Curves. Artículo Técnico SPE 99763 presentado en el Simposio de Petróleo Mejorado. Tulsa, USA.



VISIÓN TECNOLÓGICA

EVALUACIÓN DE LA MOJABILIDAD A PARTIR DE LA TÉCNICA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

RESUMEN

Mileydi Rodríguez
PDVSA Intevep

Alida Veliz
PDVSA Intevep

Yefrenck Castro
PDVSA Intevep

Francis Sánchez
PDVSA Intevep

La evaluación de formaciones es una actividad clave en la determinación de reservas y la estimación del potencial de producción de un yacimiento. En la industria del petróleo se realizan diversos análisis a muestras de rocas extraídas de yacimientos con el fin de estimar de manera precisa los volúmenes de petróleo a recuperar. Entre los referidos análisis especiales de núcleos se encuentra la mojabilidad que es una propiedad interfacial de interacción entre la roca y los fluidos del yacimiento. La mojabilidad se define como la tendencia de un fluido de adsorberse sobre una superficie en presencia de otro fluido inmisible y su evaluación a escala de laboratorio puede proporcionar información acerca de la ubicación relativa de los fluidos en la red de poros. El conocimiento de la condición de mojado de un yacimiento permite a los profesionales del área planificar esquemas de explotación óptimos para la recuperación de petróleo. Existen diversas técnicas que permiten evaluar la mojabilidad en rocas de yacimiento siendo la técnica de Amott-Harvey una de las más utilizadas. Esta Técnica consiste en una serie de desplazamientos de fluidos de manera espontánea y forzada, pero su aplicación tiene asociado largos tiempos experimentales, motivo por el cual se han buscado alternativas que ayuden a inferir la verdadera condición de mojado de un yacimiento en un corto tiempo experimental. La técnica de Resonancia Magnética Nuclear se ha utilizado en los últimos años como una alternativa en los análisis de núcleos y se han desarrollado estudios que relacionan la mojabilidad con este tipo de técnica. El presente trabajo tiene como finalidad describir una metodología que permite evaluar la condición de mojado de una muestra de roca de yacimiento a partir de la medida de la distribución de tiempos de relajación transversal T2, a 4 muestras de rocas de yacimientos proveniente de un pozo productor del oriente del país. Los resultados obtenidos fueron validados con los índices de mojabilidad obtenidos por el método de Amott-Harvey para muestras de diferentes condiciones de mojado que van de condiciones extremas de mojado (al agua o al crudo) hasta las intermedias, obteniéndose una excelente correlación entre ambos índices.

Palabras claves: Mojabilidad, Resonancia Magnética Nuclear, Rocas, Drenaje, Imbibición.

WETTABILITY EVALUATION OF RESERVOIR ROCKS USING NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

ABSTRACT

Evaluation of reservoir formations is a key activity in determining reserves and estimating production potential. In the oil industry many techniques are performed on rocks in order to estimate precise volumes of oil to recover. Wettability is an interfacial property of interaction between the rock and fluids in the reservoir. Wettability is the tendency of a fluid to be adsorbed on a surface in the presence of another immiscible fluid. Wettability laboratory evaluation can provide information about fluids relative location in the pore network. The knowledge of wet condition allows the professionals planning ideal schemes of exploitation for oil recovery. There are many technologies that allow evaluating wettability in rocks being Amott-Harvey method one of the most used. This method consists of fluid displacements (in spontaneous and forced way). However, its application has associated long experimental times. Many researchers are looking for alternatives that help to infer the real wet condition of a reservoir in short experimental times. Nowadays, Nuclear Magnetic Resonance technique (NMR) has been used as an alternative in the analyses of cores. Besides, studies have been developed, related to wettability to this type of technique. This article describes a methodology to evaluate the wettability of rock samples starting from measurement of time distribution T2, to 4 reservoir rock samples from a well of eastern Venezuela. The wettability NMR indexes were validated by the calculation of Amott-Harvey's wettability indexes for samples of different wet conditions. A good correlation between both indexes was obtained.

Key words: Wettability, Nuclear Magnetic Resonance, Rocks, Drainage, Imbibition

INTRODUCCIÓN

La mojabilidad es una propiedad roca-fluido muy importante en los procesos de recuperación mejorada. Esta propiedad gobierna la distribución de los fluidos en el medio poroso, determinando propiedades macroscópicas como la permeabilidad relativa y la presión capilar, entre otras. El término de mojabilidad se refiere a la tendencia de un fluido a esparcirse o adherirse sobre una superficie sólida en presencia de otros fluidos inmiscibles [1]. En los yacimientos de petróleo, la mojabilidad es una medida de la afinidad de la superficie de la roca por la fase petróleo o por la fase acuosa y determina la ubicación relativa de cada una de estas fases dentro del medio poroso.

Existen diferentes métodos para determinar la mojabilidad de un sistema. Los métodos para evaluar la mojabilidad pueden ser clasificados en métodos cuantitativos, entre los que se encuentran el de Medición de Ángulos de Contacto y Método de Amott-Harvey, y métodos cualitativos tales como, Análisis de las Curvas de Permeabilidad Relativa, Pruebas de Imbibición Espontánea y Pruebas de Adhesión. En la actualidad, existen nuevos desarrollos que buscan simplificar largos tiempos experimentales y que permiten obtener una respuesta rápida de propiedades roca-fluido como en el caso de la mojabilidad. Una técnica que ha tomado importancia en los últimos años, gracias a su versatilidad para diferentes campos de la ciencia, es la Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Actualmente, las compañías petroleras utilizan las mediciones de RMN en una variedad de aplicaciones cada vez más numerosas para caracterizar los fluidos de las formaciones y determinar la productividad de la misma. Hoy en día, las aplicaciones de la tecnología de RMN permiten obtener información confiable sobre la porosidad y la permeabilidad de la formación, además de la caracterización de los fluidos contenidos dentro de la misma. Una correcta caracterización del yacimiento, donde se pueda conocer la condición de mojado real, apunta a un recobro eficiente de hidrocarburos y los registros con la técnica RMN pueden resultar una herramienta que suministre información valiosa. Este aspecto es clave en la industria petrolera venezolana, donde el objetivo principal es incrementar el factor de recobro.

La determinación de la mojabilidad en yacimientos vía RMN optimiza los tiempos de respuesta para la evaluación experimental, siendo un gran apoyo en las nuevas tendencias de procesos de recuperación mejorada con aditivos químicos, como la alteración de la condición de mojado. Esta investigación persigue como principal objetivo plantear una metodología para evaluar mojabilidad mediante la técnica de RMN a escala de laboratorio, validando los resultados con la metodología clásica de evaluación de mojabilidad, como la técnica de Amott-Harvey.

MATERIALES Y MUESTRAS

Muestras de rocas. Se seleccionaron 4 muestras de arenas consolidadas, provenientes de un pozo productor del oriente venezolano. El tamaño nominal de estas muestras fue de 3,9 cm de diámetro y 5,9 cm de longitud.

Fluidos de yacimiento. Los fluidos utilizados para la evaluación de la presión capilar son: crudo (densidad 0,9036 g/ml, Gravedad °API 25 y viscosidad 32,24 cP) y agua de formación sintética, similar a la del yacimiento FN-19 (NaHCO₃ 3,2299 g/l, Na₂SO₄ 0,4790 g/l, NaCl 13,2476 g/l, CaCl₂·2H₂O 0,3668 g/l, MgCl₂·6H₂O 0,1004 g/l).

MÉTODO EXPERIMENTAL

Selección de muestras

Los tapones utilizados para realizar las mediciones fueron tomados de un núcleo proveniente de un pozo productor de petróleo ubicado en el oriente venezolano. Se tomó en cuenta al seleccionar 4 muestras, zonas con distintas calidades de roca para poseer la mayor diversidad entre ellas y realizar un análisis que reprodujera, en un amplio espectro, las condiciones reales de heterogeneidad de las formaciones seleccionadas.

Preparación de muestras

Las muestras son sometidas a un lavado intensivo para eliminar los compuestos orgánicos y las sales presentes provenientes del agua de formación. La muestra es colocada en un equipo llamado "Soxhlet" y la limpieza se realiza con tolueno y metanol. Para este estudio se empleó un tiempo de limpieza de cuatro horas, aproximadamente.

Saturación de las muestras

El proceso de saturación de las muestras se debe hacer con una solución salina que emule el agua de la formación. Las muestras son sumergidas en salmuera dentro de un saturador que está conectado a una bomba de vacío. El vacío tiene como objetivo extraer todo el aire que existe en las muestras y en el saturador, para conseguir una máxima saturación. El tiempo promedio que llevó el proceso de saturación fue de 3 a 4 horas.

Luego de la saturación, se conoce el peso saturado de cada una. Se calcula la porosidad por pesada, con la fórmula conocida de porosidad:

$$\phi = \frac{V_{poroso}}{V_{total}} = \frac{P_{saturado} - P_{seco}}{V_{total}} \quad (1)$$

donde, $P_{saturado}$ es el peso de la muestra saturada, P_{seco} es el peso de la muestra seca, V_{total} es el volumen neto de la muestra.

Medición de las muestras 100% saturadas

Las muestras son colocadas en una celda especial que tiene dos marcadores, entre los cuales el campo magnético aplicado puede considerarse homogéneo. Las medidas se realizan en el volumen que abarca la muestra, razón por la cual las muestras deben tener 2 pulgadas de longitud.

El proceso de medición de los tapones saturados se realiza luego que han sido sometidos al proceso de saturación con los fluidos de interés. Se utiliza el equipo de RMN y se adquieren los datos con el programa que controla el equipo.

Medidas de Resonancia Magnética Nuclear

El software que maneja y adquiere los datos que mide el equipo MARAN ULTRA es el RiNMR de Resonance, se puede controlar a partir de menús de ventanas o directamente por teclado con líneas de comandos. Este software hace un ajuste exponencial para la curva de decaimiento del tiempo T_2 , lo cual no es muy preciso. Se cuenta con otro software que se encarga de hacer un ajuste multiexponencial a la medición, el WinDXP [2].

El programa RiNMR cuenta con varias secuencias de procesamiento, siendo las de interés, la secuencia FID, INVREC y CPMG. La secuencia FID realiza un experimento de Caída de Inducción Libre, que ajusta el parámetro de frecuencia del imán, O1. Este parámetro busca cuál es el valor de frecuencia en que debe estar el campo magnético para lograr la condición de resonancia, es decir, en el cual los núcleos de hidrógeno son excitados a niveles discretos de energía. Puede variar dependiendo del tipo de muestra. Se ejecuta esta secuencia antes de realizar cualquier medición con el equipo. Para medir el tiempo T_2 , se utiliza la secuencia de pulsos INVREC [2].

