Uso del coque del complejo petroquímico general de división José Antonio Anzoátegui como controlador de filtrado en fluidos base agua

Use of coke from petrochemical complex general de division José Antonio Anzoátegui as filtered controller in water base drilling fluid

Vega, Rubén*^{1;} García, María¹; Rivas, Carlos²; Castillo, Luis¹; Figueroa, Yalú¹; Hernández, Oskarina¹

Departamento de Ingeniería de Petróleo, Universidad de Oriente- Monagas

Departamento de Química, Universidad de Oriente Monagas

*rvegas@udo.edu.ve

Resumen

El coque de petróleo es un subproducto de la mejora y refinación del crudo pesado y extrapesado en los llamados procesos de conversión profunda. Actualmente se produce un excedente de este producto Complejo Petroquímico General de División José Antonio Anzoátegui por lo que se estudió el uso del coque como controlador de filtrado en fluidos de perforación base agua. El petrocoque fue pulverizado y tamizado y a través una espectroscopia de infrarrojo (IR) se demostró la presencia de aromáticos, olefinas y parafinas en él. Mediante caracterización se conoció que presentó una humedad total de 9%, pH de 7,16 y contenido de azufre de 5,35% por lo que fue tratado y se logró disminuir hasta 2,46 %. Posteriormente se formularon fluidos base agua tipo lignosulfonato de 9 lpg con concentraciones de 1; 1,5; 2; 2,5 y 3 lb/bl de petrocoque, a las cuales se les midieron las propiedades físicas tomando como referencia para el volumen de filtrado un máximo de 14 mL/30min. Se estableció un diseño de bloques al azar de cinco tratamientos por tres repeticiones, lo que permitió mediante una prueba estadística ANOVA comparar los fluidos formulados con un fluido patrón (lignito comercial). Del estudio se puede aseverar que los sistemas base agua formulados mantuvieron un volumen de filtrado menor o igual al establecido (7 – 14 mL/30 min) por lo que se concluye que el petrocoque es eficiente como controlador de filtrado en fluidos base agua en concentraciones de 1,5 y 2 lb/b.

Palabras claves: Crudo pesado, conversión profunda, fluido de perforación, lignosulfonato, reología, controller filtering

Abstract

Petroleum coke is a byproduct of improving and refining heavy crude and extra-heavy in so-called deep conversion processes. At present it is produced an excess of this product in the Petrochemical Complex "General José Antonio Anzoátegui" so the use of coke was studied as a filter driver in drilling fluids based on water occurs. The coke was pulverized and sieved and through infrared spectroscopy (IR) the presence of aromatics, olefins and paraffins is demonstrated in it. By characterization was revealed that is has a total moisture of 9%, pH of 7.16 and a sulfur content of 5.35% which was treated and was reduced to 2.46%. Afterwards fluids were formulated based on water lignosulfonate type 9 lpg with concentrations of 1; 1.5; 2; 2.5 to 3 lb / bbl of coke, to which were the physical properties were measured by reference to the filtrate volume up to 14 mL / 30 min. It established a design of the randomized block three replications five treatments, which allowed using a statistical test ANOVA comparing fluids formulated with a fluid pattern (commercial lignite). From the study it can be stated that the formulated based of water in a systems maintained a volume of less than or equal to the established filtering (7 to 14 mL / 30 min) so it is concluded that coke is efficient as controller filtering based fluids water at concentrations of 1.5 to 2 lb / bbl.Key words: Post-earthquake evaluation, rapid evaluation, detailed evaluation, aftershocks, seismic vulnerability.

Keywords: Heavy crude oil, deep conversion, drilling fluid, lignosulfonate, rheology

1 Introducción

El coque de petróleo (petrocoque) es un subproducto de la industria de refinación de petróleo, el cual tiene alto poder calorífico y bajo precio. Debido a las cantidades cada vez mayores de petróleos pesados procesados, la producción de coque ha ido en aumento. La gran disponibilidad del coque de petróleo torna este subproducto atractivo para el sector industrial. No obstante, en la medida en que los petróleos son más pesados, sus densidades en grado API van disminuyendo y su contenido de contaminantes, principalmente los compuestos sulfurados, tienden a aumentar (Gorrín y col., 2011).

El petrocoque se utiliza normalmente, como materia prima para la obtención de carbono y como combustible para la generación de calor. Los petrocoques de bajo azufre (<1 %) se utilizan en la industria de elementos de carbono y del acero. En cambio, los de medio y alto azufre (2-8 %) son usados principalmente como combustible en calderas para la producción de vapor en generación eléctrica y procesos industriales y en hornos para la producción de cemento (Katz 2001).

En Venezuela, el coque se produce en el Complejo Refinador de Paraguaná (Cardón y Amuay) y en los Complejos Mejoradores de Crudo de Petrozuata, Cerro Negro, Sincor y Hamaca (José, estado Anzoátegui) (Da Silva y col., 2004). Según cifras oficiales del Ministerio del Poder Popular para la Ciencia, Tecnología e Innovación en su página web, actualmente la acumulación del Coque en el Complejo Petroquímico General de División José Antonio Anzoátegui alcanza las 20.000 toneladas diarias, lo que representa un alto porcentaje de producción, por lo tanto se hace urgente analizar su procesamiento para la generación de nuevas alternativas en procura del medio ambiente y la comunidad venezolana (MPPCTI 2012).

El petrocoque del Complejo Petroquímico General de División José Antonio Anzoátegui genera emisiones cargadas con partículas suspendidas tales como dióxidos de azufre (SO₂), sulfuro de hidrógeno (H₂S), óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos aromáticos como el benceno y el tolueno, que son compuestos cancerígenos. Estas partículas por estar suspendidas viajan en el aire contaminando toda la cercanía del Complejo Petroquímico de los municipios Píritu y Peñalver del estado Anzoátegui (Homsy y col., 2010). Asimismo, diversos grupos vinculados al área de la salud, han sostenido que las emisiones del petrocoque al ser utilizado como combustible e incluso en reposo son perjudiciales para la salud. (Sánchez 2011).

