

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA FACTIBILIDAD DE CREAR
UN POLÍMERO A BASE DE GLICEROL COMO ADITIVO CONTROLADOR DE
FILTRADO EN LODOS DE PERFORACIÓN BASE AGUA**

**JEIMY JULIETH RIVEROS MORA
LAURA ESTÉFANY ZAMBRANO RINCÓN**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2015

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA FACTIBILIDAD DE CREAR
UN POLÍMERO A BASE DE GLICEROL COMO ADITIVO CONTROLADOR DE
FILTRADO EN LODOS DE PERFORACIÓN BASE AGUA**

**JEIMY JULIETH RIVEROS MORA
LAURA ESTÉFANY ZAMBRANO RINCÓN**

**Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero de Petróleos**

**Director
JOHN LEÓN PABÓN
Ingeniero de petróleos, Msc**

**Co-Director:
Dr. GUSTAVO E. RAMIREZ
Ingeniero Químico, PhD**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
INGENIERIA DE PETROLEOS
BUCARAMANGA
2015**

DEDICADO

*Principalmente a Dios que es quien permite según su voluntad este logro y me
llena de bendiciones día a día.*

*A mis padres Augusto Riveros Soto y Constanza Mora Restrepo que con sus
grandes esfuerzos, dedicación y ejemplo han hecho la mujer que hoy soy, por
apoyarme siempre y ser un apoyo incondicional desde el momento que decidí
partir a hacer realidad mi sueño hoy cumplido.*

*A mi hermanita hermosa Laura Riveros que es esa pieza fundamental de mi
corazón y uno de los regalos de vida que Dios me dio.*

*A mis amigas del alma María Camila Perdomo Y Laura Zambrano como
cariñosamente les digo mis alondritas porque sin ellas este camino no habría sido
el mismo sin su compañía, apoyo, consejos y mil cosas más que hicieron de esta
etapa única, las convirtieron en mis hermanas de la vida y parte fundamental de
mi vida.*

*A Daniel que de una u otra manera me acompañó en este camino a realizar mi
sueño y a cumplir mi meta.*

*A mis demás amigos (Sara, Jessica, Paula, María Paula y Javier) que igualmente
han sido parte de mi vida y me han llenado del bonito valor de la amistad.*

*Finalmente a mi familia Riveros y Mora que de alguna manera han contribuido a
mi logro de hoy.*

Jeimy Julieth Riveros Mora

DEDICADO

A Dios todo poderoso que me ha bendecido todos los días de mi vida y me ha
dado la sabiduría para culminar mis metas.

A mi padre Orlando Zambrano Ramírez por ser un padre responsable e
incondicional, por apoyarme en todos mis sueños

A mi mamita preciosa Nubia Rincón Cifuentes por ser ejemplo vivo de amor, por
sus manitos hermosas que me han sacado adelante. Orgullosamente estoy hecha
a punto de aguja e hilo.

A mi hermana Natalia Zambrano y Lina Zambrano los seres que me hacen ser una
mujer completa por compartir experiencias que solo ellas hacen que mi vida sea
más feliz.

A mi princesa hermosa Sarah Sofía por hacer de mí la tía más afortunada, eres
mi mayor motivación para llegar a ser quien quiero ser.

A mis alondritas Jei y Cami, las hermanas que la vida me regalo por todos los
momentos vividos y por los que hacen falta por vivir, por enseñarme el verdadero
valor de la amistad, no hubiera sido lo mismo sin su compañía.

A mi negrura Víctor Molano por brindarme su compañía en estos cuatro años, por
convertirse en mi amigo, mi apoyo, mi amor, mi confidente y mi mejor cómplice.

A mis amigos amados Paula Galvis, Sarahy Mateus, María Paula Ramírez,
Jessica Franco, Lina Silva, por compartir conmigo la mejor etapa de la vida la
universidad entre parciales, trabajos, carcajadas y una que otra broma.

A Javier Pacheco Royeth por ser mi ejemplo de vida, todo en la vida se puede
superar solo se necesita querer y creer en Dios.

A toda mi familia que me apoya y han contribuido a alcanzar este logro.

Laura Zambrano Rincón

AGRADECIMIENTO

A la universidad Industrial de Santander y a las Escuelas de Ingeniería de Petróleos e Ingeniería Química, por formarnos con calidad humana y académica para enfrentar nuestra vida profesional.

Al Doctor Gustavo Ramírez Caballero por su confianza e incondicional apoyo por permitirnos pertenecer al grupo de Investigación en polímeros UIS, su disponibilidad amable, alegre, su colaboración oportuna y principalmente por creer en nosotras.

A los Ingenieros Carolina Ardila Suarez y Camilo Calderón, por su apoyo, orientación y compromiso durante la realización de este proyecto.

Al Ingeniero Oscar López y Jaime Loza, por brindarnos su experiencia en campo, facilitarnos los aditivos y orientarnos en el desarrollo de esta investigación.

Al Ingeniero Mario Torres encargado del Laboratorio de Lodos y Cementos por transmitirnos su experiencia y facilitarnos el uso de los equipos.

A todos los integrantes del Grupo de investigación en polímeros por sus aportes al desarrollo de esta investigación, especialmente a Diana Rojas y Nathalia Bedoya.

Al personal de la sede UIS-Guatiguará por brindarnos su colaboración y amable atención a la hora de llegada y salida de la sede.

CONTENIDO

| | Pág. |
|---|-------------|
| INTRODUCCIÓN | 17 |
| 1. MARCO DE REFERENCIA..... | 19 |
| 1.1. FLUIDOS DE PERFORACIÓN | 19 |
| 1.1.1. Definición: | 19 |
| 1.1.2. Funciones de los Fluidos de Perforación. | 19 |
| 1.1.3. Propiedades de los Fluidos de Perforación..... | 23 |
| 1.1.3.1. Propiedades Físicas | 24 |
| 1.1.3.2. Propiedades químicas..... | 26 |
| 1.1.4. Clasificación De Los Fluidos De Perforación. | 26 |
| 1.1.5. Filtración Y Agentes Controladores De Filtrado | 28 |
| 1.1.5.1. Filtración | 28 |
| 1.1.5.2. Filtración Estática..... | 30 |
| 1.1.5.3. Factores que Afectan la Filtración Estática | 33 |
| 1.2. GENERALIDADES DE LOS POLIMEROS | 40 |
| 1.2.1. Estructura de los Polímeros | 41 |
| 1.2.2. Clasificación De Los Polímeros. | 41 |
| 1.2.2.1. Polímeros Naturales..... | 42 |
| 1.2.2.2. Polímeros Naturales Modificados | 42 |
| 1.2.2.3. Polímeros Sintéticos | 42 |
| 1.3. GENERALIDADES DEL GLICEROL | 42 |
| 1.3.1. Polimerización De Glicerol..... | 43 |
| 1.4. GENERALIDADES DEL POLIGLICEROL | 45 |
| 1.4.1. Esterificación Del Poliglicerol..... | 45 |
| 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL..... | 47 |
| 2.1 REACTIVOS Y MATERIALES | 47 |
| 2.2 DIAGRAMA DEL PROCESO | 47 |
| 2.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL..... | 49 |

| | |
|---|----|
| 2.3.1 Polimerización De Glicerol..... | 49 |
| 2.3.2 Esterificación del Poliglicerol:..... | 50 |
| 2.3.3 Neutralización y Secado. | 51 |
| 2.3.4 Preparación del Lodo..... | 51 |
| 2.3.5 Reología:..... | 53 |
| 2.3.6 Densidad..... | 53 |
| 2.3.7 Filtrado Api..... | 54 |
| 2.3.8 Pruebas Químicas. | 55 |
| 2.3.9 Caracterización Del Poliglicerol-Ester:..... | 55 |
| 2.3.9.1 Espectropía Infrarroja (IR):..... | 55 |
| 2.3.9.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC):..... | 55 |
| 2.3.9.3 Análisis Termogravimétrico (TGA):..... | 55 |
| 2.4. ANÁLISIS DE COSTOS..... | 56 |
| 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS..... | 57 |
| 3.1. PRUEBAS DE REOLOGÍA..... | 57 |
| 3.2 PRUEBAS DE DENSIDAD..... | 62 |
| 3.3. PRUEBAS DE FILTRADO API..... | 63 |
| 3.4 PRUEBAS QUÍMICAS..... | 65 |
| 3.4.1 Alcalinidad del Filtrado..... | 65 |
| 3.4.2 Contenido de Cloruros..... | 65 |
| 3.4.3 Dureza..... | 66 |
| 3.5 CARACTERIZACIÓN..... | 66 |
| 3.5.1 Espectroscopia Infrarroja (IR)..... | 67 |
| 3.5.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC..... | 68 |
| 3.5.3 Análisis Termogravimétrico (TGA):..... | 69 |
| 3.6 ANÁLISIS DE COSTOS..... | 71 |
| 4. CONCLUSIONES..... | 74 |
| 5. RECOMENDACIONES..... | 75 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 76 |
| ANEXOS..... | 81 |

LISTA DE TABLAS

| | Pág. |
|--|-------------|
| Tabla 1. Viscosidad del agua a varias temperaturas. | 39 |
| Tabla 2. Condiciones de síntesis para la polimerización del glicerol. | 50 |
| Tabla 3. Productos y cantidades de aditivos usados en la preparación del lodo de perforación base agua. | 52 |
| Tabla 4. Precios materiales necesarios producción poliglicerol-ester 80%..... | 71 |
| Tabla 5. Cantidad y costo necesario por cada reacción poliglicerol-ester 80% | 72 |
| Tabla 6. Precios instrumentos necesarios producción poliglicerol-ester 80%..... | 72 |

LISTA DE FIGURAS

| | Pág. |
|---|-------------|
| Figura 1. Características de la Filtración..... | 29 |
| Figura 2. Relación entre la pérdida de filtrado y la raíz cuadrada del tiempo. | 35 |
| Figura 3. Síntesis del poliglicerol a partir de polimerización por etapas..... | 44 |
| Figura 4. Esterificación del Poliglicerol | 45 |
| Figura 5. Descripción del proceso realizado para la caracterización, síntesis y estudio de la viabilidad de uso de un polímero como controlador de filtrado. | 48 |
| Figura 6. Montaje experimental para la polimerización y esterificación de glicerol. | 49 |
| Figura 7. Agitador Hamilton Beach. | 52 |
| Figura 8. Viscosímetro Fann 35 A..... | 53 |
| Figura 9. Balanza de lodo | 54 |
| Figura 10. Filtro prensa..... | 54 |
| Figura 11. Viscosidad aparente. | 58 |
| Figura 12. Viscosidad Plástica. | 59 |
| Figura 13. Punto de Cedencia. | 60 |
| Figura 14. Comportamiento reológico Esfuerzo de corte (Θ) VS Velocidad de corte (RPM). | 61 |
| Figura 15. Densidad..... | 62 |
| Figura 16. Filtrado API..... | 63 |
| Figura 17. Rendimiento como controladores de filtrado. | 64 |
| Figura 18. Retorta del aditivo poliglicerol esterificado al 80%. | 65 |
| Figura 19. Espectro infrarrojo Poliglicerol- ester al 80%. | 67 |
| Figura 20. Termograma DSC Poliglicerol – Ester 80%. | 68 |
| Figura 21. Termograma poliglicerol (TGA) -ester 80%. | 69 |

LISTADE ANEXOS

| | Pág. |
|---|-------------|
| Anexo A. Protocolo Síntesis de glicerol seco..... | 81 |
| Anexo B. Cálculo del volumen de ácido sulfúrico..... | 83 |
| Anexo C. Protocolo esterificación poliglicerol. | 84 |
| Anexo D.. Cálculo de la relación estequiométrica PG/AO. | 85 |
| Anexo E. Protocolo de neutralización y secado poliglicerol -ester. | 87 |
| Anexo F. Cálculo de variables para la viscosidad del lodo. | 88 |
| Anexo G. Pruebas Química para lodos base agua. | 89 |
| Anexo H. Propiedades Típicas de para perforar la primera sección. | 91 |
| Anexo I. Análisis de costos Poliglicerol-Ester 80% | 92 |

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA FACTIBILIDAD DE CREAR UN POLÍMERO A BASE DE GLICEROL COMO ADITIVO CONTROLADOR DE FILTRADO EN LODOS DE PERFORACIÓN BASE AGUA*

AUTORES: JEIMY JULIETH RIVEROS MORA
LAURA ÉSTEFANY ZAMBRANO RINCÓN**

PALABRAS CLAVES: Lodos de perforación, glicerol, poliglicerol, control de filtrado, esterificación, ácido oleico.

DESCRIPCIÓN:

Una de las principales funciones del lodo de perforación es como controlador de filtrado, para esto es de gran importancia optimizar sus propiedades mediante el uso de aditivos; teniendo en cuenta que el glicerol es un subproducto de la industria del biodiesel y que en los últimos años ha aumentado su producción al punto de ser considerado como un residuo industrial lo hizo llamativo para generar una alternativa como controlador de filtrado.

El presente trabajo está enfocado en la síntesis y caracterización del polímero obtenido a partir del glicerol por medio de la polimerización por etapas, catalizada con ácido sulfúrico con el objetivo de tener un polímero ramificado y que posea una cantidad considerable de grupos hidroxilos terminales para que se pueda llevar a cabo la reacción de esterificación con los grupos carboxilos del ácido oleico y así obtener un polímero con característica tanto lipofílica como hidrofílica.

Mediante pruebas de laboratorio se estudió la factibilidad de este polímero como controlador de filtrado en lodos base agua, estas pruebas están asociadas a un análisis detallado de reología, pérdidas de filtrado API y pruebas químicas, las cuales permitieron una comparación entre el polímero sintetizado con dos aditivos de la industria del petróleo.

Se obtuvo un poliglicerol esterificado al 80% en una concentración de lb/Bbl óptima con funcionalidad como controlador de filtrado para ser utilizado en la primera etapa de perforación.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND STUDY OF THE FEASIBILITY OF CREATING A POLYMER BASED GLYCEROL AS ADDITIVE FILTER DRIVER IN WATER-BASED DRILLING MUDS *

AUTHORS: JEIMY JULIETH RIVEROS MORA
LAURA ÉSTEFANY ZAMBRANO RINCÓN**

KEYWORDS: drilling muds, glycerol, polyglycerol, filter check, esterification, oleic acid.

DESCRIPTION:

Mud is a vital part of drilling operations. One of its main functions is as a filter driver. To fulfill this task effectively, the mud contains additives to control its chemical and rheological properties. Glycerol is a byproduct of the biodiesel industry. Through the years, its production has increased too much that it's considered as an industrial waste thereby, this makes it attractive to be a filter drive alternative.

This Project is focused on the synthesis and characterization of a polymer. This product is obtained from glycerol through polymerization by stages and catalyzed with sulfuric acid with in order to have a branched polymer and with a considerable amount of terminal hydroxyl groups that it could carry out the esterification reaction with carboxyl groups of the oleic acid and, in this way, obtain a polymer with both lipophilic and hydrophilic characteristic.

By laboratory testing, It was studied the feasibility of the polymer as a filter driver in water-based muds. These testing are associated with a detailed analysis of rheology, lost circulation API and chemical testing. Thus, they allowed a comparison between the synthesized polymer and two additives of the oil industry.

As a result, It was obtained a esterified polyglycerol at 80%. It showed a optimal concentration of lb / bbl with the functionality to be used in the first stage of drilling as a filter driver.

* Work degree

** Faculty of Engineering Physicochemical. School of Petroleum Engineering

INTRODUCCIÓN

En la industria del petróleo el lodo de perforación es de vital importancia y debe cumplir con funciones específicas que faciliten el avance de la perforación, minimizando problemas de estabilidad del hoyo y problemas operacionales¹, tales como mantener el pozo estable, enfriar y lubricar la sarta de perforación y remover recortes, para esto es de gran importancia optimizar sus propiedades como densidad, viscosidad y filtrado, mediante el uso de aditivos.

Teniendo en cuenta lo anterior, la industria constantemente evalúa y analiza nuevos aditivos, que además de optimizar las propiedades de los lodos, también sean económicos, rentables y disminuyan el impacto ambiental, porque con el tiempo el fluido de perforación se convierte en un desecho y debe ser eliminado en conformidad con los reglamentos ambientales locales, por esto los fluidos de bajo impacto ambiental son los más deseables².

Este trabajo tiene la finalidad de analizar la viabilidad del uso de un nuevo polímero a base de glicerol, el cual en los últimos años su sobreproducción ha generado una sobreoferta en el mercado mundial y ha llevado a que su precio descienda a valores mínimos, a tal punto que se considera un residuo industrial;³ por ende su costo es bajo lo cual lo hace llamativo para generar una alternativa como aditivo controlador de filtrado en lodos de perforación.

¹ PDVSA. Fluidos de perforación. Centro Internacional de Educación y Desarrollo (CIED). Primera versión, agosto, 2002

² INSTITUTO AMERICANO DEL PETROLEO. Manual de fluidos de perforación, procedimiento estándar para las pruebas de fluidos de perforación. Dallas. Texas N° de Revisión: A-1 / Fecha de Revisión: 14-02-01, pp 29; pp228-233; pp 12-29

³ DIAZ RUIZ Pedro Miguel, PRADA PALOMO Yessica. Estudio Comparativo de las Transformaciones del Glicerol Crudo Proveniente de la Industria del Biodiesel en Ácido Láctico por una Cepa Nativa de Lactobacillus sp y Lactobacillus rhamnosus ATCCC 7469. Bucaramanga, 2012, 22p. Tesis Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química. Santander.

La búsqueda de derivados de glicerol, en particular de sus ésteres, permitirá obtener compuestos con propiedades fisicoquímicas que hacen posible su aplicación en diferentes sectores industriales. Particularmente, los ésteres de poliglicerol por su estructura molecular son ampliamente usados⁴.

Para el desarrollo experimental de esta tesis se utilizó glicerol, como materia prima para obtener poliglicerol calentándolo a una temperatura determinada en presencia del catalizador ácido sulfúrico, este proceso permite la polimerización, posteriormente se produjeron cuatro esteres a nivel laboratorio, mediante esterificación en presencia de ácido sulfúrico, como catalizador para disminuir su carácter hidrofílico a diferentes porcentajes hasta un cien por ciento.

Finalmente, los esteres obtenidos fueron probados en el laboratorio como aditivos en lodo de perforación base agua y sometidos a diferentes pruebas para medir su eficiencia como controladores de filtrado y caracterizar el poliglicerol-ester con mejor rendimiento.

Este trabajo se realizó con la unificación de los conocimientos de ingeniería de petróleos y el grupo de investigación de polímeros UIS de la escuela de ingeniería química, que busca obtener otros productos de valor agregado con el glicerol, uno de esos en la industria de petróleos en donde ya han sido descubiertos aplicables como viscosificantes y en este trabajo se busca su aplicabilidad como controladores de filtrado.

⁴ MARTÍNEZ MARTÍNEZ Darío Fernando. Producción de esteres de poliglicerol y evaluación de diferentes formulaciones como plastificante de pvc. Bogota, 2010, pp 13. Trabajo de grado. Universidad Nacional de Colombia.Cundinamarca.