La secuencia CPMG realiza un experimento de secuencia de pulsos de radio frecuencias, con el que se obtiene la curva de decaimiento del tiempo de relajación T_2 .

Adquiridos los datos con el software RiRMN, se cargan en el programa WinDXP, que realiza el ajuste del tiempo T_2 con varias exponenciales. Este mismo programa realiza la curva de distribución T_2 e indica automáticamente el área bajo la curva.

Medición de la mojabilidad por Resonancia Magnética Nuclear

Para la evaluación de este parámetro se realizaron medidas de la distribución del tiempo de relajación transversal T_2 de las muestras, en diversos estados de saturación [3]:

- Saturación de las muestras 100% agua de formación.
- Desplazamiento forzado con crudo por el método de la centrifuga hasta alcanzar la saturación irreducible de agua (S_{wi}) y medida del volumen de agua desplazado (V_{wd}).
- Desplazamiento forzado por el método de la centrifuga con agua de formación hasta alcanzar la saturación residual de crudo (S_{or}) y la medida del volumen del crudo desplazado (V_{od}).
- Saturación de muestras 100% petróleo.

El índice de mojabilidad por la técnica de RMN se realiza por el método propuesto por Fleury y Deflandre, basado en la idea de que la distribución de fluidos en el medio poroso puede dar información directa de la condición de mojado de la roca [3].

$$I_{RMN} = \frac{S_{wi} \left(\frac{1}{T_w} - \frac{1}{T_{bw}} \right) - C_p \cdot S_{or} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T_{bo}} \right)}{S_{wi} \left(\frac{1}{T_w} - \frac{1}{T_{bw}} \right) + C_p \cdot S_{or} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T_{bo}} \right)} \quad (2)$$

donde, T_w : Tiempo de relajación T_2 de la muestra a saturación de agua irreducible, (S_{wi}), T_o : Tiempo de relajación T_2 de la muestra a saturación de crudo residual, (S_{or}), T_{bw} : Tiempo de relajación T_2 del volumen de agua necesario para llevar la muestra a saturación de agua irreducible, (S_{wi}), T_{bo} : Tiempo de relajación T_2 del volumen de petróleo necesario para llevar la muestra a saturación de petróleo residual, (S_{or}); C_p es el coeficiente de relajación agua-aceite en la superficie y se define como [4]:

$$C_p = \frac{\rho_w}{\rho_o} = \frac{\frac{1}{T_{w100}} - \frac{1}{T_{bw}}}{\frac{1}{T_{o100}} - \frac{1}{T_{bo}}} \quad (3)$$

donde T_{w100} : Tiempo de relajación T_2 de la muestra saturada 100% de agua y T_{o100} : Tiempo de relajación T_2 de la muestra saturada 100% de crudo.

Método de Amott-Harvey

Esta prueba consiste en una serie de desplazamientos de fluidos en el medio poroso de manera espontánea y forzada para el sistema. Los desplazamientos espontáneos se realizan con una celda de vidrio como se muestra en la Fig. 1 y los desplazamientos forzados en una ultracentrífuga [2].



Fig. 1. Celdas de imbibición/drenaje espontáneo

La prueba consta de los siguientes pasos [1]:

- i. Imbibición espontánea: se sumerge la muestra previamente envejecida (a saturación irreducible de agua, S_{wi}) en la celda de desplazamiento espontáneo con agua de formación sintética (Fig. 1) y se mide el volumen de crudo (V_{asp}) espontáneamente desplazado mediante imbibición de agua de formación.
- ii. Imbibición forzada: se centrifuga la muestra en agua de formación con la configuración de celda adecuada en la ultracentrífuga (Fig. 2) hasta alcanzar la saturación residual de crudo y medir el volumen de crudo desplazado (V_{od}).



Fig. 2. Celdas de imbibición acopladas a rotor de Ultracentrífuga Beckman

- iii. Drenaje espontáneo: se sumerge la muestra en la celda de desplazamiento espontáneo con crudo y se mide el volumen de agua de formación (V_{wsp}) espontáneamente desplazado.
- iv. Drenaje forzado: se centrifuga la muestra en crudo hasta alcanzar una nueva saturación irreducible de agua y se mide la cantidad de agua desplazada (V_{wd}).

El índice de mojabilidad por Amott-Harvey se expresa de la siguiente manera:

$$I_{AH} = \delta_w - \delta_o \quad (4)$$

Un índice de mojabilidad al agua (δ_w) definido por:

$$\delta_w = \frac{V_{osp}}{V_{osp} + V_{od}} \quad (5)$$

Un índice de mojabilidad al aceite (δ_o) definido por:

$$\delta_o = \frac{V_{wsp}}{V_{wsp} + V_{wd}} \quad (6)$$

RESULTADOS

Análisis Convencionales

Se tienen muestras con propiedades petrofísicas bien diferenciadas. Los intervalos de permeabilidad absoluta de las muestras van desde muestras de muy baja permeabilidad 0,8 mD hasta muestras de permeabilidad 117 mD (Tabla 1).

Tabla 1. Propiedades petrofísicas de las muestras

Muestra	Vp (cc)	K (mD)	ϕ (%)
A	7,22	0,8	10,1
B	9,28	24,9	11,7
C	9,76	5,4	11,8
D	12,77	117,0	15,2

Las Fig. 3, 4, 5 y 6 muestran las distribuciones del tiempo de relajación transversal T_2 para las 4 muestras evaluadas en diversos estados de saturación (100% Saturación de agua, 100% Saturación de petróleo, Drenaje e Imbibición).

En las curvas de distribución de T_2 , se observa que los tiempos de relajación T_2 de las muestras 100% saturadas de agua son mayores que los tiempos de relajación T_2 de las muestras 100% saturadas de crudo. En los procesos de Drenaje e Imbibición las curvas de distribución T_2 de las muestras, presentan cambios significativos en los picos de la señal, debido a presencia de fracciones volumétricas de agua y crudo.

En la Fig. 3 (muestra A), la curva de distribución de T_2 en el proceso de drenaje hasta S_{wi} muestra un pequeño cambio en el pico primario de la curva de distribución del agua hacia valores más bajos del tiempo de relajación T_2 , correspondiente a la señal del petróleo.

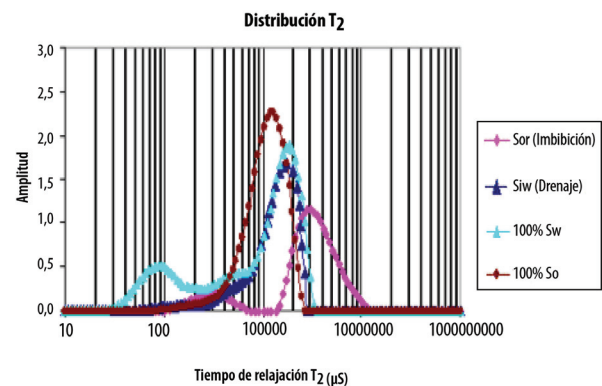


Fig. 3. Curva tiempo de relajación T_2 para muestra A

Se observa un segundo pico aunque no muy marcado, en la curva de distribución en el proceso de imbibición hasta S_{or} , esta porción de la señal indica que hay crudo en la muestra, que puede deberse a que el mismo se encuentra adherido a las arcillas o por fuerzas capilares. Por lo tanto, el petróleo ocupa los canales porosos más pequeños y moja la superficie de los granos, mientras el agua ocupa los canales porosos más grandes.

En la Fig. 4, la distribución de relajación T_2 para S_{wi} (drenaje espontáneo) presenta un segundopico de mayor pronunciamiento, el cual se puede atribuir a la relajación del volumen del agua que llena el centro de los poros, mientras que el pico más amplio, hacia tiempos de relajación largos, es debido a la relajación superficial del crudo que cubre las superficies de los poros más grandes.

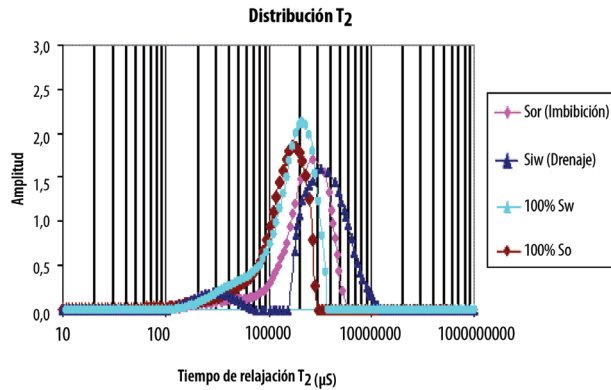


Fig. 4. Curva tiempo de relajación T_2 para muestra B

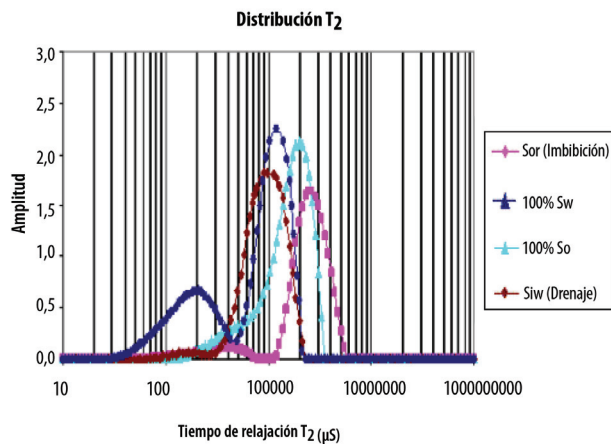


Fig. 5. Curva tiempo de relajación T_2 para muestra C

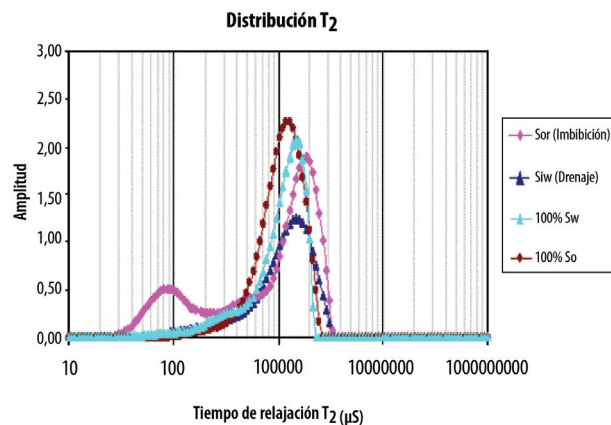


Fig. 6. Curva tiempo de relajación T_2 para muestra D

Mojabilidad Amott-Harvey/RMN

La Tabla 2 muestra el resultado de índices de mojabilidad por el método de Amott-Harvey y su respectiva interpretación. Se encuentran diferentes condiciones de mojado en el grupo de muestras, como mojado al petróleo (Muestra A), mojado intermedio (Muestra B), mojado al agua (Muestra C) y mojado al petróleo (Muestra D). Los valores de S_{wi} variaron entre 10-17%, observándose como extremo el valor de 17% para la muestra que presentó mojabilidad al agua y en el caso de Sor entre 14-30%, donde las muestras que presentaron mojabilidad al petróleo, como la Muestra A y Muestra D, presentaron saturaciones residuales de 20,2% y 14,1%, variaciones que se recomienda evaluar con mayor profundidad ya que la diferencia de permeabilidades absolutas entre ambas muestras fue muy amplia 0,8-114 mD.

