



# DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

## CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

**TEMA: ESTUDIO DE VIABILIDAD TÉCNICA PARA EL  
USO DEL COQUE DE LA REFINERÍA ESMERALDAS  
COMO CONTROLADOR DE FILTRADO EN FLUIDOS  
DE PERFORACIÓN BASE AGUA COMO UNA  
ALTERNATIVA A PROCESOS TRADICIONALES.**

**AUTOR: DANNES BUSTILLOS PESANTES.**

**DIRECTOR: PhD. ROMAN RODRÍGUEZ**



**ESPE**  
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

# ÍNDICE DE CONTENIDO



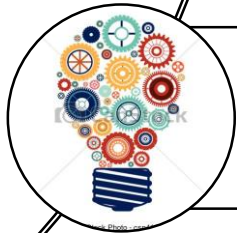
INTRODUCCIÓN



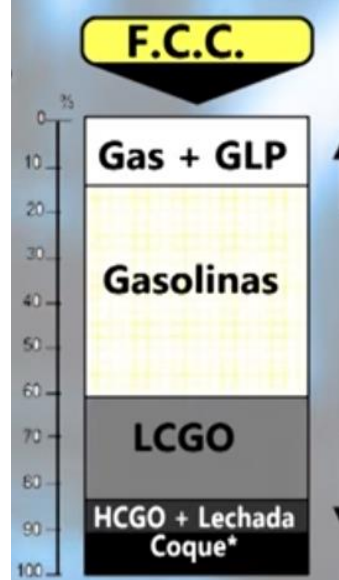
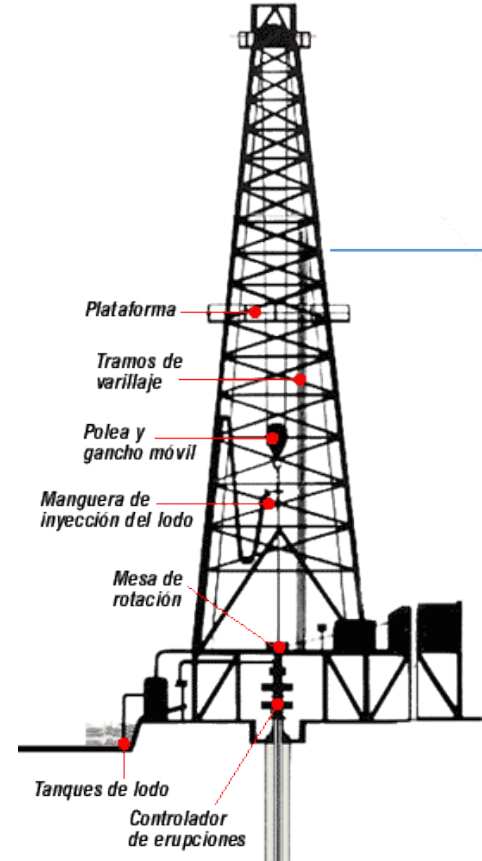
DESARROLLO EXPERIMENTAL



RESULTADOS



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



**COQUE SIN TRATAR**



**AZUFRE Y OTROS CONTAMINANTES**



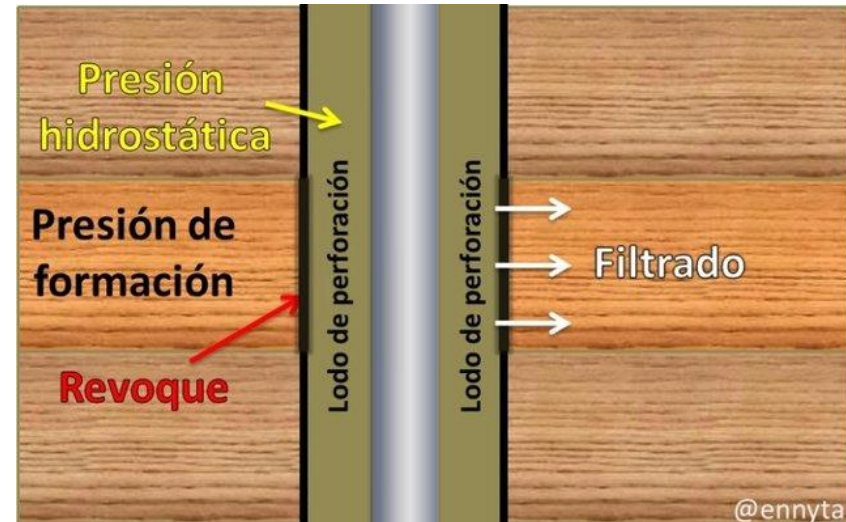
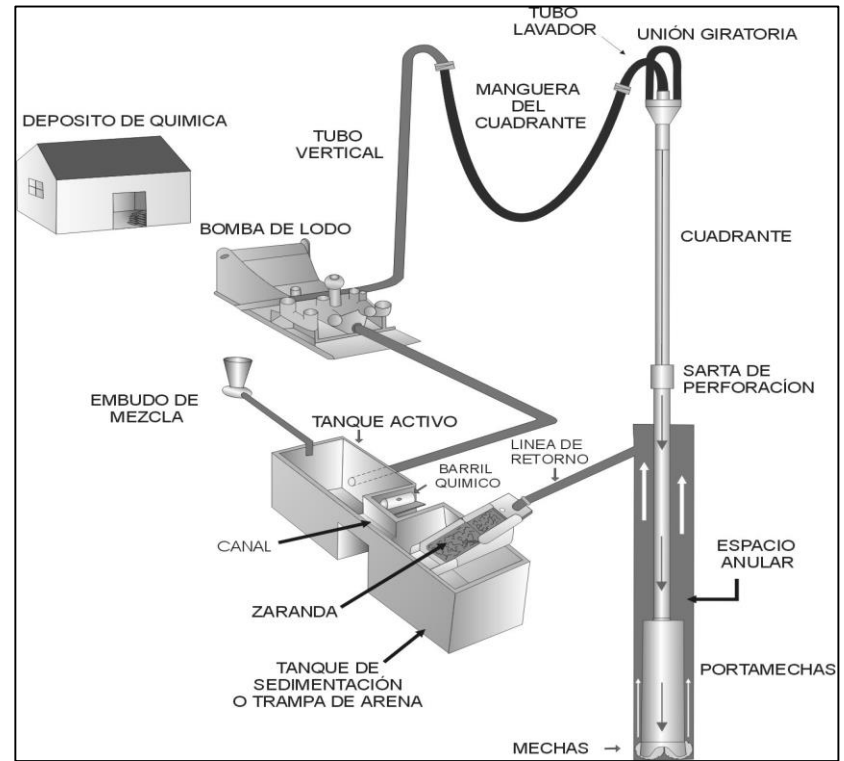
COQUE



PRE TRATAMIENTO



# CONTROLADOR DE FILTRADO EN FLUIDOS DE PERFORACIÓN



# OBJETIVOS

## OBJETIVO GENERAL

- Estudiar la viabilidad técnica para el uso del coque de petróleo de la Refinería Esmeraldas como controlador de filtrado de fluidos de perforación base agua como una alternativa a procesos tradicionales

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Acondicionar el coque crudo a fin de ajustar sus características fisicoquímicas (granulometría, humedad, cantidad de azufre), acordes a las funciones requeridas en el controlador de filtrado.
- Preparar fluidos de perforación con el coque acondicionado y desarrollar pruebas de funcionalidad a base de Filtrado API, reología y densidad para establecer su efectividad como controlador de filtrado.
- Determinar la cantidad óptima de coque adecuada que permita su uso operacional en el fluido de perforación, con base al diseño experimental propuesto.