En otro orden de ideas, PDVSA en el marco del IV Congreso Integral de Hidrocarburos expresó a través de su Director Ejecutivo de Exploración y Producción de Occidente, que como parte del plan de crecimiento la estatal petrolera espera perforar 2476 nuevos pozos (Qué pasa 2014). En tal sentido, ante esta realidad será necesario establecer cuáles serán los tipos de fluidos para perforar dichos pozos

y si estos tendrán lignito como controlador de filtrado entre sus aditivos.

En el país, gran parte de los aditivos para el control de filtrado de fluidos base agua (lignitos, Goma Xántica y Almidones) son importados, tal como lo expresa Maris y col., (2010), el uso de productos nacionales en los fluidos de perforación contribuye a disminuir los costos de productos similares, evitando la importación y contribuyendo con el desarrollo del país. Venezuela como país petrolero tiene un alto mercado nacional de aditivos para fluidos de perforación por lo que es de sumo interés para el país la búsqueda de insumos nacionales que puedan sustituir los componentes o aditivos de fluidos.

Los fluidos base agua son muy empleados en la industria petrolera al inicio de la fase de perforación o en pozos someros (menores a 5000 pies). Su fase continua es agua, la cual es el medio de suspensión de los sólidos. Los fluidos base agua se pueden clasificar en dispersos y no dispersos. Estos a su vez pueden ser inhibidos o no.

Ante esta situación la investigación tuvo como propósito el estudio del uso del coque del Complejo Petroquímico General de División José Antonio Anzoátegui como controlador de filtrado en fluidos base agua, partiendo del conocimiento que el coque de petróleo ha sido empleado como material anti pérdida de circulación (Hummel y col., 1962 y Whitfill y col., 1990), es decir, cuando el fluido no retorna a la superficie después de haber sido bombeado a un pozo. La pérdida de circulación se produce cuando la barrena de perforación encuentra fisuras, fracturas o cavernas naturales y el fluido fluye dentro del nuevo espacio disponible (Schlumberger 2016)

2 Metodología

Los trabajos realizados en el laboratorio de fluidos de perforación del Departamento de Ingeniería de Petróleo de la Universidad de Oriente, Núcleo de Monagas, se iniciaron cuando el petrocoque fue sometido a un proceso de molienda y tamizado hasta obtener un tamaño de partícula de 28µm. El producto se depositó en envases al vacío, para ser utilizado posteriormente. Seguidamente se analizó mediante Espectroscopía Infrarrojo de Transformada de Fourier, de acuerdo a las normas del laboratorio de tamices moleculares de la Universidad de Oriente, Campus Juanico, para ello se utilizó un equipo Perkin Elmer FTIR 1600, que permitió generar espectros a partir de una pastilla de Bromuro de Potasio (KBr) elaborada con el material en estudio.

Posteriormente, se caracterizó el petrocoque fundamentándose el estudio en las propiedades físicas: olor, color, granulometría, humedad, densidad y químicas: contenido de azufre y pH. La humedad se cuantificó siguiendo el procedimiento para determinar el contenido de humedad total del coque, estipulado en la norma COVENIN 2508-88. El pH se determinó según la norma ASTM D3838-05: Método de Prueba Estándar para pH. La densidad fue obtenida mediante el matraz Le Chatelier. La concentración de

azufre en el coque se determinó aplicando el procedimiento descrito en la norma ASTM 3177-06. Una vez establecida la cantidad existente de azufre en el coque, se procedió a separarlo mediante la aplicación del procedimiento aplicado por Kraüter y col., (2003), de acuerdo a la U.S. Patent 6,068,737 (De Chamorro y col., 2000)

Una vez desulfurado el petrocoque, fueron formulados dos fluidos de perforación base agua tipo lignosulfonato de 9 lpg de densidad, utilizando 2 g, tal como se emplea en la industria petrolera, uno con lignito comercial (Versatrol, fluido patrón) y otro del subproducto de coque como controlador de filtrado. Los aditivos utilizados en la preparación de las formulaciones se agregaron individualmente de acuerdo a su función y tiempo de agitación, según las Normas internas de Scomi IT-LB-26 (2010) tal como se presenta en la tabla 1.

Tabla 1. Formulación del fluido de perforación base agua tipo lignosulfonato

Producto	Concentración	Unidad	Mezcla (min)
Agua	304,5	ml	0
Bentonita	25	90	15
КОН	Hasta pH 9,5	1	15
Lignito comercial/ petroque	2	90	15
Lignosulfonato	4	g	15
Barita	18,6	g	15

Fuente: Scomi (2010)

Adicionalmente se formularon cuatros fluidos variando solamente la concentración de petrocoque procesado, identificados en la siguiente tabla (Tabla 2).

Tabla 2. Fluidos de perforación formulados con diferentes concentraciones de coque por barril.

Fluido	Masa de coque (g)
A	2
В	1
С	1,5
D	2,5
E	3

A estos fluidos se les midió la densidad, sus propiedades reológicas, porcentaje de agua y sedimento, pH y filtrado API, ejecutando los procedimientos especificados en la norma API RP 13B-1 (2003) y en el Manual de Fluidos de Perforación de la empresa Baroid (1998). El volumen de filtrado y el punto cedente de los fluidos de perforación estudiados fueron evaluados con los límites aceptados a nivel de laboratorio, estipulados en la hoja técnica N°002 de la empresa ESVENCA (2010)(Tabla 3).

Tabla 3. Propiedades referenciales para los sistemas base agua

Propiedad	Valor
Densidad (lpg)	9 -12
Viscosidad Plástica (cP)	7 – 18
Punto Cedente (lb/100 ft ²)	6 – 16
Geles (lb/100ft ²)	6/10 – 15/ 20
Filtrado API (ml/30 min)	6 – 14
рН	9 – 10

Fuente: Hoja técnica N°002, ESVENCA (2010)

3 Análisis estadístico

Se empleó un modelo de bloques al azar de m x n, debido a que se tuvo un material experimental heterogéneo el cual requería de un mayor control de las variables (Thomas 1976). Para esto se procedió a dividir el estudio en bloques (m), asignados dependiendo de la concentración de petrocoque utilizada en la preparación de los diferentes fluidos de perforación. (Ver Tabla 2). A dichos fluidos se le estudiaron sus propiedades físicas y sus diferencias a partir de un fluido patrón con lignito comercial, para ello se realizaron tres repeticiones (n), que permitió posteriormente mediante la aplicación de una prueba estadística ANOVA con $\alpha = 5\%$, comparar los fluidos formulados con un fluido patrón (lignito comercial).

