

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 905 643**

21 Número de solicitud: 202031026

51 Int. Cl.:

G01N 21/63 (2006.01)

E21B 47/12 (2012.01)

G08C 23/06 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

09.10.2020

43 Fecha de publicación de la solicitud:

11.04.2022

Fecha de concesión:

13.06.2023

45 Fecha de publicación de la concesión:

20.06.2023

73 Titular/es:

**REPSOL S.A. (50.0%)
Calle Méndez Álvaro 44
28045 Madrid (Madrid) ES y
INDRA SOLUCIONES TECNOLOGÍAS DE LA
INFORMACIÓN S.L.U. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**PEÑA DíEZ, José LuÍs;
SANZ SANZ, Paula;
JARA GALÁN, María Estrella;
GALLO VALVERDE, Emilio;
GIL-ROSTRA, Jorge;
YUBERO VALENCIA, Francisco;
RODRÍGUEZ GONZÁLEZ-ELIPE, Agustín;
RICO GAVIRA, Victor;
SEGOVIA VARGAS, Daniel;
GARCÍA LAMPÉREZ, Alejandro;
RIVERA LAVADO, Alejandro;
HOLGADO BOLAÑOS, Miguel;
QUINTERO MORENO, Sergio;
SANZA GUTIERREZ, Francisco Javier;
CASQUEL DEL CAMPO, Rafael;
LAVIN HUEROS, Alvaro;
LAGUNA HERAS, María Fe;
RIESGO ALCALDE, Teresa;
PORTILLA BERRUECO, Jorge;
LANZA GUTIERREZ, Jose Manuel y
MARIÑO ANDRÉS, Rodrigo**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **SISTEMA DE IDENTIFICACIÓN IN SITU DE PRODUCTOS PETROLÍFEROS EN YACIMIENTOS**

ES 2 905 643 B2

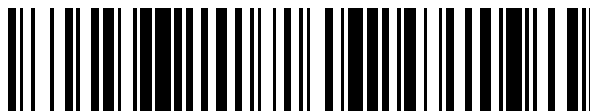
Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 905 643**

21 Número de solicitud: 202031026

57 Resumen:

Sistema de identificación in situ de productos petrolíferos en yacimientos, que comprende una unidad sensora con un primer transductor fotónico resonante provisto de celdas fotónicas (11) de nanopilares resonantes y/o celdas fotónicas (12) de nanoporos estructurados en capas resonantes y un segundo transductor fotónico de transreflexión con un espejo (12a) de transreflexión preferiblemente en el NIR y/o un circuito resonante en el rango de la radiofrecuencia; medios (20) de interrogación para generar una señal óptica de interrogación; una unidad (30) de análisis e identificación para analizar los patrones de interferencia óptica generados y los espectros de transreflexión o la variación de la frecuencia de resonancia y para identificar el producto petrolífero en base a dicho análisis; y una (40) línea de comunicación multicanal.

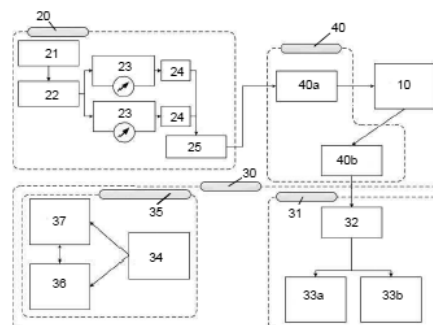


Fig. 5

ES 2 905 643 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN

SISTEMA DE IDENTIFICACIÓN IN SITU DE PRODUCTOS PETROLÍFEROS EN YACIMIENTOS

5

SECTOR TÉCNICO

Esta invención es de utilidad en la industria petrolera y muy especialmente en el sector de la extracción de productos petrolíferos en instalaciones, yacimientos y/o prospecciones petrolíferas, así como en el sector del
10 seguimiento de procesos en refinerías petrolíferas e instalaciones semejantes.

Más en particular, la presente invención se refiere a un sistema capaz de identificar crudos in situ y en tiempo real en un yacimiento de productos petrolíferos, es decir, en la propia ubicación en la que se encuentran dichos
15 productos.

Una de las ventajas del sistema según la presente invención es, por tanto, que hace innecesario el tener que transportar muestras de dichos productos petrolíferos desde la posición del yacimiento, hasta otra ubicación diferente,
20 para que puedan ser analizados.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los productos petrolíferos, por ejemplo los crudos, son mezclas complejas formadas por hidrocarburos líquidos y otros componentes, tales como
25 componentes volátiles disueltos, asfaltenos y resinas (que habitualmente se encuentran en suspensión coloidal), sólidos dispersados e incluso agua emulsionada. En consecuencia, la composición y distribución específica de hidrocarburos de un producto petrolífero puede variar notablemente de un caso a otro.

30

Por ello, para poder decidir cuál es el uso más adecuado para un producto petrolífero presente en un yacimiento y gestionarlo adecuadamente, es muy importante poderlo identificar y clasificar en base a su composición química y a la distribución específica de los distintos hidrocarburos de los que consta. En el
5 estado de la técnica se conocen diversos métodos destinados a este fin, así como para poder detectar posibles variaciones en la composición del producto petrolífero durante la explotación del yacimiento.

La mayoría de los métodos de identificación de productos petrolíferos del
10 estado de la técnica están basados en el hecho de que ciertas propiedades físico-químicas de dichos crudos petrolíferos, tales como -por ejemplo- su índice de refracción, densidad, viscosidad o espectro de absorción óptica, varían dependiendo del producto petrolífero del que se trate y de las fracciones específicas de hidrocarburos y otros componentes que están presentes en el
15 mismo.

Los métodos del estado de la técnica empleados más frecuentemente en el laboratorio para la identificación y clasificación de crudos y otros productos petrolíferos están basados en técnicas de cromatografía de gases, detección
20 por ionización de llama y/o espectroscopía de masas.

Por otro lado, los productos petrolíferos suelen encontrarse en yacimientos (expresión que en esta descripción engloba -entre otros- a los pozos, instalaciones y/o prospecciones petrolíferas), ubicados bajo tierra a grandes
25 profundidades, habitualmente, mayores que 1 Km.

Esto provoca que los productos petrolíferos allí acumulados estén sometidos, en la mayoría de los casos, a unas condiciones extremas: frecuentemente la presión es superior a los 800 bares y la temperatura es igual o superior a los
30 170°C.

Las elevadas temperaturas, presiones y profundidades a las que se encuentran los yacimientos de productos petrolíferos y las restricciones de accesibilidad que estas condiciones imponen, impiden aplicar los métodos convencionales - anteriormente descritos- en la propia ubicación del yacimiento, para analizar in situ los productos petrolíferos.

Por ello, para poder identificar los productos petrolíferos y determinar la distribución de los hidrocarburos que están presentes en un yacimiento de productos petrolíferos, lo más habitual es extraer una muestra de dicho producto petrolífero y transportarla posteriormente -para que pueda ser analizada- hasta un lugar especializado, normalmente un laboratorio, en el que las condiciones ambientales son las propias de condiciones normales: temperatura próxima a la temperatura ambiente (entre 20 y 25 °C) y presión próxima a la presión atmosférica (1,01 Bar).

Una vez allí, se estudian las propiedades físicas de la muestra extraída, tales como su densidad, índice de refracción, viscosidad y comportamiento óptico para poder identificar el producto petrolífero y estimar la composición química de las distintas sustancias de las que se compone.

El hecho de tener que transportar la muestra hasta otra ubicación diferente conlleva, entre otras, las siguientes desventajas: complica el procedimiento de análisis de los productos petrolíferos, lo ralentiza y aumenta los costes asociados al mismo. Además, durante el transporte de la muestra pueden producirse alteraciones de su contenido en fragmentos volátiles.

En vista de dichas desventajas, se han desarrollado varios sistemas de análisis in situ de yacimientos de productos petrolíferos.

Así, por ejemplo, existen varios sistemas de análisis de productos petrolíferos basados en los llamados “sensores de núcleo de hielo” (en inglés, “Ice Core Sensors”). Estos sistemas emplean redes de sensores, en las que cada uno de

dichos sensores está diseñado específicamente para detectar la huella óptica (en el rango del infrarrojo medio y lejano) de unos componentes químicos predeterminados. La variación de intensidad de dicha huella óptica permite determinar la concentración del compuesto químico correspondiente.

5

No obstante, gran parte de los componentes ópticos empleados en dichos sistemas con sensores de núcleo de hielo (tales como las fuentes ópticas, detectores y fibras ópticas), son más costosos de lo habitual al tener que cumplir con unas características técnicas especiales, que les permitan trabajar correctamente en el rango del infrarrojo medio y lejano (es decir, aquellos rangos del espectro electromagnético con una longitud de onda comprendida entre los 2.500 nm y los 1.000 μm). De hecho, el precio de dichos componentes es, frecuentemente, del orden de cuatro veces superior al de los componentes ópticos diseñados para trabajar en el espectro visible.

15

También se conocen varios sistemas de análisis de productos petrolíferos basados en herramientas de sensor óptico de retención de gas (también conocidas por su acrónimo en inglés, GHOST). Dichos sistemas Ghost son capaces de detectar cambios de índice de refracción de una muestra de producto petrolífero para determinar si dicha muestra contiene petróleo, gas o agua. Para esto miden la diferencia de intensidad en la luz en una longitud de onda concreta reflejada por la muestra.

Los sistemas Ghost sólo son capaces de diferenciar si la muestra contiene petróleo, gas o agua, por lo que sería ventajoso desarrollar sistemas de identificación de productos petrolíferos más versátiles y que fuesen capaces de inferir diferentes propiedades físico-químicas características de dichos productos petrolíferos.

Se conocen, igualmente, varios sistemas basados en los sensores de fibra de ión selectivo (ISF), los cuales miden la concentración concreta de especies químicas que reaccionan con unas fibras especiales que son selectivas a

ciertos iones. Al igual que en el caso anterior, sería ventajoso desarrollar sistemas de identificación de productos petrolíferos más versátiles que fuesen capaces de clasificar crudos, infiriendo sus propiedades en lugar de solo detectar ciertos componentes químicos.

5

Los espectrómetros de onda evanescente de fibra óptica en fondo de pozo son capaces de medir variaciones del espectro de absorbanza óptica en el infrarrojo medio. Para ello, emplean como transductor una fibra óptica cuyo recubrimiento se ha eliminado parcialmente y que entra en contacto directo con la muestra de producto petrolífero a identificar.

10

Una desventaja de los espectrómetros de onda evanescente es la escasa resistencia mecánica de sus elementos de medición que consisten, según lo dicho anteriormente, en núcleos de fibra óptica desnudos.

15

En el documento WO201633199 se describe un sistema de control en tiempo real para un interferómetro de fibra óptica que puede utilizarse en la exploración remota de pozos petrolíferos. Los sistemas descritos en dicho documento están basados en la tecnología de sensores acústicos distribuidos (también conocida por su acrónimo en inglés, DAS) y están diseñados para poder medir la energía acústica distribuida a la largo de una guía de ondas óptica, mediante detección de retrodispersión Raleigh.

20

Estos sistemas basados en sensores DAS permiten calcular la composición de un producto petrolífero ubicado en un yacimiento, así como estimar la proporción de crudo en agua. Dichos sistemas, al igual que los otros sistemas de análisis in situ de yacimientos de productos petrolíferos de la técnica anterior -arriba descritos- están diseñados para medir propiedades de crudos acumulados en el fondo de un pozo petrolífero exclusivamente durante la fase de perforación de dicho pozo petrolífero.

25

30

Por ello, en el sector técnico del análisis de productos petrolíferos aún existe la necesidad de desarrollar nuevos sistemas de identificación in situ que sean capaces de operar de forma continua (a tiempo real) y no sólo durante la fase de perforación. Asimismo, también sería ventajoso desarrollar sistemas de
5 identificación de productos petrolíferos más versátiles, que fuesen capaces de inferir diferentes propiedades físico-químicas características de dichos productos petrolíferos, y que las proporcionasen en tiempo real.

El documento US 200717400A divulga un opto-reflectómetro destinado a la
10 detección de ondas de presión acústicas que puede emplearse para la detección de bolsas de petróleo. No obstante, los dispositivos descritos en este documento presentan desventajas similares a las ya mencionadas con relación al documento WO201633199.

15 Por otro lado, es importante señalar que para que un sistema de identificación in situ de productos petrolíferos pueda funcionar adecuadamente es necesario que sea capaz de soportar, según lo visto anteriormente, las difíciles condiciones de presión, profundidad y temperatura a las que se encuentran habitualmente sometidas los yacimientos de crudos petrolíferos, así como el
20 carácter químicamente agresivo de los mismos.

Asimismo, dicho sistema de identificación debería de ser capaz de recopilar toda la información necesaria para realizar la identificación con la suficiente precisión y transmitirla, sin pérdidas excesivas, hasta la unidad del sistema
25 encargada de realizar dicho análisis. Por ello, también es deseable mejorar los procedimientos de identificación de crudos petrolíferos para poder obtener unos resultados más fiables.

Además, sería ventajoso desarrollar un sistema de identificación capaz de
30 medir en tiempo real, en continuo y no solo durante la perforación del pozo petrolífero.

Por otro lado, en los yacimientos de productos petrolíferos habitualmente y según lo ya anticipado, están presentes distintos componentes formando dos o más fases diferentes. De hecho, en la mayoría de yacimientos es habitual encontrar una combinación de crudo, gases y agua. Por ello, es preciso que el sistema de identificación sea capaz de determinar las composiciones de crudo, gas y agua presentes en un yacimiento de productos petrolíferos.