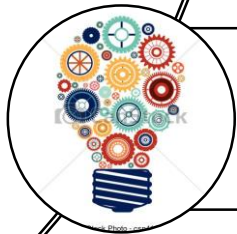
**INTRODUCCIÓN**



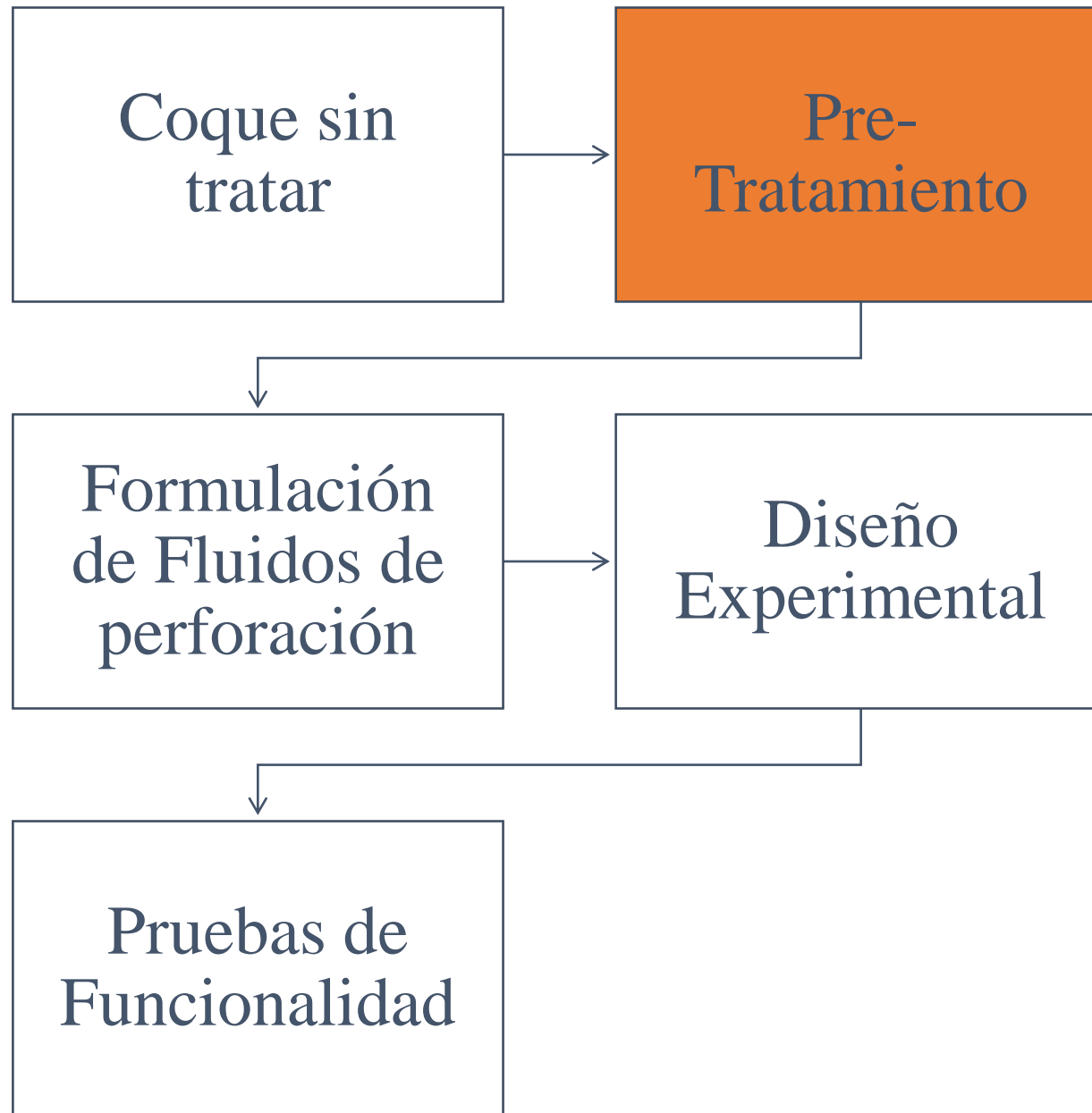
**DESARROLLO EXPERIMENTAL**



**RESULTADOS**



**CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**



# MOLIENDA Y TAMIZADO



**Agitador Orbital  
Multifuncional**



**MESH 200 = 74  $\mu$ m**

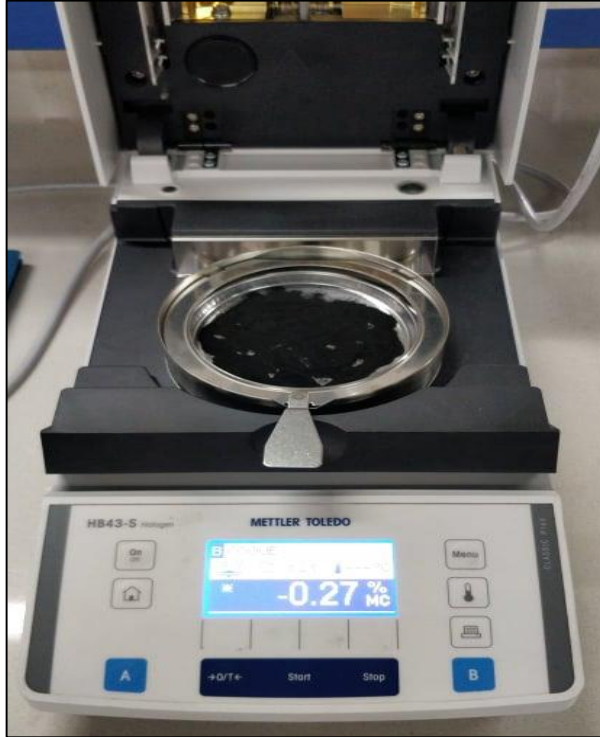


# ESPECTROSCOPIA FT-IR



- Temperatura ambiente aproximadamente  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- Resolución Espectral  $8\text{ cm}^{-1}$ .
- Longitud de onda de  $4000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ .
- Accesorio de reflexión total atenuada ATR.
- Tres barridos para obtención de espectro.
- Se aplicaron cuatro procesos de tratamiento del espectro en el siguiente orden: suavizado, corrección línea base, normalización 20%.

# HUMEDAD



- Peso teórico de 4 gramos.
- Programa de secado estándar.
- Temperatura de 140 °C.
- Modo de desconexión 3.
- Modo de visualización %MC.
- Factor libre off.

# DETERMINACIÓN DE pH (ASTM D3838-05)

10 gr de coque sobre base seca

+100 ml de agua

Ebullición durante 900 seg



Filtrado al vacío



Enfriar a  $50 \pm 5$  °C



# GRAVEDAD ESPECÍFICA (ASTM C128-15)

Peso Agua +  
recipiente



Peso de 30 gr  
de coque  
sobre base  
seca + Agua  
+ recipiente

Trasvase y Secado  
toda la noche a  
110°C

Peso Final  
Muestra  
secada al  
horno

$$\text{Gravedad Específica (OD)} = \frac{A}{B + S - C}$$

Donde:

*A = Masa de la muestra secada al horno en gramos*

*B = Masa del recipiente + agua en gramos*

*C = Masa del recipiente + agua + muestra en gramos*

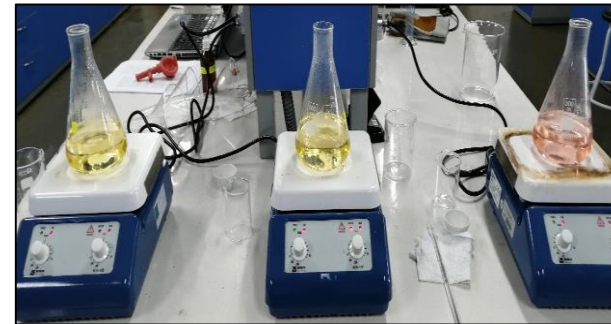
*S = Masa de la muestra inicial en gramos*



Coque se Mezcla con Eschka



Son incinerados en una mufla a 800 °C

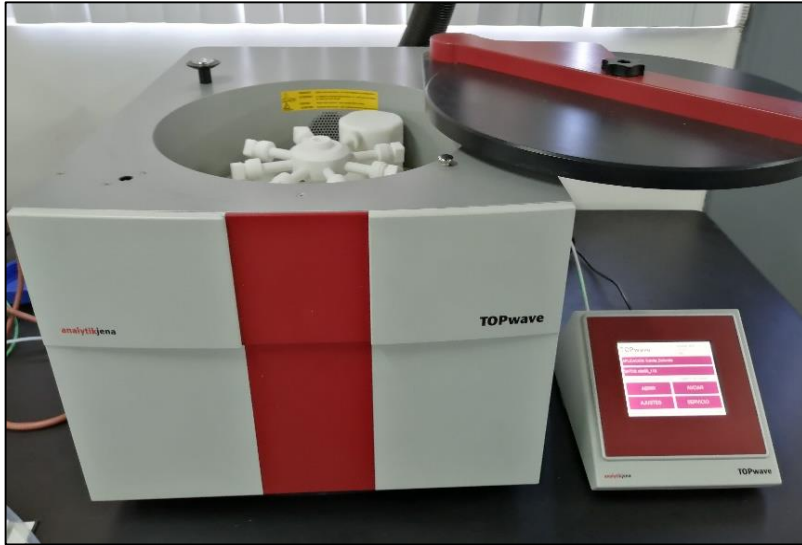


El azufre se lava y disuelve en agua caliente y luego es precipitado de la solución que resulta como sulfato de bario .



El precipitado se filtra en un papel especial de grado analítico, se incinera y se pesa.

