

Biotecnología del Petróleo



Mgter Ing. José Antonio Gálvez



UNCUYO
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO
MENDOZA, ARGENTINA

BIOPROCESOS



FACULTAD
DE INGENIERÍA

EXCLUSIÓN BIOCMPETITIVA

Un problema frecuente en reservorios petroleros es la presencia de ácido sulfhídrico en gas y sulfuros en agua de producción. Éstos originan serios problemas a la industria petrolera debido a su toxicidad, olor desagradable, formación de sulfuros insolubles, disminución de la calidad del gas producido, aumento en los costos del procesamiento del crudo y corrosión de equipamientos y cañerías. El inicio de la corrosión es influenciada por microorganismos productores de enzimas hidrogenasas que remueven hidrógeno catiónico desde el acero o metal. Frecuentemente esto ocurre en el fondo de un biofilm donde prevalecen condiciones anaeróbicas provocando la precipitación de iones metálicos, incluyéndolos en la solución.

El origen del ácido sulfhídrico en reservorios puede deberse a una reducción térmica o a una reducción biológica del anión sulfato. La reducción térmica de sulfato se produce en cuencas donde existe evaporación cerrada, con alto contenido en materiales reductores y altas temperaturas.



El proceso biológico es comúnmente asociado con proyectos en los cuales grandes volúmenes de agua rica en sulfatos son inyectados en recuperación secundaria. El proceso es consecuencia de la presencia de bacterias sulfato reductoras (SRB) que reducen el sulfato del agua de inyección a sulfhídrico.

Estos organismos son indígenas, anaerobios estrictos y se acumulan formando un biofilm sobre poros de tamaño medio. Las SRB utilizan ácidos orgánicos de cadenas cortas como el fórmico, acético, propiónico como fuente principal de carbono. Estos ácidos resultan de la oxidación aeróbica incompleta del petróleo.

La remoción del sulfhídrico involucra generalmente la inyección de químicos y biocidas. Algunos de los problemas con el uso de estos químicos es la falta de selectividad, estabilidad y compatibilidad que presentan. Sumado a esto, muchos de los químicos son caros, tóxicos y de manejo peligroso. Un método alternativo en la remoción de ácido sulfhídrico en reservorios es a través de la manipulación de las bacterias indígenas.

Se ha demostrado que bacterias indígenas de un reservorio en un ambiente cargado de sulfuro pueden ser manipuladas mediante el cambio del aceptor final de electrones dominante, nitrato por sulfato. En presencia de nitrato, las bacterias denitrificantes (DNB) oxidan el sulfuro presente y compiten con las SRB por el común donador de electrones, por ejemplo ácidos orgánicos.

La técnica se basa en la habilidad de bacterias indígenas para reducir y eliminar ácido sulfhídrico en reservorios. El tratamiento consiste en proveer pequeñas cantidades de nutrientes esenciales para estimular el crecimiento de bacterias denitrificantes, quienes utilizan ácidos grasos volátiles como fuente de carbono presentes en la mayoría de los reservorios.

Las bacterias denitrificantes (DNB) en el reservorio compiten por los ácidos volátiles grasos también requeridos por las bacterias sulfatorreductoras. Una selectiva manipulación de la ecología del reservorio es la base del desarrollo de la tecnología denominada Exclusión Biocompetitiva.

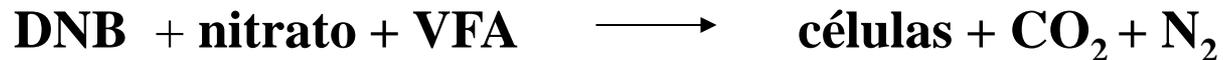
La aparición de H_2S en reservorios se asocia a proyectos en los cuales grandes volúmenes de agua rica en sulfatos son inyectados en recuperación secundaria. El sulfato estimula a las bacterias indígenas sulfato reductoras (SRB).



Los ácidos grasos volátiles (VFA) como acético, butírico, fórmico, láctico y propiónico son generalmente metabolizados por sulfatoreductoras como las *Desulfovibrio desulfuricans*, generando H_2S como producto



De manera similar la introducción de sales de nitrato como nutrientes estimula a las bacterias denitrificantes. Se ha observado que la presencia de nitrato en agua que contenía VFA estimularon el crecimiento de denitrificantes como *Thiobacillus denitrificans*⁵.