Tabla 2. Resultado de índices de mojabilidad por el método de Amott-Harvey

Muestra	A	B	C	D
$S_{wi}(\%)$	14,6	10,7	17	13,2
$S_{or}(\%)$	20,2	20,4	29,7	14,1
w	0,1	0,2	0,4	0,3
o	0,3	0,2	0,3	0,4
v	0,6	0,6	0,6	0,5
I_{AH}	-0,2	0	0,1	-0,1
I_{RMN}	-0,36	-0,04	0,28	0,01
Mojabilidad	Petróleo	Intermedio	agua	Petróleo

En cuanto a los índices de Amott-Harvey, se visualizaron intervalos entre -0,2 y 0,1 característicos para cumplir un amplio espectro en condiciones de mojado. La verificación con los índices obtenidos mediante la técnica de RMN resultaron estar en el rango de -0,36 y 0,28. La correlación obtenida entre los índices de mojabilidad por índices de Amott-Harvey comparados con los obtenidos por la técnica de resonancia magnética nuclear fue de 0,8407 (Fig. 7). A pesar de existir cierta diferencia entre los índices, es evidente que se puede conseguir una relación entre ambas metodologías permitiendo la determinación de manera rápida de la mojabilidad por medio de la técnica de Resonancia Magnética Nuclear.

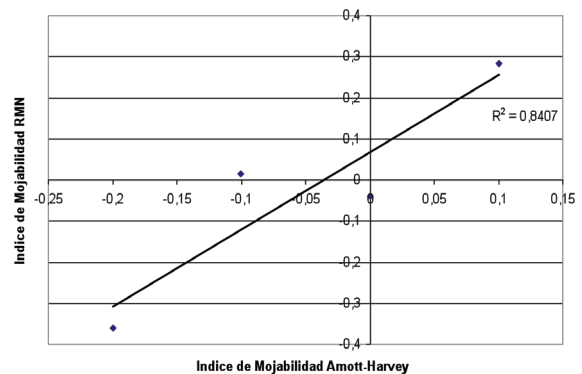


Fig. 7. Correlación Índices Amott-Harvey e Índices por RMN

CONCLUSIONES

La distribución de T_2 es una función de la cantidad de crudo y de agua en contacto con las superficies del poro, por ende, es sensible a la mojabilidad de la muestra.

Los resultados RMN sugieren que las distribuciones de T_2 pueden proporcionar información valiosa con respecto a la mojabilidad de la roca. El desarrollo de esta técnica podía proporcionar un método más rápido y de confianza para la determinación de la mojabilidad.

RECOMENDACIONES

Realizar nuevas correlaciones de la evaluación de mojabilidad por RMN con un grupo de muestras que presenten un espectro más amplio de condiciones de mojado.

REFERENCIAS

- [1] Castro Y. 2005. *Metodología para generar curvas de permeabilidad relativa a partir de datos de presión capilar en medios porosos de diferentes propiedades físicas*. Universidad Central de Venezuela. Caracas-Venezuela.
- [2] Véliz A. 2006. *Estudio de Resonancia Magnética Nuclear en muestras no consolidadas [Tesis]*. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- [3] Fleury M. 2003. *Quantitative evaluation of porous media wettability using NMR relaxometry*. Magnetic Resonance Imaging 21 (2003) 385-387.
- [4] Mahrooqi S. H. 2006. *Pore-Scaling modelling of NMR relaxation for the characterization of wettability*. Journal of petroleum Science and Engineering 52 (2006) 172-186.

EFFECTOS DE UN ACEITE AUTOMOTRIZ SOBRE PARÁMETROS POBLACIONALES Y COMPOSICIÓN BIOQUÍMICA DE LA MICROALGA *TETRASELMIS SP*

RESUMEN

Ana Verónica Blanco
Fundambiente

Roraysi Cortez Mago
Universidad Bolivariana
de Venezuela

Miguel Guevara
Universidad de Oriente

César Lodeiros
Universidad de Oriente

José Vicente García
PDVSA Intevep

Se evaluó la toxicidad y los efectos de la fracción acuosa de un aceite automotriz sobre parámetros poblacionales y la composición bioquímica de una especie de microalga del género *Tetraselmis* proveniente de aguas costeras del nororiente venezolano. Las fracciones acuosas del aceite usado y no usado inhibieron en esta microalga el crecimiento poblacional (CL_{50} = 54,8 y 59,7%), la capacidad fotosintética y los contenidos totales de proteínas y carbohidratos; mientras que el contenido de lípidos aumentó. La energía celular no presentó modificaciones luego de la exposición.

Palabras clave: bioensayo crónico, concentración inhibitoria media, aceites combustibles, microalgas

EFFECTS AN AUTOMOBILE LUBRICANT OIL ON POPULATION PARAMETERS AND BIOCHEMICAL COMPOSITION OF THE MICROALGA *TETRASELMIS SP*

ABSTRACT

Toxicity and effects of the water soluble fraction an automobile lubricant oil on some population parameters of a *Tetraselmis* species from coastal waters of northeastern Venezuela were evaluated. Water soluble fractions of new and exhausted oil inhibited the population growth (IC_{50} = 54.8 and 59.7%) and the photosynthesis ability. The protein and carbohydrate content were also reduced, while, lipid content was increased. Cell energy did not show any significant change after exposition.

Key words: Chronic bioassay, median inhibitory concentration, lubricant oil, microalgae.

INTODUCCIÓN

Los aceites lubricantes automotrices de origen mineral son considerados mezclas potencialmente tóxicas que contienen una variedad de sustancias químicas tales como: fenoles, metales pesados, solventes clorados, hidrocarburos aromáticos policíclicos, [1-4]. Este tipo de productos se deposita en el mar a través de escorrentías, cuando no se cumplen buenas prácticas de manejo de residuos y desechos.

Anualmente se utilizan 45 millones de toneladas de aceites lubricantes en todo el mundo y se estima que, después de su uso, cada litro de estos aceites puede contaminar 1000 m³ de agua. Estas estimaciones se potencian en el mar como receptáculo final, por lo que su uso indiscriminado genera efectos negativos en los ecosistemas marinos [5].

Debido a la complejidad del ambiente marino, es difícil establecer los efectos que tendrán estas sustancias sobre los organismos o comunidades, por lo cual se realizan bioensayos utilizando organismos vivos en condiciones controladas de laboratorio que permitan predecir los impactos [6].

El fitoplancton constituye el primer eslabón de la cadena trófica en los ecosistemas acuáticos, por lo que estudiar los efectos potenciales de contaminantes sobre estos microorganismos es imperativo para predecir efectos en los sistemas acuáticos. Algunas microalgas son consideradas excelentes organismos para predecir el efecto de un xenobiótico, debido a su sensibilidad, requerimientos nutricionales, alta tasa de crecimiento y fácil manipulación en condiciones de laboratorio [7-9].

Las microalgas del género *Tetraselmis* (*Chlorophyta*, *Prasinophyceae*) son ampliamente utilizadas en la acuicultura como alimento de moluscos bivalvos y larvas de crustáceos. Su amplia distribución en los ecosistemas tropicales y su uso en cultivos en el laboratorio las convierten en un buen modelo para estimar el impacto ambiental producido por contaminantes en ecosistemas marinos [10-12].

En Venezuela, los aceites utilizados por los automóviles, generalmente, no son almacenados y depositados en contenedores adecuados para ser resguardados. Por ejemplo, en la ciudad de Cumaná, según funcionarios de la Alcaldía de Sucre, no se aplica ningún reglamento y control u ordenanza municipal que establezca normas para el tratamiento de este tipo de desechos,

salvo en empresas como concesionarios de automóviles. A pesar de las medidas tomadas por las grandes compañías, en la mayoría de los casos los desechos como el aceite automotriz usado se encuentran expuestos a ser transportados por escorrentías al lecho marino.

En el presente trabajo se evaluó la toxicidad y el efecto de fracciones acuosas de un aceite automotriz, sobre algunos parámetros poblacionales y la composición bioquímica de *Tetraselmis* sp., proveniente de aguas costeras del nororiente de venezolano.

METODOLOGÍA

Se utilizó una cepa de *Tetraselmis* sp. (LAEP-29), aislada en la costa sur del golfo de Cariaco (10°27'30" N; 64°01'52" O) en la República Bolivariana de Venezuela y la cual se encuentra depositada en el Laboratorio de Acuicultura, Extensión Plancton, del Instituto Oceanográfico de Venezuela, de la Universidad de Oriente (IOV-UDO). Su selección se debe a que presenta crecimiento rápido bajo diversas condiciones de cultivo, sensibilidad adecuada y facilidad en la manipulación en el cultivo y al ser observada al microscopio óptico [13-16].

Preparación de las fracciones acuosas

Las fracciones acuosas de un aceite automotriz usado y no usado se prepararon mediante la combinación de 10 ml de cada uno de ellos con 90 ml de medio Algal [17], usando agua de mar filtrada y esterilizada. La mezcla se mantuvo en agitación constante durante 24 h a 25 °C. Posteriormente, utilizando un embudo de separación, se separó la fracción acuosa, a partir de la cual se prepararon las concentraciones de 0, 50, 60, 70 y 80% por dilución en medio de cultivo modificando y siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM para fracciones acomodadas [18].

Bioensayo de toxicidad

Tetraselmis sp. (LAEP-29) se cultivó utilizando envases de vidrio de 2 l de capacidad con 1,5 l de agua de mar a 37 ups, filtrada (Whatman GF/F 0,7 µm), esterilizada en autoclave y fertilizada con medio Algal con una concentración de 8 mmol l⁻¹ de nitrato de sodio [17], bajo condiciones controladas de temperatura (25 ± 1 °C) e iluminación (27,03 µmol m⁻² s⁻¹; fotoperíodo 12:12 h). Los cultivos se agitaron manualmente dos veces al día y una vez en fase de crecimiento exponencial (106 cél ml⁻¹), se procedió a extraer 1 ml, que se colocó por triplicado en 99 ml de cada fracción acuosa a ensayar. Estos cultivos fueron mantenidos bajo las mismas condiciones por 96 h, modificando lo establecido en la norma ISO [19].