Posterior al análisis de varianza, fue aplicada la prueba de rango múltiple de Duncan para determinar qué sistemas tuvieron efecto sobre las propiedades en estudio de los fluidos de perforación.

4 Resultados y Discusión

El espectro IR obtenido del petrocoque mediante espectroscopia se muestra en la figura 1. La información sobre aromáticos, olefinas y parafinas es de suma importancia en los estudios que siguen la evolución del coque, a raíz de los cambios aplicados en las condiciones de la conversión catalítica y en las propiedades del catalizador (Isernia 2002).

En el espectro se observa la presencia de la vibración de alargamiento del enlace C-H en el intervalo 3000-3100 cm⁻¹ el cual corresponde a compuestos aromáticos. En el intervalo 2800-3000 cm⁻¹ existen las vibraciones de alargamiento C-H típicas de los compuestos parafínicos y por último en el intervalo 1700-1800 cm⁻¹ se evidencia la banda característica de grupos carbonílicos, específicamente esteres. La zona de absorción para el coque está localizada alrededor de los 1600 cm⁻¹, de acuerdo a esto el coque puede considerarse como coque II (coque negro, o de alta temperatura) debido a que está constituido por poliolefinas, alquilaromáticos y aromáticos que dan fuertes señales en ≈1600 cm⁻¹ y en ≈3040 cm⁻¹ (Isernia 2002).

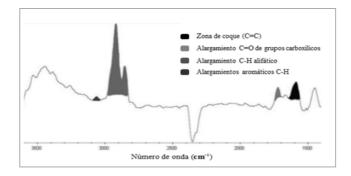


Fig. 1. Espectro IR del petrocoque

En lo que respecta a la caracterización, inicialmente se conocieron las propiedades físicas y químicas del petrocoque, se observa (Tabla 4) que presentó una granulometría considerada como gruesa basada en la clasificación de All Petrol (2008), igualmente posee una gravedad especifica (GE) de 1,38 y color negro.

Tabla 4. Propiedades físicas y químicas del petrocoque

	Propiedad	Resultado
	Olor	No se percibe
	Color	Negro
Físicas	Granulometría (micrones)	28
	Humedad total (%)	9
	Densidad (g/ml)	1,2737
	GE (Adim)	1,38
	pH	7,16
Químicas	Contenido de azufre de muestra no tratada (%)	5,35
	Contenido de azufre de muestra tratada (%)	2,46

Se usó esta granulometría $(28~\mu)$ debido a que fue el menor tamiz empleado, no obstante un control óptimo de filtrado se logra teniendo una amplia variedad de tamaños de partículas. Las partículas pequeñas sellan las aperturas de las partículas más grandes formando así un revoque de menor permeabilidad.

La humedad del petrocoque fue de 9 %, valor que se consideró aceptable y que lo hace apto para su aplicabilidad por estar por debajo de los rangos de humedad de los lignitos comerciales, al respecto CIED- PDVSA (2002) establece que los lignitos deben ser secados para disminuir su humedad a un 15 % o 20 %, puesto que son humectados por agua.

El petrocoque después de ser tratado aplicando el método expuesto por Kraüter y col., (2003) para la sustracción de azufre, presentó antes de este tratamiento un contenido de 5,35 % peso-peso de azúfre, debido a que tiene como materia prima a los crudos reducidos y residuos de los procesos de refinación del crudo. Con el tratamiento de de-

sulfurización se logró reducirlo a 2,46% de azufre, con el fin de disminuir la posible emisión de gas ácido. De acuerdo a estos resultados, se puede afirmar que el petrocoque del complejo petroquímico es de tipo flexicoque, porque este proceso de extracción de azufre se logró mediante el empleo ácido nítrico y no con ácido sulfúrico.

Lo expresado anteriormente se fundamenta en el estudio de Kraüter y col., (2003), en el cual exponen: el procedimiento seguido para ambos tipos de coque (Flexicoque y retardado) fue el mismo, sin embargo, para cada tipo de coque fue empleada una solución ácida particular. Específicamente para el tratamiento del flexicoque, se utilizó ácido sulfúrico al 5% debido a que con este tipo de ácido, a la mencionada concentración, se obtienen porcentajes de extracción azufre y de V (por encima del 90%) y se facilita, de manera rentable, la posterior recuperación del mismo de la solución. Asimismo, para el tratamiento del coque retardado, se utiliza ácido nítrico al 15% ya que según trabajos previos (De Chamorro y col., 2012 y Kraüter 1992) tanto este tipo de ácido como dicha concentración maximizan la extracción del azufre y los metales de su matriz carbonosa sin sucederse el ataque químico de la misma.

El petrocoque tratado posee un pH alcalino (7,16), clasificándose como lignito causticado según All Petrol (2008), quien afirma que los lignitos causticados controlan la reología, reducen la pérdida de fluido, amplían los límites de temperatura, reducen la floculación y estabilizan los fluidos de perforación base agua. Asimismo según CIED-PDVSA (2002); los lignitos son menos solubles que los lignosulfonatos, sin embargo, su solubilidad se puede mejorar pretratándolos con soda cáustica.

De acuerdo al valor de pH obtenido, el cual es alcalino, hace que no se requiera de considerables adiciones de potasa cáusticas o soda cáusticas para mantener un pH estable entre 9 y 11 del fluido de perforación, lo que proporciona cierta ventaja al material estudiado sobre el lignito comercial que posee un pH de 5 y que se usan, por lo general, en sistemas de pH de normal a alto y en fluidos de cal.