Estos consorcios de microorganismos indígenas anaeróbicos en los que se incluyen heterótrofos denitrificantes, especies como *Thiobacillus*, rápidamente responden a la introducción de un aceptor de electrones como el nitrato, *mucho más activo que el sulfato*.

La adición al reservorio de nutrientes inorgánicos que incluyen nitrato remueve el sulfuro presente y previenen la formación del mismo⁵.

Relación entre energías libres

$\Delta G_1^\circ = - 57,51 \text{ kJ / reacción}$ (Sulfato como aceptor de electrones.)

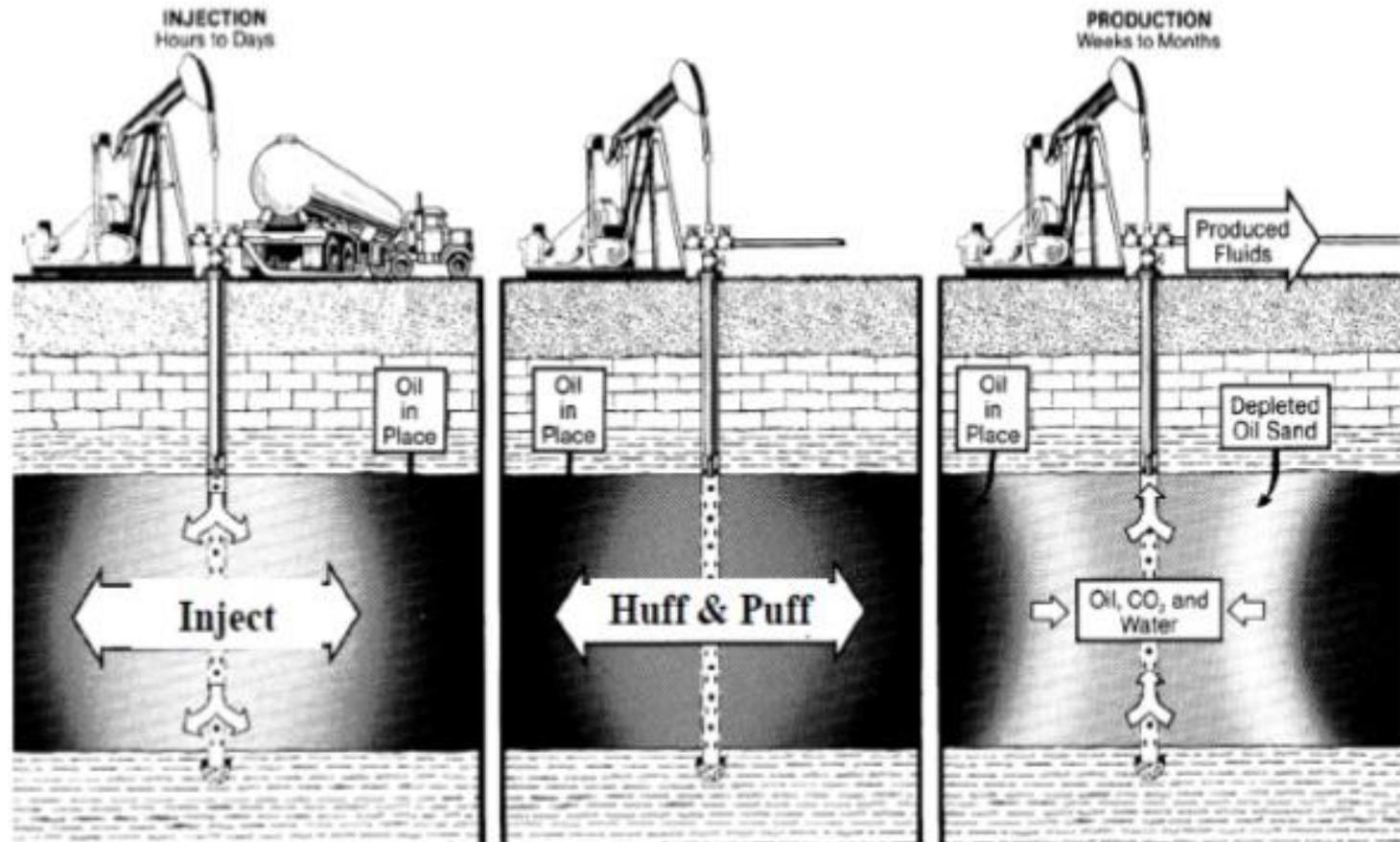
$\Delta G_2^\circ = - 946,24 \text{ kJ / reacción}$ (Nitrato como aceptor de electrones.)