Para la evaluación del efecto de las fracciones hidrosolubles sobre la microalga en el tiempo 0, 48 y 96 h, se tomaron 0,5 ml de cada réplica del cultivo y se fijaron con lugol (1%) para realizar el recuento celular en una cámara de Neubauer. Adicionalmente, se tomaron muestras de 5 ml para determinar la concentración de clorofila a y carotenoides totales según Strickland y Parsons [20], así como los contenidos totales de proteínas, carbohidratos y lípidos

mediante los métodos colorimétricos [21-24]. Las concentraciones de carbohidratos, lípidos y proteínas fueron expresadas en pg cél⁻¹ y luego transformadas en equivalentes energéticos (mJ mg⁻¹), de acuerdo con los factores de conversión (17,16; 35,00 y 18,00 mJ equivalente para cada mg de carbohidratos, lípidos y proteínas) propuestos por Gnaige y Bitterlich y Whyte et al. [25-26].

La toxicidad potencial fue medida mediante el cálculo de la concentración inhibitoria media (CL₅₀), con el método Probit [27]. Para evaluar la influencia de las fracciones acuosas, se consideró para cada parámetro un análisis de varianza (ANOVA) multifactorial, previa comprobación de la normalidad y homogeneidad de varianzas, siguiendo las recomendaciones de Zar [28]. Como factores se consideraron el tipo de aceite (usado y no usado), la concentración de la fracción acuosa en porcentaje y el tiempo de exposición. A los análisis con diferencias significativas (p<0,05), se les aplicó un análisis a posteriori de Duncan.

RESULTADOS

Las concentraciones inhibitorias medias (CL₅₀) en *Tetraselmis* sp. se determinaron con los datos de inhibición obtenidos en los bioensayos con el aceite usado y no usado (Tabla 1). El aceite automotriz influyó sobre el crecimiento de esta microalga a las 96 h de exposición, estableciéndose diferencias significativas (p<0,05) en los factores concentración y tiempo, con interacciones significativas entre los factores aceite y tiempo, y concentración y tiempo (p<0,05).

Tabla 1. Concentración inhibitoria media (CL₅₀) obtenidas con la microalga *Tetraselmis* sp. (LAEP-29) a las 96 h de exposición a las fracciones acuosas de un aceite automotriz

Aceite	CL ₅₀ (%)	Intervalo al 95% de confianza
No usado	54,8	36,1 - 90,6
Usado	59,7	33,8 - 94,4

Los dos tipos de aceites evaluados (usado y no usado) ejercieron efectos similares sobre *Tetraselmis* sp., observándose una disminución de la densidad celular a medida que aumentó la concentración de los aceites a las 48 y 96 h. En el control (0% de aceite) se obtuvo el porcentaje mayor de crecimiento, formando un grupo homogéneo en todos los tiempos de exposición. La mayor inhibición del crecimiento se evidenció en los tratamientos de 70 y 80% de aceite, los cuales para todos los tiempos de exposición formaron otro grupo homogéneo (Fig. 1).

Las concentraciones de los pigmentos (clorofila a y carotenoides totales) mostraron diferencias e interacciones significativas (p<0,05) entre los factores estudiados. Se observó una disminución de la concentración de los pigmentos a medida que aumentó la concentración de aceite usado y no usado en el tiempo, particularmente, a las 96 h, de forma similar a los efectos sobre la densidad celular (Fig. 2).

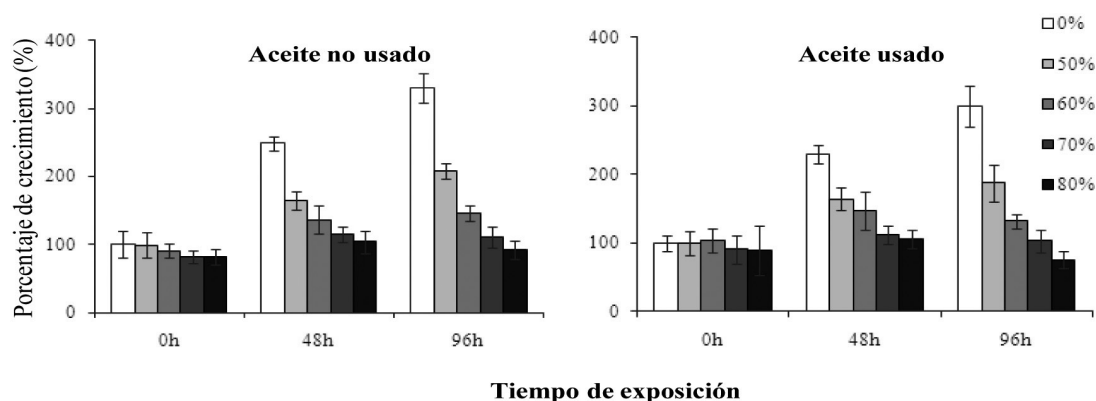


Fig. 1. Efecto de las fracciones acuosas de un aceite automotriz usado y no usado sobre el crecimiento de la microalga *Tetraselmis sp.* (LAEP-29)

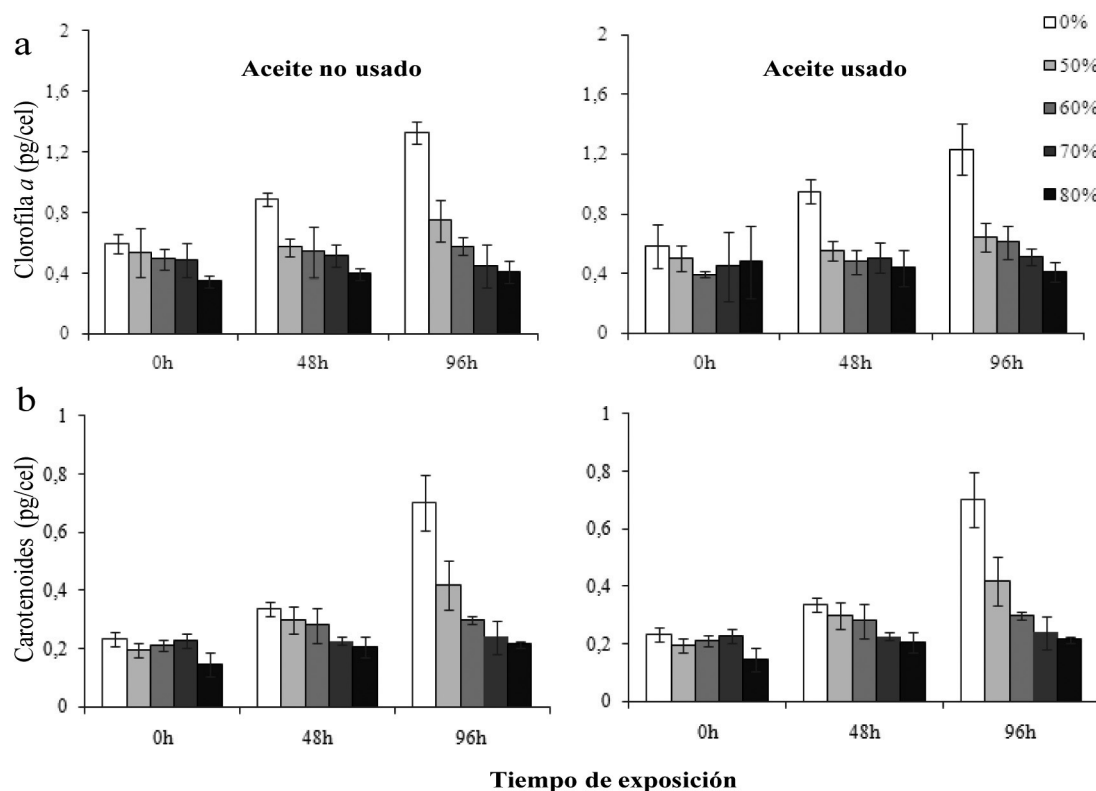


Fig. 2. Efecto de las fracciones acuosas de un aceite automotriz usado y no usado sobre el contenido de clorofila a (a) y carotenoides totales (b) de la microalga *Tetraselmis sp.* (LAEP-29)

En los controles se obtuvieron los mayores valores de clorofila a ($1,3 \pm 0,08$ y $1,2 \pm 0,18$ pg cel⁻¹) a las 96 h; mientras que los tratamientos con 80% de aceite usado y no usado mostraron las mínimas concentraciones ($0,4 \pm 0,04$ y $0,4 \pm 0,07$ pg cel⁻¹). Estos tratamientos, junto con las concentraciones de 60 y 70%, formaron un grupo homogéneo ($p > 0,05$). Los carotenoides presentaron un comportamiento similar (Fig. 2), con los valores mayores en los controles ($0,7 \pm 0,09$ y $0,6 \pm 0,07$ pg cel⁻¹) y los menores en las concentraciones de 80% de aceite ($0,15 \pm 0,040$ y $0,12 \pm 0,041$ pg cel⁻¹).

El efecto de las fracciones acuosas del aceite usado y no usado sobre las concentraciones de proteínas (a), carbohidratos (b), lípidos (c) y la energía a nivel celular (d) de *Tetraselmis* en los diferentes tiempos de exposición se muestra en la Fig. 3.