Una vez tratado el coque, se utilizó como aditivo en el fluido disperso (base agua tipo lignosulfonato), cuyas propiedades fueron determinadas por las pruebas correspondientes. En lo que respecta a la densidad, ella es controlada por la barita que actúa como densificante y por los sólidos en menor proporción que constituyen la fase dispersa del fluido. La densidad es una propiedad fundamental para el control de la presión hidrostática ejercida por la columna de fluido durante la perforación y por ende de la estabilidad en las paredes del hoyo (MI-Swaco 2001).

La adición de coque tratado en los sistemas de fluido tipo lignosulfonato C, D y E alteró la densidad en el orden de las décimas por el aumento de la concentración de coque tratado (en el caso de los fluidos D y E) respecto a la formulación original (Tabla 5). La densidad de los sistemas A y B se adaptó con exactitud a la densidad correspondiente a la concentración de aditivos y de agua del fluido.

Cabe destacar que, debe mantenerse un estricto control

en esta propiedad (Densidad) para mantener una presión superior a la presión de las formaciones, pero menor a la presión de fractura y su valor se establece dependiendo de la profundidad y particularidad del intervalo a perforar (MI-Swaco 2001). En general en el estudio, la utilización de coque no generó una desviación desfavorable en la densidad de los sistemas lignosulfonato.

Tabla 5. Densidades de los fluidos de perforación base agua formulados con diferentes concentraciones de coque.

Fluido	Densidad (lpg)						
	R1 R2 R3 Moda						
A	9	9	9	9			
В	9	9	9	9			
С	9,1	9,1	9,1	9,1			
D	9,1	9,1	9,1	9,1			
E	9,1	9,2	9,1	9,1			

4

Referente a la viscosidad plástica, como se observa en la Tabla 6, el sistema base agua lignosulfonato que presenta mayor resistencia al flujo es el fluido B. Se genera una incongruencia, en el sentido de que un aumento de la viscosidad plástica (Vp) se puede asociar con un aumento del porcentaje de sólidos en la fase continua, sin embargo el sistema B es el que presenta la menor concentración de fase dispersa.

La viscosidad plástica del fluido E es la menor arrojada por los estudios, en un rango de 8-9 cP, también forma parte de la contradicción: una mayor concentración del coque debería promover el aumento de la fricción. Surge la inquietud de que el coque actúe como dispersante, porque al ser agregado al sistema favoreció la dispersión de la bentonita sódica, sin embargo, una posible reacción desfavorable con el coque y la arcilla evitó el hinchamiento de la arcilla por el agua.

Al respecto el manual de MI-Swaco (2001) expone: la reología de un fluido de perforación se puede manejar controlando la concentración del viscosificante que se use en el sistema. Sin embargo, muchas veces no se puede lograr ese control de la reología y se tienen que utilizar materiales adelgazantes, dispersantes o desfloculantes, los cuales son químicamente aniónicos y se adhieren a las partículas de arcilla haciéndolas más negativas, lo cual reduce las fuerzas de atracción, incrementan la dispersión y con ello reducen la resistencia al flujo.

Tabla 6. Viscosidad plástica de los fluidos de perforación base agua de diferentes concentraciones de petrocoque tratado

Fluido	Viscosidad plástica (cP)						
Fluido	R1	R2	R3	Moda			
A	10	12	12	12			
В	14	14	12	14			

С	11	12	11	11
D	10	10	11	10
Е	8	8	9	8

La viscosidad plástica de los sistemas A, C y D se mantuvo en el rango de 10-12 cP. El cambio de la concentración del coque respecto a la concentración original de 2 lpb la viscosidad plástica de los sistemas y se adecuaron a la premisa dictaminada en el manual MI-Swaco (2001): Como regla general, la viscosidad plástica debería ser mantenida al nivel más bajo posible en todos los casos, porque una baja VP puede aumentar la energía proporcionada a la barrena, mejorar el flujo en el espacio anular para la limpieza del pozo, y reducir el uso y desgaste de los equipos, así como el consumo de combustible.

Un límite superior práctico para la viscosidad plástica es el doble del peso del fluido (lb/gal). Según lo citado anteriormente, el límite práctico de viscosidad plástica para los sistemas formulados es 18 cP (el doble de la densidad ideal de los fluidos de perforación, 9 lpg), límite respetado por los cinco sistemas.

Los puntos cedentes de los cinco sistemas se mantuvieron al nivel mínimo o por debajo del exigido en el estudio (ESVENCA 2010). Se especifica un punto cedente entre 6-10 lb/100 pie², así el fluido A presentó un punto cedente de 4 lb/100 pie², los fluidos B, C y D manteniéndose en un rango de 5-8 lb/100 pie², y el fluido E presentando los valores más bajos, en el orden de 2 a 3 lb/100 pie².

Tabla 7. Punto cedente de los fluidos de perforación base agua a diferentes concentraciones de petrocoque tratado.

Fluido	Punto cedente (lb/100 pie2)						
	R1	R2	R3	Moda			
A	4	4	4	4			
В	6	8	6	6			
С	6	6	7	6			
D	6	6	5	6			
Е	3	3	2	3			

El bajo punto cedente del fluido A, indica una baja resistencia al flujo por atracción de partículas. El lignosulfonato comercial y el coque como lignito realizan un trabajo secundario como dispersantes, impidiendo la floculación de las arcillas al aportar aniones que repelen las cargas negativas de la superficie externa de la bentonita. Los sistemas B y C generaron un punto cedente mayor que en el fluido A. Menor concentración de coque que tiene capacidades dispersantes, favorece la atracción de las capas de bentonita, por lo que aumentan las fuerzas de atracción electrostáticas generando un aumento del punto cedente. Fluido E: punto cedente por debajo del sistema A, por la mayor concentración de coque respecto a la formulación original.