$$- 946,24 / - 57,51 = 16,45$$

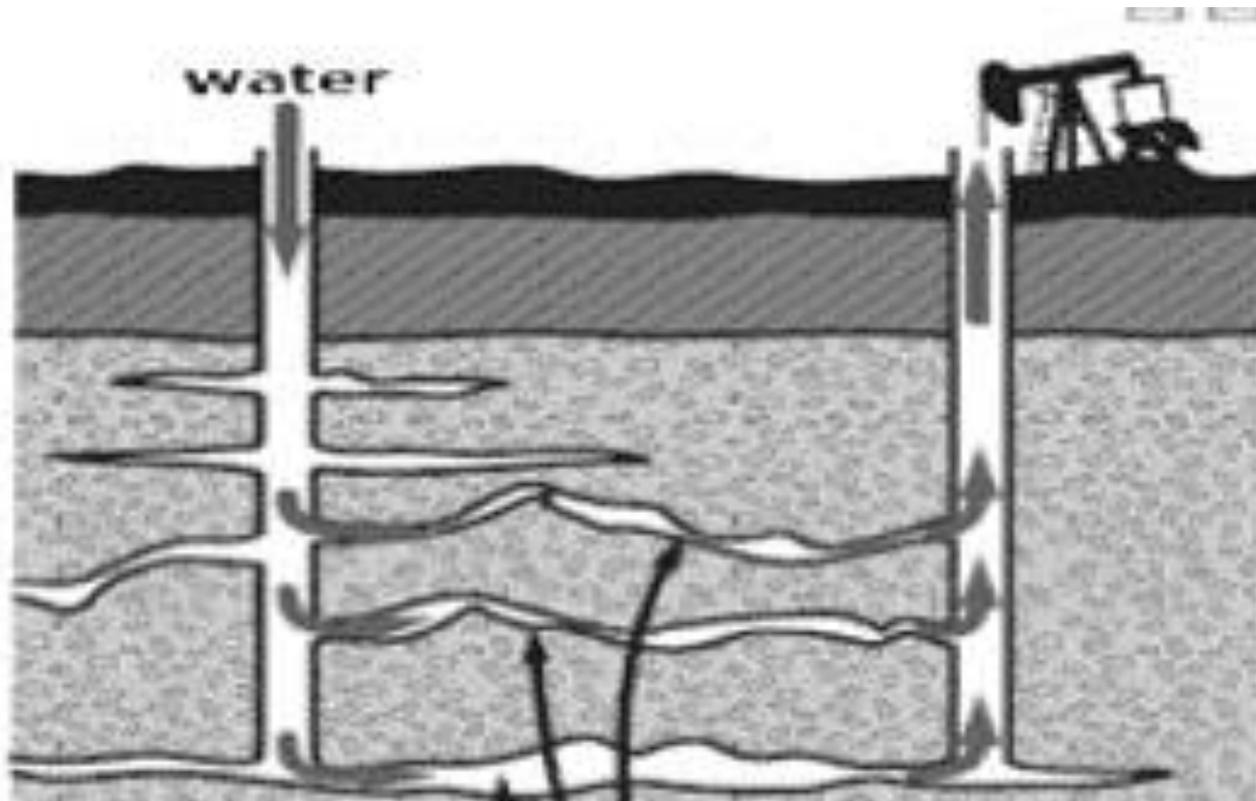
Puede observarse que la reacción que involucra al nitrato como aceptor de electrones es 16,45 veces más espontánea que la reacción del sulfato como aceptor de electrones. Esto explica la mayor actividad del nitrato y la factibilidad de producir una rotación en la población del reservorio.

Metodología de implementación

En pozos aislados, en recuperación o en producción off shore



En campos con recuperación secundaria, utilizando la combinación pozo inyector- productor



Metodología

- 1- Determinación de la variables de interés
- 2- Formulación de los aditivos
- 3- Línea base y punto inicial del ensayo
- 4- Inyección de aditivos
- 5- Pozo detenido para permitir la acción biológica o espera del tiempo de residencia necesario en la configuración inyector – productor
- 6- Puesta en marcha del pozo o verificar el tiempo de residencia (por ejemplo con un trazador)
- 7- Seguimiento de variables
- 8- De ser necesario se repiten las acciones desde punto 4 a punto 7