1. MARCO DE REFERENCIA

1.1. FLUIDOS DE PERFORACIÓN

1.1.1. Definición: El término “fluido” incluye a los líquidos y los gases. Un fluido de perforación que es fundamentalmente líquido se denomina lodo de perforación o simplemente un lodo. El aire, el gas y la espuma son fluidos neumáticos de perforación. Los fluidos neumáticos de perforación, cuyo uso ha ido creciendo, se emplean en casos especiales⁵El fluido de perforación o lodo como comúnmente se le llama, puede ser cualquier sustancia o mezcla de sustancias con características físicas y químicas apropiadas. El fluido no debe ser tóxico, corrosivo, ni inflamable, pero sí inerte a las contaminaciones de sales solubles o minerales y estable a las altas temperaturas. Además, debe mantener sus propiedades según las exigencias de las operaciones, debe ser inmune al desarrollo de bacterias⁶.

1.1.2. Funciones de los Fluidos de Perforación. Los lodos de perforación deben cumplir con funciones específicas dentro del proceso perforación, facilitando su desarrollo y minimizando problemas operacionales y de estabilidad del pozo. Es responsabilidad del especialista realizar ensayos físico-químicos de acuerdo con las normas API para proceder a hacer los ajustes necesarios que faciliten la consecución de los objetivos propuestos.⁷

Control de las presiones de la formación

⁵ ESCUELA DE CAPACITACIÓN PETROLERA. Química de lodos. Ecapetrol. p 2.

⁶ PDVSA, op. cit, 2p.

⁷ HERREÑO ROSSI, Andrés Eduardo. Análisis Inferencial Descriptivo del Contenido de Amilosa y Amilopectina en Tubérculos como Posible Fuente de Aditivos Viscosificantes y Controladores de Filtrado en Lodos de Perforación Base Agua. Bucaramanga, 2014, p 16. Trabajo de grado para optar título de ingeniero químico. Universidad Industrial de Santander. Facultad de fisicoquímicas. Santander.

El fluido de perforación ejerce una presión hidrostática en función de la densidad y altura vertical del pozo, la cual debe controlar la presión de la formación, evitando un influjo hacia el pozo. Esta presión no depende de la geometría del hoyo.

Enfriamiento, lubricación y sostenimiento de la barrena y del conjunto de perforación

El fluido de perforación facilita el enfriamiento de la mecha al expulsar durante la circulación el calor generado por la fricción mecánica entre la mecha y la formación.

En cierto grado, por sí mismo, el fluido actúa como lubricante y esta característica puede incrementarse con aceite o cualquier producto químico elaborado para tal fin.

Transmisión de la energía hidráulica a las herramientas y a la barrena

El fluido es el medio por el cual se transmite la potencia desde la superficie hasta el fondo del pozo. El programa hidráulico, trata de obtener la máxima caída de presión en la mecha para seleccionar los valores óptimos de caudal y chorros, que faciliten una limpieza efectiva del fondo del hoyo y del espacio anular.

Suspensión y descarga de recortes

La resistencia o fuerza de gel es la propiedad reológica del fluido que permite mantener en suspensión las partículas sólidas cuando se interrumpe la circulación. Esta propiedad retarda la caída de los sólidos, pero no la evita⁸.

Remoción de los recortes del pozo

Los recortes de perforación deben ser retirados del pozo a medida que son generados por la barrena. A este fin, se hace circular un fluido de perforación dentro de la columna de perforación y a través de la barrena, el cual arrastra y

⁸PDVSA, op. cit, 3p.

transporta los recortes hasta la superficie, subiendo por el espacio anular. La remoción de los recortes (limpieza del agujero) depende del tamaño, forma y densidad de los recortes, unidos a la Velocidad de Penetración (ROP); de la rotación de la columna de perforación; y de la viscosidad, densidad y velocidad anular del fluido de perforación.

Obtención de las formaciones permeables

La permeabilidad se refiere a la capacidad de los fluidos de fluir a través de formaciones porosas; las formaciones deben ser permeables para que los hidrocarburos puedan ser producidos, cuando la presión de la columna de lodo es más alta que la presión de la formación, el filtrado invade la formación y un revoque se deposita en la pared del pozo. Los sistemas de fluido de perforación deberían estar diseñados para depositar sobre la formación un delgado revoque de baja permeabilidad con el fin de limitar la invasión de filtrado. Esto mejora la estabilidad del pozo y evita numerosos problemas de perforación y producción. Los posibles problemas relacionados con un grueso revoque y la filtración excesiva incluyen las condiciones de pozo “reducido”, registros de mala calidad, mayor torque y arrastre, tuberías atascadas, pérdida de circulación, y daños a la formación. Según el sistema de fluido de perforación que se use, varios aditivos pueden ser aplicados para mejorar el revoque, limitando la filtración. Estos incluyen la bentonita, los polímeros naturales y sintéticos, el asfalto y la gilsonita, y los aditivos desfloculantes orgánicos.

Mantenimiento de la estabilidad del agujero

La estabilidad del pozo constituye un equilibrio complejo de factores mecánicos (presión y esfuerzo) y químicos. Independientemente de la composición química del fluido y otros factores, el peso del lodo debe estar comprendido dentro del intervalo necesario para equilibrar las fuerzas mecánicas que actúan sobre el pozo (presión de la formación, esfuerzos del pozo relacionados con la orientación y la tectónica). La inestabilidad del pozo suele ser indicada por el derrumbe de la

formación, causando condiciones de agujero reducido, puentes y relleno durante las maniobras. Esto requiere generalmente el ensanchamiento del pozo hasta la profundidad original. La mejor estabilidad del pozo se obtiene cuando éste mantiene su tamaño y su forma cilíndrica original. En las lutitas, si el peso del lodo es suficiente para equilibrar los esfuerzos de la formación, los pozos son generalmente estables – inicialmente. Con lodos a base de agua, las diferencias químicas causan interacciones entre el fluido de perforación y la lutita, las cuales pueden producir (con el tiempo) el hinchamiento o el ablandamiento. Esto causa otros problemas, tales como el asentamiento y condiciones de agujero reducido. Las lutitas secas, quebradizas, altamente fracturadas, con altos ángulos de buzamiento pueden ser extremadamente inestables cuando son perforadas. La insuficiencia de estas formaciones secas y quebradizas es principalmente de carácter mecánico y normalmente no está relacionada con las fuerzas hidráulicas o químicas. Varios inhibidores o aditivos químicos pueden ser agregados para facilitar el control de las interacciones entre el lodo y la lutita.

Asegurar la evaluación adecuada de la formación

La evaluación correcta de la formación es esencial para el éxito de la operación de perforación, especialmente durante la perforación exploratoria. Las propiedades químicas y físicas del lodo afectan la evaluación de la formación. Las condiciones físicas y químicas del agujero después de la perforación también afectan la evaluación de la formación. Durante la perforación, técnicos llamados registradores de lodo (Mud Loggers) controlan la circulación del lodo y de los recortes para detectar indicios de petróleo y gas. Ellos examinan los recortes para determinar la composición mineral, la paleontología y detectar cualquier indicio visual de hidrocarburos. Esta información se registra en un registro geológico (mud log) que indica la litología, la velocidad de penetración (ROP), la detección de gas y los recortes impregnados de petróleo, además de otros parámetros geológicos y de perforación importantes.

Control de la corrosión

Los componentes de la columna de perforación y tubería de revestimiento que están constantemente en contacto con el fluido de perforación están propensos a varias formas de corrosión. Los gases disueltos tales como el oxígeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno pueden causar graves problemas de corrosión, tanto en la superficie como en el fondo del pozo. En general, un pH bajo agrava la corrosión. Por lo tanto, una función importante del fluido de perforación es mantener la corrosión a un nivel aceptable.

Facilitar la cementación y el completamiento

El fluido de perforación debe producir un pozo dentro del cual la tubería de revestimiento puede ser introducida y cementada eficazmente, y que no dificulte las operaciones del completamiento. La cementación es crítica para el aislamiento eficaz de la zona y el completamiento exitoso del pozo. Durante la introducción de la tubería de revestimiento, el lodo debe permanecer fluido y minimizar el suabeo y pistoneo, de manera que no se produzca ninguna pérdida de circulación inducida por las fracturas. Resulta más fácil introducir la tubería de revestimiento dentro de un pozo liso de calibre uniforme, sin recortes, derrumbes o puentes. El lodo debería tener un revoque fino y liso. Para que se pueda cementar correctamente la tubería de revestimiento, todo el lodo debe ser desplazado por los espaciadores, los fluidos de limpieza y el cemento⁹.

1.1.3. Propiedades de los Fluidos de Perforación. De acuerdo con el Instituto Americano del Petróleo (API), las propiedades del fluido a mantener durante la perforación del pozo son físicas y químicas¹⁰.

⁹INSTITUTO AMERICANO DEL PETROLEO, op. cit, p. 228-233.

¹⁰MENDOZA RIVERO Lucyni Marcela, PORRAS RUIZ Leidy Viviana. Factibilidad Técnico Económica del Uso del Zumo de la Planta Cadillo como Sustituyente de Polímeros en los Lodos de Perforación Base Agua. Bucaramanga, 2014, 22 p. Trabajo de grado para optar título de ingeniero químico. Universidad Industrial de Santander. Facultad de fisicoquímicas. Santander.

1.1.3.1. Propiedades Físicas

Densidad o peso¹¹: Define la capacidad del lodo de ejercer una contrapresión en las paredes de la perforación, controlando de este modo las presiones litostática e hidrostática existentes en las formaciones perforadas.

Se determina pesando en una balanza un volumen conocido de lodo. La escala de la balanza (Baroid) da directamente el valor de la densidad del lodo. La densidad de los lodos bentoníticos puede variar desde poco más de la unidad hasta 1,2 aproximadamente. Para conseguir densidades mayores y que el lodo siga siendo bombeable, es preciso añadir aditivos como el sulfato bórico (baritina).

Viscosidad de embudo: El tiempo requerido para que una muestra de lodo fluya a través de un embudo Marsh es una prueba rápida de la consistencia de un fluido de perforación. La prueba consiste básicamente en llenar el Embudo con una muestra de lodo y entonces medir el tiempo requerido para que un cuarto de galón de la muestra fluya del embudo inicialmente lleno a la copa de lodo. La viscosidad de embudo (viscosidad marsh) está dada en segundos por cuarto de galón (s/qt).

Viscosidad plástica: La viscosidad plástica (VP) en centipoise (cP) o milipascuales-segundo (mPa•s) se calcula a partir de los datos del viscosímetro rotacional de lodo, como:

$$VP= \theta 600-\theta 300 \text{ (cP)}$$

Ecuación 1

¹¹ELISERIO RODRIGUEZ BERMUDEZ. Reestructuración Teórico- Práctica de la Guía de Laboratorio de Lodos y Cementos. Bucaramanga, 2007, p 36-42. Trabajo de grado para optar título de ingeniero de petróleos. Universidad Industrial de Santander. Facultad de fisicoquímicas. Santander.

La viscosidad plástica se describe generalmente como la parte de la resistencia al flujo que es causada por la fricción mecánica.

Resistencia o fuerza de gel: Las resistencias de gel no forman en sí mismas parte del modelo plástico de Bingham, pero son indicadores de la condición y tratamiento de lodos.

Cuando un lodo ha sido sometido a velocidades de corte de cero o vecinas a cero durante cierto tiempo, el fluido tiende a desarrollar una estructura de gel rígida o semirrígida. Esta propiedad de los lodos se llama tixotropía. Para tener una medida del grado de tixotropía presente en un lodo se toman dos lecturas de resistencia de gel en el viscosímetro fann, la primera con 10 segundos de reposo del lodo y la segunda con 10 minutos de reposo.

Filtrado¹²: es la capacidad del lodo para sellar formaciones permeables con una baja permeabilidad de la torta de filtrado. Este es un requisito importante para completar con éxito el agujero. Debido a que la presión de la columna de lodo debe ser mayor que la presión de poro de la formación con el fin de prevenir la entrada de fluidos a la formación, el lodo invade continuamente formaciones permeables si no se forma una torta de filtrado. Para que una torta de filtro se forme, es esencial que el lodo contenga algunas partículas de un tamaño ligeramente menor que el de las aberturas de los poros de la formación.

pH: La acidez o alcalinidad relativa de un líquido está convenientemente expresados como pH. Se define como el logaritmo negativo (en base 10) de la concentración de iones de hidrógeno, es decir que las unidades de pH disminuyen con el aumento de la acidez en un factor de 10.

¹² GEORGE R. GRAY, H.C. H. DARLEY. Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids. Fifth Edition. Gulf Professional Publishing. 1988 p 15-27.

Porcentaje de sólidos y líquidos¹³: El porcentaje de sólidos y líquidos se determina con una prueba de retorta. Los resultados obtenidos permiten conocer a través de un análisis de sólidos, el porcentaje de sólidos de alta y baja gravedad específica. En los fluidos base agua, se pueden conocer los porcentajes de bentonita, arcilla de formación y sólidos no reactivos de formación, pero en los fluidos base aceite, no es posible conocer este tipo de información, porque resulta imposible hacerles una prueba de MBT.

1.1.3.2. Propiedades químicas

Dureza: Es causada por la cantidad de sales de calcio y magnesio disueltas en el agua o en el filtrado del lodo. El calcio por lo general, es un contaminante de los fluidos base de agua.

Cloruros: Es la cantidad de iones de cloro presentes en el filtrado del lodo. Una alta concentración de cloruros causa efectos adversos en un fluido base de agua.

Alcalinidad: La alcalinidad de una solución se puede definir como la concentración de iones solubles en agua que pueden neutralizar ácidos. Con los datos obtenidos de la prueba de alcalinidad se pueden estimar la concentración de iones OH^- , CO_3^{2-} y HCO_3^- , presentes en el fluido.

MBT (Methylene Blue Test): Es una medida de la concentración total de sólidos arcillosos que contiene el fluido.

1.1.4. Clasificación De Los Fluidos De Perforación. Básicamente existen tres tipos de fluidos de perforación: Base agua, base aceite y neumáticos, de los

¹³LUCYNI MARCELA MENDOZA RIVERO, LEIDY VIVIANA PORRAS RUIZ, op. cit, p 26-27.

cuales el más utilizado por factores económicos, tecnológicos y ambientales es el base agua¹⁴.

Lodos de base agua: En los lodos base agua, la fase continua es agua dulce o agua salada y por lo general la fase dispersa es bentonita o atapulgita. Son los más utilizados en la industria, debido a la facilidad con que se constituye el agua y su bajo costo. Estos lodos base agua se clasifican diferentes tipos dependiendo de los aditivos que los constituyen.

Lodos de base aceite: Un lodo base aceite es una emulsión o mezcla de dos fluidos inmiscibles, es decir, líquidos que no se mezclan bajo condiciones normales. Cuando se obtiene la emulsión, uno de los fluidos se encuentra disperso en el otro en forma de pequeñas gotitas. Para hacer una emulsión más estable es necesario el uso de un agente emulsificante. El tipo de emulsión que se forma que puede ser normal o inversa, depende de las características del agente emulsificante. Los lodos base aceite pueden ser de emulsión normal o inversa.

- Lodos de emulsión normal. En estos lodos la fase continua es el agua y la fase dispersa es el aceite, es decir, que el aceite se encuentra en forma de pequeñas gotitas dentro del agua.
- Lodos de emulsión inversa. En estos lodos la fase continua es el aceite y la fase dispersa es el agua. Se utilizan especialmente para tomar muestras de roca representativas del yacimiento y para perforar las zonas productoras de hidrocarburos.

¹⁴BELLO NIÑO Diego Alberto, MINA REYES Henry Fernando. Estudio de Factibilidad del Almidón de Papa como Aditivo en Fluidos de Perforación Base Agua. Bucaramanga, 2012, p 25-26. Trabajo de grado para optar título de ingeniero de petróleos. Universidad Industrial de Santander. Facultad de fisicoquímicas. Santander.

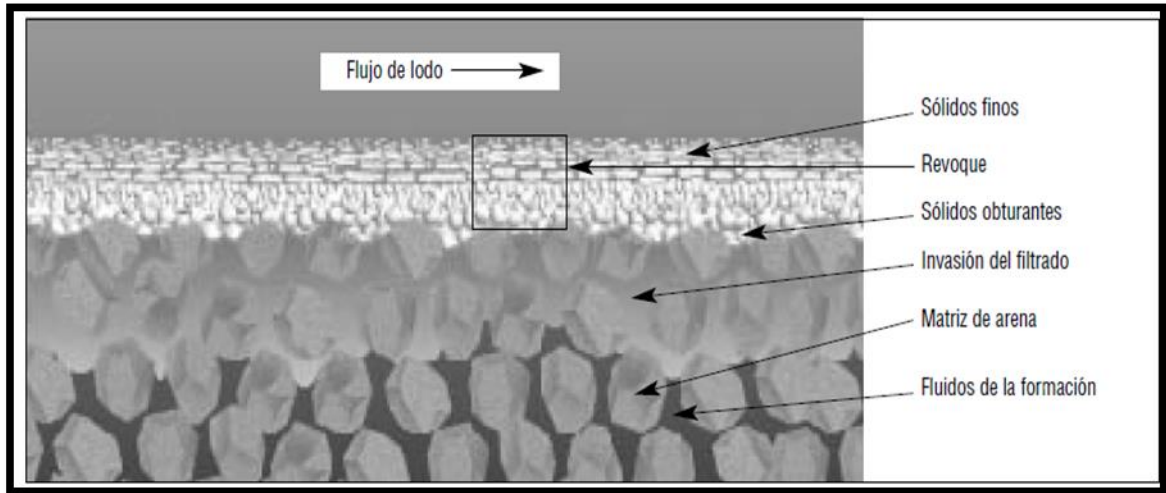
Lodos neumáticos: En estos lodos el fluido de perforación es el aire, niebla o espuma. La perforación con estos fluidos es común en rocas muy duras; también es útil en zonas donde la pérdida de circulación es un gran problema. A este tipo de perforación también se le llama perforación underbalance.

1.1.5. Filtración Y Agentes Controladores De Filtrado

1.1.5.1. Filtración: ¹⁵El filtrado indica la cantidad relativa de líquido que se filtra a través de la torta hacia las formaciones permeables, cuando el fluido es sometido a una presión diferencial (ver figura.1). La pérdida de fluido es uno de los problemas que se pueden presentar durante la perforación o completación del pozo, debido a la invasión o pérdida del lodo hacia formaciones cavernosas, fisuradas o no consolidadas, propiciado por un diferencial de presiones entre el pozo y las formaciones que este atraviesa. También puede producirse un fracturamiento hidráulico inducido por presiones excesivas del fluido durante la perforación de formaciones poco consolidadas y de baja presión de fracturamiento. Debido a los problemas anteriormente mencionados, para obtener las mejores propiedades de los lodos de perforación, se deben considerar las condiciones necesarias para que este tipo de filtración pueda ocurrir, y poder tomar medidas preventivas para evitarlas, mediante una costra resistente e impermeable que proporcione sostenimiento a las paredes del pozo y que no sea fácilmente erosionable por el roce de la sarta o columna de perforación, dificultando el paso del lodo hacia las formaciones.

¹⁵ROSSI HERREÑO Andrés Eduardo, op. cit, p 25-26.

Figura 1. Características de la Filtración



Fuente. INSTITUTO AMERICANO DEL PETROLEO, manual de fluidos de perforación, procedimiento estándar para las pruebas de fluidos de perforación.

Dallas, Texas N° de Revisión: A-1 / Fecha de Revisión: 14-02-01

Para que la filtración pueda ocurrir, tres condiciones son necesarias¹⁶:

- Debe haber un líquido o un fluido líquido/lechada de sólidos.
- Debe haber un medio permeable.
- La presión del fluido debe ser más alta que la presión del medio permeable.