Este comportamiento quizás se deba, a que de acuerdo a la espectroscopia mostrada (Figura 1), se tiene un petro-

coque con importante presencia de grupos carboxílicos principalmente esteres, lo que permiten asumir que pueda ocurrir con el petrocoque algo similar a lo que ocurre durante la saponificación de éster, que de acuerdo a García (2002) consiste en, una reacción química entre un ácido graso (o un lípido saponificable, portador de residuos de ácidos grasos) y una base o alcalino, en la que se obtiene como principal producto la sal de dicho ácido y de dicha base. Estos compuestos tienen la particularidad de ser anfipáticos, es decir tienen una parte polar y otra apolar (o no polar), con lo cual pueden interactuar con sustancias de propiedades dispares.

En concordancia con lo expuesto se infiere que con el petrocoque ocurre algo similar, donde al someterse a temperaturas entre 50-56°C (120°F – 150°F) la parte polar del petrocoque integrada por sus grupos funcionales reacciona con el agua en un medio alcalino y se inicia entonces la dispersión del petrocoque en el fluido de perforación, donde las partículas comienzan a repelerse y disiparse en el fluido evitando la floculación del mismo.

Asimismo, con respecto a la propiedad en estudio, el manual de MI-Swaco (2001): el punto cedente de los sistemas de fluido-arcilla de lignosulfonato disperso es típicamente mantenido a un nivel aproximadamente igual al peso del fluido. Siguiendo esta premisa, los fluidos B y C mantuvieron un punto cedente aproximado a la densidad del sistema (9 lpg).

El estudio de los geles aporta una información importante respecto al comportamiento que tendría el fluido una vez que se detenga la circulación. La estructura de gel se forma cuando el fluido está en reposo y es la que permite que los sólidos no decanten al fondo del pozo, sino más bien queden suspendidos en el fluido hasta que este se encuentre nuevamente en movimiento (CIED-PDVSA 2002). El sistema A presentó los menores esfuerzos de gel respecto a los demás sistemas a los 10 segundos, manteniéndose en el rango de 1-2 lb/100 pie². Los sistemas B, C y D alcanzaron geles de 3 lb/100 pie² mientras que el sistema E presentó un esfuerzo gel a los 10 segundos de 2 lb/100 pie².

Tabla 8. Esfuerzo de gel a los 10 s y 10 min de los sistemas de fluidos de perforación base agua con diferentes concentraciones de petrocoque trata-

Fluido	Esf	uerzo do (lb/1	e gel a lo 00 pie²)	os 10 s	Esfuerzo de gel a los 10 min (lb/100 pie²)			
	R1	R2	R3	Moda	R1	R2	R3	Moda
A	2	1	1	1	4	4	5	4
В	3	3	3	3	4	4	5	4
С	3	3	3	3	4	4	4	4
D	2	3	3	3	4	4	4	4
E	2	2	2	2	4	6	6	6

Los sistemas B, C y D presentaron una relación de gel frágil, manteniéndose sus valores de esfuerzo gel a los 10 s muy cercanos a los esfuerzos registrados a los 10 min (4 lb/100 pie²), por lo que no son capaces de mantener suspendidos efectivamente los cortes o sólidos durante un período de tiempo en estado estático.

Dichos fluidos deben tratarse con aditivos químicos para fomentar la atracción de partículas y favorecer la tixotropía, manteniéndose el control adecuado con el fin de evitar geles excesivamente altos que necesiten una presión de circulación que puede fracturar las formaciones y favorecer una arremetida (ejemplo: los geles progresivos tienen valores intermedios a los segundos, que se incrementan rápidamente hasta valores muy elevados a los minutos 3/20,6/35,8/50. Los geles invariables tienen valores muy cercanos a los 10 segundos y 10 minutos, sin embargo estos valores son muy elevados: 20/21/30/32) (Lummus 1986).

El porcentaje de agua y sólidos de los fluidos de perforación es una propiedad que se determina para mantener un control de los sólidos o líquidos que puedan añadirse al fluido durante la perforación. Los sistemas B y C, formulados con menor concentración de petrocoque tratado respecto a la original, presentan mayor porcentaje de su fase continua que los fluidos A, D y E. (Tabla 9)

Tabla 9. Porcentaje de agua y sólidos de los sistemas de fluidos de perforación base agua a diferentes concentraciones de petrocoque tratado

Fluido	Porcentaje de agua (%)				Porcentaje de sedimentos (%)			
Fluido	R1	R2	R3	Moda	R1	R2	R3	Moda
A	94	94	93	94	6	6	7	6
В	96	96	95	96	4	4	5	4
С	95	95	95	95	5	5	5	5
D	93	94	94	94	7	6	6	6
Е	95	95	96	95	5	6	6	6

4

Al estudiar el volumen de filtrado API, el fluido C tuvo una pérdida de filtrado en un rango de 6-7 mL/30min, manteniéndose como el fluido que presentó el mejor control de filtrado y cuyos sólidos formaron el revoque de menor espesor respecto a los otros sistemas. Existe la posibilidad de aseverar el contenido de sólidos del sistema C como óptimo, manteniendo un equilibrio entre partículas gruesas cuyos canales porosos son puenteados por partículas finas, formando un revoque delgado y flexible, evidenciado en la figura 2. Los fluidos A, D y E presentaron mayor pérdida de la fase continua (en el rango de 10 a 13 ml/30 min), y formaron revoques que, aunque flexibles, son de mayor espesor que el del sistema C.

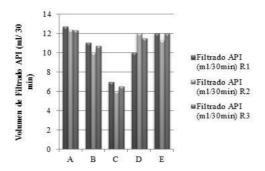


Fig.2. Filtrado API de los fluidos de perforación base agua a diferentes concentraciones de petrocoque tratado.

La elevada pérdida del volumen de filtrado por el aumento de la concentración de coque respecto a la formulación original podría ser debido a la disminución presentada por la viscosidad al aumentar la concentración de petrocoque debido a su posible comportamiento como dispersante anteriormente explicado (Tabla 6), tal como lo expresa Luzardo y col., (2010), el control de la pérdida de filtrado ocurre a través de uno de dos mecanismos: aumento de la viscosidad de la fase líquida del fluido, lo cual reduce la velocidad de penetración del lodo al medio filtrante ó reduciendo la permeabilidad del medio poroso y/o del revoque por adsorción del polímero a la superficie de las partículas forman ambos medios.