En el estado de la técnica se conocen diversos sensores para detectar la presencia o ausencia de sustancias químicas o biológicas en fluidos, por ejemplo aceites. Así, por ejemplo, la solicitud de patente WO2010/0066727 divulga un sistema para detectar la presencia/ausencia de sustancias químicas o biológicas que comprende un sustrato translucido, sobre el que se extienden una pluralidad de objetos configurados para dispersar la radiación electromagnética y provistos de estructuras para generar una resonancia plasmónica de superficie localizada, una fuente de luz unida a una fibra óptica de interrogación y unos detectores.

Los sistemas de detección contemplados en dicho documento WO2010/0066727 están pensados principalmente para aplicaciones biomédicas (tal y como se menciona, por ejemplo en la pág. 5 líneas 14 a 22 de dicho documento, así como en todos los ejemplos dados en las págs. 20-21), un campo remoto al de la presente invención. Además, dichos sistemas de detección no se han diseñado, por tanto, de forma que puedan soportar las condiciones extremas de presión, profundidad, y temperatura a las que se encuentran habitualmente sometidos los yacimientos de crudos petrolíferos, así como el carácter químicamente agresivo de dichos crudos petrolíferos.

Por otro lado, la solicitud PCT nº WO2005/088270 divulga sensores para monitorizar fluidos densos, por ejemplo aceites. Dichos sensores están previstos para usarse en combinación con un aparato de reflexión interna atenuada (ATIR) que comprende un sensor de onda evanescente, un módulo

para alojar dicho sensor y un conector óptico para conectar el sensor al aparato ATIR.

5 No obstante, dicho sensor tampoco se ha diseñado para poder soportar condiciones extremas de presión, composición química, profundidad y temperatura a las que se encuentran habitualmente sometidos los yacimientos de productos petrolíferos.

10 Asimismo, se conocen diversas celdas fotónicas, utilizadas para analizar ópticamente las propiedades físico-químicas de distintas clases de disoluciones acuosas, por ejemplo, las celdas fotónicas de nano-pilares resonantes y las celdas fotónicas de nano-poros estructurados en capas resonantes. No obstante, dichas celdas fotónicas no se han utilizado hasta la fecha para la identificación in situ de yacimientos de crudos petrolíferos.

15

Las celdas fotónicas de nano-pilares resonantes comprenden, habitualmente una serie de nanopilares ordenados donde se apilan varias capas delgadas según una estructura de un reflector de Bragg donde se incluye además una capa que actúa como cavidad resonante.

20

Tal y como divulgan, por ejemplo Hernández A.L et Al en "*Resonant Nanopillars Arrays for Label Free biosensing*" Optics Letters 41(23), 5430, esta distribución de capas, así como la topografía específica de los nano-pilares resonantes, generan un patrón de interferencia en la luz cuya posición en longitud de onda depende del índice de refracción del medio en que las estructuras estén sumergidas. A consecuencia de ello, las celdas fotónicas de los nano-pilares resonantes permiten detectar cambios en el índice de refracción de los fluidos que rellenan el espacio que hay entre los nano-pilares.

25

30 Por otro lado, los nano-poros estructurados en capas resonantes, se divulgan - por ejemplo- en Manuel Oliva-Ramírez et Al "*Liquids Analysis with optofluidic Bragg Microcavities ACS Appl. Matter Interfaces*" 2013, 5, 6743-6750. Dichos

nano-poros estructurados en capas resonantes comprenden una cavidad de Bragg unidimensional hecha a partir de un apilamiento de capas porosas, formadas por deposición en ángulo oblicuo. De forma similar al caso anterior, en dichas estructuras fotónicas se produce un cambio en la posición de los
5 picos resonantes cuando los nano-poros se llenan con líquidos de diferentes índices de refracción.

También se conoce otro tipo técnica espectroscópica, llamada espectroscopia de transreflexión. En el caso de la espectroscopía de transreflexión en el NIR,
10 los sistemas de transducción son más simples y consisten en un espejo que refleja la luz en ese rango de longitudes de onda y un sistema de colección de la luz. En general, para este propósito, se utilizan espejos metálicos que presentan sin embargo una reactividad química considerable que hace previsible su degradación en el ambiente corrosivo dentro de los yacimientos.
15 Una alternativa divulgada recientemente en García-Valenzuela et al. "SiO_x by magnetron sputtered revisited: Tailoring the photonic properties of Multilayers" en Appl. Surf. Sci. 2019, 488, 791-800 consiste en fabricar un espejo de Bragg formado por el apilamiento de capas de SiO₂ y SiO_x ($x < 2$) or Si que refleje en la región NIR y con una considerable estabilidad química en las condiciones de
20 trabajo de un yacimiento de crudos.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

A fin de solucionar los problemas y desventajas descritos con relación a la técnica anterior, un primer objeto de la presente invención se refiere a un
25 sistema de identificación in situ de productos petrolíferos en yacimientos, caracterizado porque comprende:

- i) una unidad sensora provista, al menos, de:
 - un primer transductor, de tipo fotónico resonante, que comprende al
30 menos una celda fotónica de nano-pilares resonantes o al menos una celda fotónica de nano-poros estructurados en capas resonantes, estando dicha celda fotónica configurada para generar un patrón de interferencia

óptica predeterminado cuando incide sobre ellas una señal óptica de interrogación, siendo dicho patrón de interferencia diferente cuando las celdas están en contacto con un producto petrolífero;

- un segundo transductor seleccionado entre

5 a) un transductor fotónico de transreflexión que comprende al menos un espejo de transreflexión, estando dicho espejo de transreflexión configurado para entrar en contacto con el producto petrolífero y para reflejar al menos una porción de la señal óptica de interrogación que ha
10 atravesado el producto petrolífero (conocida como señal óptica de transreflexión); y

b) un transductor de radiofrecuencia, que comprende un circuito resonante configurado para resonar a una frecuencia de resonancia predeterminada en el rango de la radio frecuencia, siendo dicha
15 frecuencia de resonancia diferente cuando el transductor de radiofrecuencia está en contacto con un producto petrolífero;

ii) unos medios de interrogación, provistos de una fuente óptica configurada para generar una señal óptica de interrogación con un espectro de longitudes de onda predeterminado;

20 iii) una unidad de análisis e identificación configurada para analizar al menos:

a) los patrones de interferencia óptica generados en las celdas fotónicas del primer transductor; y

25 b) el espectro de la señal óptica de transreflexión reflejada por el espejo de transreflexión del segundo transductor cuando se utiliza un transductor fotónico de transreflexión y/o la variación de la frecuencia de resonancia en el rango de la radio frecuencia cuando se utiliza un transductor de radio frecuencia;

30

estando configurada, además, la unidad de análisis e identificación para identificar el producto petrolífero presente en el yacimiento a partir de los resultados de dichos análisis; y

- 5 iv) una línea de comunicación multicanal que comprende fibras ópticas y está configurada para:
- a) transportar la señal óptica de interrogación, desde los medios de interrogación hasta la unidad sensora y para transmitir los patrones de interferencia óptica en la forma de una señal óptica de respuesta, desde
10 las celdas fotónicas de primer transductor de la unidad sensora, hasta la unidad de análisis; y para
- b) transmitir la señal óptica de transreflexión reflejada por el espejo de transreflexión del segundo transductor hasta la unidad de análisis y/o transmitir señales de radiofrecuencia desde la unidad de interrogación
15 hasta el transductor de radiofrecuencia y desde el transductor de radiofrecuencia hasta la unidad de interrogación.

Las celdas fotónicas de nano-pilares resonantes (RNP) de uso en la presente invención comprenden, al menos, una agrupación de nano-pilares, teniendo
20 dichos nano-pilares un diámetro aproximado del orden de 200 nm y una altura aproximada de 1.900-2.200 nm y que tienen la estructura típica de un conjunto de microcavidades de Bragg.

Las celdas fotónicas de nano-poros estructurados (BMC) de uso en la presente invención están formadas por el apilamiento de capas porosas de dos
25 materiales con un índice de refracción alto (H), por ejemplo en el rango de 1,7-1,8 y bajo (L) por ejemplo en el rango de 1,2-1,3, con un espesor alrededor de 100 nm definiendo también una estructura típica de reflectores de Bragg. La estructura la integran dos reflectores de Bragg integrando un número variable
30 de bicapas HL separados por una capa del material L con mucho mayor espesor formando lo que se denomina un defecto óptico. El conjunto, con un

espesor aproximado de 1000-1500 nm forma lo que se denomina una microcavidad de Bragg.

5 Las celdas fotónicas de nano-pilares resonantes (RNP) y las celdas fotónicas de nano-poros estructurados (BMC) de uso en la presente invención tienen, preferiblemente, un rango de trabajo comprendido entre los 500 y los 800 nm, que pertenece al espectro visible.

10 Asimismo, en la presente invención cada nano-pilar está preferiblemente formado por una agrupación de 10 multicapas. A su vez, cada multicapa está preferiblemente formada por una serie de láminas alternas de SiO₂ (con un espesor del orden de 110nm) y de Si₃N₄ (con un espesor del orden de 97 nm). La cavidad resonante en la mitad del pilar también está hecha en SiO₂, y tiene un grosor aproximado de 200nm.

15 Por otra parte, las celdas fotónicas, tanto RNP como BMC, se han formado crecidas preferiblemente sobre un substrato de cuarzo de 500 μm de espesor.

20 Se ha podido comprobar que, tanto las celdas fotónicas de nano-pilares resonantes, como las celdas fotónicas de nano-poros estructurados en capas resonantes, son capaces de soportar sin deteriorarse de forma apreciable las difíciles condiciones de temperatura, presión, composición química y profundidad a las que se encuentran habitualmente los yacimientos de productos petrolíferos. Asimismo, pueden emplearse para analizar dichos
25 productos petrolíferos, sin que su rendimiento se vea afectado negativamente por dichas condiciones adversas.

Igualmente, tanto los transductores fotónicos de transreflexión (dotados de al menos un espejo de transreflexión), como los transductores de radiofrecuencia
30 (dotados de un circuito resonante en el rango de la radio frecuencia), son capaces igualmente de soportar las difíciles condiciones de temperatura,

presión y profundidad a las que se encuentran habitualmente los yacimientos de productos petrolíferos.

5 En una realización preferida de la invención, al menos un espejo de transreflexión del transductor fotónico de transreflexión es un espejo de infrarrojo cercano (NIR) es decir, un dispositivo capaz de reflejar la radiación electromagnética en el rango del infrarrojo cercano. Asimismo, los espejos de transreflexión de uso en la presente invención consisten preferiblemente en un espejo de Bragg formado por un apilamiento de capas de SiO₂ y SiOx/Si.

10

A lo largo de la presente invención se considera que el infrarrojo cercano (NIR) es aquella región del espectro electromagnético cuya longitud de onda está comprendida entre los 800 y los 2.500 nanómetros, pudiéndose seleccionar la zona de longitudes de onda deseada dentro de ese rango modificando la estructura de los espejos de transreflexión de infrarrojo cercano (NIR) utilizados en las correspondientes realizaciones de la presente invención.

15

De forma similar, se considera que la radiofrecuencia (RF) es aquella región del espectro electromagnético cuya longitud de onda está comprendida entre los 10⁻³ y los 10⁸ metros, pudiéndose seleccionar la zona de longitudes de onda deseada dentro de ese rango.

20

La unidad de análisis del sistema de identificación de la presente invención está configurada para analizar los patrones de interferencia óptica generados en las celdas fotónicas del primer transductor. A partir de esta comparación pueden obtenerse a tiempo real parámetros característicos del producto petrolífero que se encuentra en el yacimiento, tales como su índice de refracción, viscosidad, densidad, composición (distribución de cadenas de carbono), contenido de agua y salinidad.

25

30

Asimismo, en aquellas realizaciones de la invención provistas de un transductor de transreflexión, la unidad de análisis también está configurada para analizar

el espectro de la señal óptica de transreflexión (es decir, el espectro de la porción de la señal óptica de interrogación que es reflejada por el espejo de transreflexión tras alcanzar el producto petrolífero) y compararlo con el de la señal óptica de interrogación inicial. De esta forma, el sistema según la
5 presente invención es capaz de deducir cuál es el espectro de absorción de dicho producto petrolífero. A partir de dicho espectro de absorción óptica puede deducirse información relevante para identificar el producto petrolífero, por ejemplo, acerca de la distribución de cadenas de carbono y grupos funcionales de los hidrocarburos que están presentes en dicho producto petrolífero o la
10 presencia de otros componentes como partículas en suspensión, agua o gases disueltos.

Por último, en aquellas realizaciones de la invención provistas de un transductor de radiofrecuencia, la unidad de análisis también está configurada
15 para analizar la variación de la frecuencia de resonancia que se produce cuando el circuito resonante entra en contacto con el producto petrolífero. A partir de dicha comparación pueden extraerse parámetros característicos del producto petrolífero que se encuentra en el yacimiento, tales como la distribución de cadenas de carbono de los hidrocarburos que están presentes
20 en dicho producto petrolífero, la densidad del producto petrolífero, así como la presencia de agua.

Asimismo, en aquellas realizaciones de la invención en las que está presente un transductor de radiofrecuencia: i) los medios de interrogación están
25 provistos -además- de un transmisor y un receptor de radio frecuencia y ii) la línea de comunicación multicanal está provista – además- de una guía de onda de RF configurada para conducir señales de radiofrecuencia desde los medios de interrogación hasta el transductor de radiofrecuencia y desde el transductor de radiofrecuencia hasta los medios de interrogación.

30

Dicho transmisor está configurado, preferiblemente, para generar un tono ajustable en un rango de frecuencias predefinido, perteneciente a la región de la radiofrecuencia (RF).