Durante la perforación, se hace circular un fluido a través del pozo. Se perforan zonas permeables como las areniscas y se mantiene generalmente la presión hidrostática de la columna de lodo a una presión superior a la presión poral. Una vez que estas condiciones se han satisfecho, un revoque de sólidos de lodo se acumula sobre las formaciones permeables. Mientras tanto, la fase líquida del lodo, es decir el filtrado, fluirá a través del revoque y dentro de la formación. El espesor del revoque y la profundidad de invasión de filtrado son controlados por la

¹⁶INSTITUTO AMERICANO DEL PETROLEO, op. cit, p 12-29

concentración de sólidos, la presión diferencial, la permeabilidad del revoque y el tiempo de exposición.

Durante la exposición inicial de una formación permeable a un fluido de perforación, cuando los sólidos del lodo están formando un revoque de baja permeabilidad en el pozo, se produce una alta tasa de filtración y los sólidos finos del lodo invaden la formación. Esta alta tasa de filtración inicial se llama pérdida instantánea.

La filtración ocurre bajo condiciones tanto dinámicas como estáticas, durante las operaciones de perforación. La filtración bajo condiciones dinámicas ocurre mientras el fluido de perforación está circulando. La filtración estática ocurre en otros momentos, durante las conexiones, los viajes o cuando el fluido no está circulando. Las mediciones de filtración y revoque de baja presión, baja temperatura y alta temperatura, alta presión (ATAP) del Instituto Americano del Petróleo (API) realizadas por el ingeniero del lodo son pruebas estáticas. Estas pruebas son muy eficaces para evaluar las tendencias globales de filtración del lodo, y en cierto modo proporcionan una indicación de las características de la filtración dinámica de flujo laminar. Pruebas más complejas y laboriosas, realizadas con instrumentos de laboratorio, están disponibles para medir la filtración dinámica, pero no son prácticas para realizar pruebas de rutina.

1.1.5.2. Filtración Estática: La filtración estática ocurre bajo condiciones estáticas, es decir en cualquier momento en que el lodo no está circulando. Varios factores controlan la tasa de filtración bajo estas condiciones. La ley de Darcy, un modelo clásico de flujo de fluido, ayuda a identificar los factores que afectan la filtración. También se puede usar para ilustrar el volumen de filtrado y el espesor del revoque. La ley de Darcy se aplica al flujo de fluidos a través de materiales permeables (arena, arenisca o revoque). Puede ser usada para establecer la relación entre la tasa de filtración y la permeabilidad, superficie de la sección

transversal, presión diferencial, viscosidad del filtrado y espesor del revoque. Para el flujo de filtrado a través de un revoque, la permeabilidad del revoque es la permeabilidad determinante, visto que es mucho más baja que la permeabilidad de la formación. La ley de Darcy se puede escribir de la siguiente manera:

$$q = \frac{K * A * \Delta P}{\mu * h} \qquad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

q = Caudal de filtrado (cm³/seg).

k = Permeabilidad (darcys).

A = Superficie de la sección transversal (cm²)

ΔP = Diferencial de presión (atmósferas).

μ = Viscosidad (cP).

h = Espesor del revoque (cm).

Como lo ilustra en la ecuación 1, la pérdida de filtrado es inferior cuando la permeabilidad del revoque es más baja, la superficie es más pequeña y la presión diferencial es más baja. La filtración también disminuye cuando la viscosidad del filtrado y el espesor del revoque aumentan, siempre que el revoque más grueso tenga la misma permeabilidad.

Durante los periodos estáticos, el espesor del revoque aumenta con el tiempo, pero la velocidad de deposición disminuye. Un revoque grueso puede causar numerosos problemas y debería evitarse. Por lo tanto, la filtración estática es la principal preocupación y sería conveniente que cualquier situación de perforación sufriera la menor pérdida posible de filtrado. Se evalúa la tasa de filtración de un fluido de perforación midiendo el volumen de filtrado captado durante un periodo estándar. Por este motivo, la ley de Darcy debería ser modificada para determinar

el volumen de filtrado V_F . La tasa de filtración, q , es igual al cambio del volumen de filtrado dividido por la variación de tiempo, dV_F/dt . El espesor del revoque, h , puede ser definido matemáticamente de la siguiente manera:

$$h = \frac{V_F * F_{SLDS-LODO}}{A * (F_{SLDS-REVOQUE} - F_{SLDS-LODO})} \quad \text{Ecuación 3}$$

Dónde:

V_F = Volumen de filtrado

$F_{SLDS-LODO}$ = Volumen de la fracción de sólidos en el lodo

$F_{SLDS-REVOQUE}$ = Volumen de la fracción de sólidos en el revoque

Sustituyendo esto en la ley de Darcy y resolviendo (integrando) para el volumen de filtrado:

$$V_F = A * \sqrt{\frac{2 * K * t * \Delta P * (F_{SLDS-REVOQUE} - F_{SLDS-LODO})}{\mu * F_{SLDS-LODO}}} \quad \text{Ecuación 4}$$

Dónde:

t = Tiempo

A = Área de la torta.

K = Permeabilidad de la torta.

ΔP = Diferencial de presión.

μ = Viscosidad del filtrado.

Esta ecuación demuestra que el volumen de filtrado está relacionado con la superficie y las raíces cuadradas del tiempo, la permeabilidad y la presión diferencial. Por lo tanto, el volumen de filtrado será menor cuando los tiempos son más cortos y la permeabilidad del revoque y la presión diferencial son más bajas.

El volumen de filtrado también varía inversamente a las raíces cuadradas de la viscosidad y fracción de sólidos del lodo. Por lo tanto, el volumen de filtrado será menor cuando la viscosidad del filtrado aumenta. El efecto de las concentraciones de sólidos es complejo y no afecta el volumen de filtrado de la misma manera que las otras variables. En base a esta relación, puede ser generalmente útil usar medidas de filtración, V_{F1} , tomadas bajo un conjunto de condiciones para pronosticar la filtración, $VF2$, bajo otro conjunto de condiciones de la torta.

1.1.5.3. Factores que Afectan la Filtración Estática

Tiempo.

Cuando todas las otras condiciones son constantes (presión, superficie, viscosidad, permeabilidad), la tasa de filtración y la velocidad de crecimiento del revoque disminuyen progresivamente con el tiempo, de la manera pronosticada por la ley de Darcy. Para pronosticar el volumen de filtrado, $VF2$, sobre un periodo de tiempo considerado, $t2$, a partir de una medida de filtración, $VF1$, tomada a un periodo de tiempo, $t1$, el volumen de filtrado captado estará en función de la raíz cuadrada de la relación entre los dos intervalos de tiempo:

$$V_{F2} = V_{F1} \sqrt{\frac{t_2}{t_1}} \quad \text{Ecuación 5}$$

Dónde:

V_{F2} = Volumen de filtrado desconocido a un tiempo $t2$

V_{F1} = Volumen de filtrado al tiempo $t1$

$t2$ = Periodo de tiempo considerado

$t1$ = Periodo de tiempo para $VF1$

Si se conoce el volumen de filtrado para un tiempo de prueba, se puede pronosticar el volumen para otro tiempo de prueba. El tiempo de la prueba de

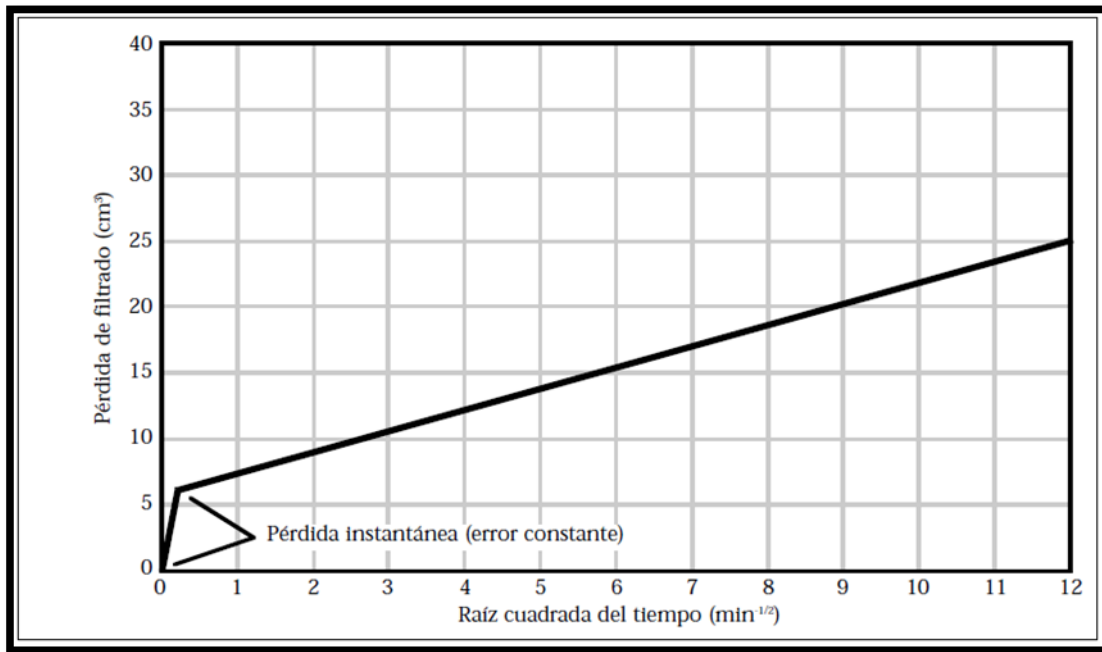
filtración de API es 30 minutos. En el campo, se suele usar un tiempo de prueba de 7 1/2 minutos y doblar el volumen de filtrado para estimar el valor API a 30 minutos.

$$V_{F2} = V_{F1} \sqrt{\frac{30}{7.5}} = 2 * V_{F1} \quad \text{Ecuación 6}$$

Advertencia: Esta práctica puede causar errores graves en el volumen de filtrado API registrado. Si el lodo tiene una pérdida instantánea alta, el doble del volumen de filtrado a 7 ½ minutos será mayor que el volumen verdadero de filtrado API a 30 minutos. Si el lodo tiene una baja tasa de filtración, el volumen de filtrado que llena la trayectoria de flujo vacía en la celda del filtro antes de que se recoja el fluido (volumen retenido) hará que el doble del volumen de filtrado a 7 1/2 minutos sea inferior al volumen verdadero de filtrado API a 30 minutos. Este dato puede ser erróneo si la pérdida instantánea es muy grande.

Como se ilustra en la Figura 2, la tasa de filtración es lineal cuando se traza el volumen de filtración en relación con la raíz cuadrada del tiempo o en una escala semilogarítmica. El volumen de filtrado aumenta en proporción directa a la raíz cuadrada del tiempo. En general, una línea recta trazada a varios tiempos no pasa por el punto de origen; por lo tanto, por lo menos dos puntos de la línea deben ser usados para extrapolar a periodos de tiempo más largos. Una pérdida instantánea alta hará que la línea tenga una intercepción positiva en el eje vertical (y), como en la Figura 2.

Figura 2. Relación entre la pérdida de filtrado y la raíz cuadrada del tiempo.



Fuente. INSTITUTO AMERICANO DEL PETROLEO, manual de fluidos de perforación, procedimiento estándar para las pruebas de fluidos de perforación.

Dallas, Texas N° de Revisión: A-1 / Fecha de Revisión: 14-02-01

La intercepción positiva indica simplemente que un chorro de filtrado pasó a través del papel filtro antes que se formara el revoque, limitando el flujo de filtrado. Una pérdida de filtrado baja y una celda seca con un gran volumen retenido causarían una intercepción negativa del eje vertical. Esto se debe a que una parte del filtrado debe llenar la trayectoria de flujo vacío y drenar la línea antes de que se pueda captar la primera gota, de manera que no se recoge el volumen verdadero del filtrado. Este error es más marcado cuando se toman medidas durante cortos periodos de tiempo y puede ser compensado en cierto modo por la pérdida instantánea.

Diferencia de presiones –compresibilidad del revoque.

Cuando todas las demás condiciones son constantes (tiempo, superficie, viscosidad y permeabilidad), el volumen de filtrado a dos presiones diferentes debería ser proporcional a las raíces cuadradas de las presiones, de la manera pronosticada por la ley de Darcy. Sin embargo, el revoque de la mayoría de los fluidos de perforación es comprimible, por lo tanto la permeabilidad disminuye con el aumento de presión. La compresibilidad y la reducción de la permeabilidad del revoque son características deseables que limitan la filtración y el espesor del revoque. La bentonita de alta calidad, cuando está correctamente hidratada, es uno de los mejores materiales para aumentar la compresibilidad del revoque. Sin embargo, cualquiera que sea la compresibilidad del revoque, las tasas de filtración aumentan generalmente cuando la presión diferencial es más alta. La compresibilidad del revoque puede ser evaluada midiendo el volumen de filtrado a dos presiones considerablemente diferentes. Si los sólidos del lodo forman un revoque comprimible, el volumen de filtrado registrado a la presión más alta sólo debería ser un poco más grande que el volumen de filtrado registrado a la presión más baja. Un revoque incompresible producirá el volumen de filtrado de alta presión pronosticado por la ley de Darcy. Éste es igual al volumen de filtrado de presión baja, V_{F1} , multiplicado por la raíz cuadrada de la relación $\Delta P_2/\Delta P_1$.

$$V_{F2} = V_{F1} \sqrt{\frac{\Delta P_2}{\Delta P_1}} \quad \text{Ecuación 7}$$

Dónde:

V_{F2} = Volumen de filtrado desconocido a la presión diferencial ΔP_2

V_{F1} = Volumen de filtrado a la presión diferencial ΔP_1

ΔP_2 = Presión diferencial considerada

ΔP_1 = Presión diferencial para V_{F1}

Esta relación no debería usarse para estimar las características de filtración a otra presión. Sin embargo, a veces se usa una comparación entre V_{F2}/V_{F1} la raíz cuadrada de $\Delta P2/\Delta P1$ para estimar la compresibilidad del revoque. Una relación V_{F2}/V_{F1} inferior a la raíz cuadrada de $\Delta P2/\Delta P1$ indica la presencia de un revoque compresible.

Permeabilidad del revoque.

La permeabilidad del revoque es el factor limitante que controla la filtración dentro de la formación. El tamaño, la forma y la capacidad de las partículas para deformarse bajo presión son factores importantes para el control de la permeabilidad. Las lechadas con altas concentraciones de pequeñas partículas forman revoques de baja permeabilidad. En general, las partículas coloidales (menos de 2 micrones) como la bentonita proporcionan el más alto nivel de control de pérdidas de fluido. Sin embargo, el control óptimo se logra teniendo una amplia variedad de tamaños de partícula. Las partículas más pequeñas sellan las aberturas entre las partículas más grandes, para formar un revoque de baja permeabilidad. Las partículas planas con grandes áreas superficiales, tal como la bentonita, pueden formar un revoque que se parece al techo de una casa cubierto con guijarros. Las partículas planas son más eficaces que las partículas esféricas o de forma irregular, ya que forman un revoque más compacto. Además, como se mencionó anteriormente, los revoques que contienen bentonita son compresibles. La bentonita hidratada de alta calidad es esencial para obtener un revoque de baja permeabilidad. Las partículas de bentonita son pequeñas (muchas son de menos de 0,05 micrón), tienen una gran área superficial, una forma plana, laminar, y pueden deformarse fácilmente. Cuando la hidratación de las partículas aumenta, la permeabilidad del revoque resultante disminuye. Los revoques de bentonita en agua dulce tienen una permeabilidad de aproximadamente 1 microdarcy. La baja permeabilidad del revoque limita la pérdida de filtrado y el espesor del revoque. En una formación muy permeable con grandes aberturas de poro, puede que sea necesario usar un agente puenteante para impedir que el lodo entero fluya dentro

de la formación. Las grandes partículas deben depositarse primero para sellar las grandes aberturas e iniciar la deposición de un revoque. El espesor del revoque y la tasa de filtración están relacionados con la raíz cuadrada de la permeabilidad del revoque (como la relación con el tiempo). Sin embargo, esta relación no se usa porque es difícil medir y controlar las variaciones de la permeabilidad del revoque.

Viscosidad.

Cuando todas las demás condiciones son constantes (tiempo, superficie, presión, permeabilidad), el volumen de filtrado para dos filtrados que tienen diferentes viscosidades, varía inversamente a la raíz cuadrada de la manera pronosticada por la ley de Darcy. Los aumentos de la viscosidad de filtrado reducen la pérdida de filtrado y el espesor del revoque. Muchos aditivos de control de filtración aumentan la viscosidad del filtrado y reducen la permeabilidad del revoque. El aumento de la temperatura reduce la viscosidad del filtrado, la cual, a su vez, aumenta la pérdida de filtrado. Debido a esta reducción de la viscosidad del filtrado, todos los lodos sufren mayores pérdidas de filtrado cuando la temperatura aumenta. Una excepción sería un lodo de bentonita de agua dulce recién preparado, el cual puede sufrir una menor pérdida de filtrado al ser expuesto por primera vez a temperaturas ligeramente elevadas, debido a la mayor dispersión e hidratación de las partículas de bentonita. Aunque el agua no sea considerada viscosa, las variaciones de temperatura afectan su viscosidad lo suficiente para aumentar considerablemente el volumen de filtrado. La Tabla 1 indica la viscosidad del agua a varias temperaturas. Usando estos datos y la ecuación proporcionada a continuación, se puede estimar el volumen de filtrado a otras temperaturas. La relación entre el volumen del filtrado y las variaciones de viscosidad es la siguiente:

$$V_{F2} = V_{F1} \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}} \quad \text{Ecuación 8}$$

Dónde:

V_{F2} = Volumen de filtrado desconocido con la viscosidad del filtrado μ_2

V_{F1} = Volumen de filtrado con la viscosidad del filtrado μ_1

μ_1 = Viscosidad del filtrado para VF1 (a la temperatura)

μ_2 = Viscosidad del filtrado considerada (a la temperatura 2)

Advertencia: Este tipo de cálculo es más preciso para menores variaciones de la temperatura. A temperaturas extremas, las arcillas pueden flocularse, aumentando la permeabilidad del revoque, y los aditivos de control de filtración pueden degradarse, haciendo que estos métodos sean imprecisos.

Tabla 1. Viscosidad del agua a varias temperaturas.

| Temperatura | | viscosidad del agua | Temperatura | | viscosidad del agua |
|-------------|-----|---------------------|-------------|-------|---------------------|
| °F | °C | Cp | °F | °C | Cp |
| 68 | 20 | 1,005 | 300 | 148,9 | 0,184 |
| 86 | 30 | 0,801 | 320 | 160 | 0,174 |
| 104 | 40 | 0,656 | 338 | 170 | 0,16 |
| 122 | 50 | 0,549 | 350 | 176,6 | 0,1535 |
| 140 | 60 | 0,469 | 356 | 180 | 0,15 |
| 158 | 70 | 0,406 | 374 | 190 | 0,142 |
| 176 | 80 | 0,356 | 392 | 200 | 0,134 |
| 194 | 90 | 0,316 | 410 | 210 | 0,127 |
| 212 | 100 | 0,284 | 428 | 220 | 0,121 |
| 230 | 110 | 0,256 | 446 | 230 | 0,116 |
| 248 | 120 | 0,232 | 450 | 232,2 | 0,1136 |
| 250 | 121 | 0,2316 | 500 | 260 | 0,1004 |
| 266 | 130 | 0,212 | 550 | 287,7 | 0,0899 |
| 284 | 140 | 0,196 | 572 | 300 | 0,086 |

Fuente. INSTITUTO AMERICANO DEL PETROLEO, manual de fluidos de perforación, procedimiento estándar para las pruebas de fluidos de perforación.