Los componentes bioquímicos y la energía celular mostraron diferencias significativas para las proteínas en los factores aceite y concentración, con interacciones sólo entre concentración y tiempo ($p < 0,05$). Igualmente, se establecieron diferencias significativas entre la concentración de carbohidratos y tiempos

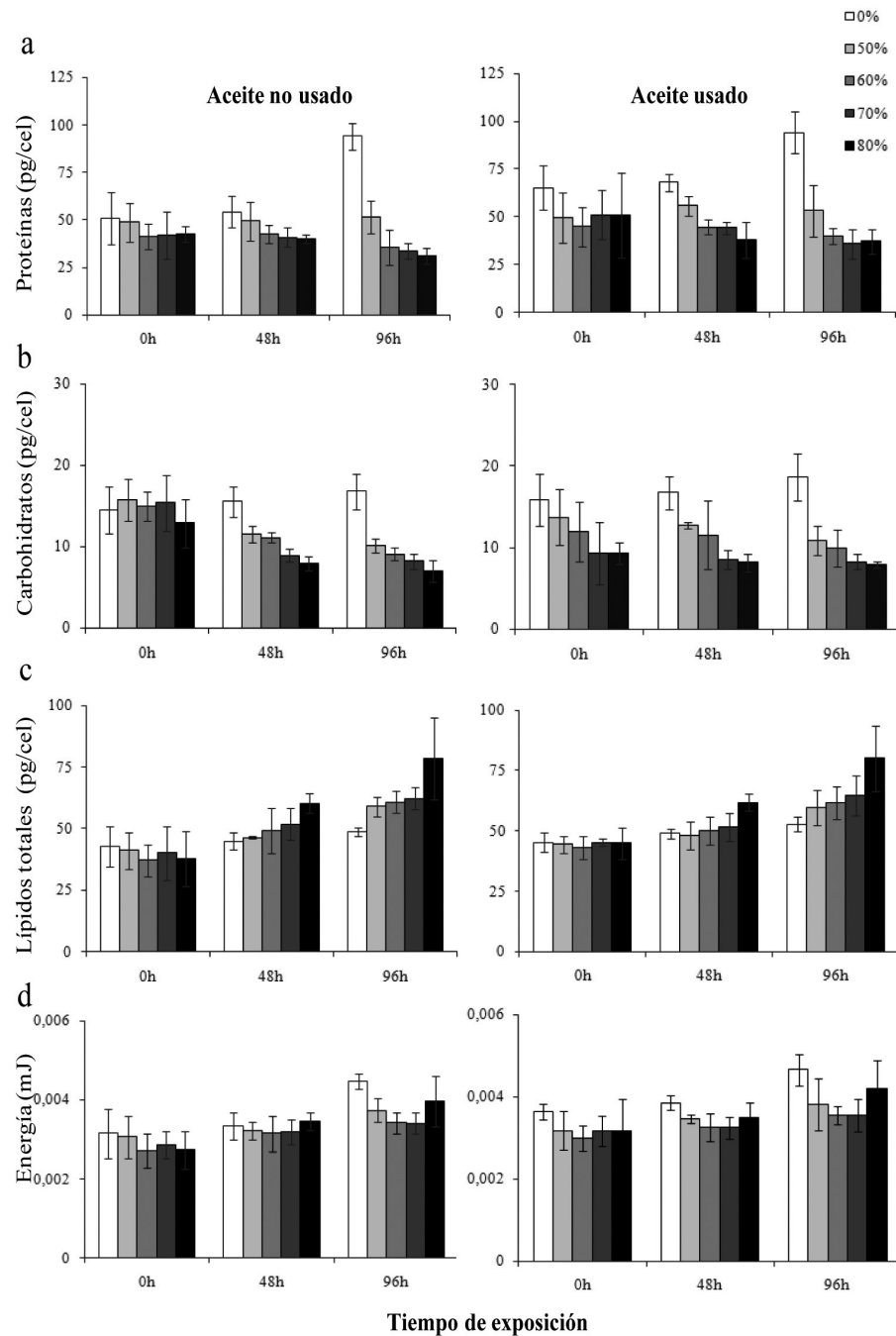


Fig. 3. Efecto de las fracciones acuosas de un aceite automotriz usado y no usado sobre el contenido de proteínas (a), carbohidratos (b), lípidos (c) y de energía (d) de la microalga *Tetraselmis* sp. (LAEP-29)

de exposición, con interacciones entre la concentración de aceite usado y no usado, y tiempo de exposición. Los lípidos y la energía celular presentaron diferencias significativas en todos los factores analizados, existiendo interacciones sólo para los lípidos entre los factores concentración y tiempo ($p < 0,05$).

Las proteínas ($93,9 \pm 10,90$ y $31,2 \pm 3,95$ pg cel⁻¹) y los carbohidratos ($7,9 \pm 0,43$ y $6,9 \pm 1,31$ pg cel⁻¹) tuvieron un comportamiento similar, presentando los valores menores en los tratamientos

con 80% de aceite usado y no usado. Sin embargo, los lípidos y los contenidos energéticos celulares se comportaron de forma diferente. Para los lípidos, los valores mayores se obtuvieron en los tratamientos con 80% de aceite usado y no usado ($78,5 \pm 16,64$ y $80,1 \pm 13,68$ pg cel⁻¹), formando un grupo homogéneo, diferente al de los otros tratamientos y los controles ($P < 0,05$). En el caso de la energía celular no se obtiene una tendencia clara, no mostrando diferencias significativas ($p > 0,05$).

DISCUSIÓN

La fracción acuosa de los aceites analizados causó una disminución en el porcentaje de crecimiento de *Tetraselmis* sp., especialmente, a las 48 y 96 h de exposición. La disminución del crecimiento poblacional en microalgas por efecto de fracciones acuosas de hidrocarburos y sus derivados se ha reportado ampliamente [4,15]. El efecto es producto de la acción de hidrocarburos aromáticos y otros componentes tóxicos sobre los procesos metabólicos tales como inhibición de enzimas, fotosíntesis, respiración, síntesis de ácidos nucleicos y proteínas, lo cual conduce a la muerte celular o bien al retraso e inhibición de la división celular [29-35].

Los resultados obtenidos en el presente trabajo demuestran que las fracciones acuosas del aceite usado y no usado producen una disminución de la capacidad fotosintética, evidenciada como la disminución del contenido de clorofila a y carotenoides totales. Estos contaminantes pueden interferir con la cadena transportadora de electrones, generando daños en los cloroplastos y causando inhibición de la biosíntesis de los pigmentos y la producción de energía fotoquímica vital en el mantenimiento y la reproducción de estas microalgas [36-39]. El efecto del aceite usado o no fue similar, lo cual sugiere que el proceso de uso del aceite a través de los motores no muestra un notable efecto en la microalga.

La composición bioquímica puede ser tomada en este caso como un índice fisiológico, ya que las modificaciones producidas por estrés químico reflejan alteraciones metabólicas fuertes en estos organismos [15,40].

Con la exposición de *Tetraselmis* sp. (LAEP-29) a las fracciones acuosas del aceite usado y no usado, se observan dos patrones de respuesta para las tres macromoléculas: una disminución del contenido celular de proteínas y carbohidratos y un incremento de lípidos totales a las 48 y 96 h del bioensayo. La disminución en el contenido de proteínas puede ser el resultado de una alteración en el anabolismo proteico por efecto de los hidrocarburos, unido al deterioro del aparato fotosintético, tal como ha sido sugerido para las especies *Chlamydomonas angulosa*, *Scenedesmus armatus* y *Selenastrum capricornutum* [41,42]. Los niveles bajos de carbohidratos obtenidos como resultado de la exposición al aceite automotriz concuerdan con resultados reportados para *Selenastrum capricornutum* y *Nannochloropsis salina*, especies en las cuales se observó una reducción de β -glucano (el principal polisacárido de reserva en *N. salina*), causado por el estrés producido por hidrocarburos, los cuales afectan el funcionamiento del fotosistema II, causando modificaciones en los productos de la fotosíntesis [35,42]. Otras especies parecieran no ser afectadas en la producción y almacenamiento de carbohidratos al ser expuestas a hidrocarburos, tal es el caso de *Chlamydomonas angulosa*, *Synechocystis minuscula* y *Limnithrix* sp., las cuales presentaron valores constantes o ligeramente superiores luego de la exposición [41,43], lo cual demuestra la variabilidad y plasticidad en las adaptaciones que poseen las microalgas ante diferentes contaminantes [15].

El incremento en las concentraciones de lípidos ha sido reportado como una consecuencia de la disminución de la síntesis proteica y un aumento en el consumo de carbohidratos producido por cambios en el metabolismo celular. Los cambios en el metabolismo son ocasionados por las alteraciones que producen los hidrocarburos presentes en la fracción acuosa sobre la membrana citoplasmática, las cuales repercuten en el transporte de iones dentro y fuera de la célula, para lo cual, estas especies optan por una acumulación preferencial de lípidos, con un incremento del volumen celular [37,41-44]. Aunque el incremento en lípidos (moléculas con el mayor valor energético) fue evidente, en el balance energético celular no se obtienen diferencias significativas, lo cual demuestra que el contenido energético celular no es un buen índice fisiológico para pruebas toxicológicas con este tipo de microalgas. La concentración de lípidos podría ser un buen índice para estimar efectos crónicos potenciales en microalgas expuestas a este tipo de contaminantes. Sin embargo, son necesarios estudios sobre exposición de diversos contaminantes y en diferentes tiempos para generar un protocolo estándar de toxicidad crónica con *Tetraselmis* sp. (LAEP-29).

Agradecimientos: Se agradece al Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente por el financiamiento parcial, a través del proyecto CI.-2-030603-1282/06.

REFERENCIAS

- [1]. KORTE, F. y J. BEDEFED. 1978. Ecotoxicology review of global impact of petroleum industry and its products. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2: 55-103.
- [2]. PRUELL, R. y J. QUINN. 1998. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in crankcase oil. *Environ. Pollut.*, 49: 89-97.
- [3]. NUÑEZ, M. 2001. Aceite generado por motores en la ciudad de Cali. *Alternativas de uso. BORSI.*, 3: 4-14.
- [4]. CHAO M, SHEN X., LUN F., SHEN A., YUAN O. 2012. Toxicity of fuel oil water accommodated fractions on two marine microalgae, *Skeletonema costatum* and *Chlorella* spp. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 88:712-716.
- [5]. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY EE.UU. (ATSDR) 1997. Resumen de salud pública: aceite de motor usado. Disponible en: <http://www.atsdr.cdc.gov/es> (20/10/10).
- [6]. NASCIMENTO, I. E. SOUSA y M. NIPPER. *Métodos em ecotoxicología marinha: aplicações no Brasil*. Editora Artes Gráficas e Indústria. Sao Paulo, 2002.
- [7]. NYHOLMN, N. y T. KÄLLQVIST. 1989. Methods for growth inhibition toxicity tests with freshwater algae. *Environ. Toxicol. and Chem.*, 18: 679-703.
- [8]. WALSH, G. 1988. Principles of toxicity testing with marine unicellular algae. *Environ. Toxicol. and Chem.*, 7: 979-987.