- 5 El uso combinado de un transductor fotónico resonante con transductores de otro tipo (fotónico de transreflexión y/o de radio frecuencia), que contempla el sistema según la presente invención permite un análisis e identificación más robusto del producto petrolífero, puesto que la información obtenible por cada uno de ellos es complementaria entre sí. Además, el sistema de identificación
- 10 de productos petrolíferos según la presente invención es capaz de operar de forma continua (es decir, a tiempo real) y no sólo durante la fase de perforación.

Preferiblemente, el espejo de transreflexión del transductor fotónico de

15 transreflexión es un espejo formado por apilamiento de capas de de un material dieléctrico como SiO_2 y de un material seleccionado entre Si o SiO_x , preferiblemente con valores de x muy bajos o cero para aumentar la diferencia entre los índices de refracción entre las capas apiladas. Estos materiales son estables en las condiciones de análisis de productos petrolíferos que son

20 objetivo de esta invención, superando en prestaciones y estabilidad a los espejos metálicos comúnmente utilizados en este tipo de estructuras.

El Si, SiO_x ($0 < x < 1$) y SiO_2 son materiales transparentes en la región del infrarrojo cercano y el apilamiento resultante se comporta como un espejo de

25 Bragg unidimensional debido a la gran diferencia en el índice de refracción en la región del NIR que existe entre las capas de SiO_2 y las capas de Si / SiO_x (entre 1.4 a 1.500 nm en el caso del SiO_2 y aproximadamente 3,4 a 1.500 nm en el caso del Si ó SiO_x para valores de x próximos a cero, aunque en este último caso puede variar en función de su estequiometría). Dependiendo del

30 contraste entre el índice de refracción y/o e espesor de las capas individuales los apilamientos pueden fabricarse para registrar selectivamente regiones predeterminadas del espectro NIR. Asimismo, los apilamientos formados por

capas de estos materiales son capaces de soportar las difíciles condiciones de presión, temperatura y profundidad a las que se encuentran habitualmente los yacimientos de productos petrolíferos y poseen, además, una elevada resiliencia química que permiten utilizarlos de forma prolongada para analizar
5 productos petrolíferos.

En una realización preferida de la invención, el espejo de transreflexión es un espejo dieléctrico formado por apilamiento de capas de Si y de SiO₂, habiéndose elegido el espesor de las distintas capas para que dicho espejo
10 trabaje en el rango de longitudes de onda comprendido entre los 800 nm y los 1.700 nm.

Preferiblemente, el transductor de radiofrecuencia de uso en los sistemas según la invención comprende:

- 15 - un sustrato dieléctrico con forma de lámina, provisto de dos caras opuestas entre sí;
- un circuito resonante provisto de tiras eléctricamente conductoras, dispuestas sobre la primera cara del sustrato dieléctrico y configuradas para definir una línea de conducción y al menos dos resonadores
20 eléctricos dispuestos simétricamente en torno a la línea de conducción; y
- un revestimiento metalizado, dispuesto sobre la segunda del sustrato dieléctrico;

estando un primer extremo de la línea de conducción dispuesto en circuito abierto y un segundo extremo a conectado a un puerto eléctrico configurado
25 para poner la línea de conducción a un potencial eléctrico predeterminado.

Cuando este transductor de radiofrecuencia está modo operativo, las variaciones de potencial de la línea inducen corrientes en uno y otro resonador estableciendo una frecuencia de resonancia del transductor. La frecuencia de
30 resonancia propia de dicho transductor, depende de la extensión y forma de las tiras conductoras, por lo que en los sistemas según la presente invención,

dichas tiras se dimensionan de tal forma que la frecuencia de resonancia propia del transductor se encuentra dentro del rango de la radiofrecuencia.

5 Por otro lado, si el medio que rodea al transductor y/o las propiedades físicoquímicas del mismo varían, la frecuencia de resonancia del transductor también cambia en consecuencia, lo que permite emplearlo para la identificación de productos petrolíferos.

10 Preferiblemente, el puerto eléctrico es un conector SMA y los resonadores comprenden tiras eléctricamente conductoras dispuestas en espiral. Dicha forma en espiral permite obtener una respuesta más sensible en frecuencia con menores dimensiones en comparación con otras geometrías.

15 Las tiras eléctricamente conductoras de los resonadores están hechas preferiblemente de cobre. Asimismo, dichas tiras de cobre están preferiblemente provistas de un recubrimiento externo de oro, lo que evita la corrosión.

20 Asimismo, el sustrato dieléctrico es preferiblemente un metamaterial que comprende politetrafluoro etileno (PTFE), fibras de vidrio y materiales cerámicos. Un ejemplo de posible material cerámico de uso en el sustrato dieléctrico descrito anteriormente es Rogers AD1000 (marca comercial). Una cobertura protectora (por ejemplo, de Kapton) evita la contaminación del sustrato por parte de la muestra.

25

A los efectos de la presente invención se sobreentiende que un metamaterial es un material artificial que presenta propiedades inusuales (especialmente propiedades electromagnéticas) que proceden de la estructura diseñada y no de su composición, es decir, dichas propiedades son distintas a las de sus
30 constituyentes.

El uso de este tipo de metamateriales permite, por un lado, que dicho sustrato dieléctrico soporte las difíciles condiciones de presión, composición química, profundidad y temperatura a las que se encuentran sometidas los yacimientos de productos petrolíferos y que, simultáneamente, dicho sustrato posea una permitividad relativa del orden de 10, lo que facilita su miniaturización.

Preferiblemente, en los sistemas según la presente invención, el primer transductor comprende los dos tipos de celdas fotónicas descritas anteriormente. En otras palabras, el primer transductor fotónico resonante comprende al menos una celda fotónica de nano-pilares resonantes y al menos una celda fotónica de nano-poros estructurados en capas resonantes.

En una realización preferida del sistema de identificación según la presente invención la unidad sensora está provista de los tres tipos de transductores diferentes ya descritos. Es decir: i) transductores fotónicos resonantes (con celdas fotónicas de nano-pilares resonantes y/o de nano-poros estructurados en capas resonantes); ii) transductores fotónicos de transreflexión y iii) transductores de radiofrecuencia. Y en el que todos los transductores actúan simultáneamente de la forma ya descrita anteriormente.

Más en particular, en dicha realización concreta de la presente invención, la unidad sensora está provista, al menos, de:

- un primer transductor, de tipo fotónico resonante, que comprende al menos una celda fotónica de nano-pilares resonantes o al menos una celda fotónica de nano-poros estructurados en capas resonantes, estando dicha celda fotónica configurada para generar un patrón de interferencia óptica predeterminado cuando incide sobre ellas una señal óptica de interrogación, siendo dicho patrón de interferencia diferente cuando las celdas están en contacto con un producto petrolífero;
- un segundo transductor fotónico de transreflexión, que comprende al menos un espejo de transreflexión, estando dicho espejo de transreflexión configurado

para entrar en contacto con el producto petrolífero y para reflejar al menos una porción de la señal óptica de interrogación que ha atravesado el producto petrolífero (conocida como señal óptica de transreflexión); y

5 - un tercer transductor, de radiofrecuencia, que comprende un circuito resonante, estando dicho circuito configurado para resonar a una frecuencia de resonancia predeterminada en el rango de la radio frecuencia, siendo dicha frecuencia de resonancia diferente cuando el transductor de radiofrecuencia está en contacto con un producto petrolífero.

10 Además, en esta realización concreta de la invención, la unidad de análisis configurada para analizar:

- los patrones de interferencia óptica generados en las celdas fotónicas del primer transductor;
- 15 - el espectro de la señal óptica de transreflexión reflejada por el espejo de transreflexión del segundo transductor; y
- la variación de la frecuencia de resonancia de dicho tercer transductor.

Asimismo, en esta realización concreta de la invención, la línea de
20 comunicación multicanal está provista – además- de una guía de onda de RF (que es precisamente la encargada de conducir las señales de radiofrecuencia desde los medios de interrogación hasta el transductor de radiofrecuencia y desde el transductor de radiofrecuencia hasta los medios de interrogación).

25 Por último, la línea de comunicación multicanal, además de fibras ópticas, también comprende un transmisor y un receptor de radio frecuencia y está configurada para:

- transportar la señal óptica de interrogación, desde los medios de
30 interrogación hasta la unidad sensora y para transmitir los patrones de interferencia óptica en la forma de una señal óptica de respuesta, desde

las celdas fotónicas de primer transductor de la unidad sensora, hasta la unidad de análisis;

- transmitir la señal óptica de transreflexión reflejada por el espejo de transreflexión del segundo transductor hasta la unidad de análisis; y

5 - conducir señales de radiofrecuencia desde la unidad de interrogación hasta el transductor de radiofrecuencia y desde el transductor de radiofrecuencia hasta la unidad de interrogación.

Preferiblemente, la unidad sensora comprende una lámina de soporte sobre la que están dispuestos el primer transductor, el segundo transductor y, si existe, el tercer transductor.

En una realización preferida de la invención, la unidad sensora está provista de un portasensor que comprende:

15 - una región de sujeción de la línea de comunicación multicanal, provista de férulas de superficie interior hueca, configuradas para permitir el paso a través de dicha superficie interior hueca de las fibras ópticas de la línea de comunicación multicanal;

20 - una región de alojamiento de la línea de comunicación multicanal, configurada para alojar las porciones finales de la fibra óptica de la línea de comunicación multicanal, y

- una región de retención de la lámina de soporte de la unidad sensora, configurada para disponer dicha unidad sensora de forma colindante a las porciones finales de la fibra óptica de la línea de comunicación multicanal, estando provista además la región de retención de un orificio configurado para permitir el paso del producto petrolífero hacia la unidad sensora.

30 El portasensor está preferiblemente fabricado, al menos parcialmente, de teflón (politetrafluoroetileno). Este material permite trabajar a condiciones de alta temperatura (hasta 260°C), alta presión y en entornos químicamente agresivos.

También posee un bajo coeficiente de rozamiento (coeficiente de rozamiento estático y dinámico teflón sobre teflón: 0,04) y una baja resistencia a la compresión (4-5 N/mm² a 1% de deformación, medida según la norma ASTM D695) por lo que puede alojar componentes del sistema de análisis de la
5 invención sin dañarlos y protegerlos de esfuerzos mecánicos externos.

Asimismo, el portasensor comprende preferiblemente piezas fabricadas en acero inoxidable 316, por ejemplo piezas de tornillería. Se prefiere este tipo de acero porque resiste mejor que otros aceros (por ejemplo, el acero inoxidable
10 304) a altas condiciones de temperatura y salinidad.

Las fibras ópticas de la línea de comunicación multicanal están preferiblemente protegidas de un recubrimiento protector, por ejemplo un recubrimiento depoliámidado. También puede utilizarse una resina epoxi 353 ND para sellar las
15 fibras ópticas dentro de las ferulas porque dicha resina resiste mejor que otras resinas a altas temperaturas.

Asimismo, la línea de comunicación multicanal comprende, preferiblemente, al menos un pasamuros que provisto de:

20

- una tapa, configurada para acoplarse de forma estanca a una sonda de análisis o alternativamente, a la boca de un orificio de acceso al yacimiento de producto petrolífero;

25

- al menos un agujero pasante, provisto en la tapa y configurado para permitir el paso de las fibras ópticas hacia la unidad sensora;

- al menos unos medios de apriete provistos de:

30

- i) un casquillo de apriete con una superficie interior hueca que permite el paso de las fibras ópticas hacia la unidad sensora;

- ii) unos medios de fijación, configurados para fijar el casquillo de apriete a una porción superior del agujero pasante;
- iii) un capuchón, configurado para acoplarse a la parte superior del casquillo de apriete;
- 5 iv) al menos un elemento deformable provisto de una superficie interior hueca que permite el paso de las fibras ópticas hacia la unidad sensora y dispuesto en el interior del casquillo de apriete, estando dicho elemento deformable configurado para deformarse cuando el
- 10 capuchón se acopla al casquillo de apriete y de forma que aprieta las fibras ópticas.

En una realización preferida de la invención, los medios de fijación del casquillo de apriete comprenden un roscado practicado en una porción inferior del casquillo de apriete y que es complementario a un roscado practicado en la porción superior del agujero pasante.

Los medios de interrogación óptica están preferiblemente provistos de:

- 20 - una fuente óptica, configurada para generar una señal óptica de interrogación;
- al menos un filtro sintonizable, configurado para limitar el espectro de la señal óptica de interrogación a un rango de longitudes de onda predeterminando;
- 25 - al menos un acoplador óptico dispuesto a continuación del filtro sintonizable; y
- 30 - al menos un multiplexor de emisión, configurado para alinear la salida del acoplador con las fibras ópticas de la línea de comunicación multicanal que transportan la señal óptica de interrogación desde los medios de interrogación hasta la unidad sensora.

En una realización preferida de la invención, los medios de interrogación óptica comprenden, además, un divisor de haz configurado para dividir la señal óptica de interrogación en dos partes, una primera parte cuyo rango de longitud de onda está dentro de la región visible y una segunda parte cuyo rango de longitud de onda está en el infrarrojo cercano. El divisor de haz es, preferiblemente, un espejo dicróico.

La unidad de análisis está preferiblemente provista de:

10

- medios de transducción optoelectrónica, configurados para convertir la señal óptica de respuesta y la señal óptica de transreflexión (si el sistema está provisto de un transductor fotónico de transreflexión) en señales eléctricas; y

15

- una unidad lógica programable, configurada para analizar al menos:

a) las señales eléctricas correspondientes a la señal óptica de respuesta y, b) las señales eléctricas correspondientes a la señal óptica de transreflexión, o la variación de la frecuencia de resonancia.

20

Los medios de transducción optoelectrónica comprenden, preferiblemente:

- un fotodetector configurado para trabajar en el rango visible del espectro electromagnético;
- 25 - un fotodetector configurado para trabajar en el rango del infrarrojo cercano;
- un multiplexor de recepción configurado para dirigir la señal óptica de respuesta al fotodetector que trabaja en el visible y para dirigir la señal óptica de transreflexión al fotodetector que trabaja en el infrarrojo cercano.