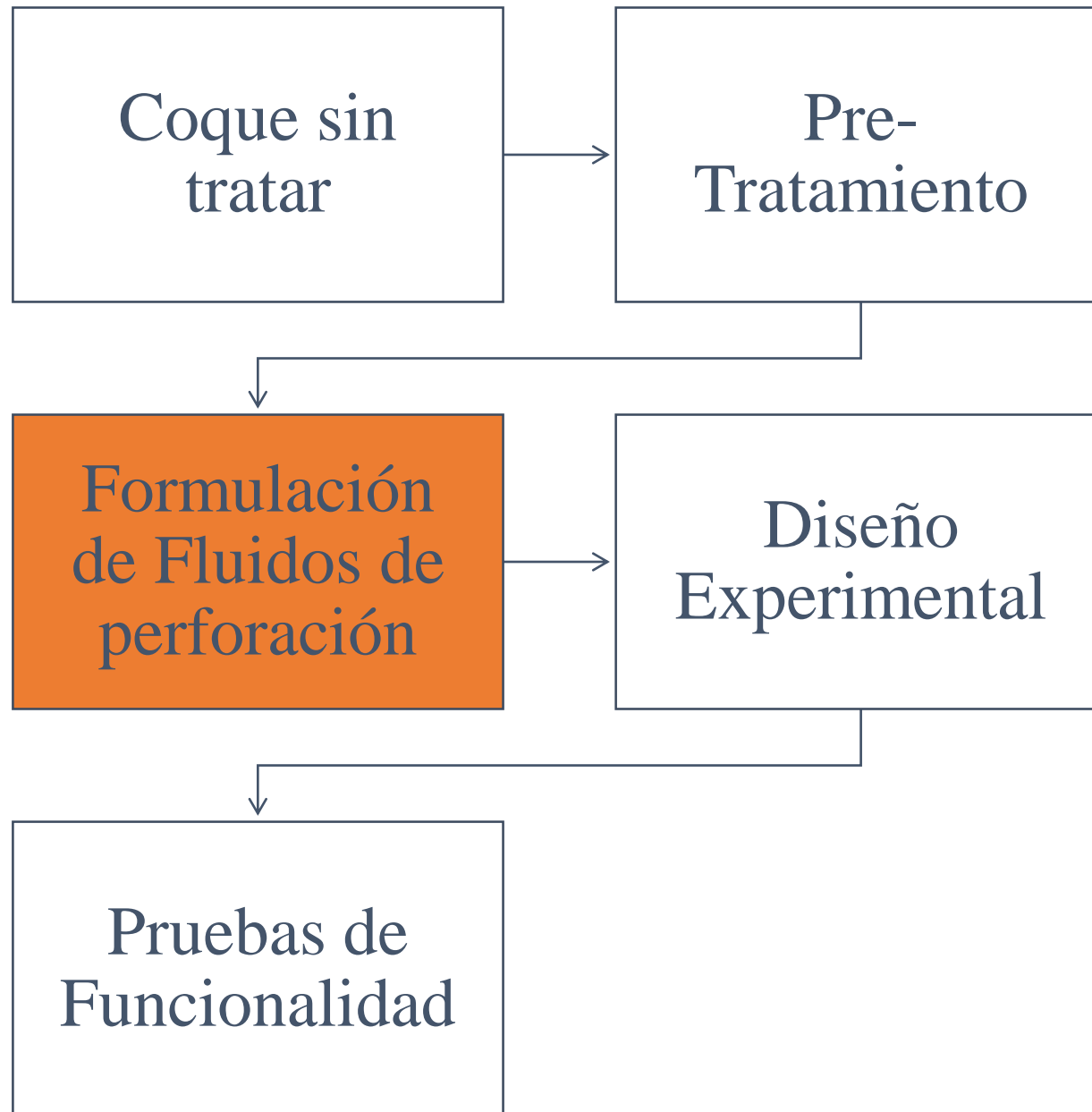
# DESULFURACIÓN MEDIANTE DIGESTIÓN DE MICROONDAS



Ácido	Masa de Coque (gr)	Volumen de ácido (ml)	Temperatura (°C)	Presión (psig)
<i>HCl</i>	1	10	50	101.53
<i>HNO<sub>3</sub></i>	1	10	130	101.53
<i>HCl – HNO<sub>3</sub></i> 1:2	1	6.7 <i>HNO<sub>3</sub></i> 3.3 <i>HCl</i>	130	101.53

	Temperatura (°C)	Presión (psig)	Rampa (min)	Tiempo (min)	Frecuencia MHz
1	100	101.53	1	1	2450
2	120	101.53	1	1	2450
3	130	101.53	1	15	2450

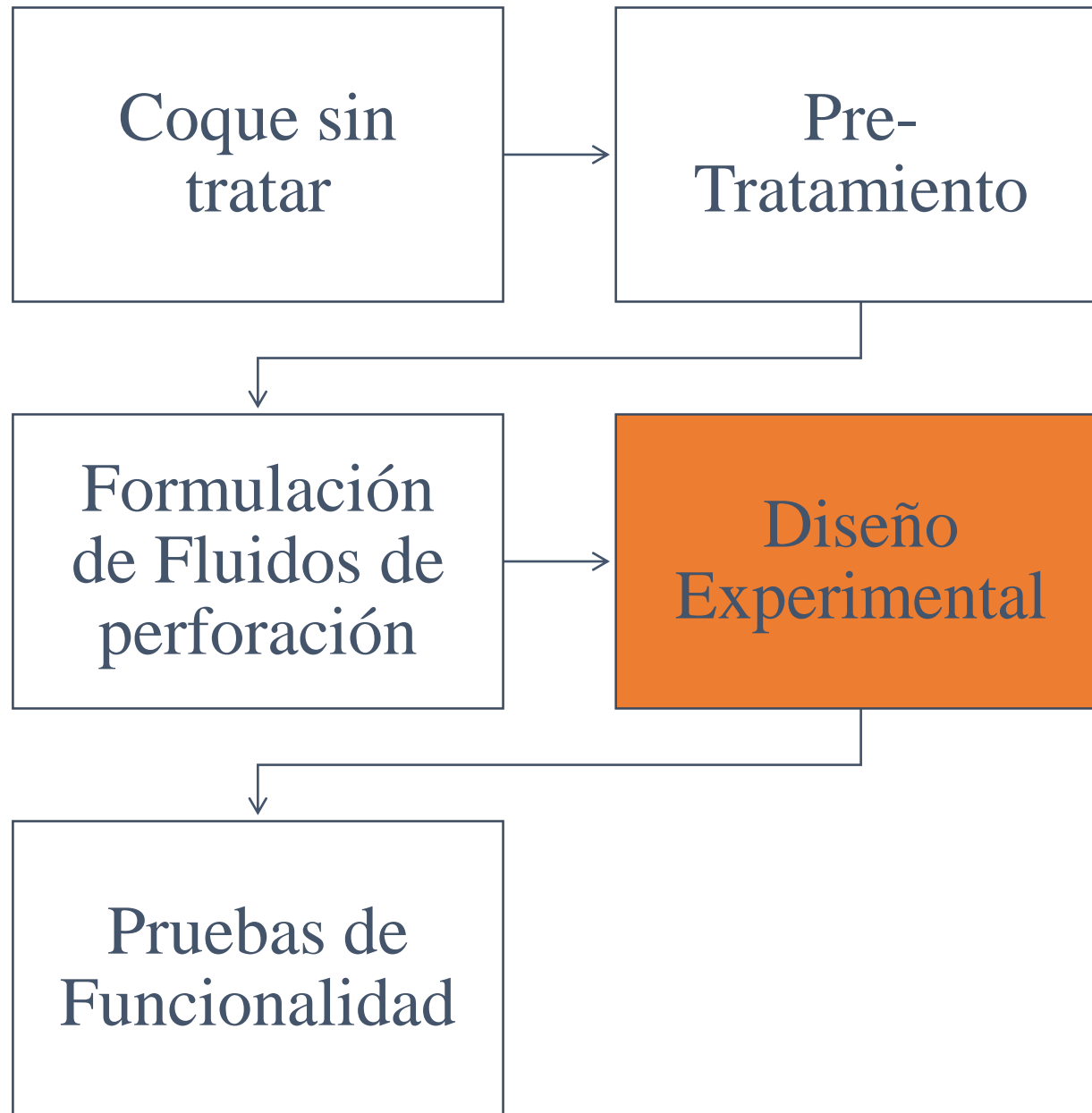


# FORMULACIÓN DE FLUIDOS DE PERFORACIÓN

Producto	Concentración	Unidad	Mezcla (min)
Agua	350	ml	0
Barazan	1.5	gramos	5
Bentonita	5	gramos	5
Filter Chek/Coque Tratado	1	gramos	5
Barita	80	gramos	5
$\text{CaCO}_3$ malla 200	23	gramos	5
$\text{CaCO}_3$ malla 325	23	gramos	5
NaOH	Hasta pH 9.5	-	5