Según la hoja técnica N°002 de la empresa de fluidos de perforación ESVENCA (2010), se considera un filtrado API aceptable por debajo de los 14 mL/30 min a nivel de laboratorio. Los cinco sistemas cumplen con la exigencia.

Concerniente al revoque obtenido, el comportamiento de esta propiedad se evidencia en la figura 2. Se observa que los valores oscilaron entre 2 mm y 3 mm. Cabe destacar que los valores ideales de esta propiedad deben estar por debajo de 3 mm de espesor y que a su vez, es esencial que el fluido contenga partículas cuyo tamaño sea ligeramente menor que el de la abertura de los poros de la formación, para garantizar que el revoque formado por el fluido sea sellante (CIED-PDVSA 2002). La muestra C, obtuvo el mejor filtrado y el revoque más aceptable, además que desde el punto de vista físico del revoque, el mismo se consideró aceptable por presentar una textura flexible, delgada, sellante y permeable.

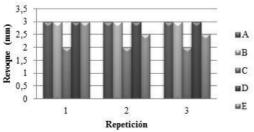


Fig. 3. Espesor de revoque en función a las diferentes concentraciones del petrocoque.

Al estudiar las propiedades mediante la aplicación de una prueba estadística ANOVA (Tabla 10) se observa que para un α =5%, existen diferencias estadísticamente significativas para las mayoría de las propiedades en estudio, es decir, Densidad, Viscosidad Plástica, Punto Cedente, Gel 10 s, Filtrado y Revoque, porque el F obtenido es mayor que el F requerido.

Tabla 10. Análisis de Varianza (ANOVA) para las propiedades en estudio

Propiedad	F requerido (α=5%)	F obte- nido	Observación
Densidad	3,11	5,4	Hay diferencia estadística- mente significativa
Viscosidad Plástica		13,9	Hay diferencia estadística- mente significativa
Punto Cedente		18,8	Hay diferencia estadística- mente significativa
Gel 10 s		3,11	20,1
Gel 10 min		3,07	No hay diferencia estadísti- camente significativa
Filtrado		38,6	Hay diferencia estadística- mente significativa
Revoque		35,2	Hay diferencia estadística- mente significativa

Sin embargo, al estudiar cada una de las propiedades mediante la prueba de rango múltiple de Duncan, se obtuvo que:

Con respecto a la densidad de los fluidos (Tabla 11) se observa que los fluidos A y B no presentaron diferencias significativas en comparación con el fluido patrón, considerándose ambos sistemas se comportan estadísticamente de forma similar. Sin embargo, las densidades de los fluidos C, D y E sí son significativamente diferentes respecto al fluido patrón. Desde el punto de vista práctico, se parte de la necesidad de mantener dicha propiedad invariable durante las operaciones de perforación dependiendo de la sección que se esté perforando, con el objetivo de mantener estabilizadas las paredes del hoyo, por lo que se consideraron las desviaciones como desfavorables.

Tabla 11. Diferencia significativa mínima y diferencia de medias de densidad de los fluidos base agua

				•			
ſ	Tratamiento	Patrón	A	В	C	D	Е
ſ	Media	9	9	9	9,1	9,1	9,1
ſ	Diferencia		0	0	0,1	0,1	0,1
Γ	DSM_n		0,0726	0,0763	0,0784	0,0792	0,0799

La viscosidad plástica (Tabla 12) de los sistemas E y D son significativamente diferentes a la viscosidad plástica del fluido patrón. Las diferencias son perjudiciales, porque la viscosidad es un factor primordial para el arrastre de ripios en la formación. Esto debido a que presentan una viscosidad baja con respecto al fluido patrón, lo que afecta negativamente su función de limpieza. La viscosidad plástica de los sistemas A, B C no es significativamente diferente a la vis-

cosidad plástica del fluido patrón; se mantienen en un intervalo calificado como aceptable.

Tabla 12. Diferencia significativa mínima y diferencia de medias de viscosidad plástica de los fluidos base agua.

Tratamiento	Е	D	A	C	Patrón	В
Media	8,33	10,33	11,33	11,33	12	13,33
Diferencia	3,67	1,67	0,67	0,67		1,33
DSM _n	1,516	1,502	1,460	1,391		1,391

Para el punto cedente (Tabla 13), los sistemas A y E no presenta diferencias significativas respecto al punto cedente del fluido patrón. El punto cedente de los sistemas D, C y B sí tiene diferencias significativas con el punto cedente del fluido patrón, no obstante esta diferencia es un factor favorable para los tres fluidos debido a que presentan mayor capacidad para mantener los sólidos en suspensión en la fase continua que el fluido patrón.

Tabla 13. Diferencia significativa mínima y diferencia de medias de punto cedente de los fluidos base agua.

Tratamiento	E	Patrón	A	D	C	В
Media	2,67	3,33	4	5,67	6,33	6,67
Diferencia	0,66		0,67	2,34	3	3,34
DSM_n	1,186		1,186	1,245	1,281	1,293

Referente a los Geles a 10 s (Tabla 14), No existe diferencia significativa entre el esfuerzo gel a los 10 segundos del fluido A y el fluido patrón. Sí existe diferencia significativa entre el esfuerzo gel a los 10 s de los fluidos E, D, B, C y el fluido patrón, favorable para los sistemas tratados con coque, porque un alto esfuerzo gel le da mejores propiedades tixotrópicas respecto al fluido patrón.

Al estudiar la misma propiedad a los 10 min (Tabla 14), no existen diferencias significativas entre los esfuerzos geles a los 10 minutos para los fluidos A, B, C y D y el fluido patrón. Sí se detectó diferencia significativa entre los sistemas E y patrón favorable, pues el fluido E presenta mayor capacidad de suspensión de sólidos en estado estático (reposo) que el fluido patrón.

Tabla 14. Diferencia significativa mínima y diferencia de medias de esfuerzo gel de los fluidos base agua.