- [9]. LIU, D. y B. DUTKA. 1984. Toxicity screening procedures using bacterial systems. En: *Toxicity evaluation of heavy metals in phytoplankton*. La Crosse, WI. USA.
- [10]. DE PAUW, N. y G PERSONNE (1988). Micro-algae for aquaculture. Pp. 197-221, En: M. Borowitzka y J. Borowitzka, (Eds), *Microalgal Biotechnology*. Cambridge University, Cambridge, MA, USA.
- [11]. SPOLAORE, P., C. JOANNIS-CASSAN, E. DURAN y A. ISAMBERT. 2006. Commercial applications of microalgae. *J. Biosc. Bioengineering*, 101(2): 87-96.
- [12]. CORDERO, J., M. GUEVARA, E. MORALES y C. LODEIROS. 2005. Efectos de metales pesados en el crecimiento de la microalga tropical *Tetraselmis chuii* (Prasinophyceae). *Rev. Biol. Trop.*, 53(3-4): 325-330.
- [13]. MARÍN N., C. LODEIROS, R. VERGINELLI. 1994. Cultivo de microalgas y el rotífero *Brachionus plicatilis* en gran escala. *Acta Cient. Venez.*, 45: 226-230.
- [14]. NUÑEZ, M. 2000. Evaluación de dietas de microalgas autóctonas en la alimentación del camarón *Penaeus vannamei*. Trabajo de Grado. *Departamento de Biología. Univ. de Oriente*, Cumaná. Venezuela.
- [15]. CORTEZ, R. 2007. Efecto del petróleo sobre el crecimiento y composición bioquímica de tres microalgas autóctonas del nororiente de Venezuela. Trabajo de Grado. *Departamento de Biología. Univ. de Oriente*, Cumaná. Venezuela.
- [16]. GUEVARA, M., BAUZA, R., CORTEZ, R., GÓMEZ, B., MARTINEZ, I., ROMEO, L., MONTES, M., ORTÍZ, C., LODEIROS C. 2010. Desarrollo de bioensayos de toxicidad con microalgas aisladas de las costas del oriente venezolano. *III Jornadas de Ecotoxicología. Univ. de Oriente*, Cumaná, Venezuela. 2010.
- [17]. FÁBREGAS, J., C. HERRERO, B. CABEZAS, y J. ABALDE. 1986. Biomass production and biochemical composition in mass cultures of the marine microalgae *Isochrysis galbana* Parke at varying nutrient concentration. *Aquacul.*, 53: 101 -113.
- [18]. AMERICAN SOCIETY FOR TEST AND MATERIALS (ASTM). *Standard practice for aquatic toxicology of lubricants: Sample preparation and results interpretation*. Designation 6081-98 (reapproved 2004), p. 9.
- [19]. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARIZATION (ISO). *Water Quality. Marine Algal Growth Inhibition Test with Skeletonema costatum and Phaeodactylum tricornutum*. Norma no. 10253: 2006, p. 8.
- [20]. STRICKLAND, J. y T. PARSONS. *A practical handbook of seawater analysis*. Fisheries Research Board of Canada Bulletin 167. (2 ed.) Ottawa, 1972.
- [21]. LOWRY, O., U. ROSEBROUGH, A. FAFF, y R. RANDALL. 1951. Protein measurement with the folin-phenol reagent. *J Biol. Chem.*, 193: 265-275.
- [22]. HERBERT, D., P. PHIPPS y R. STRANSE. 1971. Chemical analysis of microbial cells. *Meth. Microbiol.*, 5: 209-244.
- [23]. DUBOIS, M., K. GILLES, J. HALMILTON, P. REBERS, y F. SMITH. 1956. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.*, 2: 350-356.
- [24]. BLIGH, E. y W. DYER. 1959. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37: 911-917.
- [25]. GNAIGE, E., y G. BITTERLICH. 1984. Proximate biochemical composition and caloric content calculated from elemental CHN analysis: a stoichiometric concept. *Oecolo.*, 62: 289-298.
- [26]. WHYTE, J., J. ENGLAR, y B. CARSWELL. 1990. Biochemical composition and energy reserves in *Crassostrea gigas* exposed to different levels of nutrition. *Aquacul.*, 90: 157-172.
- [27]. STEPHAN, C. Methods for calculating and LC50. -- En: *American Society for Testing and Materials. Aquatic toxicology and hazard evaluation*. MEYER, F. y HAMELINK, J. eds. ASTM STP 534. Philadelphia. 1977.
- [28]. ZAR, J. *Biostatistical analysis*. Prentice Hall, USA. 1984.
- [29]. KARYDIS I y G. FOGG. 1980. Physiological effects of hydrocarbons on the marine diatom *Cyclotella cryptic*. *Microb. Ecol.*, 6:281-290.
- [30]. GAUR, J. y H. KUMAR. 1981. Growth response of four micro-algae to three crude oils and furnace oil. *Environ. Pollut.*, 25: 77-85.
- [31]. TUKAJ, Z. 1987. The effects of crude and fuel oils on the growth, chlorophyll a content and dry matter production of a green alga *Scenedesmus quaricauda* (Turp.) Bréb. *Environ. Pollut.*, 47: 9-24.
- [32]. LIEBE, B. y H. FOCK. 1992. Growth and adaptation of the green algae *Chlamydomonas reinhardtii* on diesel exhaust particle extracts. *J. General Microbiol.*, 138: 973-978.
- [33]. ANSARI, Z., M. SALDANHA y R. RAJKUMAR. 1997. Effects of petroleum hydrocarbons on the growth of a microalgae, *Isochrysis* sp. (Chrysophyta). *J. Mar. Sci.*, 26: 372-376.
- [34]. PHATARPEKAR, P. y Z. ANSARI. 2000. Comparative toxicity of water soluble fractions of four oils on the growth of a microalgae. *Bot. Mar.*, 43: 367-375.
- [35]. GAMAL-EL-DIN, N., Y. CHEN, A. ALY-EL-MAHDY y R. FARAG. 2005. Physiological responses of the E. ustrictatophycean *Nannochloropsis salina* to aqueous diesel fuel pollution. *Oceanol.*, 47(1): 75-92.
- [36]. ARMSTRONG, J. y J. CALDER. 1978. Inhibition of light-induced pH increase and O₂ evolution of marine microalgae by water-soluble components of crude and refined oils. *Appl. Environ. Microbiol.*, 35: 858-862.
- [37]. ZAMBRANO, J. y A. CARBALLEIRA. 1999. Effects of hydrocarbons on the physiology and growth of *Ulva* sp. (Chlorophyta). *Bol. Inst. Esp. Oceanogr.*, 15(1-4): 373-384.

- [38]. PAIXÃO, J., I. NASCIMENTO, S. PEREIRA, M. LEITE, G. CARVALHO, J. SILVEIRA, M. REBOUÇAS, G. MATIAS y J. RODRIGUES. 2007. Estimating the gasoline components and formulations toxicity to microalgae (*Tetraselmis chuii*) and oyster (*Crassostrea rhizophorae*) embryos: An approach to minimize environmental pollution risk. *Environ. Res.*, 163: 365-374.
- [39]. MORALES-LOO, M. y M. GOUTX. 1990. Effects of water-soluble fraction of the Mexican crude oil "Isthmus Cactus" on growth, cellular content of chlorophyll a, and lipid composition of planktonic microalgae. *Mar Biol.*, 104: 503-509.
- [40]. FÁBREGAS, J., C. HERRERO, y M. VEIGA, 1984. Effect of oil and dispersant on growth and chlorophyll a content of the marine microalga *Tetraselmis suecica*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 47: 445-447.
- [41]. SOTO, C., J. HELLEBUST y T. HUTCHINSON. 1977. Effect of naphthalene and aqueous crude oil extracts on the green flagellate *Chlamydomonas angulosa*. III. Changes in cellular composition. *Can. J. Bot.*, 53: 2765-2777.
- [42]. EL-DIB, M., H. ABOU-WALY y A. EL-NABY. 1997. Impact of fuel oil on the freshwater alga *Selenastrum capricornutum* Bull. *Environ. Contam. Toxicol.*, 59:438-444.
- [43]. BRICEÑO, B. 2004. Cambios fisiológicos y morfológicos de las cianobacterias *Synechocystis minuscula* y *Limnothrix* sp. sometidas a diferentes concentraciones de queroseno y de fracción soluble de petróleo. Tesis de Maestría. *Facultad Experimental de Ciencias. Univ. del Zulia*. Maracaibo. Venezuela.
- [44]. NECHEV, J., S. KHOTIMCHENKO, A. IVANOVA, K. STEFANOV, S. DIMITROVA-KONAKLIEVA, S. ANDREEV y S. POPOV. 2002. Effect of diesel fuel pollution on the lipid composition of some wide-spread black sea algae and invertebrates. *Z. Natur.* 57(C): 339-343.



VISIÓN TECNOLÓGICA

PATENTES

Se presenta una breve descripción de las patentes otorgadas a PDVSA Intevep en el año 2011.

Número de la Patente: 7,884,055

Título: CERAMIC MICROSPHERES FOR CEMENTING APPLICATIONS

Inventores: Yibrán Perera, George Quercia, Aiskely Blanco y Fedymar Pereira.

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 08 de noviembre de 2011

Resumen:

A method and apparatus for manufacturing ceramic microspheres from industrial slag. The microspheres have a particle size of about 38 microns to about 150 microns. The microspheres are used to create a cement slurry having a density of at least about 11 lbs/g. The resultant cement slurry may then be used to treat subterranean wells.

Número de la Patente: 7,892, 300

Título: OXYGEN-CONTAINING DIESEL FUEL, PROCESS AND CATALYST FOR PRODUCING SAME

Inventores: Roberto Galiasso.

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 22 de febrero de 2011

Resumen:

A process for upgrading a diesel fuel, includes the steps of providing a diesel fuel feedstock; hydrogenating the feedstock at a pressure of less than about 600 psig so as to provide a hydrogenated product wherein a portion of the feedstock is converted to alkyl-naphthene-aromatic compounds; and selectively oxidizing the hydrogenated product in the presence of a catalyst so as to convert the alkyl-naphthene-aromatic compounds to alkyl ketones. A catalyst and oxygen-containing Diesel fuel are also provided.

Número de la Patente: 7,998,341

Título: PROCESS FOR TREATING HYDROCARBON FEEDS WITH ELECTROLYTIC HYDROGEN

Inventores: Víctor Báez, Luis Felipe D'Elia y Gaudy Rodríguez.

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 16 de agosto de 2011

Resumen:

A process for treating hydrocarbon feeds includes the steps of providing a hydrocarbon feed containing sulfur and/or metalloporphyrins; providing a cell having two compartments and a membrane separating the compartments; flowing a hydrogen source through one compartment; flowing the hydrocarbon feed through the other compartment; applying a current across the hydrogen source compartment whereby hydrogen diffuses through the membrane from the hydrogen source to the hydrocarbon feed, whereby the hydrogen reacts with sulfur and/or metalloporphyrins to form H₂S and convert such metalloporphyrins into dissolved metals and a free metal porphyrin, and produce a treated hydrocarbon.



Número de la Patente: 7,964,538

Título: HOMOGENEOUS SYNTHETIC MUD-TO-CEMENT CEMENTING GLASSES

Inventores: Yibran Perera, Virginia Buccellato, George Quercia y Aiskely Blanco.