# DISEÑO DE BLOQUES COMPLETAMENTE AL AZAR

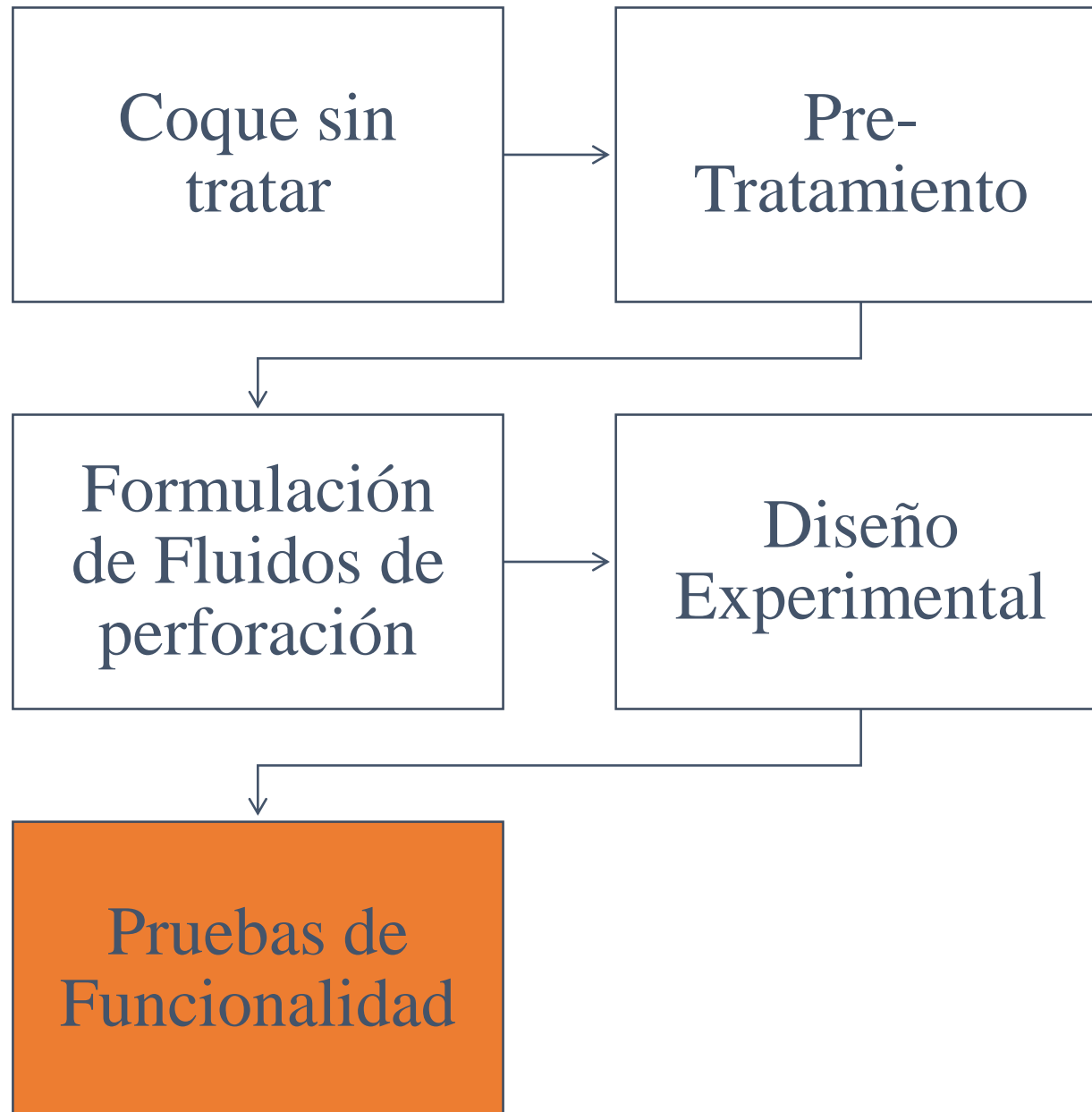
## Descripción y Aleatorización de Experimento

Tratamiento	Variable de Respuesta			
	R1	R2	R3	Media
A	$Y_{A,R1}$	$Y_{A,R2}$	$Y_{A,R3}$	$Y_{A,media}$
B	$Y_{B,R1}$	$Y_{B,R2}$	$Y_{B,R3}$	$Y_{B,media}$
C	$Y_{C,R1}$	$Y_{C,R2}$	$Y_{C,R3}$	$Y_{C,media}$
D	$Y_{D,R1}$	$Y_{D,R2}$	$Y_{D,R3}$	$Y_{D,media}$
E	$Y_{E,R1}$	$Y_{D,R2}$	$Y_{E,R3}$	$Y_{E,media}$

1) B	6) C	11) B
2) E	7) D	12) E
3) D	8) A	13) A
4) C	9) C	14) E
5) D	10) B	15) A

## Concentración de cada tratamiento

Fluido	Masa de coque tratado (gramos)
A	1
B	1.5
C	2
D	2.5
E	3



# DENSIDAD DE LODO



Llenando de lodo en recipiente



Presurización con lodo



Nivelación de burbuja del instrumento



Medición de densidad en ppg o lb/gal

# VISCOSIDAD PLÁSTICA, PUNTO CEDENTE Y ESFUERZO DE GEL



Llenado de lodo hasta marca de recipiente y cilindro.



Ajuste de temperatura a 120 °F y posterior medición automática.



Lectura y registro de valores reológicos.

# FILTRADO API



Se arma la celda con mallas, empaques y papel filtro



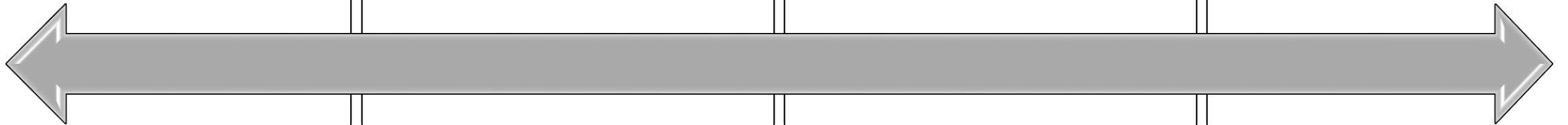
Colocación de cuerpo de celda



Llenado de celda con lodo



Sellado y presurizado a 100 psi durante 30 min.

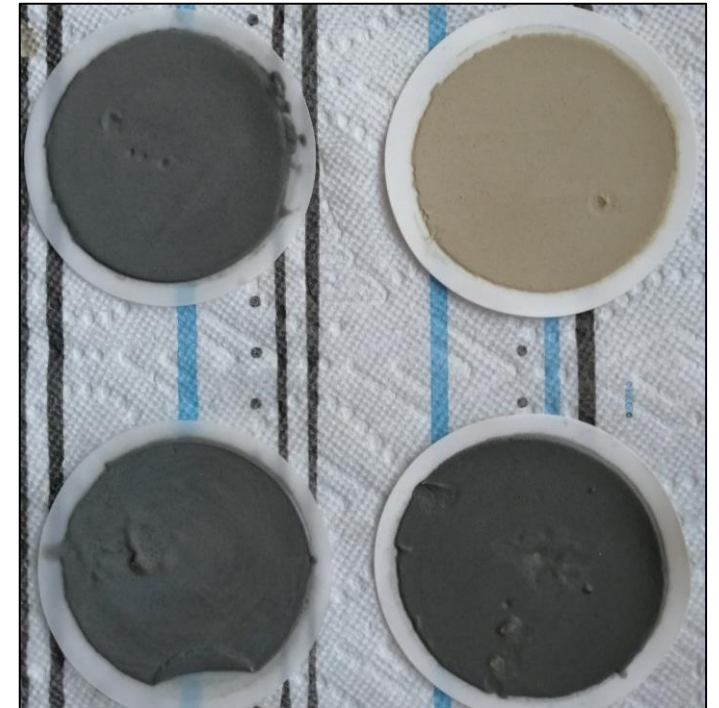


# ESPESOR DEL REVOQUE

Se retira la celda y con cuidado el papel filtro con los sólidos depositados lavando levemente.