Dallas, Texas N° de Revisión: A-1 / Fecha de Revisión: 14-02-01

Este método es muy útil para determinar la estabilidad térmica de un fluido. Los fluidos térmicamente estables tienen valores de pérdida de filtrado ATAP que se aproximan a los valores calculados. Los fluidos con filtrados muy viscosos como las salmueras con altas concentraciones de biopolímeros pueden controlar la pérdida de filtrado basándose solamente en la viscosidad. Los fluidos de polímeros viscosos pueden ser usados durante la perforación y las operaciones de rehabilitación para controlar la filtración (llamada “pérdida” durante las operaciones de rehabilitación) con una viscosidad ultra-alta. Esto es cierto aun cuando estos fluidos no contienen ningún agente puenteante y contienen pocos sólidos, de manera que no se deposita ningún revoque verdadero. Para esta aplicación se prefiere usar fluidos de polímeros que demuestran un comportamiento no newtoniano (aumentan su viscosidad cuando la velocidad de corte disminuye). A medida que estos fluidos fluyen radialmente dentro de la formación alejándose del pozo, la velocidad de corte disminuye. Este flujo de velocidad de corte reducida permite que la viscosidad se reponga (aumente), reduciendo aún más la filtración.

1.2. GENERALIDADES DE LOS POLIMEROS

Los polímeros son moléculas de cadena larga que constan de un patrón de repetición de las subunidades más pequeñas. Los polímeros son ampliamente utilizados por los organismos vivos y son esenciales para la vida. Los polímeros sintéticos se fabrican por los seres humanos para uso en una gran variedad de materiales¹⁷. Estos han sido usados en los fluidos de perforación desde los años 1930, cuando el almidón de maíz fue introducido como aditivo de control de filtrado. Desde esa época, estos se han vuelto más especializados y en consecuencia, su aceptación ha aumentado. Los polímeros forman parte de prácticamente cada sistema base agua usado actualmente. Las posibilidades ilimitadas de desarrollo de polímeros hacen que estos sean aplicables a

¹⁷ HOLLAR JR, DAVID WASON. Polymers. Salem Press Encyclopedia of Science, 2011. 1p.

prácticamente cada función del fluido de perforación. La tecnología de estos productos permite analizar una situación a nivel molecular y diseñar un polímero que reúna las propiedades específicas requeridas para tratar la situación¹⁸.

1.2.1. Estructura de los Polímeros. ¹⁹Las estructuras de los polímeros se clasifican como estructuras lineales, ramificadas o entrecruzadas.

- Lineales: las unidades monoméricas se unen unas a otras formando cadenas sencillas. Estas largas cadenas son flexibles. Las cadenas de los polímeros lineales pueden unirse entre sí por fuerzas de van der Waals.
- Ramificados: se sintetizan polímeros cuya cadena principal está conectada lateralmente con otras cadenas secundarias. Las ramas que forman parte de la cadena molecular principal, son el resultado de las reacciones locales que ocurren durante la síntesis del polímero.
- Entrecruzados: cadenas lineales adyacentes se unen transversalmente en varias posiciones mediante enlaces covalentes. El entrecruzamiento se realiza durante la síntesis o por reacciones químicas irreversibles que normalmente ocurren a elevada temperatura.

1.2.2. Clasificación De Los Polímeros.²⁰Los polímeros usados en los fluidos de perforación pueden ser clasificados de acuerdo a su química, es decir iónica o no iónica; de conformidad con su función, tal como viscosificantes o aditivos de control de filtración; o simplemente de acuerdo con su origen, los polímeros usados en los fluidos de perforación vienen en tres tipos:

- De origen natural.

¹⁸AQUINO CRUZ Manuel Alberto. Determinación de la Eficiencia del Viscosificante Terraxhan en Salmuera Cálcula en Base a las Pruebas Reológicas y Tixotrópicas. Mexico, 1p. Tesis de grado. Universidad Veracruzana. Facultad de Ciencias Químicas. Veracruz de Ignacio de la Llave.

¹⁹MESA RUEDA Jose Luis. Estructura de los Polímeros. p 12-13.

²⁰AQUINO CRUZ Manuel Alberto. op. cit, p 11-21.

- De origen natural modificados.
- Derivados sintéticamente

1.2.2.1. Polímeros Naturales: Los polímeros naturales son polímeros producidos en la naturaleza, sin la intervención humana. Estos materiales se derivan de fuentes naturales como plantas, animales y la fermentación bacteriana. El producto final debe ser sometido a cierto tratamiento como mínimo, recolección, separación, trituración y desecación antes de ser ensacado. Son usados principalmente para controlar filtrado en sistemas salinos. Ejemplo: Almidón

1.2.2.2. Polímeros Naturales Modificados: Los polímeros naturales modificados son muy comunes en los fluidos de perforación. La celulosa y el almidón son dos polímeros naturales usados frecuentemente para producir polímeros naturales modificados. Las versiones modificadas pueden tener propiedades considerablemente diferentes de las de los polímeros naturales originales.

1.2.2.3. Polímeros Sintéticos: Los polímeros sintéticos son sintetizados químicamente, generalmente a partir de productos derivados del petróleo. A diferencia de los polímeros naturales y naturales modificados, los polímeros sintéticos son “desarrollados” a partir de moléculas relativamente más pequeñas. Los polímeros sintéticos ofrecen una flexibilidad casi ilimitada en su diseño. Pueden ser adaptados a prácticamente cualquier aplicación.

1.3. GENERALIDADES DEL GLICEROL

El glicerol ($C_3H_8O_3$, 1, 2,3-propanotriol), El nombre procede del griego “glicos” (dulce)²¹, a diferencia del glicerol puro, el glicerol crudo contiene varias impurezas como: residuos de catalizador, residuos de metanol y subproductos que se forman

²¹MELENDEZ Ángeles. La Guía Química 2000. 29 de noviembre de 2010.

durante la reacción de formación de biodiesel como: agua, jabones, ácidos grasos libres y sales²²

1.3.1. Polimerización De Glicerol. Polimerización es un proceso de unión de las moléculas de monómero en un polímero²³. Cuando la funcionalidad del o de los monómeros que intervienen en una polimerización es de 2 se obtienen polímeros lineales, mientras que si alguno de ellos tiene una funcionalidad superior se obtienen polímeros ramificados o entrecruzados como por ejemplo el glicerol que tiene una funcionalidad de tres.²⁴. El poliglicerol puede obtenerse por la polimerización por etapas mediante la mezcla de glicerol con un catalizador ácido o básico, luego calentando la mezcla a una temperatura elevada. Esta reacción provoca la condensación o la deshidratación de dos moléculas de glicerol de grupos alfa-hidroxilo que resulta en un enlace éter entre las moléculas de glicerol y la liberación de agua, la presencia de agua retrasa la reacción, por lo tanto, es preferible tener poca, o ninguna, presencia de agua durante la polimerización, por lo cual se hace necesario un disolvente que promueva la eliminación del agua tal como un gas inerte pesado, por ejemplo, el burbujeo de nitrógeno a través de la mezcla durante la reacción²⁵.

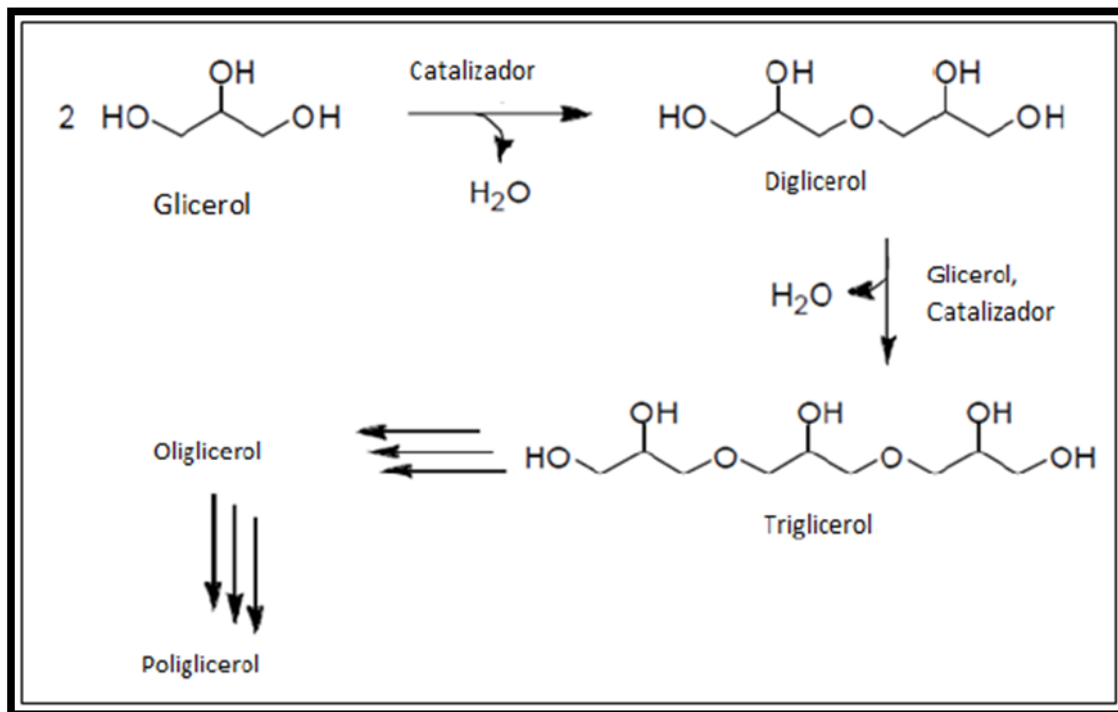
²²PINEDA MARTINÉZ Jennifer Paola, ROJAS CRISTANCHO Jeimmy Zulay. Factores que Afectan la Polimerización del Glicerol Crudo para la Producción de Poliglicerol. Bucaramanga, 2013, 20p. Trabajo de grado para optar título de ingeniero químico. Universidad Industrial de Santander. Facultad de fisicoquímicas. Santander.

²³FLORES GUILLÉN Marjorie Yusneiry. Conversión Del 5-Vinil-2-Norborneno, Usando Catalizadores Homogéneos Derivados Del Acetilacetato De Indio (III) Activado Con Dietilcloroaluminio. Bogotá, 2008, 14p. Trabajo Especial de Grado como requisito para optar al título de Licenciatura en Química. Universidad de Los Andes. Cundinamarca.

²⁴LÓPEZ CARRASQUERO, Francisco. Fundamentos de Polímeros. Bogotá, 2004, 2p. Material de apoyo de uno de los cursos ofrecidos en la VI Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química. Universidad de los Andes. Departamento de Química. Santander.

²⁵D. Wayne, Processes for preparing linear polyglycerols and polyglycerol esters, US006620904B2 ,2003.

Figura 3. Síntesis del poliglicerol a partir de polimerización por etapas



Fuente. S. Salehpour, "Synthesis of stimuli-responsive hydrogels from glycerol," University of Ottawa, 2012.

Salehpour en su tesis estudió la polimerización de glicerol por etapas y logró obtener poligliceroles de alto peso molecular. Empleó diferentes catalizadores y concluyó que la polimerización de glicerol procedió más rápido con ácido sulfúrico como catalizador por la mayor conversión observada de monómero junto con los pesos moleculares más altos²⁶. No obstante, la polimerización catalizada con ácido produce un poliglicerol de color oscuro²⁷.

²⁶ S. Salehpour, Synthesis of stimuli-responsive hydrogels from glycerol, University of Ottawa, 2012.

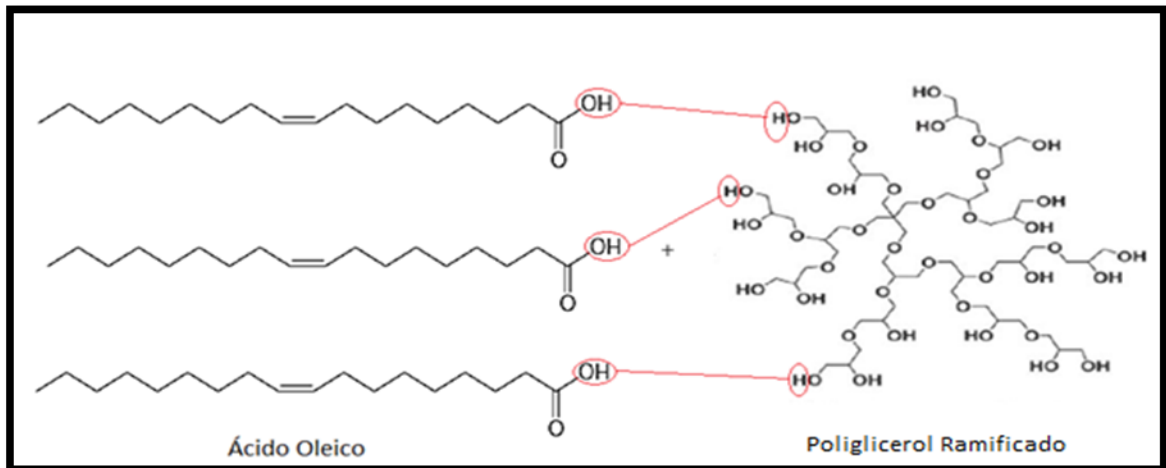
²⁷ M. Ionescu, Z. Petrovic, and I. Javni, "Polyglycerol based polyols and polyurethane and methods for producing polyols and polyurethanes.," US20090082483A1, 2009. 5p.

1.4. GENERALIDADES DEL POLIGLICEROL

El poliglicerol es biodegradable y biocompatible²⁸, contiene grupos hidroxilo unidos por un enlace éter. El poliglicerol es una mezcla compleja de oligómeros lineales, ramificados y cíclicos, la distribución de estructura y tamaño varía de acuerdo al método de producción²⁹.

1.4.1. Esterificación Del Poliglicerol. La esterificación sigue un mecanismo que se inicia con la protonación del grupo carboxílico³⁰, lo que permite el ataque nucleofílico del alcohol. Posteriormente se produce la transferencia de un átomo de hidrógeno al oxígeno del ácido orgánico que luego es eliminado como agua y finalmente se forma el éster³¹.

Figura 4. Esterificación del Poliglicerol



²⁸ Wang Y, et al. (2002) A Tough Biodegradable Elastomer. Nature biotechnology. p 602-606.

²⁹ WAYNE LEMKE, Daniel. Process for Preparing Linear Polyglycerols and Polyglycerol esters. Patente No. US006620904B2.2006. 2p.

³⁰ RAMÍREZ Jefferson, NOVOA Juan Pablo, QUINTERO Daniel Felipe, CADENA Andrés Felipe. Esterificación Ácido Oleico. Bogotá, 2011, 1 p. Proyecto de Ingeniería de Reacciones Químicas, Universidad de los Andes, departamento de Ingeniería Química, facultad de ingeniería. Cundinamarca.

³¹ MARTÍNEZ MARTÍNEZ Darío Fernando, op. cit, p.21.

La reacción se efectúa en atmósfera inerte para evitar la oxidación del doble enlace del ácido oléico con el oxígeno del aire; esta atmósfera la proporciona un gas inerte: el nitrógeno. El flujo de nitrógeno desempeña la función adicional de arrastrar el agua formada en la reacción³².

³²SÁNCHEZ C Francisco J, GALINDO V Hugo M, CERÓN G Alejandro. Producción de Monooleato de Sorbitol. Bogotá, 6p. Tesis de grado. Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Ingeniería Química. Cundinamarca.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

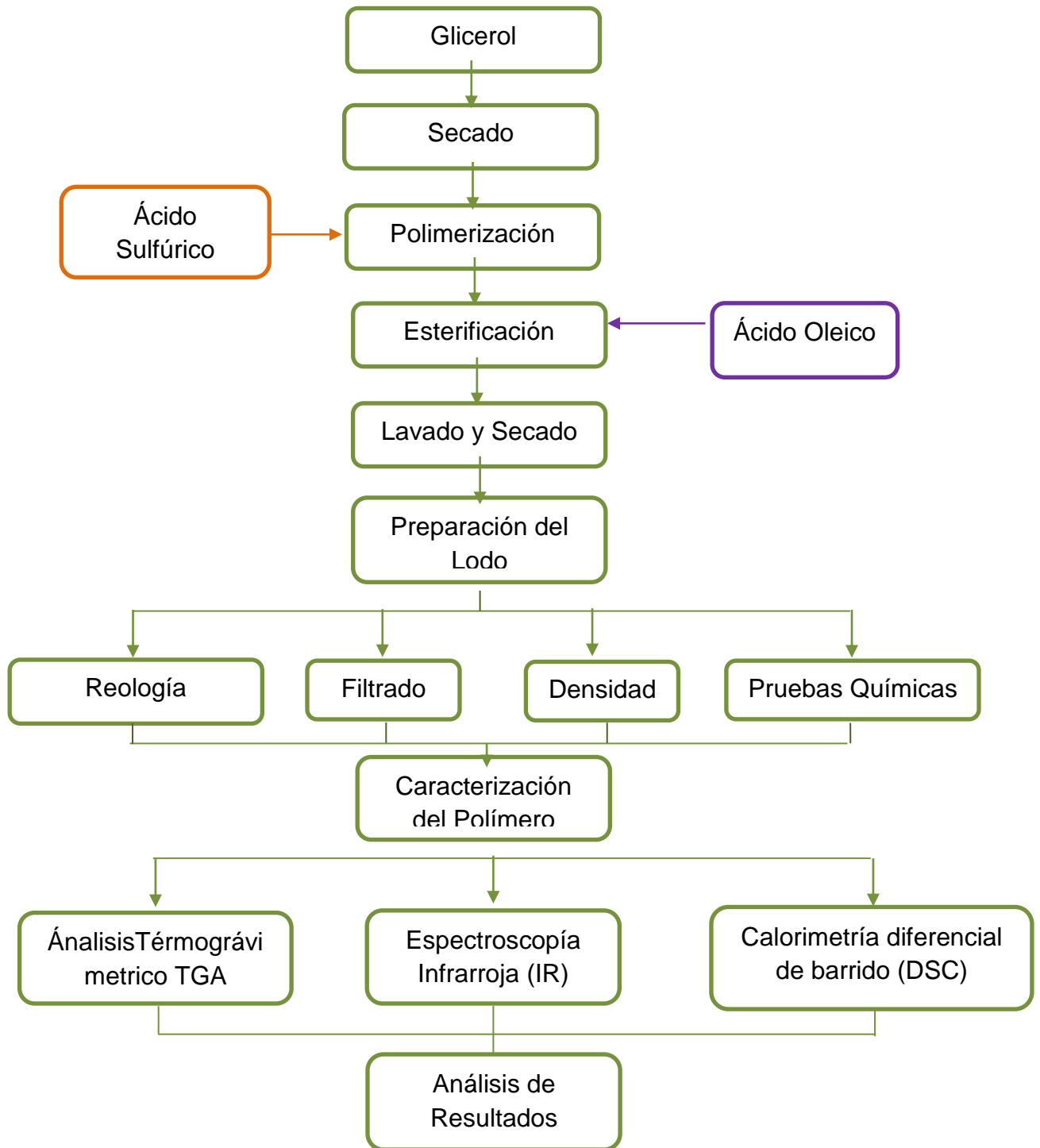
2.1 REACTIVOS Y MATERIALES

Para realizar el proceso de experimentación, se utilizó los siguientes reactivos y materiales: glicerol seco al 85% v/v, ácido sulfúrico al 98% de pureza, ácido oleico, Bentonita, Barita, Soda Caustica, Pac- L, Polyac y agua.