	Tratamiento	Patrón	A	Е	D	В	С
Gel	Media	1	1,33	2	2,67	3	3
10	Diferencia		0,33	1	1,67	2	2
S	DSM_n		0,593	0,623	0,640	0,646	0,652
Gel	Media	3,67	4	4	4	4,33	5,33
10	Diferencia		0,33	0,33	0,33	0,66	1,66
min	DSM_n		1,027	1,079	1,109	1,120	1,130

El volumen de filtrado es una de las propiedades más importantes en el estudio junto con el revoque, porque esta son las funciones que se desea que realice el petrocoque, de esta manera, el volumen de filtrado (Tabla 15) de los sistemas B, D y E no es significativamente diferente al volumen

de filtrado del fluido patrón, por lo que se mantienen en un rango aceptable.

El volumen de filtrado del sistema C sí es significativamente diferente al volumen del filtrado del fluido patrón en un sentido favorable, porque el fluido C tuvo mayor capacidad para impedir la pérdida de circulación que el sistema formulado con aditivo comercial.

El volumen de filtrado del sistema A es significativamente diferente al volumen del filtrado del fluido patrón. La desviación no es deseada, porque el fluido A perdió mayor volumen de su fase continua respecto al fluido patrón, su capacidad de formar un revoque delgado de baja permeabilidad fue menor.

Tabla 15. Diferencia significativa mínima y diferencia de medias de filtrado de los fluidos base agua.

Tratamiento	C	Patrón	В	D	Е	A
Media	6,5	10,57	10,57	11,17	11,77	12,47
Diferencia	4,07		0	0,6	0,6	1,9
DSM_n	1,039		1,039	1,091	1,122	1,133

Finalmente, en el revoque (Tabla 16.) se ratificó que los espesores de los fluidos A, B y D no son significativamente diferentes al espesor del fluido patrón, mientras que el espesor del revoque de los fluidos C y E son significativamente diferentes en un sentido favorable, porque ambos sistemas generaron un revoque de menor espesor que el fluido patrón, un factor deseable para el control del volumen de filtrado.

Tabla 16. Diferencia significativa mínima y diferencia de medias de espesor de revoque de los fluidos base agua, determinadas antes del envejecimiento.

Tratamiento	С	Е	Patrón	A	В	D
Media	2	2,67	3	3	3	3
Diferencia	1	0,33		0	0	0
DSM _n	0,220	0,210		0,210	0,220	0,226

El petrocoque proveniente del Complejo Petroquímico General de División José Antonio Anzoátegui, puede ser empleado como controlador de filtrado en fluidos base agua, el mismo tiene un pH básico y un mayor porcentaje de humedad respecto al lignito natural, características que lo hacen apto para funcionar como lignito cáusticado.

La cantidad de coque para lograr valores aceptables en las propiedades es menor (Fluido C) a los recomendados en las hojas técnicas para lignitos comerciales y a pesar que no se logró la densidad deseada, hay que recordar que en la formulación inicial solo hubo variación de la concentración de coque, los demás aditivos permanecieron constantes, por lo que en investigaciones futuras se sugiere realizar un balance de masas.

La única propiedad fuera del rango de aceptación para los fluidos B y C, fueron los geles, no obstante ella no depende directamente del viscosificante. Asimismo, se observó que una adición mayor del coque en los fluidos provoca un cambio en los valores de viscosidad plástica como si se tratase de un dispersante, por lo que actualmente se estudia de manera más profunda este comportamiento.

En lo que respecta al filtrado se obtuvieron valores aceptables, por debajo del criterio máximo establecido y revoques dentro de lo que se espera a nivel de laboratorio, por lo que estos aspectos lo hacen competitivo en referencia al lignito comercial empleado como patrón (Versatrol). Asimismo, el fluido C, en relación a estas dos propiedades (filtrado, revoque) inherentes a las funciones del controlador de filtrado no presentó diferencias estadísticamente significativas con respecto al fluido patrón.

5 Conclusiones

El petrocoque tiene un pH básico y un menor porcentaje de humedad respecto al lignito natural, características que lo hacen apto para funcionar como lignito cáusticado.

El petrocoque tratado, como controlador de filtrado en fluidos base agua tipo lignosulfonato se considera idóneo para ser empleado como controlador de filtrado, porque cumple con los parámetros establecidos por la hoja técnica de ESVENCA N°002. (Fluidos B y C)

Estadísticamente quedó demostrado que la concentración más acorde a nivel de laboratorio de coque por barriles de fluido de perforación base agua formulados fue 1,5 lb/bl (Fluido C), al no presentar diferencias estadísticamente significativas con respecto a las propiedades para las cuales es empleado.

6 Agradecimiento

Los autores desean expresar su agradecimiento a la empresa Samán Tecnología Integral en Petróleo, en especial al Ing. Germán Aguilera

Referencias

All Petrol. <u>www.allpetrol.com.ar/all-petrol-productos-ficha</u>. (Consultado en Febrero de 2015)

Baroid, 1988, Drilling Fluids. Houston.

CIED-PDVSA, 2002, Fluidos de perforación. 1^{er}a edición. Caracas.

COVENIN 2508- 88. 1988, Coque. Determinación del contenido de humedad. Caracas. Venezuela.

Da Silva J, Brandt M, Ferreira, A, 2004, Coque de petróleo como energía primaria para una planta de generación de electricidad.

Documento en línea.

http://www.seeds.usp.br/pir/arquivos/congressos/CISEMAL IE2005/cimaie/Venezuela/VE%20-

%20DA%20SILVA%20-

<u>%20INELECTRA%20%20Coque%20de%20Petr%F3leo%</u> <u>20como%20Energ%EDa%20Pr.pdf</u>. Fecha de consulta: Julio de 2014.

De Chamorro M, Krauter M, Romano M, 2000, Simultane-

ous demetallization and desulphuration of carbonaceous materials via microwaves. U.S. Patent 6068737.

Esvenca 2010, Hoja técnica N°002. Norma interna. Maracaibo Venezuela.

García M, 2002, Manual de prácticas de química orgánica II.Universidad Autónoma Metropolitana. México.