30

Los fotodetectores arriba indicados comprenden preferiblemente al menos un fotodiodo, configurado para convertir la señal óptica correspondiente (ya sea la señal óptica de respuesta, o la señal óptica de interrogación reflejada), en corrientes eléctricas.

5

Asimismo, los medios de transducción optoelectrónica también comprenden, preferiblemente:

- 10 - al menos un amplificador, configurado para convertir las corrientes eléctricas creadas por el fotodiodo en tensiones eléctricas amplificando su magnitud; y
- al menos un convertidor analógico digital (ADC), configurado para convertir las tensiones eléctricas obtenidas en el amplificador en señales electrónicas digitales.

15

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para completar la presente descripción de la invención y con el objetivo de ayudar a una mejor comprensión de las características técnicas de la invención, de acuerdo con ejemplos preferentes de realizaciones prácticas de la misma, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde, con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

25 Fig. 1.- Es una vista esquemática y no a escala, de los principales elementos de los que consta un sistema de análisis según la presente invención;

Fig. 2A.- Es una vista frontal en planta que muestra una posible realización de la unidad sensora de uso en el sistema de análisis según la presente invención;

30 Fig. 2B.- Es una vista en perspectiva de la unidad sensora mostrada en la Fig. 2A;

Fig. 2C.- Es una vista en perspectiva de una posible realización de un transductor fotónico resonante, con celdas fotónicas de nano-pilares resonantes;

- 5 Fig. 2D.- Es una vista en perspectiva de una posible realización de un transductor fotónico resonante, con celdas fotónicas de nano-poros estructurados en capas resonantes;

Fig. 2E.- Es una vista esquemática que muestra una posible realización de un transductor fotónico de transreflexión y su principio de funcionamiento;

10

Fig. 2F.- Es una vista de un conjunto de espejos de transreflexión que forma parte del transductor fotónico de transreflexión de la fig. 2E;

- 15 Fig. 2G.- Es una vista esquemática en planta que muestra una realización de un transductor de radio frecuencia de la unidad sensora;

Fig. 3A es una vista en planta que muestra una realización de la invención en la que el sistema de análisis comprende un portasensor y un pasamuros;

20

Fig. 4A es una vista en perspectiva que muestra una posible realización del pasamuros de uso en el sistema de análisis según la presente invención;

Fig. 4B muestra dos vistas en corte lateral del pasamuros de la Fig. 4A;

25

Fig. 4C es una vista en sección de una primera realización de un casquillo de apriete de un pasamuros de uso en el sistema de análisis de la presente invención;

- 30 Fig. 4D es una vista en sección de una segunda realización de un casquillo de apriete de un pasamuros de uso en el sistema de análisis de la presente invención;

Fig. 5 es un diagrama de bloques que muestra esquemáticamente una posible realización de la invención, en el que se muestran algunos de los elementos más importantes que componen el sistema de identificación;

5

Fig. 6A muestra tres imágenes SEM (imágenes de microscopio de barrido de electrones) que ilustran, respectivamente, una celda fotónica de nano pilares resonantes, una celda fotónica de nano-poros estructurados en capas resonantes y un espejo de transreflexión, de uso en el sistema de la invención;

10

Fig. 6B muestra tres gráficas que ilustran -respectivamente- el espectro de reflexión de la celda fotónica de nano pilares resonantes, la celda fotónica de nano-poros estructurados en capas resonantes y el espejo de transreflexión de la Fig. 6A.

15

Fig. 7A muestra el espectro de reflexión obtenido con transductor provisto de una celda fotónica de nano pilares resonantes, de uso en la presente invención;

20

Fig. 7B muestra el espectro de reflexión obtenido con transductor provisto de una celda fotónica nano-poros estructurados, de uso en la presente invención;

Fig. 7C muestra el espectro obtenido con transductor de radiofrecuencia, de uso en la presente invención; y

25

Fig. 7D muestra el espectro de reflexión obtenido con transductor óptico de transreflexión, de uso en la presente invención;

Referencias numéricas de las Figuras

- 30 (1) Yacimiento de producto petrolífero;
(1a) Producto petrolífero;
(2) Bolsa de gas;

- (3) Orificio de acceso al yacimiento de producto petrolífero;
- (4) Torre de perforación;
- (5) Tubería de perforación;
- (10) Unidad sensora;
- 5 (11) Transductor fotónico resonante (de la unidad sensora);
 - (11A) Celda fotónica de nano-pilares resonantes (del primer transductor);
 - (11B) Celda fotónica de nano-poros estructurados en capas resonantes (del primer transductor);
 - (12) Transductor fotónico de transreflexión (de la unidad sensora);
- 10 (12a) Espejo de transreflexión (del transductor fotónico de transreflexión);
 - (12b) Soporte (del transductor fotónico de transreflexión);
 - (12c) Férulas (del transductor fotónico de transreflexión);
 - (13) Transductor de RF (de la unidad sensora);
 - (13a) línea de conducción (del transductor de RF);
- 15 (13b) resonadores eléctricos (del transductor de RF);
 - (13c) puerto eléctrico (del transductor de RF);
 - (14) Sustrato dieléctrico (del transductor de RF);
 - (15) Sustrato de cuarzo (del transductor fotónico resonante);
- (20) Medios de interrogación;
- 20 (21) Fuente óptica;
 - (22) Divisor de haz;
 - (23) Filtro sintonizable;
 - (24) Acoplador óptico;
 - (25) Multiplexor de emisión;
- 25 (30) Unidad de análisis e identificación;
 - (31) Medios de transducción optoelectrónica;
 - (32) Multiplexor de recepción;
 - (33a) Fotodetector (espectro visible);
 - (33b) Fotodetector (NIR);
- 30 (34) Medios lógicos programables;
 - (35) Unidad lógica programable;
 - (36) Software de análisis;

- (37) Bases de datos;
- (40) Línea de comunicación multicanal;
- (40a) Fibra óptica que transporta la señal óptica de interrogación;
- (40b) Fibra óptica que transporta la señal óptica de respuesta/ transreflejada;
- 5 (50) Portasensor;
- (51) Región de sujeción de la línea de comunicación multicanal;
- (51a) Acoplador de tramos de fibra óptica;
- (52) Región de alojamiento de la línea de comunicación multicanal;
- (53) Región de retención del sustrato;
- 10 (56) Pletina del portasensor;
- (60) Pasamuros;
- (61) Tapa del pasamuros;
- (62) Agujero pasante del pasamuros;
- (63) Casquillo de apriete para ópticos;
- 15 (63a) Medios de fijación del casquillo de apriete;
- (64) Capuchón del casquillo de apriete;
- (65) Elemento deformable del casquillo de apriete;
- (66) Pieza de latón;
- (67) Junta de goma del pasamuros;
- 20 (68) Orificio pasante auxiliar (para RF);
- (69) Pieza de plástico;
- (70) Sonda de análisis; y
- (71) Conector estanco coaxial.

25 **DESCRIPCIÓN DE UNA REALIZACIÓN PREFERIDA**

A lo largo de la presente descripción, así como en las figuras adjuntas, los elementos que posean la misma función o una similar, se denotarán con las mismas referencias numéricas.

- 30 La Fig. 1 muestra, de forma esquemática, un sistema de análisis según la presente invención. Dicho sistema está destinado a analizar, en esta realización particular, el contenido de un yacimiento petrolífero.

En el ejemplo de aplicación del sistema de la invención ilustrado en dicha Fig. 1, el yacimiento petrolífero está provisto de una torre 4 de perforación, por medio de la cual se ha practicado un orificio 3 de acceso a un yacimiento 1 de producto petrolífero 1a. Por encima de dicho yacimiento está provista una bolsa 2 de gas natural en la que están presentes los hidrocarburos y componentes más volátiles del producto petrolífero 1a. Además, en el orificio 3 se ha dispuesto una tubería 5 de perforación a través de la cual se bombea el producto petrolífero para que suba hasta la superficie.

10

Por otro lado, el sistema de análisis de la invención consta de una unidad sensora 10 que se ha introducido a través del orificio 3 de acceso hasta entrar en contacto con el yacimiento 1 de producto petrolífero. La unidad sensora 10 está conectada a los medios 20 de interrogación y a la unidad 30 de análisis, a través de la línea 40 de comunicación multicanal.

15

Más en particular, la línea 40 de comunicación multicanal está conectada por uno de sus extremos a la unidad sensora 10 y discurre a lo largo de toda la extensión del orificio 3 de acceso hasta la ubicación de los medios 20 de interrogación y de la unidad 30 de análisis, conectándose por el segundo de sus extremos a dichos medios 20 y a dicha unidad 30.

20

En las Figs. 2A y 2B se ilustra una unidad sensora 10 de uso en un sistema de identificación según la presente invención.

25

En la realización mostrada en dichas figuras, la unidad sensora 10 comprende tres tipos diferentes de transductores: un transductor 11 fotónico resonante, un transductor 12 fotónico de transreflexión y un transductor 13 de radio frecuencia. Asimismo, el transductor 11 fotónico resonante comprende, a su vez, varias celdas fotónicas 11A de nano-pilares resonantes y varias celdas fotónicas 11B de nano-poros estructurados en capas resonantes.

30

El transductor 12 fotónico de transreflexión comprende, en esta realización de la invención, como espejo 12a de transreflexión un conjunto formado por cuatro espejos de infrarrojo cercano (NIR). Dicho conjunto de espejos 12a no es visible en las Figs. 2A y 2B, ya que está dispuesto en la cara interna del soporte 12b, pero puede apreciarse en la Fig. 2F. Además, en la Fig. 2E se muestran en detalle los distintos elementos de los que consta dicho transductor 12 fotónico de transreflexión.

De forma similar, el único elemento del transductor 13 de radio frecuencia que puede apreciarse en las Figs. 2A y 2B es el puerto eléctrico 13c. No obstante, en la Fig. 2G se muestran en detalle los distintos elementos de los que consta dicho transductor 13 de radio frecuencia.

En la Fig. 2C se muestra una posible realización de un transductor fotónico resonante 11 de uso en el sistema de análisis de la presente invención. En la realización aquí mostrada, dicho transductor fotónico resonante 11 está montado sobre un sustrato 15 hecho de cuarzo. En el caso aquí ilustrado, el transductor fotónico resonante 11 comprende celdas fotónicas 11A de nano-pilares resonantes.

20

En esta realización particular de la invención, dichas celdas fotónicas 11A de nano-pilares resonantes son celdas cuadradas de 1mm de lado y están formadas a partir de un proceso de fotolitografía.

La Fig. 2D muestra otra posible realización de un transductor fotónico resonante 11 similar al de la Fig. 2C, pero en la que el transductor fotónico resonante 11 comprende celdas fotónicas 11B de nano-poros estructurados en capas resonantes.

La Fig. 2E muestra esquemáticamente el funcionamiento de un transductor 12 fotónico de transreflexión de uso en la presente invención. Como puede apreciarse en dicha figura, el transductor 12 está provisto de un soporte 12b el

cual, en esta realización particular de la invención, comprende dos paredes separadas por un espacio vacío al que accede el producto petrolífero 1a, al introducir la unidad sensora 10 en el yacimiento 1.

- 5 La cara interior de una de dichas paredes del soporte 12b está provista de espejos 12a de transreflexión los cuales, en esta realización de la invención, son del tipo de infrarrojo cercano (NIR), mientras que la otra pared del soporte 12b está provista de unas férulas 12c, estando cada uno de dichas férulas 12c alineada con el centro de uno de los espejos 12a. Además, cada una de las
- 10 férulas 12c sujeta una fibra óptica 40a y una fibra óptica 40b de la línea de comunicación multicanal.

Las fibras ópticas 40a son las encargadas de transportar la señal óptica de interrogación, desde los medios 20 de interrogación, hasta el transductor 12

15 fotónico de transreflexión. Como puede apreciarse en la figura Fig. 2E, la señal óptica de interrogación atraviesa espacio vacío en el que se encuentra el producto petrolífero 1a del yacimiento, alcanzando el centro del correspondiente espejo 12a de transreflexión. Dicho espejo 12a la refleja en la forma de una señal óptica de transreflexión que, atravesando el pequeño

20 espesor de crudo entre espejo y fibra, es transportada a través de la fibra óptica 40b hasta la unidad 30 de análisis e identificación.

En la Fig. 2F se muestra un conjunto formado por cuatro espejos 12a de transreflexión, del tipo de infrarrojo cercano (NIR), que forma parte del

25 transductor 12 fotónico de transreflexión mostrado en las Figs. 2A, 2B y 2E.

En la Fig. 2G se ilustra una posible realización de un transductor 13 de radiofrecuencia de la unidad sensora 10. Dicho transductor 13 comprende un sustrato dieléctrico 14 que está hecho de un metamaterial que comprende

30 politetrafluoro etileno (PTFE), fibras de vidrio y material cerámico Rogers AD1000 (marca comercial). Además, en dicha figura se muestra la primera cara del sustrato dieléctrico 14 sobre la que está provisto el circuito resonante. No

obstante, el sustrato dieléctrico 14 posee una segunda cara, no visible en la figura 2A, sobre la que dispuesto un revestimiento metalizado que hace las veces de plano de masa.

5 El circuito resonante del transductor 13 comprende una línea 13a de conducción y dos resonadores eléctricos 13b en forma de espiral dispuestos simétricamente en torno a la línea 13b de conducción. En esta realización particular de la invención, tanto la línea 13a como los resonadores están hechos a partir de tiras conductoras de cobre provistas de un recubrimiento exterior de oro.