2.2 DIAGRAMA DEL PROCESO

En la figura 5 se ilustra la secuencia de los procesos realizados para el trabajo experimental.

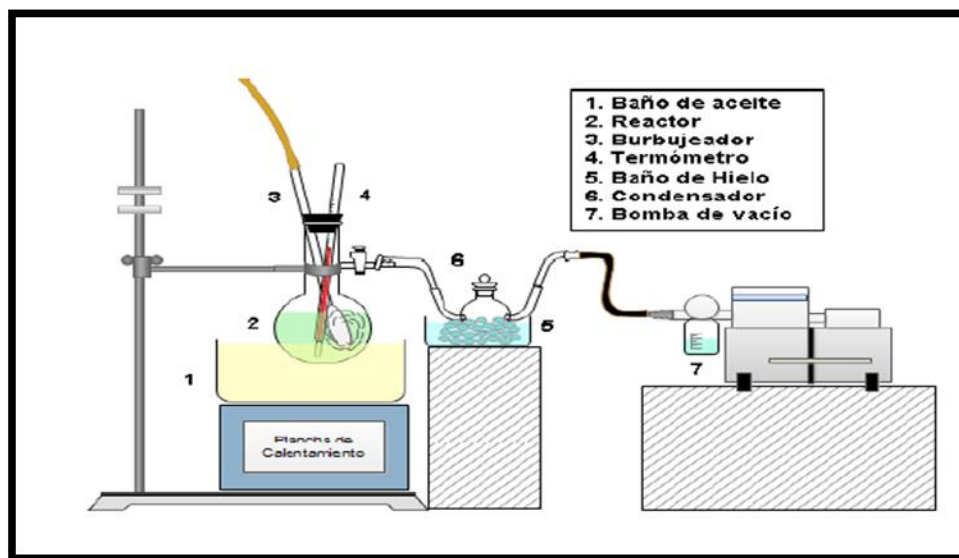
Figura 5. Descripción del proceso realizado para la caracterización, síntesis y estudio de la viabilidad de uso de un polímero como controlador de filtrado.



2.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.3.1 Polimerización De Glicerol. El montaje que se emplea para la obtención del poliglicerol, se presenta en la figura 6, el cual consta de un reactor de vidrio con capacidad de 50 ml con tres boquillas en la parte superior que tienen como función: entrada de nitrógeno para garantizar ambiente inerte, agitación y mezcla, ingreso de termómetro para controlar la temperatura interna y suministro de reactivos. Además, el reactor cuenta con una salida lateral que está conectada a un condensador que se encuentra sumergido en un baño de hielo y este a su vez está conectado a una bomba de vacío, con el fin de eliminar los subproductos y así favorecer la formación del producto principal. El reactor se sumerge en un baño de aceite mineral que se encuentra sobre una plancha de calentamiento que tiene como función suministrar la temperatura establecida para que ocurra la reacción. El protocolo de síntesis de glicerol esta descrito en el anexo A.

Figura 6. Montaje experimental para la polimerización y esterificación de glicerol.



Fuente: Bravo Sanabria, C., Solano Delgado Leidy. Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol utilizando una mezcla de ácido cítrico y ácido oleico como agente entrecruzante, Escuela de ingeniería química 2014.

Se lleva a cabo la reacción de polimerización del glicerol seco usando ácido sulfúrico como catalizador en las condiciones determinadas según la revisión bibliográfica.

Tabla 2. Condiciones de síntesis para la polimerización del glicerol.

| CONDICIÓN | CANTIDAD |
|--------------------------------|----------|
| Temperatura (C) | 160 |
| Presión de vacío (in Hg) | 22 |
| Glicerol (ml) | 10 |
| Catalizador (%p/p) | 4.8% |
| Catalizador (ml) | 0,3659 |
| Tiempo de polimerización (min) | 4 |

En el Anexo B se realiza el procedimiento para el cálculo de la cantidad de ácido sulfúrico.

La polimerización se lleva a cabo utilizando como catalizador ácido sulfúrico con el fin de obtener poliglicerol de alto peso molecular³³, a una temperatura de 160 C y 4.8 % p/p H₂SO₄, ya que a esas condiciones el polímero logra obtener mayores puntos cedentes, menores viscosidades plásticas y esfuerzos de gel estable³⁴ lo cual es útil para el objetivo de la tesis.

2.3.2 Esterificación del Poliglicerol: El montaje que se emplea para la obtención de poliglicerol ester es el mismo empleado para la polimerización descrito anteriormente, ya que son reacciones consecutivas, por tanto después de la obtención de poliglicerol en el reactor se procede a al proceso de esterificación

³³ SALEHPOUR, S y DUBE M. A. Towards the Sustainable Production of Higher- Molecular-Weight Polyglycerol. En: Polyglycerol. Macromolecular Chemistry and Physics, 2011, vol. 2012, no. 12, p. 1284-1293

³⁴FORERO Jaime D. X y CRISTIANO Jácome E. A. Evaluación de la Viabilidad de uso de un Polimero a base de Glicerol como Agente Viscosificante en Lodos de Perforacion base Agua, Bucaramanga, 2014, p.40. Trabajo de grado para optar título de ingeniero químico. Universidad Industrial de Santander. Facultad de fisicoquímicas. Santander.

empleando ácido oleico con el fin de obtener poliglicerol ester, con cadenas hidrocarbonadas de mayor longitud, el tiempo de esterificación de poliglicerol varia de 10 a 36 minutos incluido el tiempo de polimerización, varía de acuerdo al porcentaje de esterificación que se desea. En el anexo C se describe el protocolo para la esterificación de poliglicerol.

Las condiciones de esterificación de poliglicerol son las mismas de la tabla 2, teniendo en cuenta que la cantidad de ácido oleico depende de la relación molar entre el número de grupos hidroxilos presentes en el poliglicerol y el ácido oleico, se propuso establecer la influencia del porcentaje de esterificación en el control de filtrado, modificando el carácter hidrofílico que presenta la molécula en 0%, 20%, 50%, 80% y 100% de esterificación, es decir una relación molar de PG:AO de 1:0 - 1:0,2 - 1:0,5 - 1:0,8 - 1:1.

En el Anexo D se realiza el procedimiento para el cálculo de la cantidad de ácido oleico para las diferentes relaciones molares establecidas.

2.3.3 Neutralización y Secado. Una vez se obtiene el poliglicerol y poliglicerol ester en diferentes relaciones molares, se neutraliza con el fin de eliminar el exceso de ácido sulfúrico, para evitar la contaminación al lodo y problemas de corrosión y desgaste de la tubería de perforación. El procedimiento de neutralización se encuentra en el anexo E, después de neutralizar la muestra se somete a un proceso de secado, que consta en llevarla al horno durante 24 horas a una temperatura de 80 °C.

2.3.4 Preparación del Lodo. Con las diferentes muestras de poliglicerol-ester obtenidas, se procede a preparar el lodo de perforación base agua, mediante el uso de un agitador Hamilton Beach (Figura 7), agregando los aditivos con un intervalo de 2 min cada uno. Una vez agregados todos los aditivos se estipula un tiempo de agitación mínima de diez minutos aumentando progresivamente las

velocidades de agitación, las cantidades empleadas para realizar el lodo base fueron establecidas mediante prueba y error con el fin de cumplir con densidades iguales a 8,7 lb/gal, pH igual a 11 y viscosidades bajas.

Figura 7. Agitador Hamilton Beach.



Tabla 3. Productos y cantidades de aditivos usados en la preparación del lodo de perforación base agua.

| PRODUCTO | CANTIDAD |
|---|----------------------------------|
| Agua | 350 ml |
| Bentonita=cuerpo del lodo | 10 lb/bbl |
| Barita= peso del lodo | 11 lb/bbl |
| Soda caustica= pH del lodo | (3 perlas) \approx 0,0013lb/bb |
| Pac-l=controlador de filtrado industrial | 1-3 lb/bbl |
| Polyac=controlador de filtrado industrial | 1-3 lb/bbl |
| Poliglicerol ester=caso de estudio como controlador de filtrado | 1-3 lb/bbl |

El lodo base está preparado con los primeros 4 aditivos de la tabla 3, se decidió comparar el poliglicerol-ester en diferentes porcentajes de esterificación y diferentes dosificaciones de 1, 2 y 3 lb/bbl como controlador de filtrado, con dos

viscosificantes comúnmente usados en la industria petrolera (Pac-L y Polyac) con el fin de determinar si es un buen controlador de filtrado.

2.3.5 Reología: Se emplea un viscosímetro Fann35A para determinar la viscosidad del lodo, el cual trabaja a una temperatura y presión ambiente, mediante el uso del viscosímetro se determina viscosidad aparente, viscosidad plástica y punto de cedencia. En el anexo F se explica cómo hallar las variables.

Figura 8. Viscosímetro Fann 35 A



2.3.6 Densidad. Se emplea una balanza de lodo, para determinar el peso por unidad de volumen de lodo de perforación, la densidad se debe registrar para promover suficiente presión hidrostática y así controlar la presión de formación evitando pega de la tubería o posibles derrumbes, para lograr una densidad igual a 8.7 lb/gal son necesarias 11 lb/bbl de barita

Figura 9.Balanza de lodo



2.3.7 Filtrado Api. Se emplea una filtro prensa que trabaja a una presión de 100 psi y temperatura ambiente durante 30 min, tiempo para determinar la pérdida de filtrado a escala industrial, esta prueba se realiza con el fin de evaluar la cantidad de flujo perdido y así determinar si el poliglicerol-éster actúa como controlador de filtrado en lodos de perforación base agua.

Figura 10.Filtro prensa



2.3.8 Pruebas Químicas. Estas pruebas son realizadas con el objetivo de determinar la alcalinidad, cloruros y dureza del lodo, se lleva a cabo mediante el uso de una serie de químicos tituladores e indicadores, el procedimiento de cada prueba se explica en el anexo G.

2.3.9 Caracterización Del Poliglicerol-Ester: Después de analizar los resultados se escogerá el poliglicerol-ester con mejores resultados para caracterizarlo

2.3.9.1 Espectropía Infrarroja (IR): El poliglicerol-ester escogido se analiza en un espectrofotómetro infrarrojo FTIR Tensor-Bruker con el fin de estudiar, si en el polímero los grupos correspondientes a las reacciones de polimerización y esterificación se encuentran presentes.

2.3.9.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC): Se determina la temperatura de transición vítrea del material propias de las estructuras poliméricas. La muestra se pasa por un equipo DSC Discovery, TA Instrument, Inc. La temperatura se programa en un método de calentamiento desde -75°C a 200°C, a continuación se realiza un enfriamiento desde 200°C a -80°C y finalmente un calentamiento de -80°C a 250°C, a una velocidad de calentamiento de 5°C/min y un flujo de nitrógeno de 50 ml/min.

2.3.9.3 Análisis Termogravimétrico (TGA): Se utiliza para determinar las propiedades térmicas de las partículas nanométricas del poliglicerol-ester escogido, realizando un seguimiento de la pérdida de peso en función de la temperatura. Se utiliza un equipo TGA Discovery, TA Instruments, Inc., en un rango de temperaturas de 25 a 600 °C a una velocidad constante de 5C/min bajo una atmósfera de nitrógeno (50 ml/min) con el fin de evitar la degradación termo oxidativa.

2.4. ANÁLISIS DE COSTOS.

Consultar los costos de poliglicerol-ester a nivel industrial, haciendo uso de la información de empresas distribuidoras de poliglicerol y determinar los costos a nivel laboratorio por medio de un breve análisis de los costos, teniendo en cuenta reactivos e instrumentos necesarios para su producción y así determinar la competitividad financiera ante los controlador de filtrado comúnmente usado en la industria (Pac-I y Polyac).

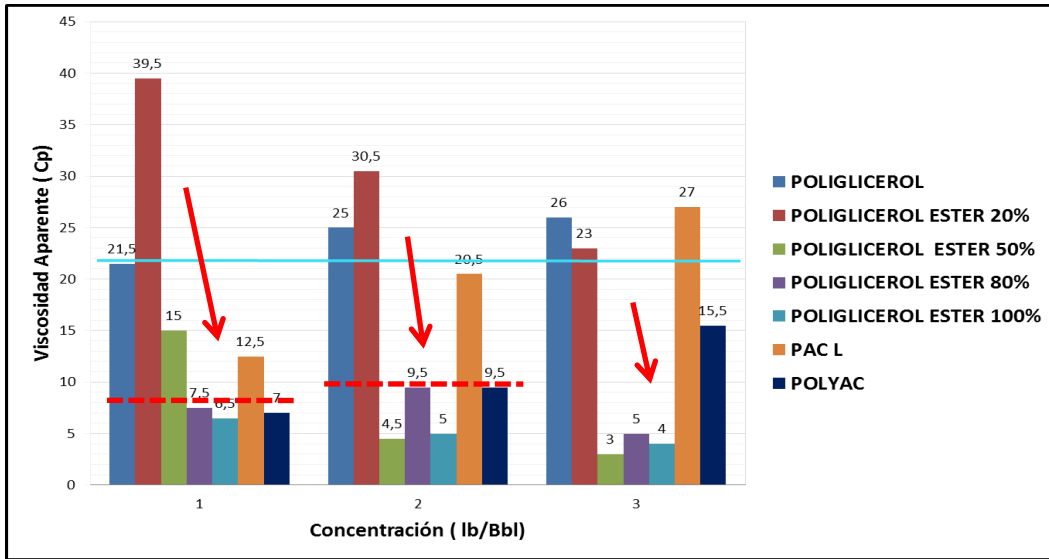
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se presenta el efecto que tiene el poliglicerol-ester en diferentes porcentajes de esterificación, sobre las propiedades del lodo, tales como densidad, reología, filtrado entre otras, especialmente como agente controlador de filtrado en lodos de perforación base agua, comparando los resultados con dos agentes controladores de filtrado comúnmente usados en la industria de los hidrocarburos PAC-L y POLYAC.

3.1. PRUEBAS DE REOLOGÍA

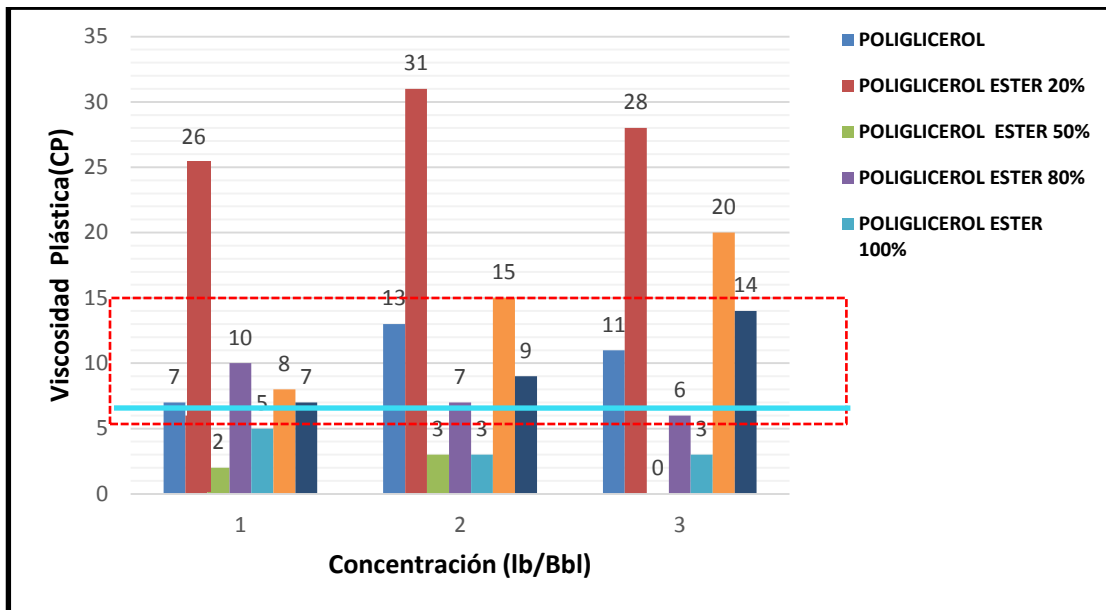
El comportamiento reológico del poliglicerol y los distintos poligliceroles esterificados al 20 %, 50%, 80%, 100% y los dos controladores comerciales PAC L y POLYAC en el lodo de perforación base agua es presentado en las siguientes gráficas:

Figura 11. Viscosidad aparente.



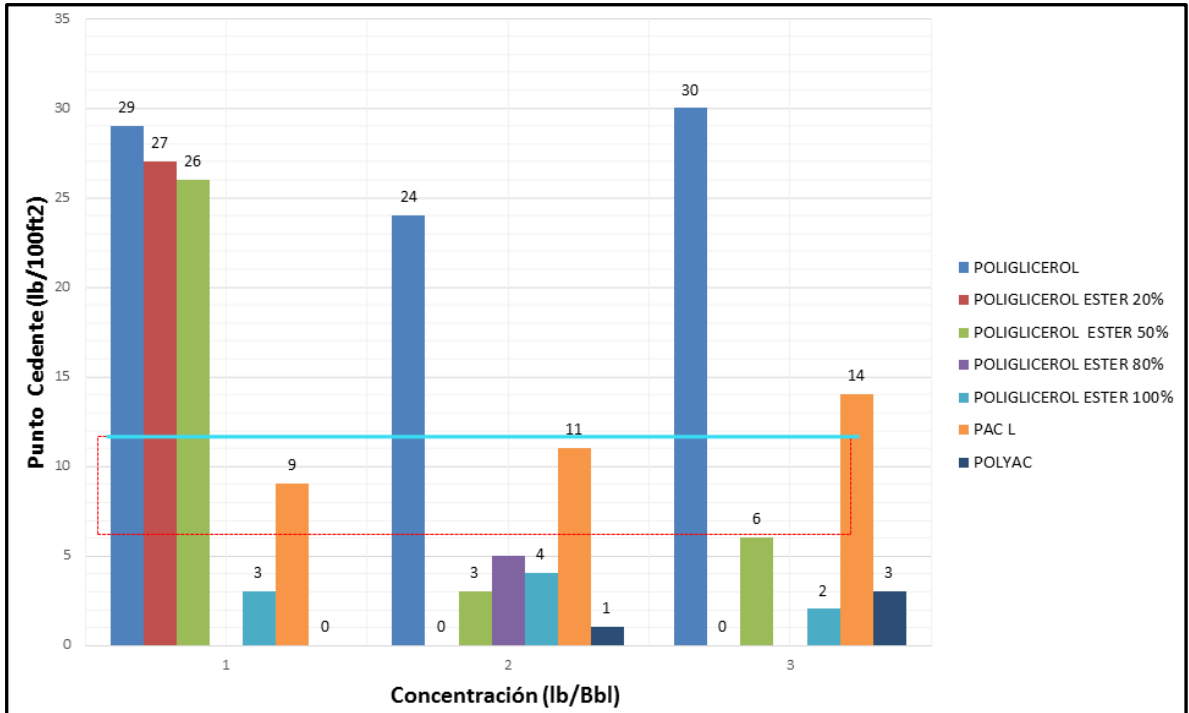
La tendencia de la viscosidad aparente del lodo es disminuir en la medida que el porcentaje de esterificación aumenta, pero tiende a aumentar cuando el porcentaje de esterificación es 20 % comparado con el poliglicerol sin esterificar, lo cual es atribuido a que el poliglicerol esterificado tiene cadenas más largas aportadas por el ácido oleico lo cual hace que aumente su viscosidad pero que en la medida que el porcentaje de esterificación aumenta esta disminuya por su disminución de grupos hidroxilos y por ende su afinidad con el lodo el cual es base agua, otra cosa que cabe resaltar es que la viscosidad aparente alcanzada por el poliglicerol ester 80% es similar a la del controlador de filtrado comercial POLYAC, teniendo en cuenta que esta es la viscosidad a una velocidad de 300 rpm bajo condiciones específicas de presión y temperatura las cuales fueron 14.7 psi y 80 °F en el laboratorio de lodos.