Se deja secar y con la ayuda de un micrómetro se mide el espesor





**INTRODUCCIÓN**



**DESARROLLO EXPERIMENTAL**



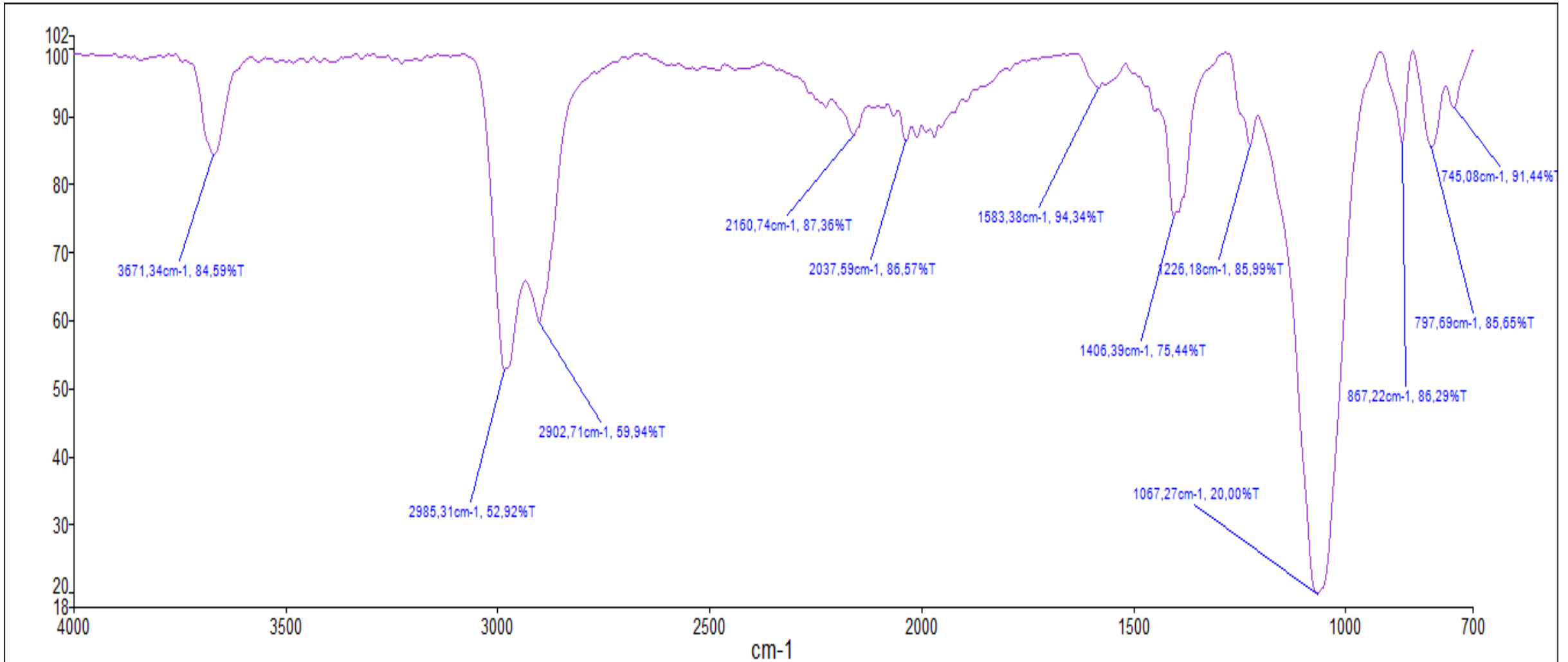
**RESULTADOS**



**CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**



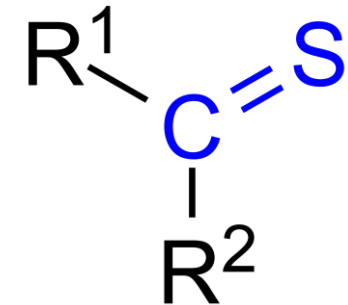
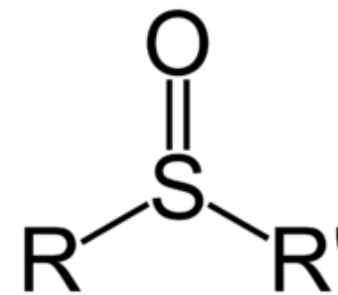
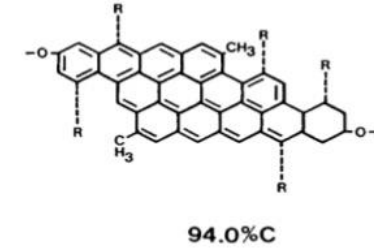
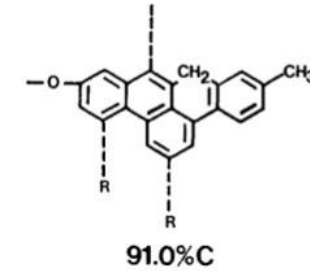
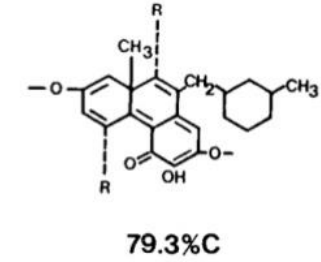
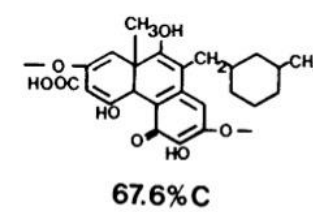
# CARACTERIZACIÓN FT-IR



# ASIGNACIÓN DE BANDAS

Longitud de onda ( $cm^{-1}$ )	Intensidad	Asignación
1067.27	Fuerte	C-C $\gamma$
2902.71	Fuerte	C-H $\gamma$
2985.31	Fuerte	C-H $\gamma$
797.69	Media	CH <sub>3</sub> $\gamma$
867.22	Media	<i>ar</i> C – H $\delta$ oop ó COC
1226.18	Media	S=Ost C=Sst
1406.39	Media	N – CH <sub>3</sub> $\gamma$
3671.34	Media	O-H $\gamma$
745.08	Débil	<i>ar</i> C – H $\delta$ oop ó COC
1583.38	Débil	C=C-X X:O,N,S

## Modelos Mazumdar et. al. (1962) (Estructuras propuestas para carbonos de diverso Rango)



# PROPIEDADES PRE TRAMIENTO

## Precisiones de ensayos

### Cuadro de resumen

	Propiedad	Valor final
Físicas	Color	Negro
	Granulometría	74 $\mu\text{m}$
	% de Humedad	0.42%
	Gravedad Específica	1.772
Químicas	pH	7.70
	% de Azufre coque sin tratar	4.704
	% de Azufre muestra tratada con digestión microondas	0.953

	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3	Media	Desviación E.
Gravedad Específica	$Y_{1,R1}$	$Y_{1,R2}$	$Y_{1,R3}$	$Y_{media}$	$S_{DY1}$

**TABLE 1 Concentrations Range and Limits for Repeatability and Reproducibility of Total Sulfur in Coal**

Range, %	Repeatability Limit, $r$	Reproducibility Limit, $R$
Under 2	0.05	0.10
Over 2	0.10	0.20
Coke	0.03	0.05

**TABLE 1 Precision**

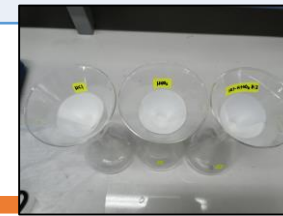
	Standard Deviation	Acceptable Range of Two Results (d2s) <sup>A</sup>
<b>Single-Operator Precision</b>		
Relative density (specific gravity) (OD)	0.011	0.032
Relative density (specific gravity) (SSD)	0.0095	0.027
Apparent relative density (specific gravity)	0.0095	0.027
Absorption, <sup>B</sup> %	0.11	0.31
<b>Multilaboratory Precision</b>		
Relative density (specific gravity) (OD)	0.023	0.066
Relative density (specific gravity) (SSD)	0.020	0.056
Apparent relative density (specific gravity)	0.020	0.056
Absorption, <sup>B</sup> %	0.23	0.66

Sample	Number of Tests	Average pH	Standard Deviation
2N	11	3.65	0.18
11N	12	3.64	0.19
12N	11	3.56	0.14
1D	11	5.57	0.67
4D	12	5.62	0.60
9D	12	5.65	0.60
3B	11	8.82	0.38
5B	12	8.93	0.30
10B	12	8.90	0.29
6P	11	7.91	0.17
7P	12	8.07	0.41
8P	12	7.85	0.23

# DESULFURACIÓN MEDIANTE REACTOR DE MICROONDAS

HCL	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3	HNO <sub>3</sub>	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3
Coque recuperado de digestión (gr)	0.9122	0.9115	0.9141	Coque recuperado de digestión (gr)	0.7415	0.7425	0.7371
Peso Crisol encerado (gramos)	58.3001	50.3102	61.4182	Peso Crisol encerado (gramos)	58.3012	50.3117	61.4185
Peso crisol después + precipitado	58.3681	50.3793	61.4894	Peso crisol después + precipitado	58.3740	50.3837	61.4930
BaSO <sub>4</sub> precipitado	0.0680	0.0691	0.0712	BaSO <sub>4</sub> precipitado	0.0728	0.072	0.0745
Resta Blanco	0.0061	0.0061	0.0061	Resta Blanco	0.0061	0.0061	0.0061

HNO <sub>3</sub> – HCl 2:1	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3	% de Azufre	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3	Media	SD
Coque recuperado de digestión (gr)	0.7892	0.7914	0.7911	HCl	0.932	0.949	0.978	0.953	0.023
Peso Crisol encerado (gramos)	58.3007	50.3112	61.4189	HNO <sub>3</sub>	1.236	1.219	1.275	1.243	0.029
Peso crisol después + precipitado	58.3909	50.3983	61.5038	HNO <sub>3</sub> – HCl 2:1	1.464	1.406	1.368	1.413	0.048
BaSO <sub>4</sub> precipitado	0.0902	0.0871	0.0849						
Resta Blanco	0.0061	0.0061	0.0061						
BaSO <sub>4</sub> final	0.0841	0.0810	0.0788						



# FORMULACIÓN DE FLUIDOS DE PERFORACIÓN

## Datos referenciales de especificaciones de F.P

Propiedad	Valor referencial
Densidad	9-12 (lb/gal)
Viscosidad plástica	7-15 (cP)
Punto cedente	6-20 (lb/100ft <sup>2</sup> )
Resistencia de Gel	10-20 (lb/100ft <sup>2</sup> )
Filtrado API	6-14 (ml/30min)
Espesor de revoque	Hasta 1/32 pulgada ó 0.79mm
pH	9-10

## Propiedades Fluido Patrón

Propiedad	Valor referencial
Densidad	10.1 lb/gal
Viscosidad plástica	7.3 cP
Punto cedente	20 (lb/100ft <sup>2</sup> )
Resistencia de Gel	10(10seg) -20(10min) (lb/100ft <sup>2</sup> )
Filtrado API	10.15 (ml/30min)
Espesor Revoque	0.516 mm
pH	9.35

Concentración (gramos)	Densidad (lb/gal)
1	10.1
2	10.1
3	10.2
5	10.2
7.5	10.3

Aumento de densidad



# DENSIDAD DEL LODO

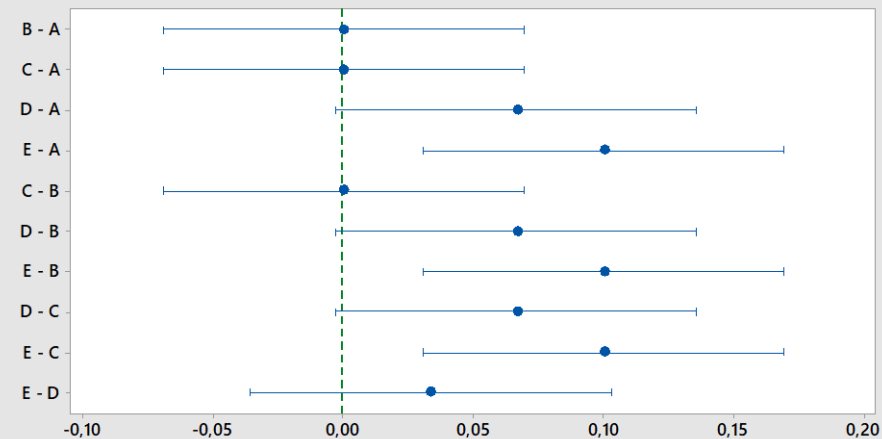
## Valores Experimentales

Fluido	Densidad lb/gal			
	R1	R2	R3	Media
A	10.1	10.1	10.1	10.1
B	10.1	10.1	10.1	10.1
C	10.1	10.1	10.1	10.1
D	10.1	10.2	10.2	10.167
E	10.2	10.2	10.2	10.2