Estudio de caso: Ensayo de exclusión biocompetitiva en un pozo productor

Duración: 3 meses. En el primer mes se estableció una línea base de las concentraciones de los componentes de interés y los dos meses restantes se realizaron inyecciones de nutrientes y control analítico

Las sales incorporadas están compuestas por nitrato de amonio y fosfato monobásico de potasio

Frecuencia de inyección de nutrientes: cada 7 días, diluido en agua dulce

El pozo se cerró durante 48 horas al comienzo del ensayo (primera inyección) y posteriormente 24 horas después de cada inyección

Se inyectó un volumen de nutrientes suficiente para alcanzar una concentración de 300 ppm de nitrato en el espacio circundante al casing hasta un radio de 1,5 m en la zona de punzado del pozo. El mismo se cerró durante 48 horas en la primera inyección y a las 12 horas siguientes a la puesta en marcha se realizó la primera evaluación analítica de Nitrato en agua, sulfuro de hidrógeno, y demás variables controladas durante el ensayo. En base a este resultado se realizaron las sucesivas inyecciones

Tipo de inyección: por entrecaño (debe ingresar al wellbore)

Parámetros críticos controlados

- Concentración de SH_2 en gas
- Concentración de ácidos grasos volátiles (VFA) en agua de purga. Se realizó el seguimiento cromatográfico de las concentraciones de ácidos grasos volátiles.
- Contenido de DNB y SRB en agua de purga.
- Concentración de anión nitrato, sulfuro y sulfato en agua de purga
- Caudales de petróleo gas y agua
- pH