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 21 de junio de 2011

Resumen:

A synthetic glass family in the quaternary phase field of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (CSAM) with hydraulic and pozzolanic properties for use in differing applications in the gas and oil well cementing area. A method of making a mud-to-cement (MTC) slurry and a method for treating oil and gas wells with the MTC slurry containing a homogenous amorphous synthetic glass made from a mixture of inorganic materials selected from the group consisting of CSAM, wherein the cementing glasses with the mixture of inorganic materials are in a 100% amorphous phase with a degree of crystallization of zero.

Número de la Patente: 7,994,100

Título: REVERSIBLE GELLING SYSTEM AND METHOD USING SAME DURING WELL TREATMENTS

Inventores: María Luisa Ventresca, Iraima Fernández y Geidy Navarro Perez.

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 09 de agosto de 2011

Resumen:

An all-oil reversible gelling system includes a polymer, a crosslinker, a gel accelerator, and an oxidant, wherein temperature activates the crosslinker so as to cause the system to form a gel, and the oxidant subsequently decomposes the gel. This gel is designed to seal temporarily portions of oil-producing or water or gas injecting subterranean formations.

Número de la Patente: 8,021,642

Título: CRYSTALLINE COMPOSITION PREPARATION AND USE

Inventores: Andrés Quesada Pérez y Gerardo Vitale Rojas.

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 20 de septiembre de 2011

Resumen:

A porous crystalline composition having a molar composition as follows: $\text{YO}_{2m}\text{X}_2\text{ZO}_n$, wherein Y is a tetravalent element selected from the group consisting of silicon, germanium, tin, titanium and combinations thereof, X is a trivalent element selected from the group consisting of aluminum, gallium, boron, iron and combinations thereof, Z is a divalent element selected from the group consisting of magnesium, zinc, cobalt, manganese, nickel and combinations thereof, m is between about 0 and about 0.5, n is between about 0 and about 0.5; and the composition has an X-ray diffraction pattern which distinguishes it from the materials. A process for making the composition, and a process using the composition to treat an organic compound are also provided.



Número de la Patente: 8,022,033

Título: CRYSTALLINE COMPOSITION PREPARATION AND USE

Inventores: Andrés Quesada Pérez y Gerardo Vitale Rojas.

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 20 de septiembre de 2011

Resumen:

A porous crystalline composition having a molar composition as follows: $YO_{2m}X_2O_{3n}ZO$, wherein Y is a tetravalent element selected from the group consisting of silicon, germanium, tin, titanium and combinations thereof, X is a trivalent element selected from the group consisting of aluminum, gallium, boron, iron and combinations thereof, Z is a divalent element selected from the group consisting of magnesium, zinc, cobalt, manganese, nickel and combinations thereof, m is between about 0 and about 0.5, n is between about 0 and about 0.5; and the composition has an X-ray diffraction pattern which distinguishes it from the materials. A process for making the composition, and a process using the composition to treat an organic compound are also provided.

Número de la Patente: 8,022,033

Título: HYDROGENATION CATALYST WITH IMPROVED TEXTURAL PROPERTIES

Inventores: Jorge Martinis, Maria Valera, Jose R. Velásquez y Angel Carasquel.

Fecha en la cual fue otorgada la patente: 20 de septiembre de 2011

Resumen:

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



VISIÓN TECNOLÓGICA

ÍNDICE DE AUTORES VISIÓN TECNOLÓGICA

Alexis Gammiero Licenciado en Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 1997. Maestría en Ingeniería de Petróleo y Gas, Penn State University, USA, 2004. Especialización en Gerencia Integrada de Yacimientos, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2005. Ingresó en Intevep en el año 1997 en el departamento de yacimientos en el área de modelaje analítico de procesos de inyección de vapor y simulación de yacimientos de crudo negro. Ha trabajado en el ajuste de ecuaciones de estados para modelos composicionales, implementación de diseño de experimentos para optimización de procesos y en el desarrollo de herramientas para jerarquizar procesos de recobro mejorado.

Alida Véliz Licenciada en Física, mención geofísica, Universidad Central de Venezuela, UCV, Caracas, 2006. Ese mismo año ingresó a PDVSA Intevep, en la Gerencia Técnica Esquemas de Explotación, en la Pericia Interacción Roca Fluido. Desde el año 2007 a la fecha se desempeña como profesional de la Gerencia Técnica de Crudo Pesados y Extrapesados que actualmente es la Gerencia Técnica de Desarrollo de Yacimientos y Productividad en el área de Recuperación Térmica de Crudos Pesados y Extrapesados. Ha participado en Proyectos de asistencia Técnica Especializadas en análisis convencionales y especiales de rocas, proyecto de Inyección de Vapor con Aditivos Químicos como método de recuperación de crudo pesado y extrapesado en el grupo de pruebas estáticas y dinámicas. Adicionalmente, forma parte del proyecto de Manejos de Gases Agrios producto de la aplicación de Métodos Térmicos en yacimientos de crudos pesados y extrapesados y estudios que involucran la utilización de agentes químicos que contribuya al mejoramiento del factor de recobro de petróleo.

Ana Proaño Ingeniero de Petróleo, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2010. En el 2009 ingresó a Intevep como Tesista en la Gerencia de Manejo Integrado de Producción, Pericia de Control de Agua donde se desempeñó como especialista en yacimientos, allí desarrolló un estudio para evaluar la aplicación de geles como tratamiento para el control de agua en pozos horizontales. Desde el 2011 hasta la actualidad, trabaja en Schlumberger, en el segmento “Schlumberger Information Solution” como Ingeniero de Yacimiento, especialista y soporte en el área de simulación de yacimientos de petróleo negro, composicional y simulación de procesos térmicos para Venezuela & Trinidad y Tobago.

Ana Verónica Blanco Licenciada en Biología, Universidad de Oriente, Sucre, 2011. Profesor Instructor Universidad Nacional de las Fuerzas Armadas y Universidad Bolivariana de Venezuela. Asesor ambiental Fundambiente del ejecutivo regional del estado Sucre, Venezuela.

César Lodeiros Licenciado en Biología Molecular, Universidad de Santiago de Compostela, España. Maestría en Ciencias Marinas, Universidad de Oriente, Venezuela. Ph. D. Biología-Ecología Aplicada, Universidad Laval, Canadá. Labora en el Instituto Oceanográfico de Venezuela de la Universidad de Oriente, ha desempeñado varios cargos en la administración académica, actualmente Coordinador Científico de la Universidad. Editor, asesor y miembro del comité de varias revistas científicas. Más de 160 publicaciones científicas en el área de la acuicultura, ecología y la contaminación. Varias premiaciones y reconocimientos, dentro de las cuales se destacan la Orden José Félix Rivas en Primera Clase 1991, el Premio Nacional a la Productividad Académica 2002-2007 y el Premio Fundación Empresas Polar 2011. Ingeniero de Petróleo, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2002. Especialización en Gerencia Integrada de Yacimientos, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2011. Ingresó en Intevep en el año 2004 donde se desempeña como Ingeniero en Simulación de Yacimientos y realizó modelos de simulación para la evaluación de Tecnologías de Recuperación Mejorada como SAGD, Inyección de Vapor con Aditivos, VAPEX, Inyección de Solventes, Combustión In Situ y Calentamiento Electromagnético con Microondas, entre otros. También participó en equipos multidisciplinarios para el desarrollo de esquemas de explotación para diferentes campos de crudo mediano y pesado. Actualmente, forma parte de la Gerencia Técnica de Investigación Estratégica de la Faja Petrolífera de PDVSA Intevep.

Daniel Enrique Bergolla Mujica Técnico Superior en Química, I.U.T-RC "Dr. Federico Rivero Palacio", 2008. Realizó su Pasantía de Grado en el Departamento de Construcción y Mantenimiento de Pozos (EPCP) de PDVSA Intevep en el año 2008 haciendo un estudio sobre el efecto de los parámetros de formulación y formación de macroemulsiones W/O estabilizadas con la mezcla TOFA y sus sales como fluido de perforación, completación y rehabilitación de Pozos. Actualmente estudia Licenciatura en Química en el I.U.T-RC "Dr. Federico Rivero Palacio" y se desempeña como Analista de Control de Calidad en la empresa QUIMBIOTEC, C.A.

Francis Sánchez Técnico Superior Universitario en Petróleo, Instituto Universitario de Nuevas Profesiones, 2005. Ingeniero Mecánico, Universidad Nacional Experimental de las Fuerzas Armadas, 2011. Ese mismo año ingresó a PDVSA Intevep, en la Gerencia Técnica Esquemas de Explotación, en la Pericia Interacción Roca Fluido. Desde el año 2007 se desempeñó como profesional de la Gerencia Técnica de Crudos Pesados y Extrapesados que actualmente es la Gerencia Técnica de Desarrollo de Yacimientos y Productividad en el área de Formulación, Estimulación y Recuperación Mejorada de Crudos Pesados y Extrapesados. Ha participado en Proyectos de asistencia Técnica Especializadas en análisis convencionales y especiales de rocas, proyecto de Inyección de Vapor con Aditivos Químicos como método de recuperación en el grupo de pruebas estáticas y también en proyectos de inyección de surfactantes y recuperación en frío. Adicionalmente, forma parte del proyecto de Estudio y Desarrollo de métodos químicos novedosos para incrementar el factor de recobro en la FPO utilizando aditivos químicos que contribuyan al mejoramiento del factor de recobro de petróleo.

Hercilio José Rivas Siervo Licenciado en Química de la UCV, Caracas, 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, 30 patentes de invención, 60 presentaciones en congresos internacionales y 50 publicaciones en revistas especializadas. Debido a sus logros científicos y tecnológicos, recibió 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 Innovación Tecnológica de PDVSA Intevep, 2001. Ocupó la posición de Director-Gerente de Bitor, desde enero hasta octubre de 2003. En noviembre del 2003 es nombrado Asesor a la Presidencia de Intevep y, posteriormente, en agosto del 2005 asumió la Dirección del Instituto de Estudios Energéticos (IEE). En abril de 2006, asume la Presidencia de Intevep, Centro de Investigación y Desarrollo de PDVSA y, en septiembre de 2008, es nombrado miembro de la Junta Directiva de PDVSA como Director de Investigación, Desarrollo y Educación, hasta julio de 2011 cuando pasó a la condición de jubilado. En la actualidad se desempeña como Asesor Técnico de INVERDT S.A.