## Prueba de Rango Múltiple de Dunnett

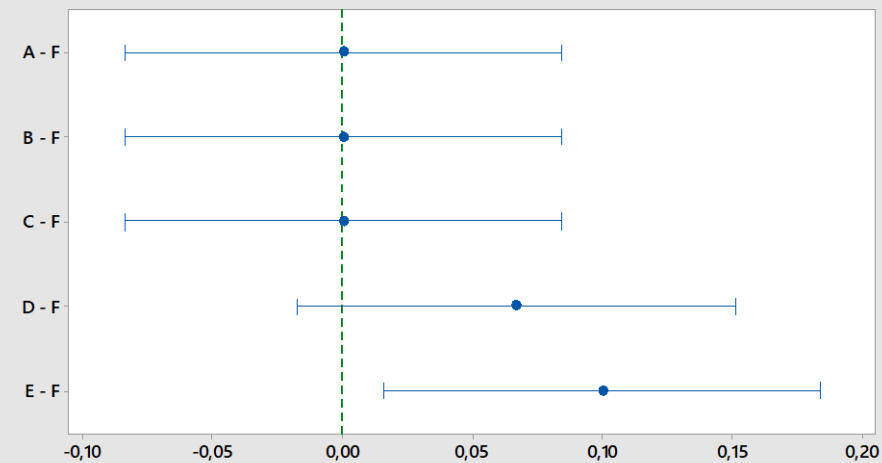
Concentración	N	Media	Agrupación
Coque			
F (control)	1	10,10	A
E	3	10,20	
D	3	10,1667	A
C	3	10,10	A
B	3	10,10	A
A	3	10,10	A

### ICs simultáneos de 95% de Tukey Diferencias de las medias para Densidad



Si un intervalo no contiene cero, las medias correspondientes son significativamente diferentes.

### ICs simultáneos de 95% de Dunnett Media de nivel - Media de control para Densidad



Si un intervalo no contiene cero, la media correspondiente es significativamente diferente de la media de control.

# VISCOSIDAD PLÁSTICA

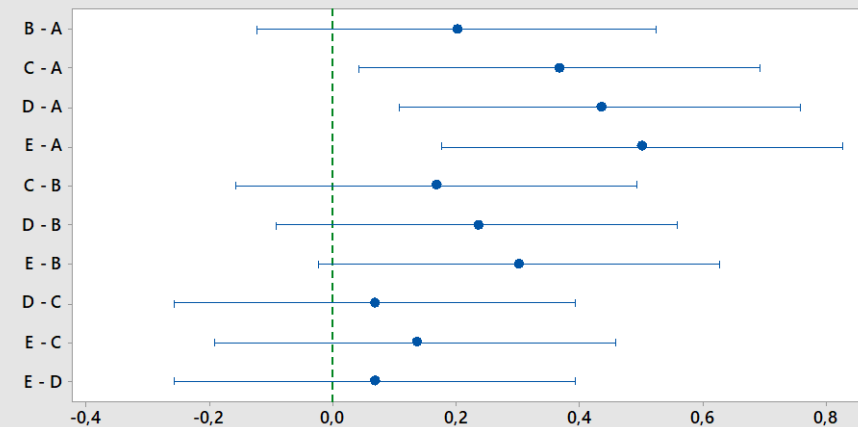
## Valores Experimentales

Fluido	Viscosidad Plástica (cP)			
	R1	R2	R3	Media
A	6.9	6.7	6.9	6.83
B	7.1	7.2	6.8	7.03
C	7.2	7.1	7.3	7.2
D	7.3	7.3	7.2	7.3
E	7.3	7.4	7.3	7.33

## Prueba de Rango Múltiple de Dunnett

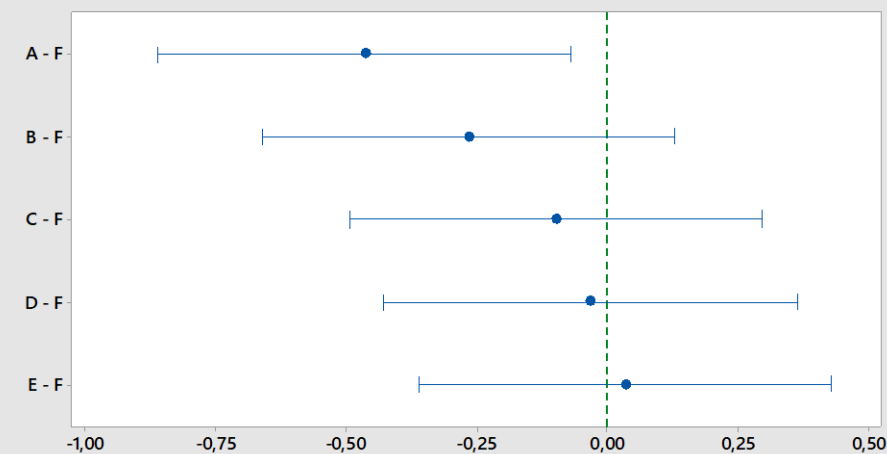
Concentración	N	Media	Agrupación
Coque			
F (control)	1	7,300	A
E	3	7,3333	A
D	3	7,2667	A
C	3	7,2000	A
B	3	7,033	A
A	3	6,8333	

ICs simultáneos de 95% de Tukey  
Diferencias de las medias para Viscosidad Plástica



Si un intervalo no contiene cero, las medias correspondientes son significativamente diferentes.

ICs simultáneos de 95% de Dunnett  
Media de nivel - Media de control para Viscosidad Plástica



Si un intervalo no contiene cero, la media correspondiente es significativamente diferente de la media de control.

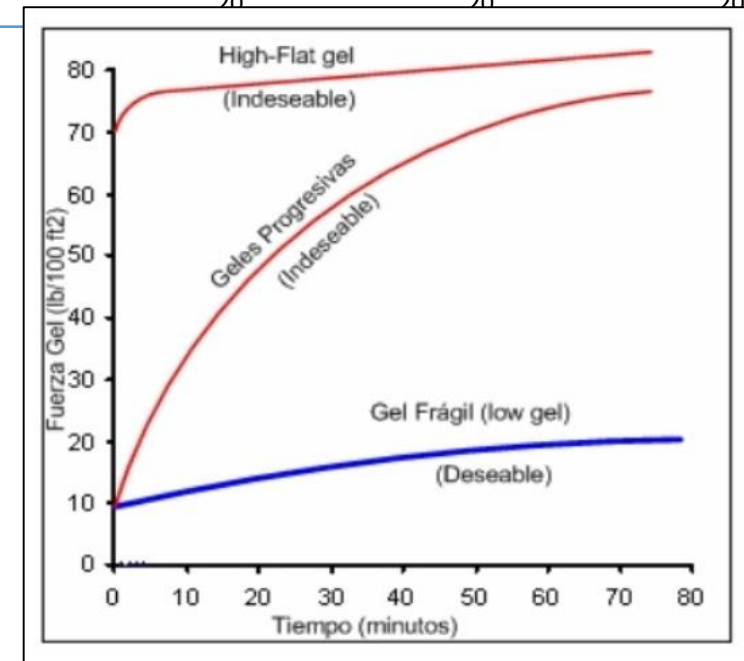
# PUNTO CEDENTE Y ESFUERZO DE GEL

## Valores Experimentales

Fluido	Punto cedente ( $lb/100ft^2$ )			
	R1	R2	R3	Media
A	20	20	20	20
B	20	20	20	20
C	20	20	20	20
D	20	20	20	20
E	20	20	20	20

Fluido	Gel 10 minutos ( $lb/100ft^2$ )			
	R1	R2	R3	Media
A	20	20	20	20
B	20	20	20	20
C	20	20	20	20
D	20	20	20	20
E	20	20	20	20

Fluido	Gel 10 segundos ( $lb/100ft^2$ )			
	R1	R2	R3	Media
A	10	10	10	10
B	10	10	10	10
C	10	10	10	10
D	10	10	10	10
E	10	10	10	10





# FILTRADO API

## Valores Experimentales

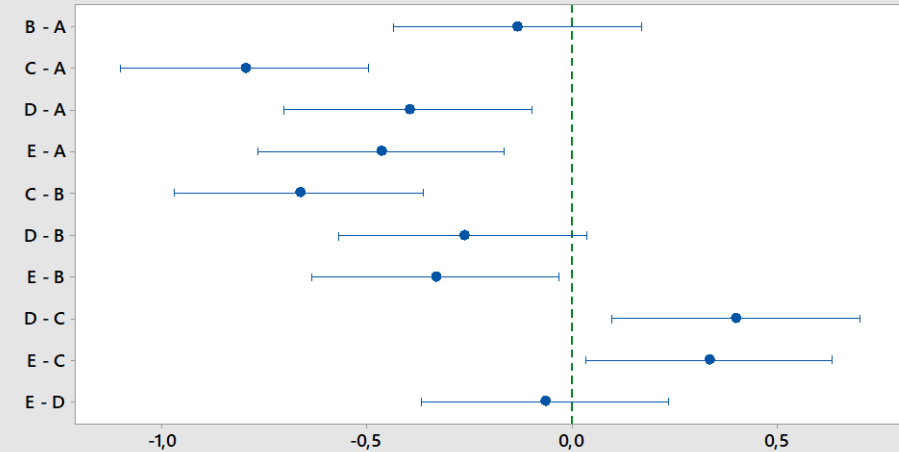
Fluido	Filtrado (ml/30minutos)			
	R1	R2	R3	Media
A	10.7	10.8	10.8	10.77
B	10.7	10.6	10.6	10.63
C	10.1	9.8	10	9.97
D	10.4	10.5	10.2	10.36
E	10.2	10.4	10.3	10.3