10 Cuando el circuito resonante del transductor 13 entra en contacto con un producto petrolífero, su frecuencia de resonancia varía (ya que está relacionada con la permitividad de dicho producto petrolífero). La presente invención utiliza esta particularidad para extraer información sobre las propiedades físico-químicas del producto petrolífero acumulado en el yacimiento.

20 Uno de los extremos de la línea 13a de conducción está dispuesto en circuito abierto, mientras que el segundo extremo está conectado a un puerto eléctrico 13c el cual, en esta realización de la invención es una soldadura de aleación de plomo-estaño-plata. Dicha aleación posee un punto de fusión en torno a los 300°C, que es superior a la temperatura a la que se encuentran habitualmente sometidos los yacimientos de productos petrolíferos.

25 El transductor 13 está preferiblemente recubierto de una capa de Kapton, destinada a evitar que el producto petrolífero lo degrade o contamine.

30 La Fig. 3A muestra una realización de la invención en la que el sistema de identificación comprende un portasensor 50 y un pasamuros 60.

El pasamuros 60 mostrado en la figura 3A está provisto de una tapa 61 acoplada de forma estanca a una sonda 70 de análisis. La tapa 60 está provista de dos agujeros pasantes 62, a través de los cuales se hacen pasar las fibras ópticas 40a y 40b de la línea de comunicación multicanal.

5

En esta realización particular de la invención, la fibra óptica 40a es la encargada de transportar la señal óptica de interrogación, desde los medios 20 de interrogación, hasta la unidad sensora 10. Por otro lado, la fibra óptica 40b es la encargada de transportar la señal óptica de respuesta y la señal óptica de transreflexión, desde la unidad sensora 10 que, ya ha interactuado con el producto petrolífero, hasta la unidad 30 de análisis e identificación.

El pasamuros 60 está provisto, además, de dos casquillos 63 de apriete. La parte superior de cada uno de los casquillos 63 está provista de un capuchón 64 con un agujero pasante. Además, los casquillos 63 tienen una superficie interior hueca, por lo que es posible hacer pasar cada una de las fibras ópticas 40a y 40b a través de los casquillos 63 y conectarlas a la región 51 de alojamiento de la línea de comunicación multicanal, colindante con la unidad sensora 10.

20

Asimismo, los casquillos 63 están provistos, en su superficie interior, de unos elementos deformables 65 de superficie interior hueca (no mostrados en la Fig. 3A pero visibles en las Figs. 4C y 4D), configurados para deformarse cuando el capuchón 64 se presiona contra el casquillo 63 de apriete al introducir las fibras ópticas 40a y 40b. Al deformarse, los elementos 65 presionan las fibras ópticas 40a y 40b contra la superficie interior del casquillo de apriete, reteniéndolas en una posición fija.

En esta realización particular de la invención de la invención, tal y como puede apreciarse en la Fig. 3A, el portasensor 50 está montado sobre una pletina 56 de acero inoxidable.

30

Dicho portasensor 50 comprende una primera región 51 de sujeción de la línea de comunicación multicanal. En esta realización particular de la invención, la región 51 comprende dos acopladores 51a, de superficie interior hueca destinados a acoplar ópticamente entre sí dos tramos de las fibras ópticas 40a y 40b. Los tramos finales de las fibras ópticas 40a y 40b alcanzan la segunda de las regiones del portasensor 50: la región 52 de alojamiento de la línea de comunicación multicanal. La región 52 de alojamiento es -a su vez- colindante a la tercera región que forma parte del portasensor 50: la región 53 de retención del sustrato 15 de la unidad sensora 10.

10

En la realización mostrada en la Fig. 3A, las fibras ópticas tienen un núcleo de 200 μm y están recubiertas de poliamida.

En las Figs. 4A y 4B se muestra otra posible realización de un pasamuros 60 según la presente invención. Dicho pasamuros 60 está provisto de todos los elementos ya descritos con relación al pasamuros visible en la figura 3A. Por ello, dichos elementos ya citados, a los que se ha identificado usando las mismas referencias numéricas, no serán descritos en más detalle.

Además, la tapa 61 del pasamuros 60 de las Figs. 4A y 4B está provista de una junta de gorma 67 que permite acoplarla de forma estanca a la sonda 70 de análisis. Dicha junta 67 también permitiría acoplar la tapa 61 a un roscado a una junta o elemento roscado.

El pasamuros 60 de las Figs. 4A y 4B está igualmente provisto de un orificio auxiliar 68 en cuyo extremo inferior está provisto un conector estanco coaxial 71. Dicho orificio auxiliar 68 permite la conexión del transductor de RF, que se conecta un cable coaxial a una punta de cobre del pasamuros por el interior, y con un cable diferente en el exterior.

30

En las Figs. 4C y 4D se muestran dos posibles realizaciones adicionales de casquillos 63 de apriete, de uso en un sistema según la presente invención.

Dichos casquillos 63 están provistos de todos los elementos ya descritos con relación a los casquillos visibles en la figura 3A. Por ello, dichos elementos ya citados, a los que se ha identificado usando las mismas referencias numéricas, no serán descritos en más detalle.

5

Además, el casquillo 63 de apriete de la Fig. 4C está provisto en su superficie interior hueca de un elemento deformable 65, hecho de teflón y cuya superficie interior también es hueca. Asimismo, entre el capuchón 64 y el elemento deformable 65 está dispuesta una pieza 66 de latón.

10

De este modo, cuando el capuchón 64 se presiona contra el casquillo 63 de apriete al introducir las fibras ópticas 40a y 40b, el capuchón 64 empuja la pieza 66 de latón contra el elemento deformable 65, ejerciendo presión sobre este último hasta que se deforma presionando la fibra óptica correspondiente, 40a y 40b, contra la superficie interior del casquillo 63 de apriete, de forma que la retiene en una posición fija.

15

El casquillo 63 de apriete de la Fig. 4D es idéntico al mostrado en la Fig. 4C, con la salvedad de que entre la pieza 66 de latón y el elemento deformable 65 está interpuesta, además, una primera pieza 69 de plástico. Además, está provista una segunda pieza 69 de plástico a continuación del elemento deformable 65.

20

La Fig. 5 muestra, por medio de un diagrama de bloques, una posible realización del sistema de identificación según la presente la invención. En dicha figura pueden apreciarse, en primer lugar los medios 20 de interrogación comprenden que una fuente óptica 21, configurada para generar una señal óptica de interrogación. En esta realización particular de la invención, la fuente óptica 21 es una fuente láser de luz con un ancho de banda que abarca, tanto la región visible del espectro, como el infrarrojo cercano, por ejemplo, un láser de supercontinuo como el modelo SC4x0 de Fianium (Marca comercial).

25

30

Los medios 20 de interrogación, de la realización particular de la invención mostrada en la Fig. 5 solo contienen elementos ópticos que trabajan en el rango del espectro visible y del NIR. No obstante y según lo ya mencionado anteriormente, en aquellas realizaciones de la invención en las que está
5 presente un transductor 13 de radiofrecuencia los medios 20 de interrogación, además de elementos ópticos, también están provistos de medios para emitir y transmitir señales en la región de la radiofrecuencia (RF).

Un divisor 22 de haz divide la señal óptica de interrogación en dos partes, una
10 primera parte cuyo rango de longitudes de onda está dentro de la región visible (y que está destinado a iluminar un transductor fotónico resonante de la unidad sensora 10) y una segunda parte cuyo rango de longitudes de onda está en el infrarojo cercano (y que está destinado a iluminar un transductor fotónico de transreflexión).

15 Cada uno de los haces obtenidos a la salida del divisor de haz pasa a través de un filtro sintonizable 23, configurado para limitar el espectro de la señal óptica de interrogación a un rango de longitudes de onda predeterminando y a través de un acoplador óptico 24.

20 La salida de los acopladores ópticos está conectada a su vez, al multiplexor 25 de emisión, que dirige la señal óptica de interrogación proveniente de uno de los acopladores ópticos 24 a la fibra óptica 40a de la línea 40 de comunicación multicanal, conectada al transductor de la unidad sensora 10 que esté en
25 funcionamiento en ese momento particular.

La operación de los filtros sintonizables 23 se controla, preferiblemente, por medio de un ordenador personal (PC) u otros medios de control conectados a los filtros 23 por ejemplo, por medio de una conexión USB. Gracias a dichos
30 medios lógicos programables es posible seleccionar, los rangos de longitud de onda (λ) que dejan pasar los filtros sintonizables 23.

Para conseguir esta selección de λ , cada filtro sintonizable 23 hace pasar internamente la señal óptica proveniente de la fuente optica 21 por una red de difracción (grating) con una inclinación respecto al haz de señal óptica. La posición de la red de difracción respecto al haz es precisamente lo que determina la longitud de onda a la que va a emitir el filtro. Es esta
 5 realización concreta de la invención, cada filtro sintonizable 23 lleva internamente incorporado dos redes de difracción diferentes y se utiliza una u otra, en función del rango de longitud de onda que se desee seleccionar.

10 Los rangos longitud de onda cubiertos por cada grating pueden ser, por ejemplo, los siguientes:

	Filtro Visible	Filtro NIR
Grating #1	400 a 650 nm	1000 a 1750 nm
Grating #2	651 a 1000nm	1751 a 2300 nm

La señal óptica de interrogación, tras haber interactuado en los transductores de la unidad sensora 10 con el producto petrolífero a identificar, sale a través
 15 de las fibras ópticas 40b, en la forma de una señal óptica de respuesta y en este caso particular, en la forma de una señal óptica de transreflexión (en el rango del NIR). Las fibras ópticas 40b conducen dicha señal óptica de respuesta de transreflexión hasta la unidad 30 de análisis e identificación de
 20 productos petrolíferos.

Preferiblemente, tanto las fibras ópticas 40a, como las fibras ópticas 40b, tienen un núcleo de 200 μm y una apertura numérica de 0,22.

25 La línea 40 de comunicación multicanal, además de las fibras ópticas 40a y 40b, también está preferiblemente provista de conectores ópticos destinados a dirigir correctamente las señales ópticas a los distintos elementos de los que consta la parte óptica del sistema.

La señal óptica de respuesta y la señal de transreflexión son conducidas por las fibras ópticas 40b a los medios 31 de transducción optoelectrónica de la unidad 30 de análisis e identificación. Una vez allí, pasan por un multiplexor 32 de recepción que dirige la señal óptica de respuesta a un fotodetector 33a
5 (configurado para trabajar en el rango visible del espectro) y que dirige la señal de transreflexión a un fotodetector 33b (configurado para trabajar en el NIR).

Los fotodetectores 33a , 33b comprenden, en esta realización particular de la invención, un fotodiodo que convierte las señales ópticas recibidas en
10 corrientes eléctricas. Dichas corrientes eléctricas son preferiblemente amplificadas y las tensiones eléctricas resultantes pasan por un convertidor analógico digital para convertirse en señales digitales.

En esta realización de la invención, la unidad 30 de análisis e identificación
15 comprende además, una unidad lógica programable 35 provista de unos medios lógicos programables 34 con al menos una placa de procesamiento.

Los medios lógicos programables 34 reciben las señales digitales formadas a partir de las corrientes eléctricas generadas por los fotodetectores 33a , 33b,
20 las analizan por medio de un software 37 y comparan con los valores obtenidos con una serie de valores de referencia incluidos en unas bases de datos 37.

La Fig. 6A muestra tres microfotografías identificadas con las letras a), b) y c) que ilustran, respectivamente, una celda fotónica 11A de nano pilares resonantes una celda fotónica 11B de nano-poros estructurados en capas resonantes y un espejo de de transreflexión que trabaja en el infrarrojo cercano. Tanto las celdas fotónicas 11A como las celdas fotónicas 11B forman parte de un transductor fotónico resonante, mientras que el espejo de transreflexión es parte de un transductor fotónico de transreflexión, de uso en el
30 sistema de la invención.

Asimismo, la Fig. 6B muestra el espectro de reflexión correspondiente a cada uno de los elementos sensores de la Fig. 6A: la celda fotónica 11A de nano pilares resonantes, la celda fotónica 11B de nano-poros estructurados en capas resonantes y el espejo de de transreflexión. En este caso se incluye también un

5 espectro de transmisión de heptano para mostrar que un rango de longitudes de onda que recoja información sobre las bandas típicas de hidrocarburos puede ser el comprendido entre 1250 y 2000 nm. Otros rangos son seleccionables variando la topología del apilamiento $\text{SiO}_x\text{-SiO}_2$ utilizado en el espejo.

10

Se utilizó un sistema similar al ilustrado en la Fig. 5, anteriormente descrita, en diversos ensayos de laboratorio para identificar diferentes crudos petrolíferos. Los resultados de dichos ensayos se ilustran en las Figs. 7A a 7D.

15 Más en particular, para realizar dichos ensayos de identificación de crudos se empleó una unidad sensora 1 que comprendía, tanto transductores fotónicos resonantes provistos de celdas fotónicas 11A de nano-pilares resonantes (RNP) y celdas fotónicas 11B de nano-poros estructurados en capas resonantes (BMC), como transductores 12 fotónicos de transreflexión que -en

20 esta realización particular de la invención- trabajan en el infrarrojo cercano (NIR) y un último transductor 13 de RF.

A cada uno de los transductores fotónicos resonantes accedía la señal óptica de interrogación por medio de una fibra óptica 40a específica, mientras que el

25 transductor 13 de RF estaba alimentado por su propio cable de alimentación.