Figura 12. Viscosidad Plástica.



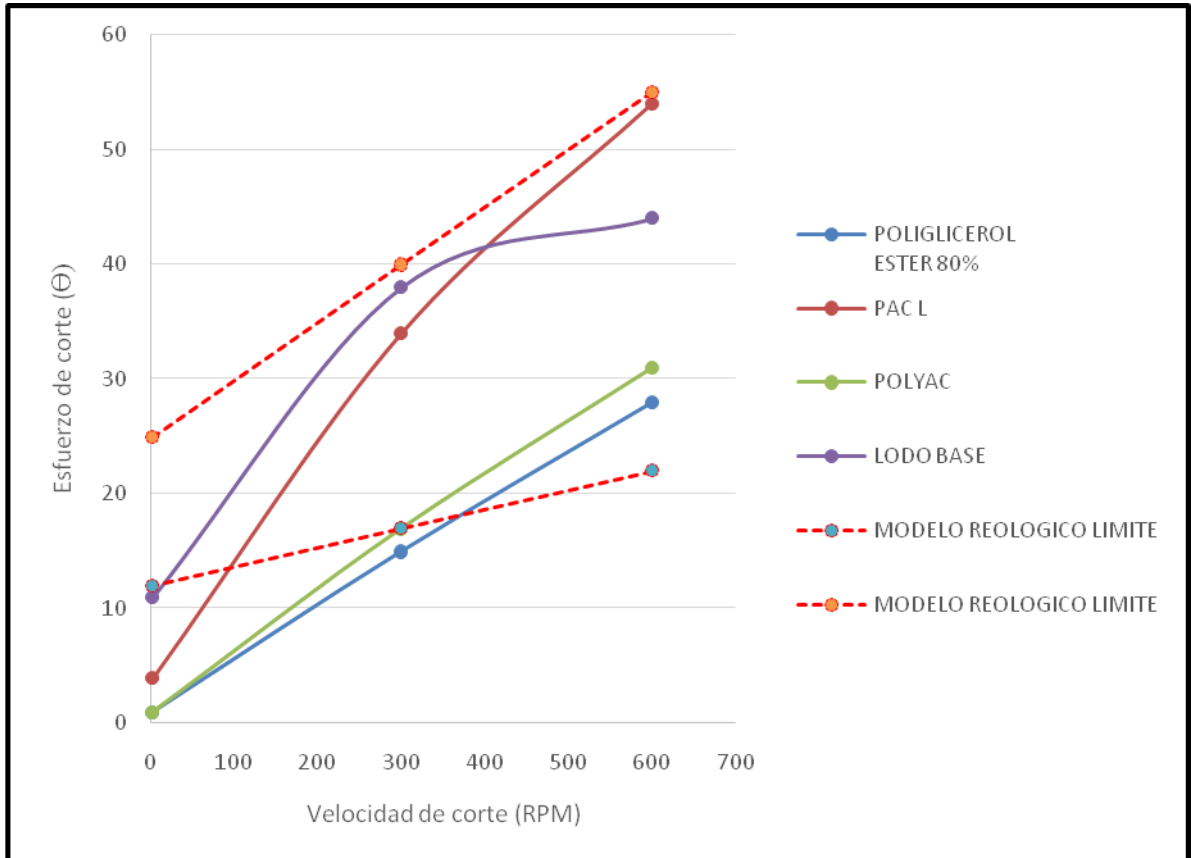
El rango ideal de la viscosidad plástica para la primera fase de perforación esta entre 5-15 cp, ver Anexo H y teniendo en cuenta que esta debería ser mantenida al nivel más bajo posible acompañada de un punto cedente alto para garantizar una buena limpieza del pozo, vemos que los poligliceroles esterificados exceptuando el poliglicerol ester al 20% describen un nivel bajo teniendo incluso un nivel más bajo que los controladores comerciales, evidenciándose un comportamiento similar al de la viscosidad aparente en donde la viscosidad plástica tiende a aumentar entre poliglicerol esterificado al 20 % y el poliglicerol sin esterificar por sus cadenas largas acompañado de un 80 % de grupos hidroxilos que le brindan carácter polar y alta afinidad con el lodo presentando un notable aumento de la viscosidad en la fase fluida y tiende a disminuir cuando el porcentaje de esterificación aumenta atribuyendo este comportamiento a la disminución de la viscosidad de la fase fluida por la falta de afinidad del poliglicerol con el lodo por su menor cantidad de grupos hidroxilos presentes.

Figura 13. Punto de Cedencia.



Dentro del rango de punto de cedencia permitido para iniciar la perforación de un pozo, ver Anexo H y teniendo en cuenta que su valor debe estar más cercano al límite superior como se mencionó anteriormente, solamente el PAC L en una concentración de 2 lb/bbl cumple con estas características, lo que me indica que ninguno de los aditivos utilizados tiene buen comportamiento en la propiedad de punto cedente esto atribuido a la disminución de los grupos hidroxilos en la medida que el porcentaje de esterificación aumenta provocando una disminución de las fuerzas electroquímicas característico del punto cedente.

Figura 14. Comportamiento reológico Esfuerzo de corte (Θ) VS Velocidad de corte (RPM).



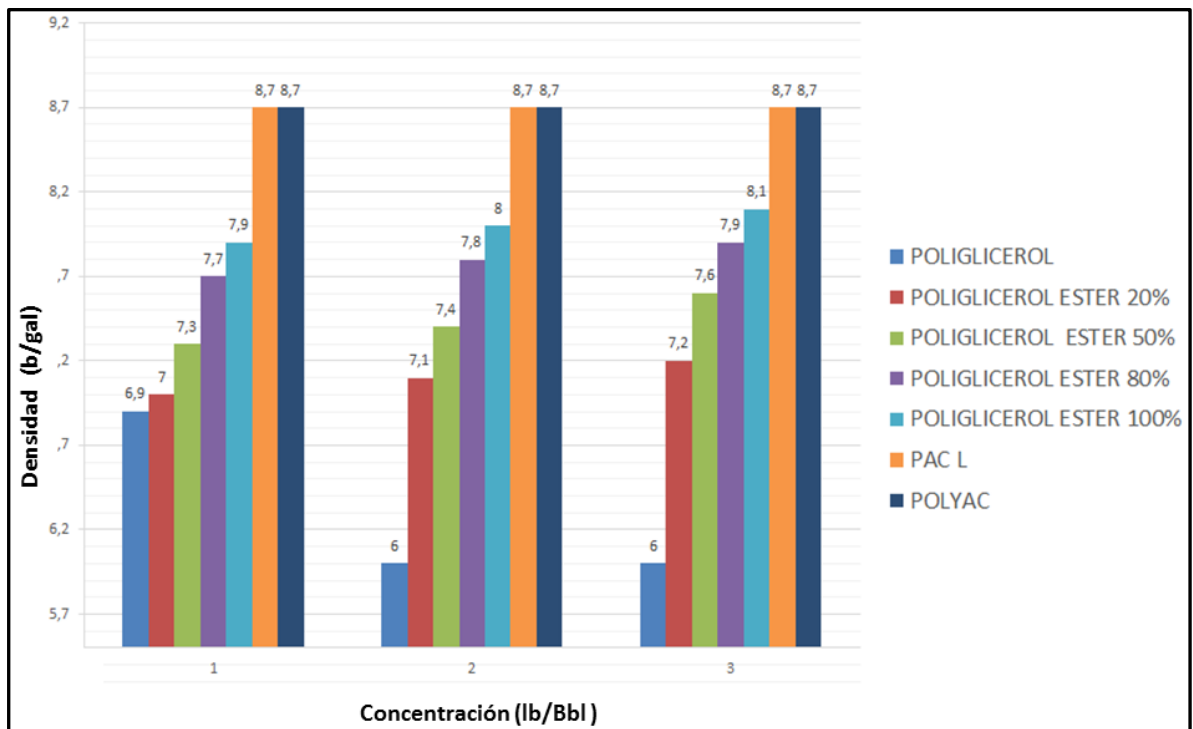
El comportamiento reológico del controlador de filtrado comercial POLYAC y el poliglicerol Esterificado al 80 % en una concentración de 3 lb/bbl es analizado dado que en este porcentaje de esterificación y concentración muestra mejores resultados como controladores de filtrado, en la gráfica 16 estos describen un comportamiento similar, el cual en el poliglicerol esterificado está dado por su disminución en los grupos OH^- que le dan la característica hidrofílica que le permite tener afinidad con el lodo por ser este base agua, pero que a la vez le aporta característica lipofóbica que es la que lo convierte en un buen controlador de filtrado permitiéndole crear una torta impermeable, el uso de estos aditivos controladores de filtrado como vemos en la gráfica no están dentro del rango

permitido de comportamiento reológico por lo cual es necesario utilizar un aditivo que le aporte viscosidad y mejores este comportamiento, para lo cual se realizaron pruebas con Goma Xantana en concentraciones bajas que le aporta las propiedades reológicas como punto cedente, viscosidad plástica, viscosidad aparente y resistencia de gel, permitidas para perforar la primera fase de un pozo.

3.2 PRUEBAS DE DENSIDAD

Mediante el uso de una balanza de lodo se determinó las densidades en lb/gal para los diferentes lodos los resultados se representan en la figura 15.

Figura 15. Densidad.



La densidad base fue establecida en 8,7lb/ gal, evidenciándose aparentemente que a medida que aumenta el porcentaje de esterificación la disminución de

densidad es menor e igualmente a medida que aumenta la dosificación en los diferentes porcentajes de esterificación, este comportamiento se atribuye a que al adicionar el poliglicerol al lodo base crea espuma aumentando ésta en la medida que hay más grupos hidroxilos presentes en el polímero, la cual afecta el volumen de medición, debido a que a mayor cantidad de burbujas de aire el volumen medido en la balanza correspondiente al lodo disminuye.

3.3. PRUEBAS DE FILTRADO API.

Figura 16. Filtrado API.

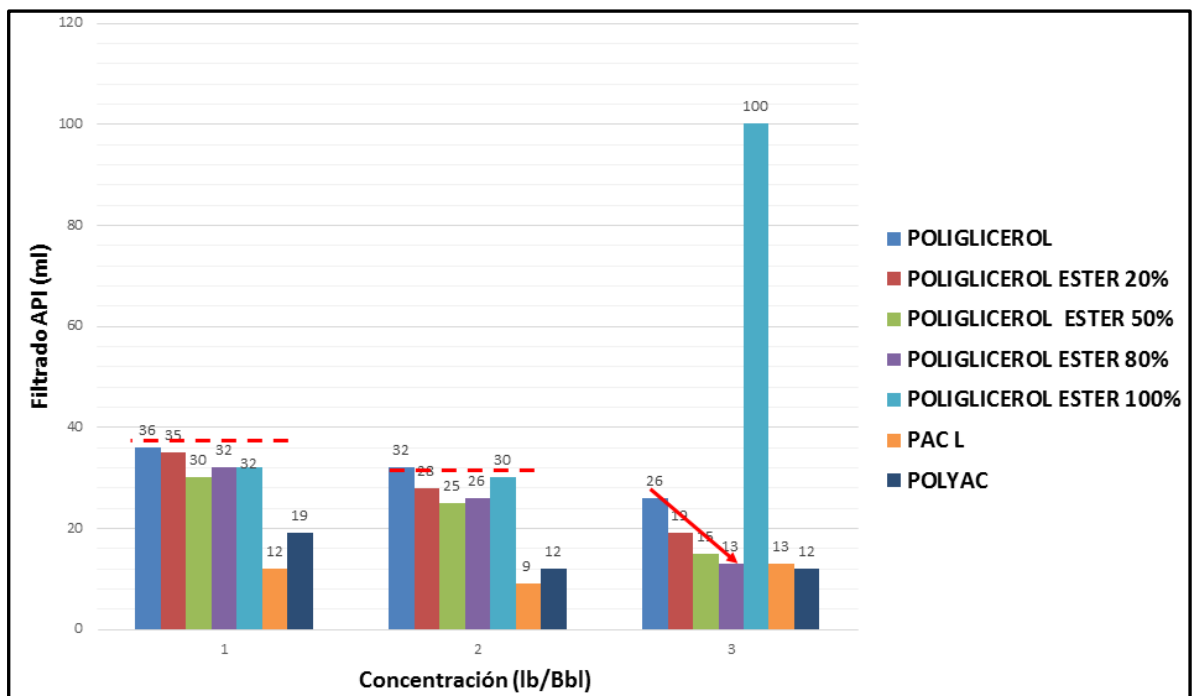
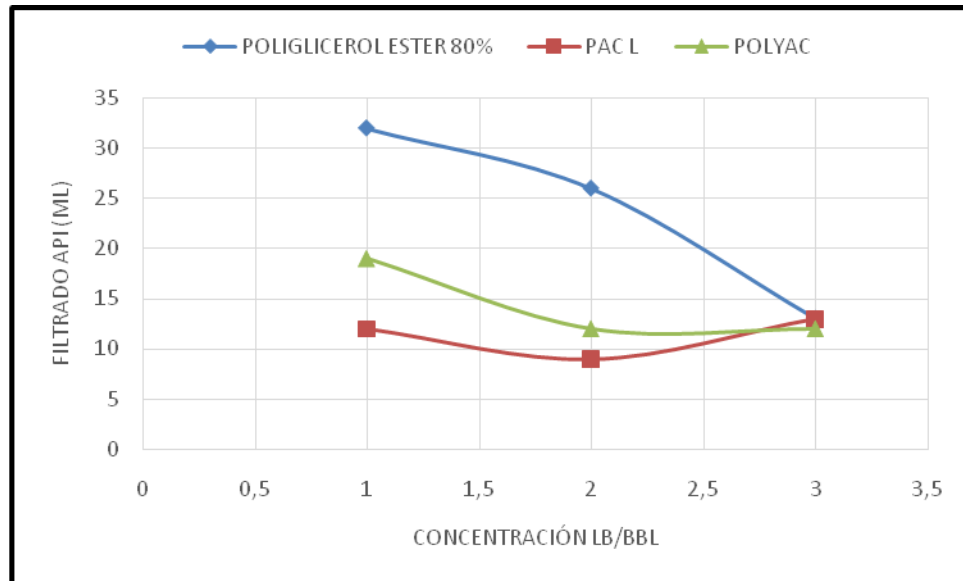


Figura 17. Rendimiento como controladores de filtrado.



Según la figura 16, el volumen de filtrado tiene tendencia a ser constante a concentraciones de 1 y 2 lb/Bbl con el poliglicerol sin esterificar y esterificado al 20, 50, 80 y 100 % clasificándose como malos controladores de filtrado, en concentración de tres la tendencia del volumen de filtrado es a disminuir en la medida que el porcentaje de esterificación aumenta hasta un 80% dado por el aumento del carácter lipofílico que contribuye a la formación de una retorta plástica y consistente, siendo 100% esterificado la excepción comportamiento atribuido a que todos sus grupos hidroxilo reaccionaron dándole un carácter apolar que no le permite disolverse en el lodo base agua, finalmente cabe resaltar que el poliglicerol esterificado al 80% en una concentración de 3 lb/Bbl presentó una retención del filtrado igual a la del controlador de filtrado comercial PAC L y semejante a la del controlador comercial POLYAC y una retorta plástica, consistente y menor a 1/32 pulgadas, como complementariamente se muestra en las figura 17 y figura 18; en base al bajo filtrado presentado por el poliglicerol esterificado al 80% se estudió su comportamiento como controlador de filtrado en concentraciones de 4 y 5 lb/Bbl evidenciándose un aumento en su filtrado API .

Figura 18. Retorta del aditivo poliglicerol esterificado al 80%.



3.4 PRUEBAS QUÍMICAS

3.4.1 Alcalinidad del Filtrado. Se determinan las concentraciones de iones solubles que contribuyen a la alcalinidad del fluido de perforación base agua, obteniendo un valor uniforme para los diferentes filtrados analizados; P_m igual a 0.05 ml de H_2SO_4 (0,02N) volumen requerido para disminuir el PH de 13 a 8.3 y M_f igual a 0.15 ml de H_2SO_4 (0.02N) volumen requerido para reducir el Ph de 8.3 a 4.3, teniendo en cuenta lo anterior $2P_f < M_f$ se concluye que el filtrado no tiene concentración de hidroxilos y tiene una concentración igual a 60 mg/l de carbonato y 61 mg/l de bicarbonato, por lo cual presenta una condición estable y buena.

3.4.2 Contenido de Cloruros. Se determinan las concentraciones de iones de cloruro disueltos en el filtrado, teniendo en cuenta que para que un lodo se considere contaminado por cloruros, debe tener una concentración superior a 19000mg/l de los mismos.

Los valores obtenidos, tras aplicar Nitrato de Plata a una concentración 0.0282N, son los siguientes

| | |
|----------|-----------|
| PG | 150 mg/l |
| PGE 20% | 1300 mg/l |
| PGE 50% | 1500 mg/l |
| PGE 80% | 1600 mg/l |
| PGE 100% | 2000 mg/l |

Se observa que el poliglicerol-ester no aporta contaminación por cloruros al lodo, lo que permite considerar su uso como controlador de filtrado sin contaminar al medio ambiente.

Cabe destacar que la concentración de iones cloruro que se obtuvo, puede estar relacionada con el agua utilizada en la preparación del lodo.

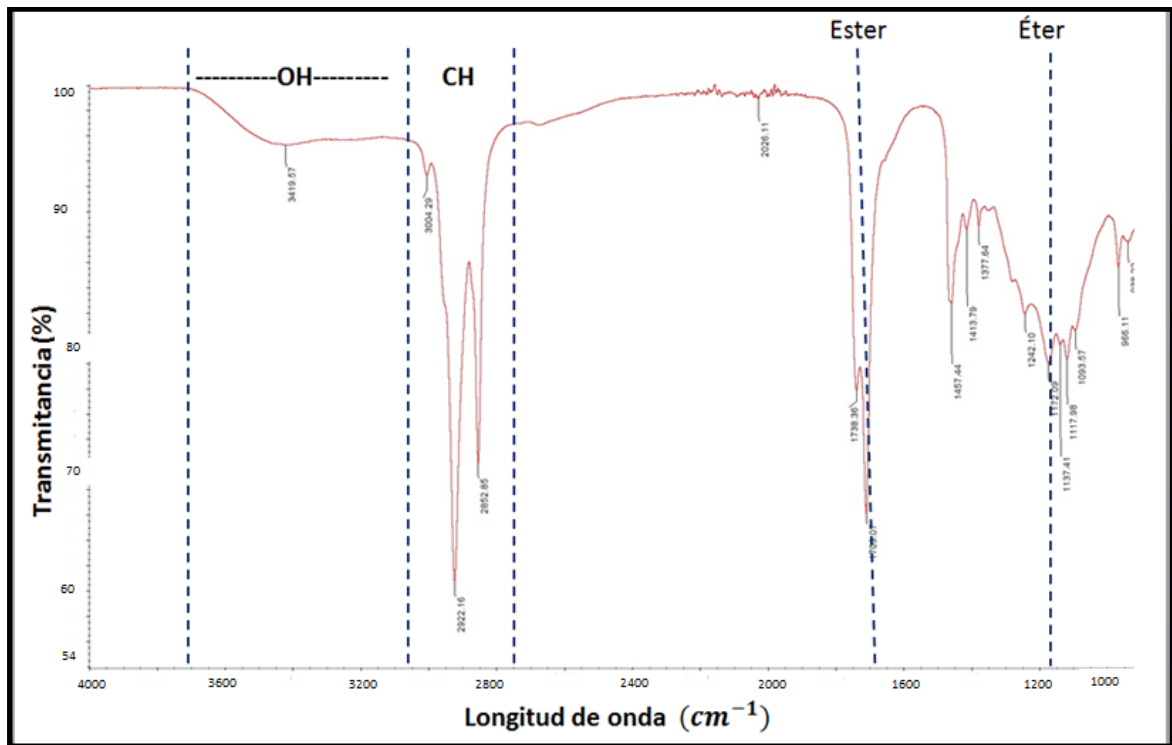
3.4.3 Dureza. Se determina las concentraciones de cationes divalentes como mg/l , obteniendo un valor igual a cero lo que indica que no existe iones calcio o magnesio que aporten dureza al filtrado.