Gorry K, Basantas G, Lopez J, Rodriguez A, 2011, Usos del coque de petróleo en los procesos productivos del sector Siderúrgico. UNEXPO, Venezuela

Homsy Y, García O, 2010, Análisis del posible impacto ambiental del coque y azufre durante la disposición final de la explotación de hidrocarburos provenientes de la faja petrolífera del Orinoco. Universidad de Oriente, Maturín.

Hummel F, Christianson P. 1962. Method and composition of matter for sealing openings in well holes. US Patent 3053764. Estados Unidos.

Isernia L, 2002, Aplicación de la espectroscopia IR al estudio del coque depositado en zeolitas. Universidad de Oriente. Venezuela

Katz R, 2001, Efectos ambientales de la sustitución de carbón por petcoke en la generación eléctrica y procesos industriales. Revista Ambiente y Desarrollo. VOL XVII - Nº 1, pp. 22 – 29.

Kräuter MC, 1992, Estudio sobre la extracción de Níquel y Vanadio de coques de petróleo venezolanos vía microondas. Universidad Simón Bolívar, Caracas.

Kräuter R, Pérez M, 2003, Estudio preliminar del reciclaje de ácido en la desmetalización y desulfuración simultánea de coques de petróleo venezolanos vía microondas. Revista de la Facultad de Ingeniería UCV, 18 (1), 73-81.

Lummus J, 1986. Drilling Fluids Optimization a Practical Feld Approach. Pennwell pub. Oklahoma.

Luzardo J, Espinal L, Müller A, 2010, Estudio del comportamiento de polímeros hidrosolubles como controladores de filtrado en fluidos de perforación. IV Seminario de fluidos de perforación y completación.

Maris H; Méndez E; Briceño J; Colina R, Perozo M, 2010, Desarrollo y aplicación del almidón de yuca de Inveyuca de PDVSA Agrícola como aditivo controlador de filtrado en fluidos de perforación base agua. Documento en línea. http://archive-ve.com/page/7437962/2016-02-

02/http://petroleum.com.ve/html/tecnologia detalle.php?id= 36. Fecha de consulta: Agosto de 2014.

Ministerio del Poder Popular para la Ciencia, Tecnología e Innovación, 2012, Ejecutivo Nacional iniciará investigaciones para el aprovechamiento del Coque de Petróleo Documento en línea. http://www.mcti.gob.ve/actualidad/noticias/ejecutivonacional-iniciara-investigaciones-para-el-aprovechamiento-del-coque-de-petróleo. Fecha de consulta: Septiembre de 2014.

MI-SWACO, 2001, Manual de Ingeniería de Fluidos de Perforación. 2^{da} edición. Houston. Estados Unidos

Norma API RP 13B-1, 2003, Recommended pratice for field testing water based fluids drilling fluids. Estados Unidos.

Norma ASTM D3838-05, 2005, Standard test method for

pH of activated carbon. Estados Unidos.

Norma RP 13B-1, 2002, Standard test method for sulfur in the analysis sample of coal and coke. Estados Unidos.

Norma SCOMI IT-LB-26, 2010, Control de Calidad del Lignito. Norma Interna. Venezuela.

Qué pasa, 2014, Petróleos de Venezuela S.A. (PDVSA) perforará 2476 nuevos pozos. http://quepasa.com.ve/index.php?opcion=com_content&view=article&id=52986:pdvsa-perforara-2476-nuevos-pozos&catid=91:seccion1&Itemid=55. Fecha de consulta: Octubre 2014.

Sánchez L, 2011, Desarrollo de un método eficiente de tratamiento químico del petrocoque para su reutilización. Universidad del Zulia. Venezuela

Schlumberger, 2016, Oilfield Glosary. http://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/l/lost circulation.aspx. Fecha de consulta: Abril de 2016.

Thomas L, 1976, Métodos estadísticos para la investigación en la agricultura. Ediciones Trillas. Caracas. Venezuela. Whitfill D, Knbena E, Richmond J, Cantu T, Sooter M,

1990, Method of controlling lost circulation in well drilling. US Patent 4957174. Estados Unidos.

Recibido: 06 de agosto de 2015

Aceptado: 09 de julio de 2016

Vega-Mejia Rubén. MSc, Profesor Agregado, Coordinador del grupo de Investigación de Ingeniería Perforación y Producción (GIIPP) del Departamento de Ingeniería de Petróleo UDO Monagas. Investigador de nuevos fluidos y aditivos no convencionales para la industria petrolera.

García-López María. Ingeniero de Petróleo, miembro del grupo de Investigación de Ingeniería Perforación y Producción (GIIPP) del Departamento de Ingeniería de Petróleo UDO Monagas. Investigadora de fluidos de perforación no convencionales para la industria petrolera. Correo electrónico: mariacgarcial@hotmail.com

Rivas-Ruíz Carlos. Doctor en Química, Universidad Simón Bolívar, Profesor Asociado, Miembro del grupo de investigación de Química Ambiental de la UDO Monagas. Investigador en Fotodegradación de contaminantes orgánicos en agua y reactividad química utilizando descriptores mecánico-cuánticos. Correo electrónico: crivas@udo.edu.ve

Castillo-Campos Luis, MSc, Profesor agregado, miembro del grupo de Investigación de Ingeniería Perforación y Producción (GIIPP) del Departamento de Ingeniería de Petróleo UDO Monagas. Doctorando Unexpo. Investigador de Inhibidores de incrustaciones en la industria petrolera. Correo electrónico: lcastillo@udo.edu.ve

Figueroa-Abán Yalú. Ingeniero de Petróleo egresada de la Universidad de Oriente. Ingeniero de Monitoreo y Control de Producción de Hidrocarburos de Yacimientos Petrolíferos Fiscales en Bolivia. Correo electrónico: yalufigueroa6@hotmail.com

Hernández-Cova Oskarina. Ingeniero de Petróleo egresada de la Universidad de Oriente. Diplomado en fluidos de perforación en FUNDAUDO. Miembro del grupo de Investigación de Ingeniería Perforación y Producción (GIIPP). Correo electrónico: ovch30@hotmail.com.