En la tabla que sigue a continuación se resumen lo distintos transductores de los que contaba la unidad sensora utilizada:

Fibra óptica nº	Transductor	Tecnología
1	RNP 0	Fotónica- Pilares Resonantes (visible)
2	RNP 1	Fotónica -Pilares Resonantes (visible)
3	RNP 2	Fotónica -Pilares Resonantes (visible)
4	RNP 3	Fotónica -Pilares Resonantes (visible)

5	BMC 0	Fotónica -Nano-Poros (visible)
6	BMC 1	Fotónica -Nano-Poros (visible)
7	REF 0	Referencia externa (visible)
8	REF 1	Referencia interna (visible)
9	NIR Dispersión	Espejo de transreflexión diseñado para la detección en modo de dispersión (Infrarrojo cercano)
10	NIR HC	Espejo de transreflexión diseñado para la detección de hidrocarburos en modo de absorción (Infrarrojo cercano)
11	NIR H2O	Espejo de transreflexión diseñado para la detección de agua en modo de absorción (Infrarrojo cercano)
12	NIR referencia	Espejo de transreflexión referencia (Infrarrojo cercano)
-	RF	Circuito resonante Radiofrecuencia

A continuación se resumen las propiedades (densidad y viscosidad) a diferentes temperaturas, de los crudos petrolíferos empleados en los ensayos:

Temp.(°C)	Nombre de la muestra	Densidad (g/cm ³)	Viscosidad (cSt)
15,6	Crudo A	0,8080	-
20	Crudo A	0,8038	5,94
40	Crudo A	0,7895	3,15
15,6	Crudo B	0,8596	-
20	Crudo B	0,8566	16,6
40	Crudo B	0,8426	7,05
15,6	Crudo D	0,9317	-
20	Crudo D	0,9289	209
40	Crudo D	0,9156	66,9
15,6	Crudo E	0,8962	-
20	Crudo E	0,8933	50,8
40	Crudo E	0,8795	21,5
15,6	Crudo C	0,8841	-
20	Crudo C	0,8812	27,6
40	Crudo C	0,8674	12,6

ES 2 905 643 B2

15,6	Problema	0,8860	-
20	Problema	0,8826	57,8
40	Problema	0,8687	18,5

Por otro lado, la distribución de las cadenas de carbono [Cx 1-40] de dichos crudos petrolíferos empleados antes de realizar los ensayos es la siguiente:

Grupo de cadena	Crudo A	Crudo B	Crudo D	Crudo E	Crudo C	Problema
Cx_1_5	7,57	3,73	1,17	3,32	4,65	2,86
Cx_6_10	53,70	51,49	17,80	22,02	34,87	22,05
Cx_11_15	10,52	12,16	22,00	20,27	16,42	20,39
Cx_16_20	9,01	10,42	18,86	17,38	14,08	17,48
Cx_21_25	6,36	7,35	13,31	12,26	9,93	12,33
Cx_26_30	5,76	6,66	12,06	11,11	9,00	11,18
Cx_31_35	4,11	4,76	8,61	7,93	6,43	7,98

5

Para cada uno de los crudos petrolíferos descritos previamente, se tomaron espectros en flujo, a través de cada uno de los trece transductores, según lo descrito a continuación:

Crudo petrolífero	Nº espectros tomados
Crudo A	26
Crudo B	29
Crudo E	24
Crudo C	31
Problema	24
Crudo D	28
Crudo D + agua de mar (1,6805%)	11 (solo para RF)
Crudo D + agua de mar (3,6568%)	21 (solo para RF)
Crudo D + agua de mar (8,5188%)	11 (solo para RF)

Crudo D + agua de mar (caso problema)	23 (solo para RF)
Crudo D + agua de mar (23,0593%)	25 (solo para RF)

En cada uno de los conjuntos de espectros descritos anteriormente se eliminaron aquellos espectros atípicos con respecto al espectro promedio (media) de dicho conjunto, así como un filtrado (suavizado) de los mismos mediante un filtro Savitzky-Golay de grado 3 y frame length de 11.

En los ensayos realizados se utilizó el sistema de identificación según la presente invención para determinar los siguientes parámetros de los crudos petrolíferos a analizar: densidad, viscosidad y cadenas de carbono.

Para ello, los siguientes transductores se destinaron a la determinación de uno o varios de dichos parámetros, según se resume en la tabla que sigue a continuación:

Transductor	Variable(s)
RNP 0	Densidad y viscosidad
BMC 0	Densidad y viscosidad
NIR	Distribución Cadenas de carbono. Detección otros componentes
RF	Densidad y presencia de agua
REF 0	Referencia para RNP 0 y BMC 0

En los ensayos realizados la unidad análisis de identificación y se configuró para someter primeramente a los espectros de los transductores RNP 0, BMC 0 y NIR dispersión, a un proceso de referenciación.

Así, cada espectro de RNP 0 y BMC 0 se dividió por el espectro de REF 0 obtenido en la misma tanta de medidas. Para el caso NIR dispersión, el espectro obtenido se divide por la línea base del mismo transductor. Esta línea base es siempre la misma a lo largo de la experimentación y consiste en el promedio de los espectros NIR obtenidos para medidas al aire. La Fig. 7A

muestra los espectros obtenidos con los transductores de nano-pilares resonantes (RNP).

5 En esta realización de la invención, la unidad de análisis e identificación está configurada para, partiendo de un conjunto de datos limpio para los espectros obtenidos por el transductor RNP 0, aplicar análisis de componentes principales (PCA), obteniendo 3 componentes principales (PC), que explican el 87,7, 5,7 y 3,3% de la señal experimental.

10 A la transformación generada por PCA sobre los espectros, la unidad de análisis e identificación incorpora unas etiquetas relativas a la densidad corregida con respecto al valor de temperatura para cada crudo.

15 Con esa información la unidad de análisis e identificación entrena un algoritmo de regresión exponencial, obteniendo la siguiente precisión:

-Error cuadrático medio (RMSE): 0,01

- R²: 0,94;

- MSE: 0,00;

20 - MAE: 0,00.

25 La unidad de análisis e identificación pasa entonces a inferir la densidad del crudo petrolífero “problema” objeto de ensayo (teniendo en cuenta la temperatura durante su medida). Así, obtiene las siguientes métricas de error cuadrático medio (RMSE) comparando el valor predicho con el real:

Densidad (promedio) real	Densidad predicha (promedio)	RMSE (sobre el promedio)
0,8685	0,8669 (0,00087 std)	0,0018

30 De forma similar, para determinar la viscosidad del crudo petrolífero “problema” objeto de ensayo, la unidad de análisis e identificación parte de un

conjunto de datos limpio para los espectros obtenidos por el transductor RNP 0, y aplica análisis de componentes principales (PCA), obteniendo 3 PCs, que explican el 87,7, 5,7 y 3,3% de la señal experimental.

5 A la transformación generada por PCA sobre los espectros, la unidad de análisis e identificación incorpora unas etiquetas relativas a la viscosidad corregida con respecto al valor de temperatura para cada crudo.

10 Con esa información la unidad de análisis e identificación entrena un algoritmo de regresión exponencial (Proceso de regresión Gaussiana, GPR) obteniendo la siguiente precisión:

- Error cuadrático medio RMSE: 7,86;
- R²: 0,84;
- MSE: 57,14;
- 15 - MAE: 2,06.

20 La unidad de análisis e identificación pasa entonces a inferir la viscosidad del crudo petrolífero “problema” objeto de ensayo (teniendo en cuenta la temperatura durante su medida). Así, se obtienen las siguientes métricas de error cuadrático medio (RMSE) comparando el valor predicho con el real:

Viscosidad real (promedio)	Viscosidad predicha (promedio)	RMSE (sobre el promedio)
18,3246 (0,8623 std)	12,6187 (0,2365 std)	5,7530

25 La Fig. 7B muestra los espectros obtenidos con los transductores de nanoporos estructurados (BMC).

30 En esta realización de la invención, la unidad de análisis e identificación está configurada para, partiendo de un conjunto de datos limpio para los espectros obtenidos por el transductor BMC 0, aplicar análisis de componentes principales (PCA), obteniendo 1 componente principal, que explican el 98,2% de la señal experimental.

A la transformación generada por PCA sobre los espectros, la unidad de análisis e identificación incorpora unas etiquetas relativas a la densidad corregida con respecto al valor de temperatura para cada crudo.

5

Con esa información, la unidad de análisis e identificación entrena un algoritmo de regresión exponencial, obteniendo la siguiente precisión:

- RMSE: 0,00;

10 - R²: 1,00;

- MSE: 0,00;

- MAE: 0,00.

15 La unidad de análisis e identificación pasa entonces a inferir la densidad del crudo petrolífero “problema” objeto de ensayo (teniendo en cuenta la temperatura durante su medida). Así, obtiene las siguientes métricas de error cuadrático medio (RMSE) comparando el valor predicho con el real:

Densidad real (promedio)	Densidad predicha (promedio)	RMSE (sobre el promedio)
0,8685	0,8748 (0,00061 std)	0,0083

20 De forma similar, para determinar la viscosidad del crudo petrolífero “problema” objeto de ensayo, la unidad de análisis e identificación parte de un conjunto de datos limpio para los espectros obtenidos por el transductor BMC 0, y aplica análisis de componentes principales (PCA), obteniendo 1 PC, que explican el 98,2% de la señal experimental.

25

A la transformación generada por PCA sobre los espectros, la unidad de análisis e identificación incorpora unas etiquetas relativas a la viscosidad corregida con respecto al valor de temperatura para cada crudo.

Con esa información, la unidad de análisis e identificación entrena un algoritmo de regresión exponencial, obteniendo la siguiente precisión:

- 5 - RMSE: 0,78663
- R²: 1,00
- MSE: 0,61879
- MAE: 0,49063

10 La unidad de análisis e identificación pasa entonces a inferir la viscosidad del crudo “problema” objeto de ensayo (teniendo en cuenta la temperatura durante su medida). Así, obtiene las siguientes métricas de error cuadrático medio (RMSE) comparando en valor predicho del real:

Viscosidad real (promedio)	Viscosidad predicha (promedio)	RMSE (sobre el promedio)
18,3246 (0,8623 std)	21,6273 (0,61 std)	3,490

15 La Fig. 7C muestra los espectros obtenidos por el transductor de radiofrecuencia (RF).

En esta realización de la invención, la unidad de análisis e identificación está configurada para, partiendo de un conjunto de datos limpio para los espectros
 20 obtenidos por el transductor RF, aplicar análisis de componentes principales (PCA), obteniendo 3 PC's, que explican el 52,6, 29,5 y 12, 9% de la señal experimental.

A la transformación generada por PCA sobre los espectros, la unidad de
 25 análisis e identificación incorpora unas etiquetas relativas a la densidad corregida con respecto al valor de temperatura para cada crudo.

Con esa información, la unidad de análisis e identificación entrena un algoritmo de regresión lineal (iterations linear), obteniendo la siguiente precisión:

- 30 - RMSE: 0,01;
- R²: 0,96;
- MSE: 0,00;

- MAE: 0,00.

La unidad de análisis e identificación pasa entonces a inferir la densidad del crudo “problema” obteniendo las siguientes métricas de error cuadrático medio (RMSE) comparando en valor predicho del real:

Densidad real (promedio)	Densidad predicha (promedio)	RMSE (sobre el promedio)
0,8685	0,8546 (0,0028 std)	0,0141

La Fig. 7D muestra los espectros obtenidos por el transductor de transreflexión el cual, en esta realización de la invención actúa en el infrarrojo cercano (NIR 0).

Para inferir la distribución de cadenas de carbono a partir de dichos espectros, la unidad de análisis e identificación parte de un conjunto de datos limpio para los espectros obtenidos por el transductor NIR y aplica análisis de componentes principales (PCA), obteniendo 3 componentes principales que explican el 73,5, 17,7 y 5,5 % de la señal experimental.

A la transformación generada por PCA sobre los espectros, la unidad de análisis e identificación incorpora unas etiquetas relativas a la distribución de cadenas de carbono por cada uno de los grupos definidos previamente (Sin incluir el crudo “problema” que será inferido).

La unidad de análisis e identificación entrena un algoritmo de regresión lineal (iterations linear) para el primer grupo Cx_1_5, obteniendo los siguientes valores de precisión:

- RMSE: 0,59;
 - R²: 0,91;
 - MSE: 0,35;
 - MAE: 0,41.

Para el segundo grupo Cx_6_10 se emplea una metodología similar obteniendo:

- 5
- RMSE: 0,88;
 - R²: 1,00;
 - MSE: 0,78;
 - MAE: 0,57.

Para el tercer grupo Cx_11_15 se emplea una metodología similar obteniendo:

- 10
- RMSE: 0,33;
 - R²: 0,99;
 - MSE: 0,11;
 - MAE: 0,25.

15

Para el cuarto grupo Cx_16_20 se emplea una metodología similar obteniendo:

- 20
- RMSE: 0,28;
 - R²: 0,99;
 - MSE: 0,08;
 - MAE: 0,21.

Para el quinto grupo Cx_21_25 se emplea una metodología similar obteniendo:

- 25
- RMSE: 0,20;
 - R²: 0,99;
 - MSE: 0,04;
 - MAE: 0,15.

30

Para el sexto grupo Cx_26_30 se emplea una metodología similar obteniendo:

- 35
- RMSE: 0,18;
 - R²: 0,99;
 - MSE: 0,03;
 - MAE: 0,14.

Para el séptimo grupo Cx_31_35 se emplea una metodología similar obteniendo:

- 40
- RMSE: 0,13;
 - R²: 0,99;
 - MSE: 0,02;
 - MAE: 0,10.