3.5 CARACTERIZACIÓN

Se hicieron las pruebas de caracterización como: espectroscopia, calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico al poliglicerol esterificado al 80% debido a que se obtuvieron mejores resultados como controlador de filtrado.

3.5.1 Espectroscopia Infrarroja (IR). La espectroscopia de infrarrojo (IR), se debe a las vibraciones de los enlaces y proporciona información de los grupos funcionales presentes en el poliglicerol-ester (80%) ³⁵.

Figura 19. Espectro infrarrojo Poliglicerol- ester al 80%.



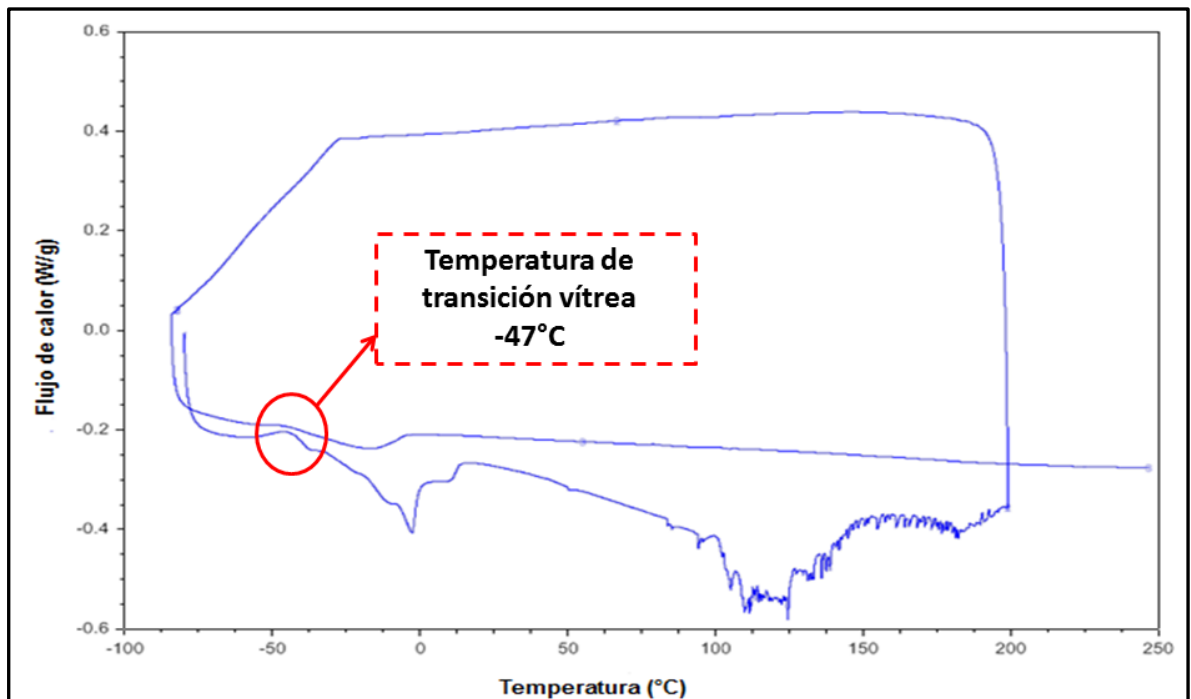
Los espectros infrarrojos obtenidos en la figura 19, presentan señales características del enlace O-H en el rango $3100-3600\text{cm}^{-1}$ donde la transmitancia muestra un pico con leve declinación, esto debido a que la relación molar PG:AO es de 1:0,8, por tanto la presencia del grupo funcional OH es menor, esto se debe a que entre mayor sea la cantidad de ácido oleico menor cantidad de grupos hidroxilos del poliglicerol van a quedarse sin reaccionar; un 20% de grupos hidroxilos están libres en el polímero proporcionando así un carácter hidrofílico lo cual hace que tenga afinidad con lodos de perforación base agua favoreciendo el filtrado. Las señales características del enlace C-H debido a la presencia de

³⁵M. Ionescu, Z. Petrovic, and I. Javni, op. cit,

cadena carbonatada por parte del ácido oleico, forma grupos carboxílicos, señales que se manifiestan en el rango de $2700-3000\text{cm}^{-1}$, que debido a alto porcentaje de estefificación (80%) presentan picos agudos y pronunciados, razón por la cual brinda un carácter hidrofóbico que favorece la formación de un revoque consistente, útil para fines de perforación de pozos. En el rango de 1200cm^{-1} se encuentran las transmitancias propias de los grupos éteres (C-O) aportados por las cadenas de poliglicerol, finalmente en el rango de 1700cm^{-1} se encuentran las transmitancias que representan el grupo (C=C) posiblemente correspondiente a cadenas de PGE que no lograron reticularse satisfactoriamente.

3.5.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC): La muestra analizada correspondiente al PGE 80% tiene una única temperatura de transición vítrea de $-9,21^\circ\text{C}$ como se muestra en la figura 20.

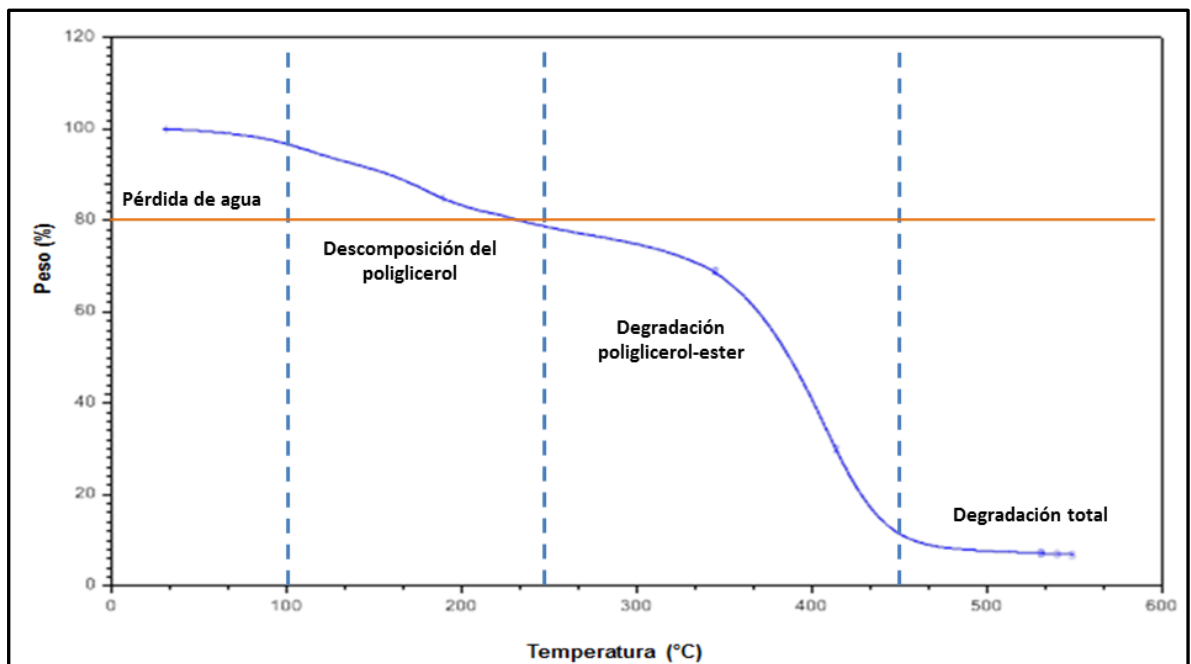
Figura 20. Termograma DSC Poliglicerol – Ester 80%.



La temperatura de transición vítrea (T_g) se define como la temperatura a la cual las propiedades mecánicas de un plástico cambian radicalmente debido a los movimientos internos de las cadenas poliméricas que componen al plástico por tanto a temperaturas menores a -47°C el movimiento de las cadenas poliméricas disminuye haciendo que el PGE 80% adquiera un comportamiento rígido y quebradizo, y a temperaturas superiores a -47°C aumenta el movimiento de las cadenas poliméricas haciendo que el PGE 80% a temperatura ambiente adquiera un comportamiento elástico y gomoso lo cual permite su movimiento ondulatorio y libre en el lodo.

3.5.3 Análisis Termogravimétrico (TGA): La estabilidad térmica del material se estudió mediante análisis termogravimétrico. En el termograma de la figura 21 se puede observar la pérdida de peso del poliglicerol ester al 80% en función de la temperatura.

Figura 21. Termograma poliglicerol (TGA) -ester 80%.



La curva presentada por el TGA reveló un proceso de descomposición de PGE 80% en tres etapas. Donde la primera etapa de pérdida de peso abarca hasta los 100°C asociada a la pérdida de agua que se encuentra en el material. La segunda etapa de pérdida de peso del 20% se identifica en el rango de 100°C a 250°C que puede ser debido a la pérdida de peso por descomposición de glicerol, en la tercera etapa se presenta la mayor pérdida de peso, cerca del 50% que corresponde a la degradación del poliglicerol-éster, comenzando con la deshidratación de las cadenas alrededor de 250°C y continuando la degradación continua hasta los 450°C. El material restante se descompone a temperaturas superiores a 450°C alcanzando la degradación total a temperaturas mayores de 550°C.

Teniendo en cuenta los resultados de la caracterización de PGE 80% quien presentó las mejores condiciones como controlador de filtrado debido a que es una molécula anfifílica, es decir de doble polaridad, por lo cual brinda una afinidad con el lodo base agua gracias a su parte polar contribuyendo al filtrado y su parte apolar contribuye a la formación de un revoque eficiente; cabe resaltar que dicho polímero se comporta de manera elástica a temperaturas superiores a los -47°C por lo cual tiene la capacidad de moverse libremente en los lodos de perforación base agua y brindar un revoque plástico y consistente a temperatura ambiente. Para los rangos de aplicación en lodos de perforación de pozos, se debe tener en cuenta la temperatura de degradación la cual se establece en 200°C (392°F), 30°C menos a la identificada en la prueba TGA, temperatura a la cual se ha perdido un 20 % aproximadamente de peso del polímero, por lo que se establece la profundidad máxima de operación en aproximadamente 39000ft teniendo en cuenta una temperatura ambiente de 80 °F.

3.6 ANÁLISIS DE COSTOS

Solvay Chemicals Management International Channel, es una empresa en el sector químico, que se dedica a la gestión de ventas a nivel mundial de productos químicos, ubicada su sede principal en Bruselas (Bélgica), entre sus productos es distribuidor principal de poligliceroles en el mundo, el rango de precio para el poliglicerol oscila entre 2-4 €/kg depende del volumen es decir, 2 €/kg es válido para varios cientos de toneladas, mientras que 4 €/kg es el precio por tonelada, adicionalmente se debe tener en cuenta la cantidad requerida de ácido oleico para esterificar poliglicerol al 80%; dicha cantidad es aproximadamente un litro por kg, por lo que se especula un incremento en costos de 2-3 €/kg. El euro hoy (2015/04/22) en pesos colombianos es de COP 2674.21883, lo cual indica que un kilogramo de poliglicerol-ester 80% tiene un precio aproximado de COP 13371,09-18719,53 a nivel industrial.

Para el análisis de costos a nivel laboratorio, se debe tener en cuenta la tabla 4,5 y 6 donde se describe los costos de materiales e instrumentos para la producción de poliglicerol-ester 80%.

Tabla 4. Precios materiales necesarios producción poliglicerol-ester 80%

| Materiales | cantidad | Unidad | Costo (COP) |
|-------------------|-----------------|---------------|--------------------|
| Glicerol | 1 | litro | 100.000 |
| Ácido Sulfúrico | 2,5 | litro | 80.000 |
| Ácido Oleico | 500 | ml | 80.000 |
| Nitrógeno | 2200 | psi | 150.000 |
| Aceite mineral | 1 | galón | 30.000 |

Tabla 5. Cantidad y costo necesario por cada reacción poliglicerol-ester 80%

| Cantidad (c/Reacción) | costo COP (c/Reacción) |
|------------------------------|-------------------------------|
| Glicerol 20ml | 2000 |
| Ácido Sulfúrico 0,7 ml | 22,4 |
| Ácido oleico 19 ml | 3040 |
| Nitrógeno 50 psi | 3409 |
| Aceite mineral 500 ml | 3963 |
| TOTAL \$ (c/Reacción) | 12434,4 |

Tabla 6. Precios instrumentos necesarios producción poliglicerol-ester 80%

| Instrumentos | costo (COP) |
|---------------------|--------------------|
| Reactor | 280.000 |
| Burbujeador | 20.000 |
| Termómetro | 84.000 |
| Mangueras | 20.000 |
| Plancha | 1.200.000 |
| Condensador | 80.000 |
| Bomba de vacío | 5.000.000 |
| TOTAL \$ | 6.684.000 |

En el anexo I se muestran los cálculos necesarios para hallar la tasa interna de retorno en diferentes periodos de tiempo, mensual, trimestral y anual.

De acuerdo a los resultados del anexo I donde las TIR son: mensual igual a 2% en un tiempo igual a un año, trimestral igual a 25% en un tiempo de 5 años y anual de 112% en 8 años; teniendo en cuenta que una inversión es rentable mientras la TIR se más alta en el menor tiempo, la tasa óptima para el proyecto de inversión es igual a 25% en un periodos de 5 años, se debe tener presente que durante el estudio de costos no se tuvieron en cuenta los costos de mantenimiento, también se debe tener en cuenta que el precio de comercialización de COP 664000 por kg, es muy superior en comparación con el estimado a nivel industrial de COP 18719 por kg y el precio de controlador de filtrado comúnmente usado en la industria es de 4000 COP/kg para el Pac-I y de 3200 COP/kg para el Polyac, por lo que el

producto no es atractivo en ningún caso para un posible comprador y la producción a nivel laboratorio es lenta e imprevista.

4. CONCLUSIONES

El poliglicerol-Ester que presenta menor volumen de filtrado API es el esterificado al 80%, el cual presenta un filtrado que se ajusta a los rangos permitidos, con un rango de temperatura para su utilidad de -47°C - 200°C (-42°F - 392°F), por lo cual es útil para lodos de perforación utilizados en fases con profundidades de 39.000ft aproximadamente.

El poliglicerol éster es una molécula anfifílica por lo cual al tener doble polaridad presenta una afinidad con el lodo base agua gracias a su parte polar y también proporciona un revoque plástico y consistente gracias a su parte apolar, presentando una mayor retención del filtrado.

Se presenta producción de espuma, la cual aumenta proporcionalmente con la cantidad de grupos hidroxilos sin reaccionar.

La dosificación óptima del poliglicerol ester 80% es de 3lb/bbl debido a que a mayores y menores dosificaciones aumenta el volumen de filtrado API.

El volumen de filtrado API obtenido con el poliglicerol ester 80% en 3 lb/bbl es equivalente al volumen reportado por el controlador de filtrado Pac-I en 3lb/bbl, teniendo en cuenta que el mejor rendimiento de este es en 2lb/gal con 9 ml de filtrado API.

La producción de poliglicerol ester 80% a nivel laboratorio no es rentable para comercializarlo como controlador de filtrado ya que sus costos son muy elevados en comparación con los precios de los controladores comúnmente usados, aunque

el precio a nivel industrial es una buena alternativa para su aplicabilidad en la industria.

5. RECOMENDACIONES

Al adicionar poliglicerol ester al lodo se produce espuma por lo cual se recomienda el uso de un antiespumante.

Usar una balanza despresurizada para medir la densidad del lodo debido a la presencia de burbuja de aire en el lodo.

Evaluar el comportamiento del lodo con poliglicerol ester como controlador de filtrado al ser contaminado con sal y cal.

Adicionar un agente viscosificante para mejorar las propiedades reológicas del lodo.

Estudiar la viabilidad de uso de poliglicerol ester en diferentes porcentajes como agente dispersante que disminuya la gravedad API en crudos pesados.

BIBLIOGRAFÍA

AQUINO CRUZ Manuel Alberto. Determinación de la Eficiencia del Viscosificante Terraxhan en Salmuera Cálcica en Base a las Pruebas Reológicas y Tixotrópicas. Mexico, 1p. Tesis de grado. Universidad Veracruzana. Facultad de Ciencias Químicas. Veracruz de Ignacio de la Llave.

BELLO NIÑO Diego Alberto, MINA REYES Henry Fernando. Estudio de Factibilidad del Almidón de Papa como Aditivo en Fluidos de Perforación Base Agua. Bucaramanga, 2012, p 25-26. Trabajo de grado para optar título de ingeniero de petróleos. Universidad Industrial de Santander. Facultad de fisicoquímicas. Santander.

CARICO, R., BAGSHAW, F., Description and use of polymers used in drilling, workovers, and completions SPE 7747. Kelco Div. Merck & Co. Inc. 1978.

CENTRO INTERNACIONAL DE EDUCACIÓN Y DESARROLLO (CIED), asociación civil, filial de petróleos de Venezuela, S.A. manual de fluidos de perforación. PVDSA. Primera versión, Agosto, 2002

D. WAYNE, Processes for preparing linear polyglycerols and polyglycerol esters, US006620904B2 ,2003.

DIAZ RUIZ Pedro Miguel, PRADA PALOMO Yessica. Estudio Comparativo de las Transformaciones del Glicerol Crudo Proveniente de la Industria del Biodiesel en Ácido Láctico por una Cepa Nativa de Lactobacillus sp y Lactobacillus rhamnosus ATCCC 7469. Bucaramanga, 2012, 22p. Tesis Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química. Santander.

ELISERIO RODRIGUEZ BERMUDEZ. Reestructuración Teórico- Práctica de la Guía de Laboratorio de Lodos y Cementos. Bucaramanga, 2007, p 36-42. Trabajo de grado para optar título de ingeniero de petróleos. Universidad Industrial de Santander. Facultad de fisicoquímicas. Santander.

ESCUELA DE CAPACITACIÓN PETROLERA. Química de lodos. Ecapetrol. p 2.