## Prueba de Rango Múltiple de Dunnett

Concentración de Coque	N	Media	Agrupación
F (control)	1	10,15	A
A	3	10,7667	
B	3	10,6333	
D	3	10,3667	A
E	3	10,3000	A
C	3	9,9667	A

### ICs simultáneos de 95% de Tukey

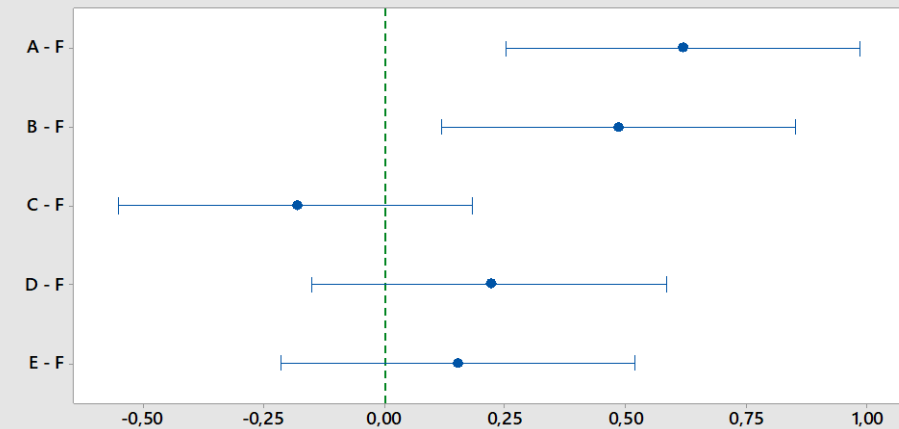
Diferencias de las medias para FILTRADO API



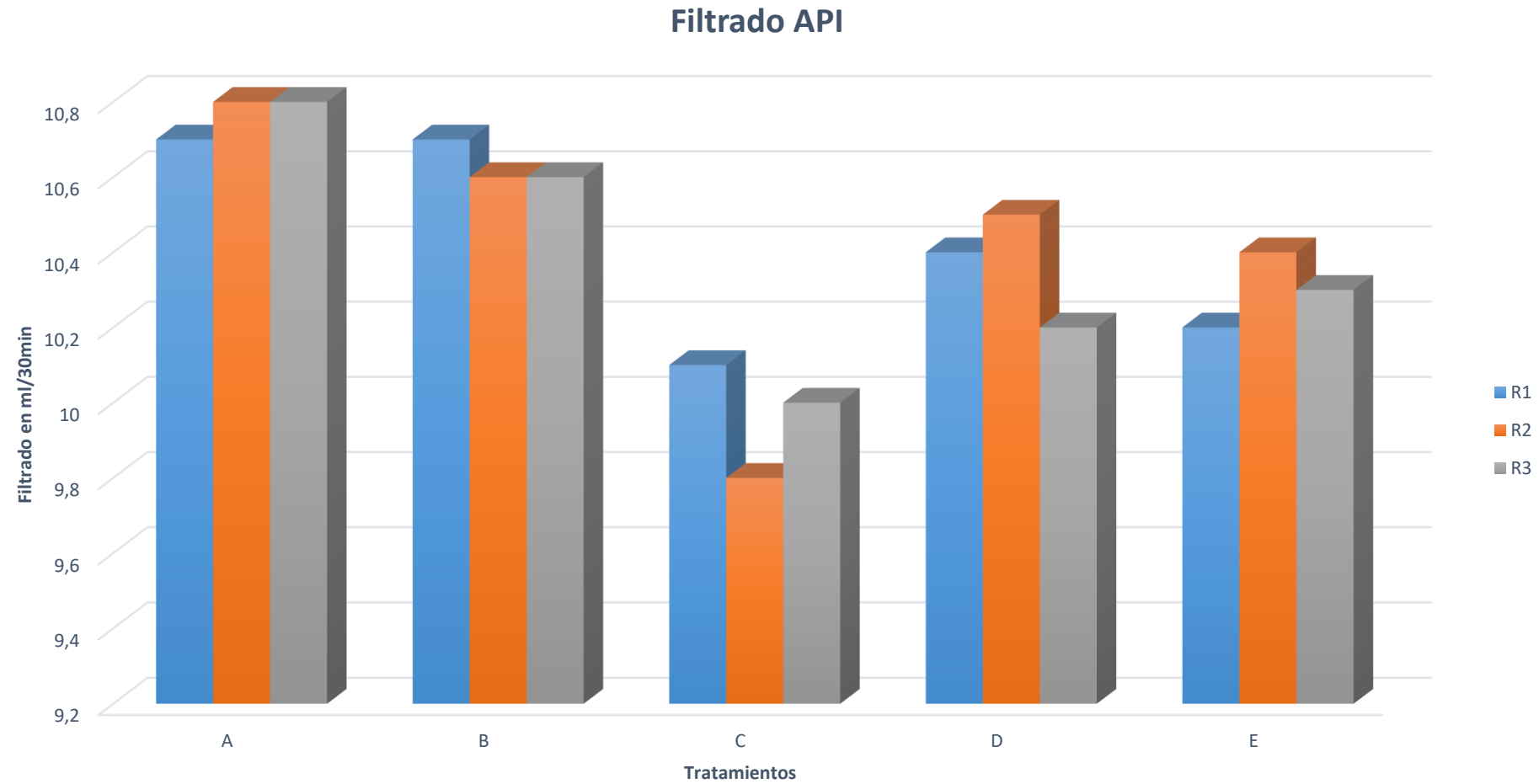
Si un intervalo no contiene cero, las medias correspondientes son significativamente diferentes.

### ICs simultáneos de 95% de Dunnett

Media de nivel - Media de control para FILTRADO API



Si un intervalo no contiene cero, las media correspondiente es significativamente diferente de la media de control.



# ESPESOR DE REVOQUE

## Valores Experimentales

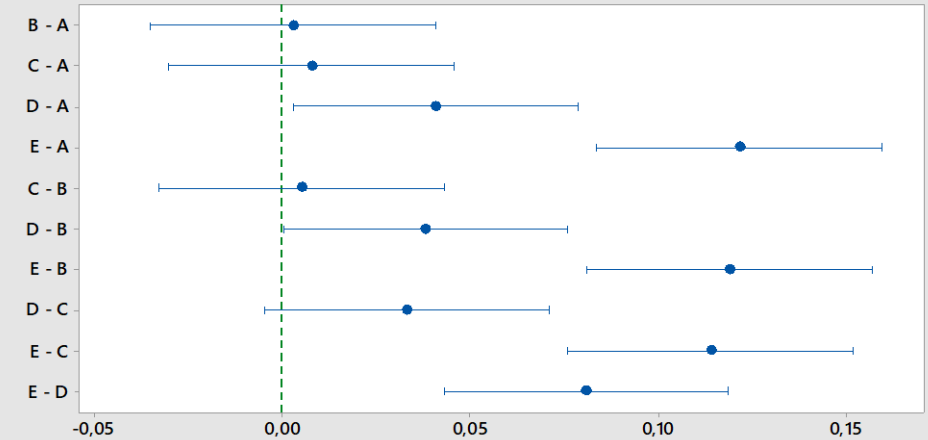
Fluido	Espesor de Revoque (mm)			Media
	R1	R2	R3	
A	0.528	0.522	0.53	0.527
B	0.524	0.528	0.536	0.529
C	0.532	0.533	0.538	0.534
D	0.544	0.576	0.582	0.567
E	0.623	0.654	0.667	0.648

## Prueba de Rango Múltiple de Dunnett

Concentración	N	Media	Agrupación
Coque			
F (control)	1	0,5160	A
E	3	0,6480	
D	3	0,5673	
C	3	0,53433	A
B	3	0,52933	A
A	3	0,52667	A

### ICs simultáneos de 95% de Tukey

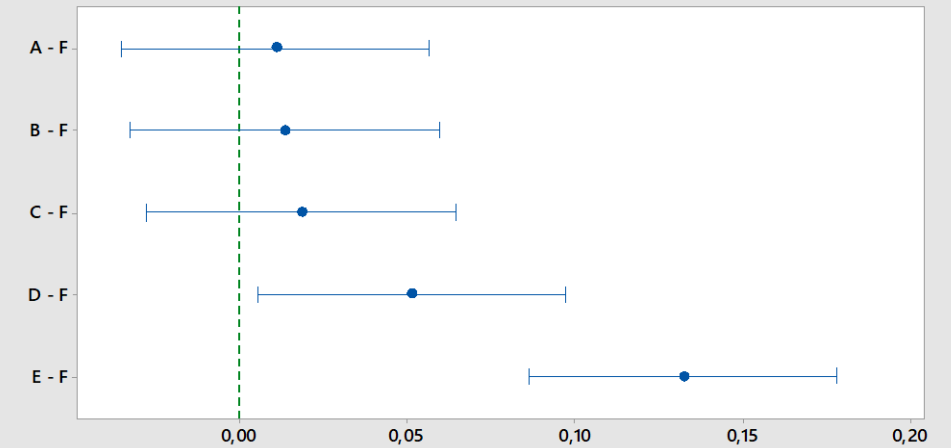
Diferencias de las medias para Espesor de Revoque



Si un intervalo no contiene cero, las medias correspondientes son significativamente diferentes.