Para el octavo grupo Cx_35_40 se emplea una metodología similar obteniendo:

- RMSE: 0.09
- R²: 0.99
- 5 - MSE: 0.01
- MAE: 0.07

Una vez generados los ocho modelos la unidad de análisis e identificación infiere la distribución de cadenas de carbono del crudo problema. Así, se
 10 obtiene las siguientes métricas de error cuadrático medio (RMSE) comparando el valor predicho con el real:

Grupo de cadena	Valor real	Valor predicho (promedio)	RMSE (sobre todos los espectros)
Cx_1_5	2,86	2,5457 (0,0766 std)	0,3230
Cx_6_10	22,05	23,3101 (0,2960 std)	1,2925
Cx_11_15	20,39	20,1298 (0,0992 std)	0,2774
Cx_16_20	17,48	17,2594 (0,0848 std)	0,2206
Cx_21_25	12,33	12,1759 (0,0602 std)	0,1648
Cx_26_30	11,18	11,0340 (0,0544 std)	0,1553
Cx_31_35	7,98	7,8785 (0,0388 std)	0,1082
Cx_36_40	5,74	5,6623 (0,0281 std)	0,0824

Para inferir la presencia de agua la unidad de análisis e identificación emplea
 15 los espectros obtenidos por el transductor de radiofrecuencia para concentraciones de Crudo D + agua del 1,6805%, 3,6568%, 8,5188%, 23,0593% e incógnita (entre los valores 8,5188%, 23,0593%).

Dicha unidad de análisis e identificación aplica análisis de componentes
 20 principales (PCA), utilizando todos los espectros disponibles obteniendo 3 componentes principales que explican el 68,5, 18,8 y 10,0% de la señal experimental.

A continuación, se transforman los espectros al espacio definido por PCA y se
 25 utilizan los casos 1,6805%, 3,6568%, 8,5188% y 23,0593% para entrenar el

sistema de inteligencia mediante regresión lineal, obteniendo la siguiente precisión:

- 5 RMSE: 0,82;
- R²: 0,99;
- MSE: 0,67;
- MAE: 0,62.

10 La unidad de análisis pasa a predecir el crudo problema (utilizando para ello las coordenadas PCA previamente obtenidas) obteniendo:

Presencia de agua (real)	Presencia de agua (predicha)	RMSE (sobre el promedio)
desconocida	17,1315	(0,4535 std) desconocido

15 El sistema según la presente invención, puede combinar opcionalmente los resultados obtenidos por varios transductores diferentes para mejorar la precisión y la robustez de las predicciones de las correspondientes magnitudes físico-químicas de los productos petrolíferos a analizar.

20 Así, por ejemplo, para inferir la densidad del producto petrolífero correspondiente con mayor precisión, la unidad de análisis puede utilizar los resultados obtenidos por varios transductores fotónicos resonantes RNP de los que consta la unidad sensora.

25 En el ejemplo mostrado con relación a las figs. 7Aa 7D la unidad de análisis puede generar, por ejemplo, modelos para la predicción de la densidad para RNP 1 y RNP 3. El modelo para RNP 1 se generó utilizando un algoritmo de regresión exponencial y 1 componente principal (97,5%), obteniendo la siguiente precisión:

- 30 - RMSE: 0,01;
- R²: 0,88;
- MSE: 0,00;

- MAE: 0,01.

La predicción para el crudo problema fue la siguiente:

Densidad (promedio) real	Densidad predicha (promedio)	RMSE (sobre el promedio)
0,8685	0,8719 (0,0005927 std)	0,0035

5

El modelo para RNP 3 se generó utilizando un algoritmo de regresión exponencial y 2 componentes principales (93,4%, 5,7%), obteniendo la siguiente precisión:

10 - RMSE: 0,00;

- R²: 1,00;

- MSE: 0,00;

- MAE: 0,00.

15 Con estos datos obtenidos por los transductores RNP es posible desarrollar un sistema de fusión que, en base al nivel de confianza en el modelo generado, que proporcione una respuesta conjunta de los transductores RNP. En este caso se puede definir el nivel de confianza como el valor de R² obtenido durante el proceso de entrenamiento. Así, la respuesta conjunta se rige según:

20

$$densidad_{RNP} = \frac{\overline{Densidad}_{RNP0} * R^2_{RNP0} + \overline{Densidad}_{RNP1} * R^2_{RNP1} + \overline{Densidad}_{RNP3} * R^2_{RNP3}}{R^2_{RNP0} + R^2_{RNP1} + R^2_{RNP3}}$$

25 donde $\overline{Densidad}_{RNP0}$ es el valor promedio predicho por el modelo de densidad en RNP 0 y R^2_{RNP0} es el valor de R² obtenido durante la fase de entrenamiento para el modelo de densidad en RNP 0. Las definiciones para $\overline{Densidad}_{RNP1}$, $\overline{Densidad}_{RNP3}$, R^2_{RNP1} , y R^2_{RNP3} siguen el modelo dado para $\overline{Densidad}_{RNP0}$ y R^2_{RNP0} .

30 Utilizando esta formulación la unidad de análisis e identificación obtiene los siguientes resultados:

Transductor	RNP 0	RNP1	RNP3	Densidad RNP (consenso)
Densidad predicha	0,8669	0,8719	0,8681	0,868885816
R ²	0,94	0,88	1	
Error	-0,0016	0,0034	-0,0004	0,000385816

De forma similar, el sistema según la presente invención, puede combinar opcionalmente los resultados obtenidos por diferentes transductores RNP y/o
5 BMC para mejorar la precisión y la robustez de las predicciones correspondientes viscosidad.

También puede configurarse la unidad de análisis e identificación de forma que combine los resultados obtenidos por diferentes transductores BMC similar a la
10 descrita anteriormente para inferir con mayor precisión la viscosidad

La presente invención no está limitada, en modo alguno, a las realizaciones aquí divulgadas. Para la persona experta en la técnica serán evidentes otras posibles realizaciones diferentes de esta invención, a la vista de la presente
15 descripción. En consecuencia, el alcance de protección de la presente invención está definido, exclusivamente, por las reivindicaciones que siguen a continuación.

REIVINDICACIONES

1. Sistema de identificación in situ de productos petrolíferos en yacimientos (1), caracterizado por que comprende:

5

i) una unidad sensora (10) provista, al menos de:

- un primer transductor (11), de tipo fotónico resonante, que comprende al menos una celda fotónica (11A) de nano-pilares resonantes o al menos una celda fotónica (11B) de nano-poros estructurados en capas resonantes, estando cada una de dichas celdas fotónicas (11A, 11B) configurada para generar un patrón de interferencia óptica predeterminado cuando incide sobre ella una señal óptica de interrogación, siendo dicho patrón de interferencia diferente cuando las celdas (11A, 11B) están en contacto con un producto petrolífero;

10

15

- un segundo transductor seleccionado entre:

a) un transductor (12) fotónico de transreflexión que comprende al menos un espejo de transreflexión (12a), estando dicho espejo de transreflexión configurado para entrar en contacto con el producto petrolífero y para reflejar una señal óptica de transreflexión que ha atravesado el producto petrolífero; y

20

b) un transductor (13) de radiofrecuencia, que comprende un circuito resonante (13a, 13b, 13c) configurado para resonar a una frecuencia de resonancia predeterminada en el rango de la radio frecuencia, siendo dicha frecuencia de resonancia diferente cuando el transductor (13) de radiofrecuencia está en contacto con un producto petrolífero;

25

ii) unos medios (20) de interrogación, provistos de una fuente óptica (21) configurada para generar una señal óptica de interrogación con un espectro de onda predeterminado;

30

iii) una unidad (30) de análisis e identificación configurada para analizar al menos:

a) los patrones de interferencia óptica generados en las celdas fotónicas (11A, 11B) del primer transductor (11); y

5 b) el espectro de la señal óptica de transreflexión reflejada por el espejo de transreflexión del segundo transductor (12) o la variación de la frecuencia de resonancia el rango de la radio frecuencia de dicho segundo transductor (13);

10 estando configurada, además, la unidad (30) de análisis e identificación para identificar el producto petrolífero presente en el yacimiento (1) a partir de los resultados de dichos análisis; y

iv) una línea (40) de comunicación multicanal que comprende fibras ópticas (40a, 40b), estando configurada al menos para:

15 a) transportar la señal óptica de interrogación desde los medios (20) de interrogación hasta la unidad sensora (10) y para transmitir los patrones de interferencia óptica en la forma de una señal óptica de respuesta, generados en las celdas fotónicas (11A, 11B) de la unidad sensora (10), hasta la unidad (30) de análisis e identificación; y para

20 b) transmitir la señal óptica de transreflexión reflejada por el espejo de transreflexión del segundo transductor (12) hasta la unidad (30) de análisis e identificación, o para conducir señales de radiofrecuencia desde los medios (20) de interrogación hasta el transductor (13) de radiofrecuencia y desde el transductor (13) de radiofrecuencia hasta los medios (20) de
25 interrogación.

2. Sistema de identificación según la reivindicación 1, en el que al menos un espejo (12a) de transreflexión del transductor (12) fotónico de transreflexión, es un espejo de infrarrojo cercano.

30

3. Sistema de identificación según la reivindicación 1, en el que

- el segundo transductor es un transductor (13) de radiofrecuencia,

- los medios (20) de interrogación están provistos, además, de un transmisor y un receptor de radio frecuencia;
- la línea (40) de comunicación multicanal está provista, además, de una guía de onda de radio frecuencia configurada para conducir señales de radiofrecuencia desde los medios (20) de interrogación hasta el transductor (13) de radiofrecuencia y desde el transductor (13) de radiofrecuencia hasta los medios (20) de interrogación.

4. Sistema de identificación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que:

la unidad sensora (10) está provista de:

- un primer transductor (11), de tipo fotónico resonante, provisto de al menos una celda fotónica (11A) de nano-pilares resonantes o al menos una celda fotónica (11B) de nano-poros estructurados en capas resonantes;
- un segundo transductor (12), de tipo fotónico de transreflexión, que comprende al menos un espejo (12a) de transreflexión; y
- un tercer transductor (13), de radiofrecuencia;

en el que la unidad (30) de análisis e identificación está configurada para analizar:

- los patrones de interferencia óptica generados en las celdas fotónicas (11A, 11B) del primer transductor (11);
- el espectro de la señal óptica de transreflexión reflejada por el espejo (12a) de transreflexión del segundo transductor (12); y
- la variación de la frecuencia de resonancia el rango de la radio frecuencia del tercer transductor (13);

en el que los medios (20) de interrogación están provistos, además, de un transmisor y un receptor de radio frecuencia;

y en el que la línea (40) de comunicación multicanal comprende además de fibras ópticas una guía de onda de radio frecuencia y está configurada para:

- transportar la señal óptica de interrogación desde los medios (20) de interrogación hasta la unidad sensora (10) y para transmitir los patrones de interferencia óptica en la forma de una señal óptica de respuesta, desde las celdas fotónicas (11A, 11B) de primer transductor (11) de la unidad sensora (10), hasta la unidad (30) de análisis e identificación;
- transmitir la señal óptica de transreflexión reflejada por el espejo de transreflexión del segundo transductor (12) hasta la unidad de análisis; y
- conducir señales de radiofrecuencia desde los medios (20) de interrogación hasta el transductor (13) de radiofrecuencia y desde el transductor (13) de radiofrecuencia hasta los medios (20) de interrogación.

5. Sistema identificación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer transductor (11), está provisto de al menos una celda fotónica (11A) de nano-pilares resonantes y al menos una celda fotónica (11B) de nano-poros estructurados en capas resonantes.

6. Sistema identificación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el transductor (13) de radiofrecuencia está provisto de :

- un sustrato dieléctrico (14) con forma de lámina, provisto de dos caras opuestas entre sí;
 - un circuito resonante (13a, 13b, 13c) provisto de tiras eléctricamente conductoras, dispuestas sobre la primera cara del sustrato dieléctrico (14) y configuradas para definir una línea (13a) de conducción y al menos dos resonadores eléctricos (13b) dispuestos simétricamente en torno a la línea (13a) de conducción; y
 - un revestimiento metalizado, dispuesto sobre la segunda cara del sustrato dieléctrico (14);
- estando un primer extremo de la línea (13a) de conducción dispuesto en circuito abierto y un segundo extremo conectado a un puerto eléctrico

configurado (13c) para poner la línea (13a) de conducción a un potencial eléctrico predeterminando.

7. Sistema según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que
5 está provisto un portasensor (50) que comprende:

- una región (51) de sujeción de la línea de comunicación multicanal,
provista de férulas de superficie interior hueca y configuradas para
10 permitir el paso a través de dicha superficie interior hueca de las fibras
ópticas (40a, 40b) de la línea (40) de comunicación multicanal;

- una región (52) de alojamiento de la línea (40) de comunicación
multicanal, configurada para alojar las porciones finales de la fibra óptica
15 (40a, 40b) de la línea (40) de comunicación multicanal, y

una región (53) de retención del soporte (15) de sujeción de la unidad
sensora (10), configurada para disponer dicha unidad sensora (10) de
forma colindante a las porciones finales de la fibra óptica (40a, 4b),
estando provista además la región (53) de retención del sustrato de una
20 abertura configurada para permitir el paso del producto petrolífero hacia
la unidad sensora (10).