FAJARDO MOLINA, Adrián; RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ, Carlos; Factibilidad del uso del almidón de plátano como aditivo para lodos de perforación; Tesis de pregrado; escuela de ingeniería de petróleos UIS; 2010

FLORES GUILLÉN Marjorie Yusneiry. Conversión Del 5-Vinil-2-Norborneno, Usando Catalizadores Homogéneos Derivados Del Acetilacetato De Indio (III) Activado Con Dietilcloroaluminio. Bogotá, 2008, 14p.Trabajo Especial de Grado como requisito para optar al título de Licenciatura en Química. Universidad de Los Andes. Cundinamarca.

FORERO Jaime D. X y CRISTIANO Jácome E. A. Evaluación de la Viabilidad de uso de un Polímero a base de Glicerol como Agente Viscosificante en Lodos de Perforación base Agua, Bucaramanga, 2014, p.40. Trabajo de grado para optar título de ingeniero químico. Universidad Industrial de Santander. Facultad de fisicoquímicas. Santander.

GEORGE R. GRAY, H.C. H. DARLEY. Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids. Fifth Edition. Gulg Professional Publising. 1988 p 15-27.

HERREÑO ROSSI, Andrés Eduardo. Análisis Inferencial Descriptivo del Contenido de Amilosa y Amilopectina en Tubérculos como Posible Fuente de Aditivos Viscosificantes y Controladores de Filtrado en Lodos de Perforación Base Agua.

Bucaramanga, 2014, p 16. Trabajo de grado para optar título de ingeniero químico. Universidad Industrial de Santander. Facultad de fisicoquímicas. Santander.

HOLLAR JR, DAVID WASON. Polymers.Salem Press Encyclopedia of Science, 2011. 1p.

INSTITUTO AMERICANO DEL PETROLEO, manual de fluidos de perforación, procedimiento estándar para las pruebas de fluidos de perforación. Dallas, Texas N° de Revisión: A-1 / Fecha de Revisión: 14-02-01

JIMÉNEZ DE ABERASTURI Olga Gómez de Miranda. Síntesis de carbonato de glicerol a partir de glicerol, CO₂ y sus derivados. 2012

LÓPEZ CARRASQUERO, Francisco. Fundamentos de Polímeros. Bogotá, 2004, 2p. Material de apoyo de uno de los cursos ofrecidos en la VI Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química. Universidad de los Andes. Departamento de Química. Santander.

LUCYNI MARCELA MENDOZA RIVERO, LEIDY VIVIANA PORRAS RUIZ, op. cit, p 26-27.

M. IONESCU, Z. PETROVIC, AND I. JAVNI, "Polyglycerol based polyols and polyurethane and methods for producing polyols and polyurethanes.," US20090082483A1 ,2009. 5p.

MARTÍNEZ MARTÍNEZ Darío Fernando. Producción de esteres de poliglicerol y evaluación de diferentes formulaciones como plastificante de pvc. Bogota, 2010, pp 13. Trabajo de grado. Universidad Nacional de Colombia.Cundinamarca.

MAZO P, YARCE O, RIOS L. Síntesis de espumas rígidas de poliuretano obtenidas a partir de Aceite de Castor y Poliglicerol empleando calentamiento. Departamento de ingeniería Química, Universidad de Antioquia. 2011.

MELENDEZ Ángeles. La Guía Química 2000. 29 de noviembre de 2010.

MENDOZA RIVERO Lucyni Marcela, PORRAS RUIZ Leidy Viviana. Factibilidad Técnico Económica del Uso del Zumo de la Planta Cadillo como Sustituyente de Polímeros en los Lodos de Perforación Base Agua. Bucaramanga, 2014, 22 p. Trabajo de grado para optar título de ingeniero químico. Universidad Industrial de Santander. Facultad de fisicoquímicas. Santander.

MESA RUEDA Jose Luis. Estructura de los Polímeros. p 12-13.

PDVSA. Fluidos de perforación. Centro Internacional de Educación y Desarrollo (CIED). Primera versión, agosto, 2002

PINEDA MARTINÉZ Jennifer Paola, ROJAS CRISTANCHO Jeimmy Zulay. Factores que Afectan la Polimerización del Glicerol Crudo para la Producción de Poliglicerol. Bucaramanga, Trabajo de grado para optar título de ingeniero químico. Universidad Industrial de Santander. Facultad de fisicoquímicas. Santander, 2013, 20p.

RAMÍREZ Jefferson, NOVOA Juan Pablo, QUINTERO Daniel Felipe, CADENA Andrés Felipe. Esterificación Ácido Oleico. Bogotá, 2011, 1 p. Proyecto de Ingeniería de Reacciones Químicas, Universidad de los Andes, departamento de Ingeniería Química, facultad de ingeniería. Cundinamarca.

RODRÍGUEZ BERMUDEZ Eliserio; reestructuración teórico - práctica de la guía del laboratorio de lodos y cementos; Tesis de pregrado; escuela de ingeniería de petróleos UIS, 2007.

S. SALEHPOUR, "Synthesis of stimuli-responsive hydrogels from glicerol," University of Ottawa, 2012.

SALEHPOUR, S y DUBE M. A. Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol. En: Polyglycerol. Macromolecular Chemistry and Physics, 2011, vol. 2012, no. 12, p. 1284-1293

SÁNCHEZ CFrancisco J, GALINDO V Hugo M, CERÓN G Alejandro. Producción de Monooleato de Sorbitol. Bogotá, 6p. Tesis de grado. Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Ingeniería Química. Cundinamarca.

WANG Y, et al. (2002) A Tough Biodegradable Elastomer. Nature biotechnology. p 602-606.

WAYNE LEMKE, Daniel. Process for Preparing Linear Polyglycerols and Polyglycerol esters. Patente No. US006620904B2.2006. 2p.

ANEXOS

Anexo A. Protocolo Síntesis de glicerol seco.

1. Teniendo en cuenta el montaje de la figura 6,
2. Se enciende la plancha de calentamiento con el baño de aceite mineral sobre ella, mediante el uso de la termocupla se espera a que la temperatura del aceite ascienda 20C por encima de la temperatura establecida para la polimerización para el caso es decir se espera a que ascienda hasta 180C.
3. Se introducen 10 ml de glicerol seco al reactor.
4. Se dispone de la entrada de nitrógeno para garantizar ambiente inerte y agitación a la reacción, igualmente se dispone del termómetro con el fin de controlar la temperatura interna del reactor que debe ser de 160 C para que la reacción se lleve a cabo.
5. Una vez alcanzada la temperatura deseada dentro del reactor se enciende el flujo de nitrógeno y la bomba de vacío durante 5 min.
6. Pasados los cinco minutos se apaga el flujo de nitrógeno y la bomba para aplicar el catalizador e inicia la reacción.
7. Para determinar el tiempo de reacción, de tal forma que se lograra producir poliglicerol de alto peso molecular, se realizaron pruebas preliminares en las que se determinó el tiempo optimo antes que el poliglicerol alcanzara el

punto de gel, por lo cual se estableció un tiempo aproximado de 4 minutos y 30 segundos para las condiciones antes mencionadas.

Anexo B. Cálculo del volumen de ácido sulfúrico.

El volumen de ácido sulfúrico se determinó, con los porcentajes en peso establecidos para sintetizar 10 ml de poliglicerol seco.

$$\text{Pureza de H}_2\text{SO}_4 = 98\%$$

$$\text{Densidad de H}_2\text{SO}_4 = \frac{1,8g}{ml}$$

$$\%H_2SO_4 = 4,8\% \frac{P}{P}$$

$$10ml \text{ glicerol seco} = 12,1438 \text{ gr}$$

El cálculo del volumen requerido para sintetizar el poliglicerol se realiza mediante la siguiente expresión:

$$V_{H_2SO_4} = \frac{\text{gr glicerol seco} * \% \text{ catalizador}}{\% \text{ Pureza de H}_2\text{SO}_4 * \text{Densidad de H}_2\text{SO}_4}$$

$$V_{H_2SO_4} = 0,33ml$$

Anexo C. Protocolo esterificación poliglicerol.

Debido a que la esterificación es una reacción consecutiva a la síntesis de glicerol, se debe realizar todos los pasos descritos en el anexo B luego se deben seguir los siguientes pasos.

1. Una vez obtenido el poliglicerol, se debe apagar la entrada de nitrógeno y la bomba para agregar el volumen de ácido oleico calcula según el porcentaje de esterificación deseado.
2. Durante la reacción se recomienda abrir y cerrar la entrada de nitrógeno con el objetivo de proporcionar agitación y mezcla al sistema de igual manera mantener la temperatura estable en caso que en el interior del reactor la supere la temperatura de reacción.
3. Para determinar el tiempo de reacción, se realizaron pruebas preliminares en las que se determinó el tiempo optimo antes que el poliglicerol-ester alcanzara el punto de gel, por lo cual se estableció un tiempo aproximado según el porcentaje de esterificación de:
Esterificación 20%= minutos y segundos
Esterificación 50%= 12 minutos y 30 segundos
Esterificación 80%= 26 minutos y 30 segundos
Esterificación 100%= 30 minutos

Se debe tener en cuenta que el tiempo estimado anteriormente tiene incluido el tiempo de polimerización, también se debe tener en cuenta que el tiempo varía de acuerdo a las condiciones de la reacción por tanto los tiempos están sujetos a variaciones.

Anexo D. Cálculo de la relación estequiométrica PG/AO.

Datos

Medición índice de hidroxilo. Valores obtenidos mediante técnica **ASTM D4274**

- 470 mg KOH/g
- 500mg KOH/g

Valor promedio índice hidroxilo = 485 KOH/g

Peso molecular ácido oleico = 282 g/mol

Peso promedio del poliglicerol (PG) = 4,36 g

Se determina el número de moles de OH mediante la siguiente ecuación:

$$\#moles\ de\ OH = (g\ poliglicerol * IH\ (mg\ KOH/g)) / (1000 * 56.1\ gKOH/mol)$$

Se determina el número de moles de AO mediante la siguiente ecuación:

$$\#moles\ de\ AO = \#moles\ de\ OH * \%esterificación$$

Se determina los gramos de AO mediante la siguiente ecuación:

$$gr\ AO = \frac{\#moles\ de\ AO * PM\ AO}{Funcionalidad}$$

Se determina el volumen de AO mediante la siguiente ecuación:

$$VAO = \frac{gr\ AO}{0,895\ \frac{g}{ml}}$$

Tabla C1. Relación estequiométrica PG/AO

| Relación molar | # moles de OH | # moles de AO | gr AO | ml AO |
|-----------------------|----------------------|----------------------|--------------|--------------|
| 1:0,2 | 0,0377 | 7,5387*10-3 | 2,1293 | 2,3792 |
| 1:0,5 | 0,0377 | 0,01885 | 5.3244 | 5,9490 |
| 1:0,8 | 0,0377 | 0,03016 | 8,5190 | 9,5184 |
| 1:1 | 0,0377 | 0,0377 | 10,6488 | 11.89 |

Anexo E. Protocolo de neutralización y secado del poliglicerol - ester.

- 1.** Al PGL-ESTER se le adiciona agua destilada hasta que este quede completamente sumergido.
- 2.** Se mantiene el PGL-ESTER, durante un tiempo de 3 a 4 horas en aguas destilada con el fin de separar las fases de PLG-ESTER y agua destilada.
- 3.** Después de 3 o 4 horas se toma una jeringa y se procede a retirar la fase de agua destilada, nuevamente se agrega agua destilada y nuevamente se deja durante un periodo de 3 a 4 horas, este proceso de lavado se hace de tres a cuatro veces con el objetivo de eliminar el exceso de ácido.
- 4.** Finalmente se introduce en PLG-ESTER con agua destilada al horno a una temperatura de 80 C durante 24 horas, para eliminar el exceso de agua.

Anexo A. Cálculo de variables para la viscosidad del lodo.

El cálculo de las variables para la viscosidad del lodo, se realiza a través de las siguientes expresiones.

Viscosidad aparente: Se calcula mediante la siguiente ecuación

$$V_a = \frac{\theta 600}{2}$$

Viscosidad plástica: Se calcula mediante la siguiente ecuación

$$V_p = \theta 600 - \theta 300$$

Punto de cedencia: Se calcula mediante la siguiente ecuación

$$Y_p = \theta 300 - V_p$$

Los valores de $\theta 600$ y $\theta 300$ son obtenidos de las lecturas realizadas en el viscosímetro de Fann 35A.

Anexo G. Pruebas Química para lodos base agua.

Las pruebas químicas para lodos de perforación base aguas se realizan al filtrado obtenido con el objetivo de determinar la alcalinidad, cloruros y dureza presentes en el lodo.

Las formulas necesarias para determinar las características del lodo son las siguientes:

$$Pf = \frac{ml \text{ H}_2\text{SO}_4}{ml \text{ de muestra}}$$

$$Mf = \frac{ml \text{ H}_2\text{SO}_4 (Pf) + ml \text{ H}_2\text{SO}_4 (Mf)}{ml \text{ de muestra}}$$

$$ppm \text{ Cloruros} = \frac{ml \text{ de Nitrato de Plata} * A}{ml \text{ de muestra}}$$

$$A = 1000 \text{ Ó } 10000$$

$$Ca^{2+} \left(\frac{mg}{l} \right) = \frac{ml \text{ de Versenato titulador} * 400}{ml \text{ de muestra}}$$

$$CaCO_3 \left(\frac{mg}{l} \right) = \frac{ml \text{ de versenato titulador} * 1000}{ml \text{ de muestra}}$$

El procedimiento seguido para realizar las pruebas químicas se resumen en la tabla G1.

Tabla G1: Resumen de procedimiento para hallar pruebas químicas

| PRUEBAS | Alcalinidad Pf | Alcalinidad Mf | Cloruros | Dureza |
|-----------------|--|---|---|---|
| Muestra | 1ml de filtrado | Mezcla del filtrado (alcalinidad Pf) | 1ml de filtrado + 25 ml agua destilada | 1ml de filtrado + 25 ml agua destilada |
| Sln. Indicadora | Agregar 10 a 15 gotas de fenolftaleina | Agregar de 10 a 15 gotas de metil naranja | Agregar de 5 a 10 gotas de cromato de potasio | Agregar 10 gotas de sln buffer y luego 10 gotas de versenato indicador. |
| Comentario | Si no hay cambio de color Pf=0 de lo contrario continuar | | Cambia de color a amarillo-naranja | Color violeta: dureza alta Color azul-grisáceo: dureza baja |
| Sln. Tituladora | 0.02N de ácido sulfúrico | 0.02N de ácido sulfúrico | Nitrato de plata 0.0282N | Versenato titulador |
| Comentario | Titular hasta obtener el color original del filtrado. | Titular hasta que el color cambie de naranja a rosado salmón. | Titular hasta que el color cambie de amarillo a naranja o de naranja a rojo | Titular hasta cambio de color a azul-grisáceo. |

Anexo H. Propiedades Típicas de para perforar la primera sección.

| PROPIEDADES | UNIDADES | RANGO |
|-----------------------|-------------------------|-------------------|
| Densidad | lb/gal | 8.5-10 |
| Viscosidad de embudo | Seg/qt | 36-55 |
| Viscosidad Plástica | cP | 5-15 |
| Punto cedente | lb/100 pies | 12-25 |
| Esfuerzo gel inicial | lb/110pies ² | 5-10 |
| Esfuerzo gel a 10 min | lb/110pies ² | 10-20 |
| pH | - | 8.5-10.5 |
| Calcio | mg/l | 40-240 |
| Filtrado | Cm ³ /30min | Según se requiera |

Fuente: Programa de fluidos y completamiento. MI-SWACO. Abril 2014

Anexo I. Análisis de costos Poliglicerol-Ester 80%

Tabla I.1 Costos y cantidad de poliglicerol-ester 80%

| | Costos (COP) | Poliglicerol ester 80% (gr) |
|--------------|--------------|-----------------------------|
| Reacción | 8.471,4 | 20 |
| Día | 67.771,2 | 160 |
| Mes | 1.626.508,8 | 3840 |
| Otros | 755.852 | |
| Mes Total \$ | 2.382.360,8 | |

Tabla I.2. Precios poliglicerol-ester 80%

| | |
|-------------------------|--------------|
| Precio neto (\$/gr) | 620,4064583 |
| Precio neto (\$/kg) | 620.406,4583 |
| Precio de venta (\$/kg) | 663.834,9104 |

Tabla I.3. Análisis TIR mensual

| Mes | Flujo de efectivo | Valor presente |
|-------------------------|-------------------|-------------------|
| 0 | -7124000 | (\$ 7.124.000,00) |
| 1 | 664000 | \$ 620.560,75 |
| 2 | 664000 | \$ 579.963,32 |
| 3 | 664000 | \$ 542.021,79 |
| 4 | 664000 | \$ 506.562,42 |
| 5 | 664000 | \$ 473.422,82 |
| 6 | 664000 | \$ 442.451,24 |
| 7 | 664000 | \$ 413.505,83 |
| 8 | 664000 | \$ 386.454,05 |
| 9 | 664000 | \$ 361.172,01 |
| 10 | 664000 | \$ 337.543,93 |
| 11 | 664000 | \$ 315.461,62 |
| 12 | 664000 | \$ 294.823,94 |
| Valor presente neto | | (\$ 1.850.056,30) |
| Tasa interna de retorno | | 2% |

Tabla I.4. Análisis TIR anual.

| Año | Flujo de efectivo | Valor presente |
|-------------------------|-------------------|-------------------|
| 0 | -7124000 | (\$ 7.124.000,00) |
| 1 | 7968000 | \$ 7.446.728,97 |
| 2 | 7968000 | \$ 6.959.559,79 |
| 3 | 7968000 | \$ 6.504.261,48 |
| 4 | 7968000 | \$ 6.078.749,05 |
| 5 | 7968000 | \$ 5.681.073,88 |
| 6 | 7968000 | \$ 5.309.414,84 |
| 7 | 7968000 | \$ 4.962.069,94 |
| 8 | 7968000 | \$ 4.637.448,55 |
| Valor presente neto | | \$ 40.455.306,50 |
| Tasa interna de retorno | | 112% |

Tabla I.5 Análisis TIR trimestral.

| Trimestre | Flujo de efectivo | Valor presente |
|-----------|-------------------|-------------------|
| 0 | -7124000 | (\$ 7.124.000,00) |
| 3 | 1992000 | \$ 1.626.065,37 |
| 6 | 1992000 | \$ 1.327.353,71 |
| 9 | 1992000 | \$ 1.083.516,02 |
| 12 | 1992000 | \$ 884.471,82 |
| 15 | 1992000 | \$ 721.992,47 |
| 18 | 1992000 | \$ 589.360,92 |
| 21 | 1992000 | \$ 481.094,07 |
| 24 | 1992000 | \$ 392.716,07 |
| 27 | 1992000 | \$ 320.573,29 |
| 30 | 1992000 | \$ 261.683,30 |
| 33 | 1992000 | \$ 213.611,52 |
| 36 | 1992000 | \$ 174.370,63 |
| 39 | 1992000 | \$ 142.338,38 |
| 42 | 1992000 | \$ 116.190,51 |
| 45 | 1992000 | \$ 94.846,07 |
| 48 | 1992000 | \$ 77.422,65 |
| 51 | 1992000 | \$ 63.199,94 |
| 54 | 1992000 | \$ 51.589,98 |
| 57 | 1992000 | \$ 42.112,79 |

| Trimestre | Flujo de efectivo | Valor presente |
|-------------------------|-------------------|-----------------|
| 60 | 1992000 | \$ 34.376,58 |
| Valor presente neto | | \$ 6.866.974,43 |
| Tasa interna de retorno | | 25% |