Ausencia de sulfato reductoras



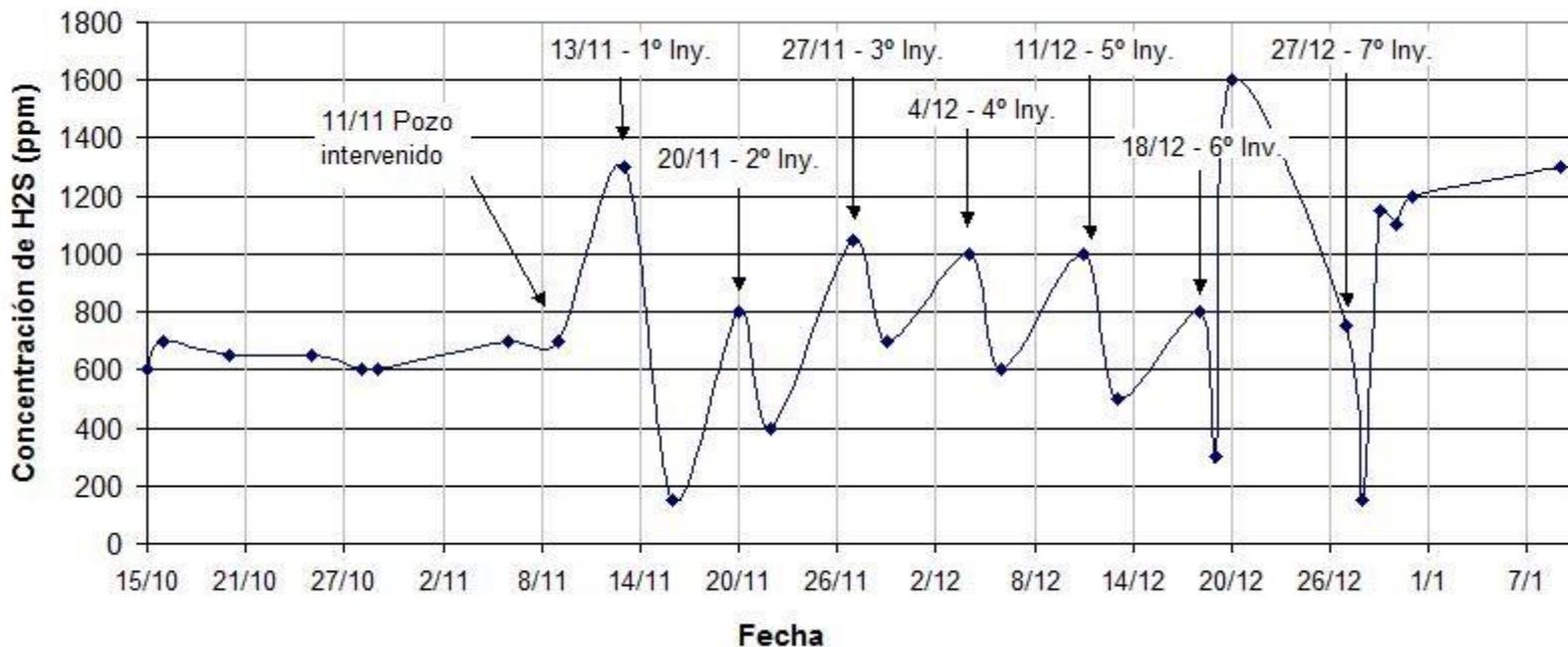
Presencia de sulfato reductoras





Inyección de nutrientes

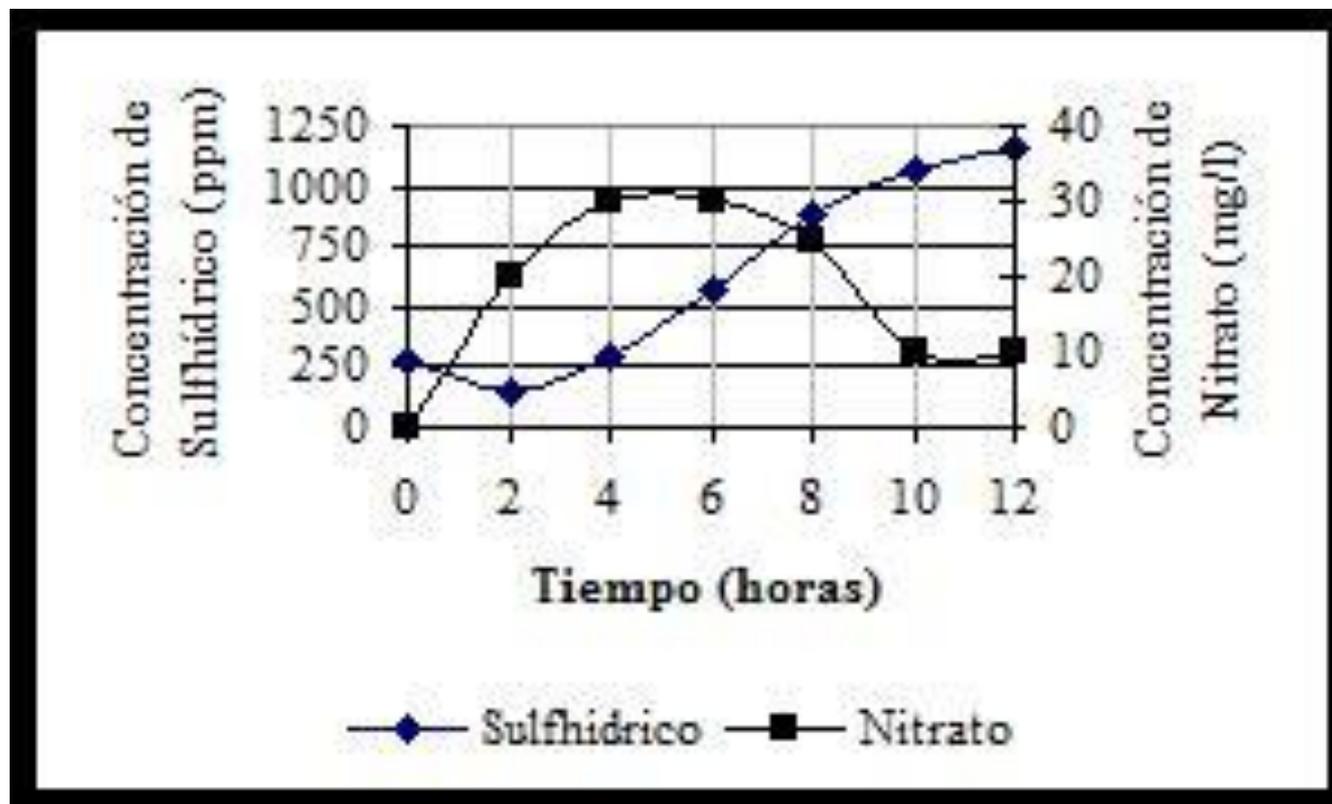


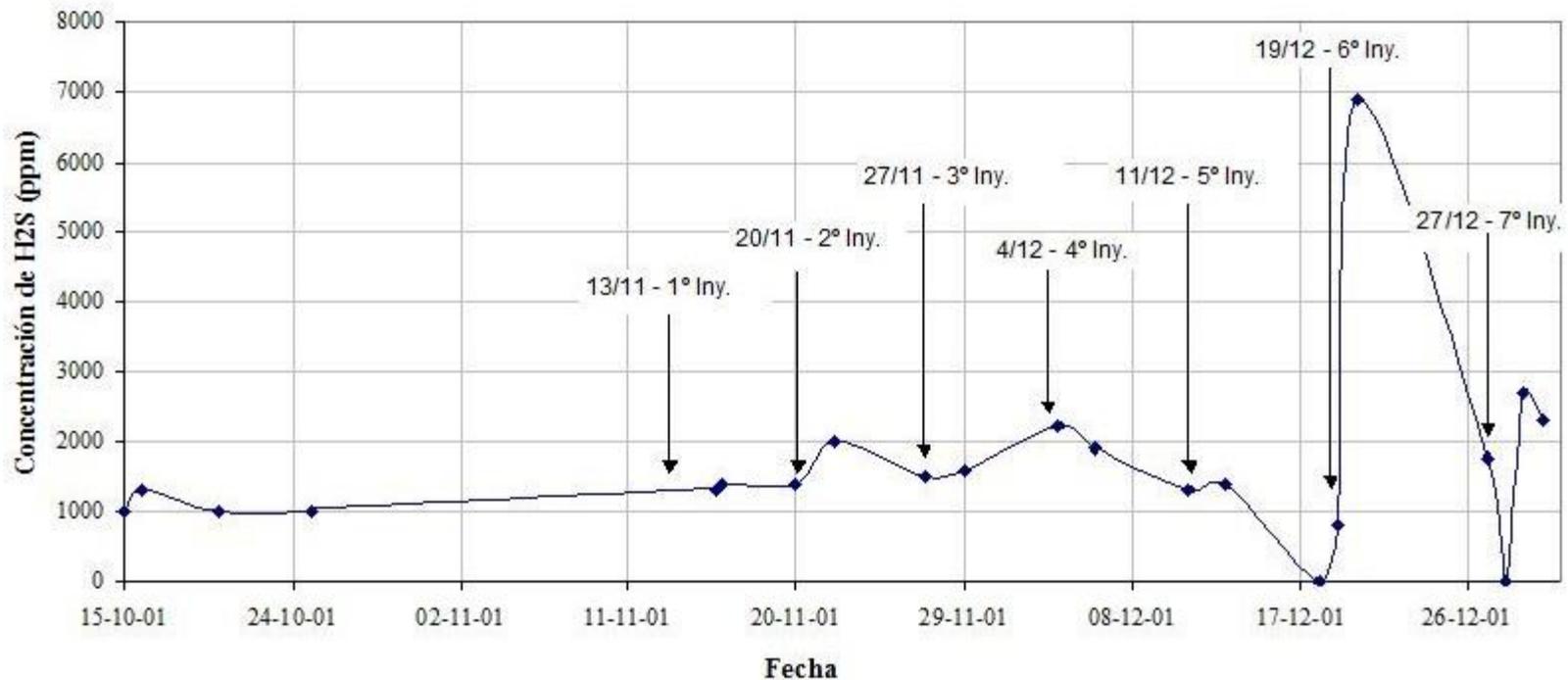


La respuesta fue positiva que varía desde un 88 % de remoción de sulfhídrico al principio a un 40 % promedio en las sucesivas inyecciones.

Después de efectuada la primera inyección, al poner el pozo en funcionamiento, se observa una baja concentración de nitrato en el agua de producción







En base a la experiencia obtenida en la aplicación de la Técnica Exclusión Biocompetitiva para remoción de Sulhídrico, consideramos importante desarrollar las siguientes etapas:

Evaluar la aplicación de la Técnica Exclusión Biocompetitiva trabajando con pozos inyectoros optimizando la formulación de los nutrientes

Evaluar nuevas formulaciones de nutrientes para pozos productores en cada yacimiento

En la configuración inyector – productor

- 1- Los tiempos de residencia son mayores
- 2- En algunos reservorios el efecto de la inyección puede durar varios meses una vez disminuida la presencia de SRB
- 3- En este caso es conveniente combinar la inyección de nitratos con tratamiento biológico de aguas de producción se logra un doble efecto beneficioso
- 4- Estos procedimientos se pueden aplicar al agua coproducida, junto con el agua de flushing y usarlo como agua de fractura