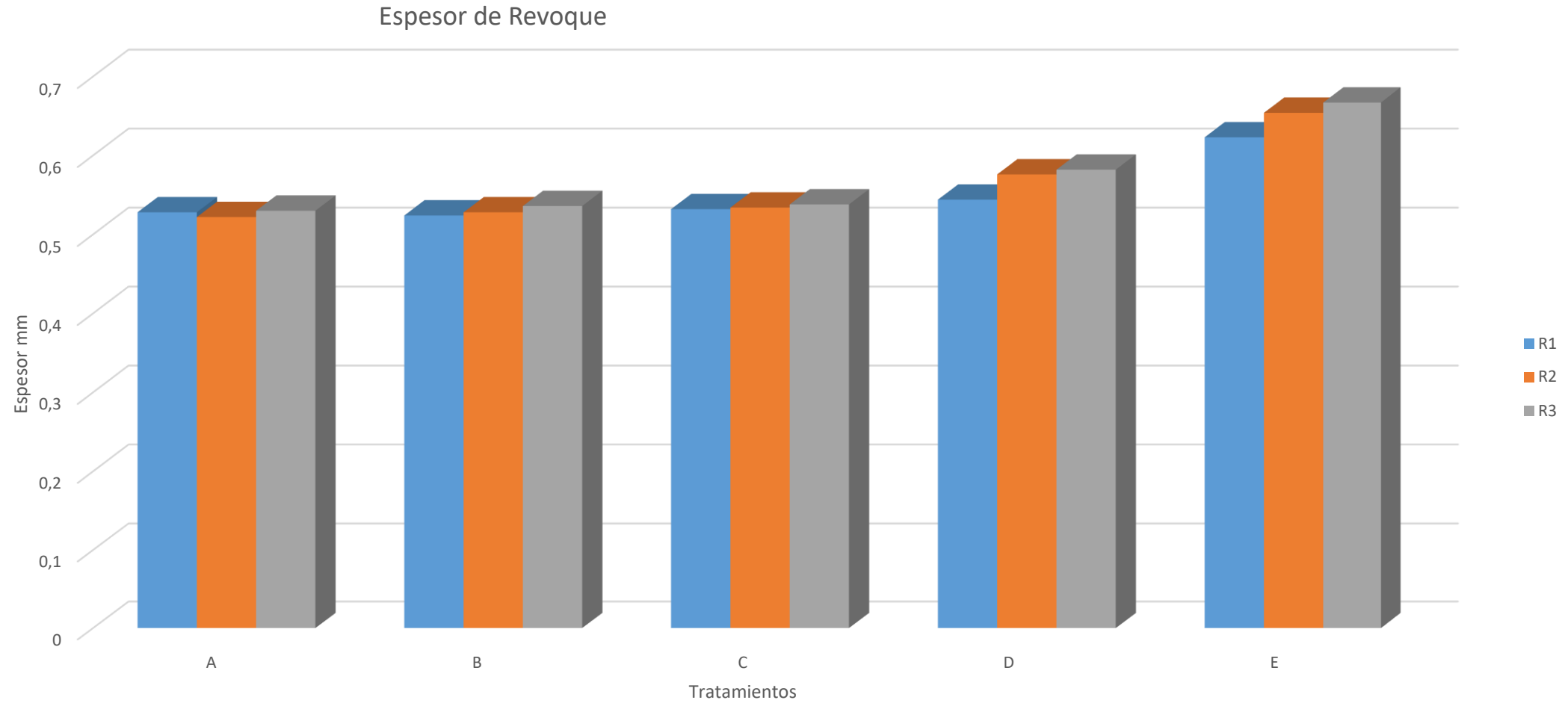
### ICs simultáneos de 95% de Dunnett

Media de nivel - Media de control para Espesor de Revoque



Si un intervalo no contiene cero, la media correspondiente es significativamente diferente de la media de control.

# ESPESOR DE REVOQUE





**INTRODUCCIÓN**



**DESARROLLO EXPERIMENTAL**



**RESULTADOS**



**CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

## CONCLUSIONES

- El coque tratado es técnicamente viable para ser utilizado como un controlador de filtrado en fluidos de perforación base agua, para ello debió ser sometido a un pretratamiento que modifica varias propiedades físico químicas tales: como granulometría la cual posibilita tener un tamaño de partícula adecuado para que pueda interaccionar de manera efectiva en el fluido de perforación con las diferentes granulometrías que lo componen, en el mismo contexto es de gran relevancia mencionar que el espectro FT-IR denotó la presencia de compuestos de azufre tales como sulfóxidos y sulfocarbonatos en rangos de 1225-980 ó 1250-1180  $cm^{-1}$  que al ser componentes del material de estudio imposibilitan el uso adecuado ya que producen graves problemas tales como corrosión en tuberías y equipos y a su vez disminuyen la efectividad del control de filtrado, es por ello que la desulfuración con la ayuda de un digestor microondas fue de gran utilidad para potenciar su funcionalidad y tener un material que no provoque daños adversos en operaciones cotidianas y su utilización sea con mayor seguridad.

## CONCLUSIONES

- El proceso de desulfuración con la acción de un reactor microondas, resulta ser efectivo y exhibe grandes tasas de extracción de este elemento, específicamente con el tratamiento realizado con *HCl* se obtuvo las mejores tasas de extracción de azufre, reduciendo de un valor medio de 4.704% a un valor de 0.953% en azufre, cabe recalcar que el azufre presente en el coque, es la barrera principal para la aplicación y desarrollo de este material en muchos ámbitos ya sean industriales o de investigación.
- La preparación del fluido se realizó acorde a un panorama general de necesidades en secciones a perforar y el mismo se comportó de manera adecuada ante las diferentes pruebas de funcionalidad, acompañado del diseño experimental de bloques aleatorizados al azar se mitigó parcialmente errores aleatorios o por la naturaleza heterogénea del material, en conexión con el intervalo de concentraciones establecido que evaluó de manera minuciosa cada una de las propiedades de estudio.

## CONCLUSIONES

- El fluido C correspondiente a 2 gramos de coque tratado presentó la concentración óptima del material de estudio, ya que no presenta diferencias significativas desfavorables en comparación con un fluido patrón en ninguna de las propiedades, permitiendo así su uso operacional como controlador de filtrado en fluidos de perforación base agua como una alternativa a procesos tradicionales.
- La densidad es una propiedad de estricto control ya que un simple cambio puede ocasionar pérdidas millonarias en la industria petrolera, es por eso que en el análisis de rango múltiple de Dunnett en el nivel E correspondiente a 3gramos de coque presentó una desviación desfavorable al incrementar su densidad, de la misma manera, aunque no exista una diferencia significativa para la concentración D con respecto a un fluido patrón, es posible que se provoque un cambio significativo en esta propiedad, razón por la cual se asume una desviación desfavorable respecto a este tratamiento.



## CONCLUSIONES

- El filtrado API es una de las propiedades de mayor interés y todas las concentraciones están dentro de los rangos de permitidos lo que refleja su funcionalidad, en esencia los niveles C, D, E no presentaron diferencias significativas respecto a un fluido patrón, es por ello que específicamente el tratamiento C correspondiente a una concentración de 2 gramos de coque tratado, conllevó a un filtrado medio de 9.97 ml/ 30minutos, posicionándose así como el punto óptimo para el control de esta propiedad.
- Referente a viscosidad plástica, el fluido A presentó diferencias significativas al disminuir la viscosidad comparada con un lodo patrón, esto ocasiona que no se tenga una buena limpieza de los recortes en un pozo, por lo que esta desviación se la considera como desfavorable. En lo que se refiere a punto cedente, y esfuerzos de gel no se aplicó ningún análisis estadístico ya que todas las medidas son iguales entre sí. Para la propiedad del espesor del revoque, todos los tratamientos están dentro de los límites permitidos, pero los tratamientos E y D sí expresan diferencias significativas con el fluido patrón, esto se debe que, al aumentar la cantidad de concentración de coque, se aumenta la cantidad de los sólidos suspendidos y por ende mayor espesor en el revoque.

## RECOMENDACIONES

- Se recomienda evaluar la desulfuración del coque con una variedad más amplia de ácidos, y analizar su efecto químico en las estructuras de azufre y metales pesados, presentes en el coque de petróleo o en materiales de igual similitud.
- Con la finalidad de aumentar la utilidad del coque de petróleo tratado, se propone utilizarlo en fluidos con otras bases, tales como fluidos de perforación base aceite, base agua salada, etc y evaluar su comportamiento en cada una de ellas para determinar en qué base de lodo se comporta de manera óptima.
- Se propone realizar un estudio de mercado, en donde empresas ya sean públicas o privadas, realicen el proceso a gran escala para la elaboración de un controlador de filtrado con materia no convencional como el coque, para aprovechar al máximo las propiedades que proporciona este material, evitar problemas de contaminación y aplicar el principio de reutilización, reducción y reciclaje para la conservación del ambiente contribuyendo al cambio de la matriz productiva del país.

# GRACIAS