Jesús Enrique Arellano Varela Ingeniero Químico, Universidad Simón Bolívar, Caracas, 2007. Actualmente, realiza estudios de postgrado a dedicación parcial en el Programa de Maestría en Ingeniería Química que ofrece la Universidad Central de Venezuela. Desde el año 2007 labora en PDVSA Intevep como Investigador en la Pericia de Fluidos de Perforación, Completación y Rehabilitación de Pozos. Ha sido autor y coautor de varias publicaciones en revistas arbitradas y en Congresos nacionales e internacionales, así como de una patente de invención en el área de fluidos de perforación (en proceso). Formó parte del equipo ganador del Segundo Lugar, Categoría Incremental, del Concurso Anual a la Investigación y Desarrollo Tecnológico en Materia de Petróleo, Gas y Energía PDVSA 2010 y del equipo ganador del Tercer Lugar, Categoría Incremental, del mismo concurso en su edición 2011. Recibió el Premio a la Producción Editorial de Artículos Técnicos-Científicos, Mención Autor Joven, Año 2010 de PDVSA Intevep. Realizó una Estancia de Investigación de 3 meses (febrero-mayo de 2012) en el Grupo de Física de Fluidos y Biocoloides del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada (España) para la determinación de propiedades interfaciales de crudos pesados/extrapesados a altas temperaturas. Actualmente, se desempeña como Investigador en la Gerencia Departamental de Investigación Estratégica en Producción (PRIE) de PDVSA Intevep.

- José Gregorio Blanco García Bachelor Degree en Tecnología Química, Savannah College, EE.UU. Licenciado en Ciencia Administrativa, Universidad José María Vargas, Caracas, 1994. En 1983, ingresa a Intevep en el Departamento de Ingeniería General en la Unidad de Tratamiento y Transporte de Crudo Pesado. Durante el período de 1990-1994 participó en el Proyecto de Transporte Marítimo de ORIMULSION® a Japón y Canadá. En 1998, se desempeñó como Jefe de Proyecto de Asistencia Técnica Especializada en el Distrito Apure y Barinas. En 1999, fue asignado al Centro de Investigación y Desarrollo de Baker-Inteq, Houston, Texas, para participar en el desarrollo de un fluido de perforación de alto desempeño para perforación Costa Afuera (Golfo de México). En el 2005, participó en el Proyecto de Asistencia Técnica Internacional en la perforación del pozo piloto Baghewala-6 al noroeste de la India. Durante el periodo 2008 al 2011, se desempeñó como Jefe de Proyecto de Investigación y Desarrollo en Fluidos de Perforación dentro de la Gerencia de Construcción y Mantenimiento de Pozos de Intevep. En el 2011, fue asignado al Centro de Investigación y Desarrollo de MI-SWACO del Grupo SCHLUMBERGER en Houston. Actualmente, se desempeña en la Gerencia de Producción como Sub-Jefe del Proyecto de Soberanía Tecnológica en Insumos Químicos y Catalizadores perteneciente a la Dirección Ejecutiva de Planificación de PDVSA.
- José Vicente García Licenciado en Biología, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 1993. Magister Scientiarum en Ecología, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 1997. Doctor en Ciencias en Zoología, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2005. Trabajó como Auxiliar, Asistente e Investigador Invitado del Instituto de Zoología Tropical, UCV. Profesor Instructor de pregrado en la Escuela de Biología, UCV y del Postgrado en Ecología UCV. Fue Director del Laboratorio Ambiental "Leopold Blumenkranz" del MPPAmbiente. En el 2005, ingresó a Intevep en la Gerencia Técnica de Calidad de Productos. Desde el 2006, hasta la actualidad forma parte de la Gerencia de Ambiente, donde se desempeña como Tutor de la Pericia de Ecotoxicología y Bioprocesos. PPI Nivel I acreditado 2000/2007. PEI Nivel A acreditado 2011. Posee un total de 37 presentaciones en congresos nacionales e internacionales y 27 publicaciones entre capítulos de libros y artículos en revistas nacionales e internacionales.
- Luis Rafael Marcano Cova T.S.U en Procesos Químicos, Mención Tecnología y Diseño, Instituto Universitario de Tecnología Región Capital, Caracas, Venezuela, 1986. En 1987, ingresó a Intevep en la Unidad de Tratamiento y Transporte de Crudo de la Gerencia General de EyP, donde se desempeñó como Técnico de Investigación. Ese mismo año fue asignado al campo petrolero Morichal hasta 1989; donde participa en el desarrollo de la tecnología ORIMULSION®. Luego regresa a Intevep, donde se desempeña como coordinador y asesor de actividades técnicas, tutor de tesis de pregrado, instructor de cursos en el área de mezclado y sistemas dispersos. Coautor de la patente "Surfactant Package and Water in Hydrocarbon Emulsion Using Same" para el desarrollo de la tecnología "Combustible Alternativo para Motores de Ignición por Compresión", el cual resultó ganador del Premio de Innovación Tecnológica año 2001-2002. En el año 2007 es designado Jefe del Proyecto "Estudios de Formación y Estabilidad de Espumas", actualmente, se desempeña como Tutor de Pericia en Formación y Coordinador de Actividades Técnicas en la Gerencia Técnica de Investigación Estratégica Faja Petrolífera del Orinoco, en el área de recuperación de crudos pesados y extrapesados.

- Mariana Prado Ingeniero de Petróleo, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2001. Msc in Petroleum Production Engineering, Robert Gordon University, Escocia, 2008. Perteneció al Departamento de Manejo Integrado de Producción de PDVSA Intevep entre 2001 y 2010 donde se desempeñó en las áreas de análisis de yacimiento para el diagnóstico de la producción de agua, evaluación de soluciones tecnológicas para reducción del corte de agua y gas en pozos productores de petróleo, así como en proyectos de I&D sobre estudio del comportamiento de sistemas gelificantes en medio poroso y selección de pozos candidatos a tratamiento con geles para control de agua. Ha realizado ponencias sobre el tema en eventos nacionales e internacionales, además, ha dictado talleres sobre diseño y aplicación de la tecnología de geles. Desde el año 2011 se desempeña como instructora del Departamento de Subsuelo de la Escuela de Petróleo de la UCV.
- Miguel Guevara Licenciado en Biología, Universidad de Oriente, Sucre, 1994. Magister en Ciencias Marinas, mención Biología Marina, Instituto Oceanográfico de Venezuela, 1998. Doctorado en Ciencias Biológicas, Universidad de Concepción, Chile, 2011. Investigador–Docente en el Instituto Oceanográfico de Venezuela desde el año 2000. Profesor Agregado, especialista en cultivo, análisis bioquímico y aplicaciones de plancton en acuicultura, biotecnología y ecotoxicidad.
- Mileydi Rodríguez Ingeniero Geólogo, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2003. Maestría en Extracción de Crudos Pesados, UNEFA, Caracas (En curso). Ingresó a Intevep en el año 2004, en la Gerencia general de Exploración de Yacimientos, específicamente, en la gerencia técnica esquemas de explotación donde se ha desempeñado como ingeniero de investigación en la pericia de recuperación mejorada de Hidrocarburos. Responsable de los análisis de Presión de los yacimientos en Occidente 2005–2006. Experiencia en proyectos de Recuperación Mejorada ASP; Inyección Alterna de Vapor con Aditivos en año 2007 y Métodos Térmicos Combustión in situ. Responsable del entrenamiento del personal de la corporación en toma, manejo y procesamiento de núcleos (2005–2008). Actualmente, ocupa el cargo de Jefe del Proyecto "Implementación de tecnologías para la recuperación mejorada de crudos pesados y extrapesados".
- Raquelisa Arellano Ingeniero Químico, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2008. Se desempeñó como tesista en el Departamento de Construcción y Mantenimiento de Pozos de EyP en Intevep en el 2007, donde trabajó con microemulsiones como fluido de completación de pozos. En el 2008, ingresó a PDVSA CyS donde se ha desempeñado hasta la actualidad como Analista de Planificación de Crudos y Productos desarrollando evaluaciones económicas del Sistema de Refinación Nacional, optimización de modos operacionales, estudios de mercado entre otras actividades. Actualmente, cursa una especialización de Política y Comercio Petrolero Internacional en la Facultad de Ciencias Económicas y Sociales de la UCV.
- Roraysi Cortez Mago Licenciada en Biología, Universidad de Oriente, Sucre, 2007. Magister en Ciencias Marinas, mención Biología Marina, Instituto Oceanográfico de Venezuela, 2012. Profesora Universidad Bolivariana de Venezuela.

- Solange Araujo Ingeniera Química, La Universidad del Zulia, mención Summa Cum Laude, Maracaibo, 2004. Ingresó a Intevep en 2007, en la Gerencia Técnica de Refinación de Residuales y Pesados al proyecto Optimización de HDHPLUS®, donde se ha desempeñado como Ingeniero de Procesos en el área de plantas pilotos, en fluidodinámica de reactores y en propiedad intelectual. A partir de 2011, también participa en el proyecto de desarrollo de catalizadores de la Gerencia Técnica de Investigación Estratégica en Refinación, dando soporte en la optimización de catalizadores y propuestas para nuevas formulaciones.
- Xiomara Graciela Gutiérrez Santana Licenciada en Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 1987. Doctorado en Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 1992. Investigador en PDVSA Intevep desde el periodo 1991-2012. 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 5 patentes, autor principal de 1 patente y 2 en proceso. Coautor de 15 artículos publicados en revistas científicas internacionales y autor principal de 10, presentación en 15 congresos nacionales e internacionales, tutor de 20 tesis de pregrado y post-grado. Premio a la Innovación Tecnológica de PDVSA Intevep (2001) e Invención Tecnológica de PDVSA (2011 y 2012). Tutor de la Pericia Fisicoquímica de Sistemas Dispersos en PDVSA Intevep (2003-2011). Presidenta del Comité de Estímulo 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). Miembro del Comité Técnico Editorial (CEDI) de Intevep (2005-2012). Curso de Gerencia (6 meses) en la Universidad de Complutense y Burgos, Madrid, España (2006-2007). Gerente Técnico en PDVSA Intevep de Investigación Estratégica de Crudos Pesados y Extrapesados de la Faja Petrolífera del Orinoco (2011-2012).
- Yefrenck Castro Técnico Superior Universitario en Procesos Químicos mención tecnología y diseño, IUT Dr. Federico Rivero Palacio, Caracas, 1999. Ingeniero Químico, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2005. Magister Scientiarum en Ingeniería Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2011. Ingresó a Intevep en el año 2005, en la Gerencia general de Exploración de Yacimientos, específicamente, en la gerencia técnica esquemas de explotación donde se ha desempeñado como ingeniero de investigación en la pericia de recuperación mejorada de hidrocarburos. Ha participado en diferentes investigaciones orientadas a la interacción roca fluidos en yacimientos, métodos químicos de recuperación (álcali, surfactante polímeros) y métodos térmicos de recuperación (inyección de vapor). Ha publicado un total de 19 documentos técnicos y forma parte del proyecto "Implementación de tecnologías para la recuperación mejorada de crudos pesados y extrapesados".



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