8. Sistema según la reivindicación 5, en el que el portasensor (50) está
fabricado, al menos parcialmente, de teflón.

25

9. Sistema según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la
línea de comunicación multicanal (40) comprende al menos un pasamuros (60)
provisto de:

30 - una tapa (61), configurada para acoplarse de forma estanca a una sonda
(70) de análisis o alternativamente, a la boca de un orificio (3) de acceso
al yacimiento (1) de producto petrolífero;

- al menos un agujero pasante (62), provisto en la tapa (61) y configurado para permitir el paso de las fibras ópticas (40a, 4b) hacia la unidad sensora (10);
- 5
- al menos unos medios de apriete provistos de:
 - i) un casquillo (63) de apriete con una superficie interior hueca que permite el paso de las fibras ópticas (40a, 4b) hacia la unidad sensora (10);
- 10
- ii) unos medios (63a) de fijación, configurados para fijar el casquillo de apriete a una porción superior del agujero pasante;
- 15
- iii) un capuchón (64), configurado para acoplarse a la parte superior del casquillo (63) de apriete; y
- 20
- iv) al menos un elemento deformable (65) provisto de una superficie interior hueca que permite el paso de las fibras ópticas (40a, 40b) hacia la unidad sensora (10) y dispuesto en el interior del casquillo de apriete, estando dicho elemento deformable configurado para deformarse cuando el capuchón (64) se acopla al casquillo (63) de apriete y de forma que aprieta las fibras ópticas (40a, 40b).
- 25
10. Sistema según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los medios (20) de interrogación óptica están provistos de:
- una fuente óptica (21), configurada para generar una señal óptica de interrogación;
- 30
- al menos un filtro sintonizable (23), configurado para limitar el espectro de la señal óptica de interrogación a un rango de longitudes de onda predeterminando; y

- al menos un acoplador óptico (24) dispuesto a continuación del filtro sintonizable (23); y
- 5
- al menos un multiplexor (25) de emisión, configurado para alinear ópticamente la salida del acoplador óptico (24) con las fibras ópticas (40a) de la línea (40) de comunicación multicanal.
11. Sistema según la reivindicación 9, en el que los medios (20) de interrogación óptica comprenden, además, un divisor (22) de haz configurado para dividir la señal óptica de interrogación en dos partes, una primera parte cuyo espectro de onda está dentro de la región visible y una segunda parte cuyo espectro de onda está en el infrarrojo cercano.
- 10
12. Sistema según la reivindicación 10, en el que el divisor (22) de haz un espejo dicróico.
- 15
13. Sistema según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la unidad (30) de análisis comprende:
- 20
- medios (31) de transducción optoelectrónica, configurados para convertir la señal óptica de respuesta en señales eléctricas; y
 - una unidad lógica programable (35) configurada para analizar:
 - a) las señales eléctricas correspondientes a la señal óptica de respuesta; y
 - b) las señales eléctricas correspondientes a la señal óptica de transreflexión, o la variación de la frecuencia de resonancia.
- 25
14. Sistema según las reivindicaciones 2 y 13, en el que los medios (31) de transducción optoelectrónica están configurados, además, para convertir la señal óptica de interrogación reflejada en señales eléctricas y la unidad lógica programable está configurada, además, para analizar las señales eléctricas correspondientes a la señal óptica de transreflexión.
- 30

15. Sistema según la reivindicación 14, en el que los medios (31) de transducción optoelectrónica comprenden:

- 5 - un fotodetector (33a) configurado para trabajar en el rango visible del espectro electromagnético;
- un fotodetector (33b) configurado para trabajar en el rango del infrarrojo cercano;
- un multiplexor (32) de recepción configurado para dirigir la señal óptica
- 10 de respuesta al fotodetector (33a) y para dirigir la señal óptica de transreflexión al fotodetector (33b).

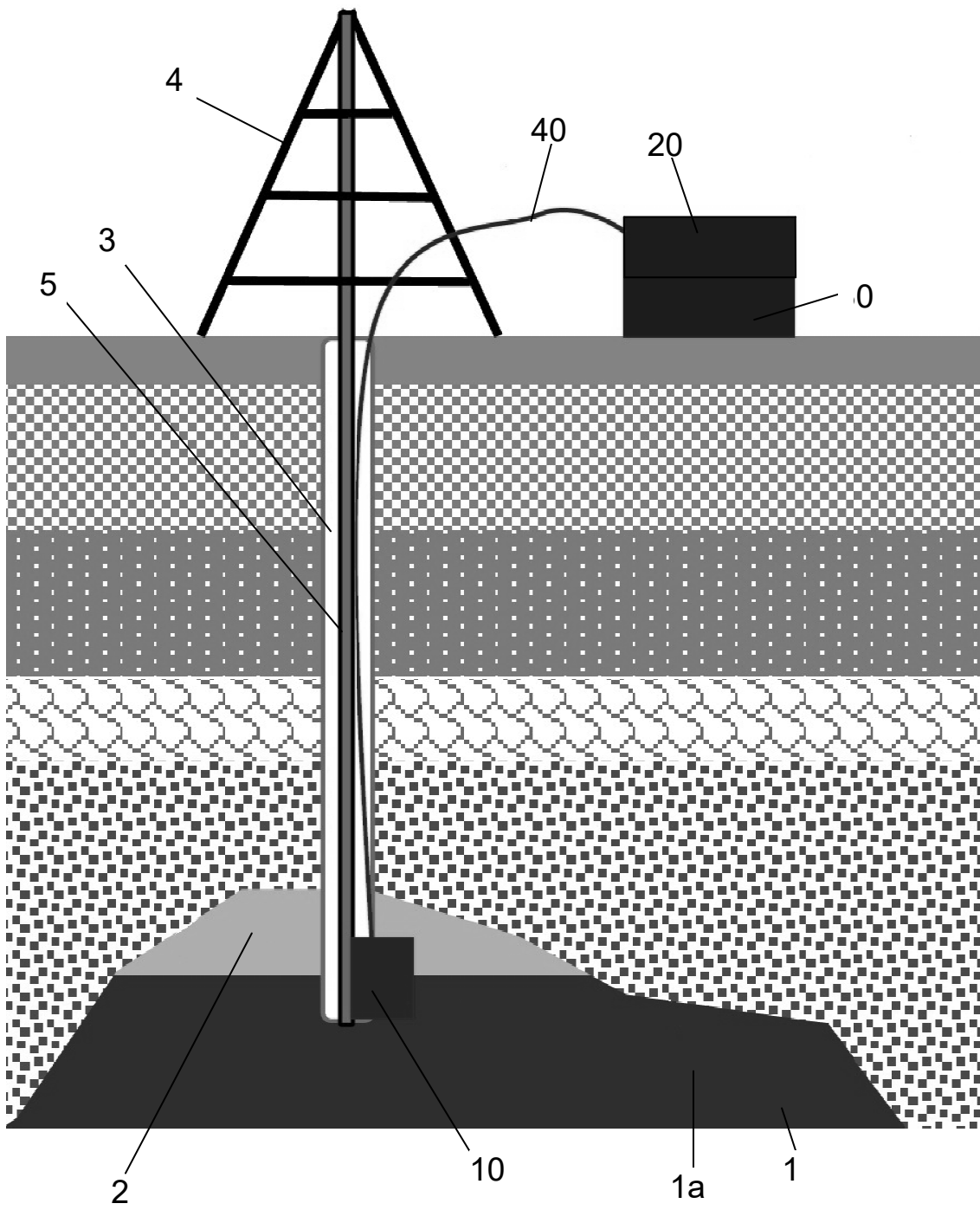
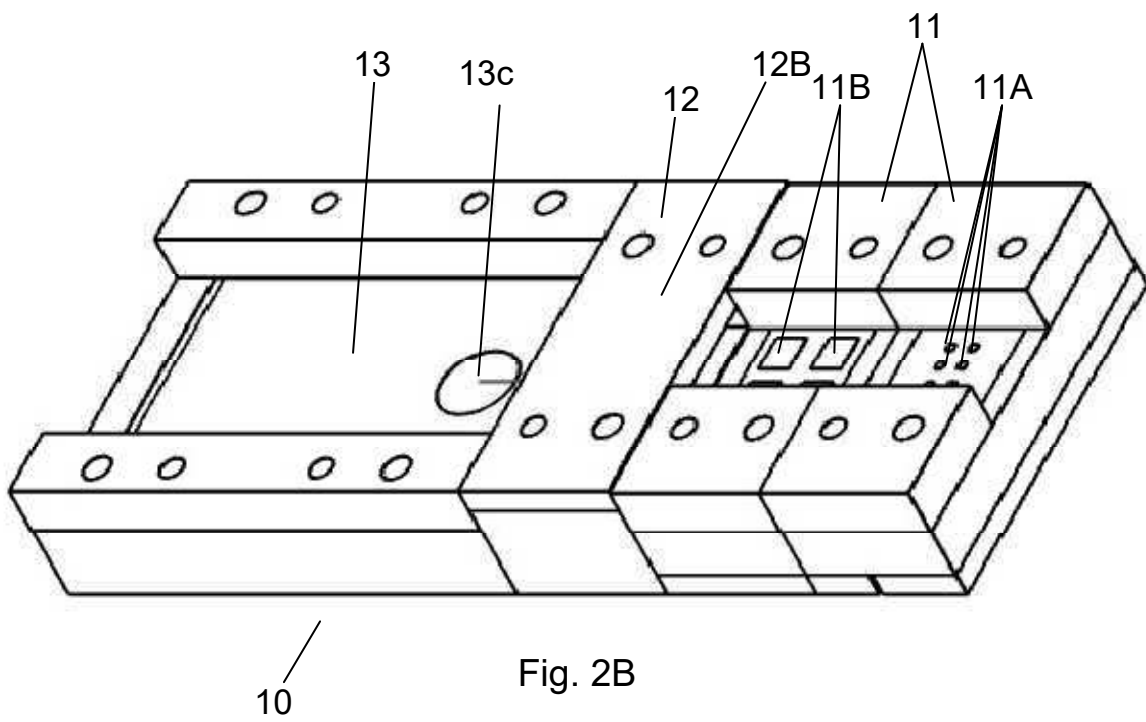
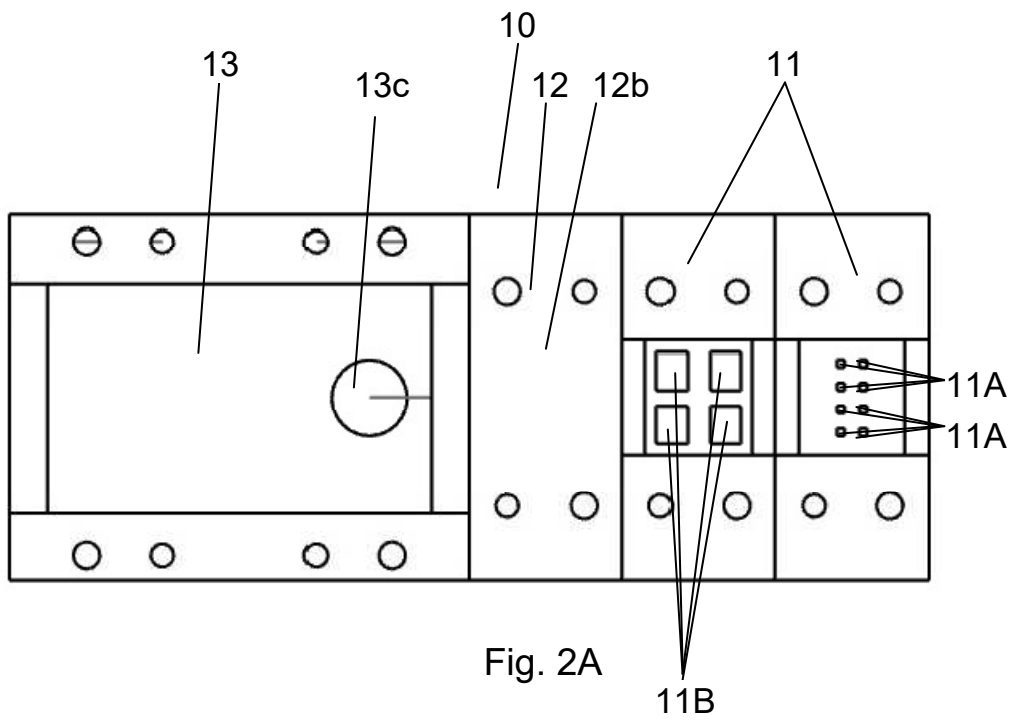
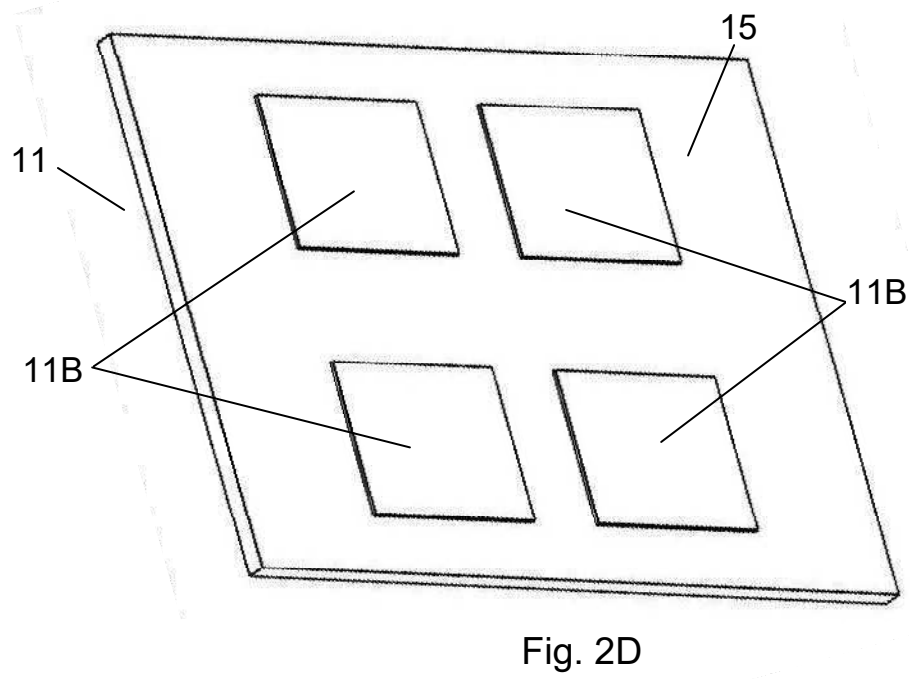
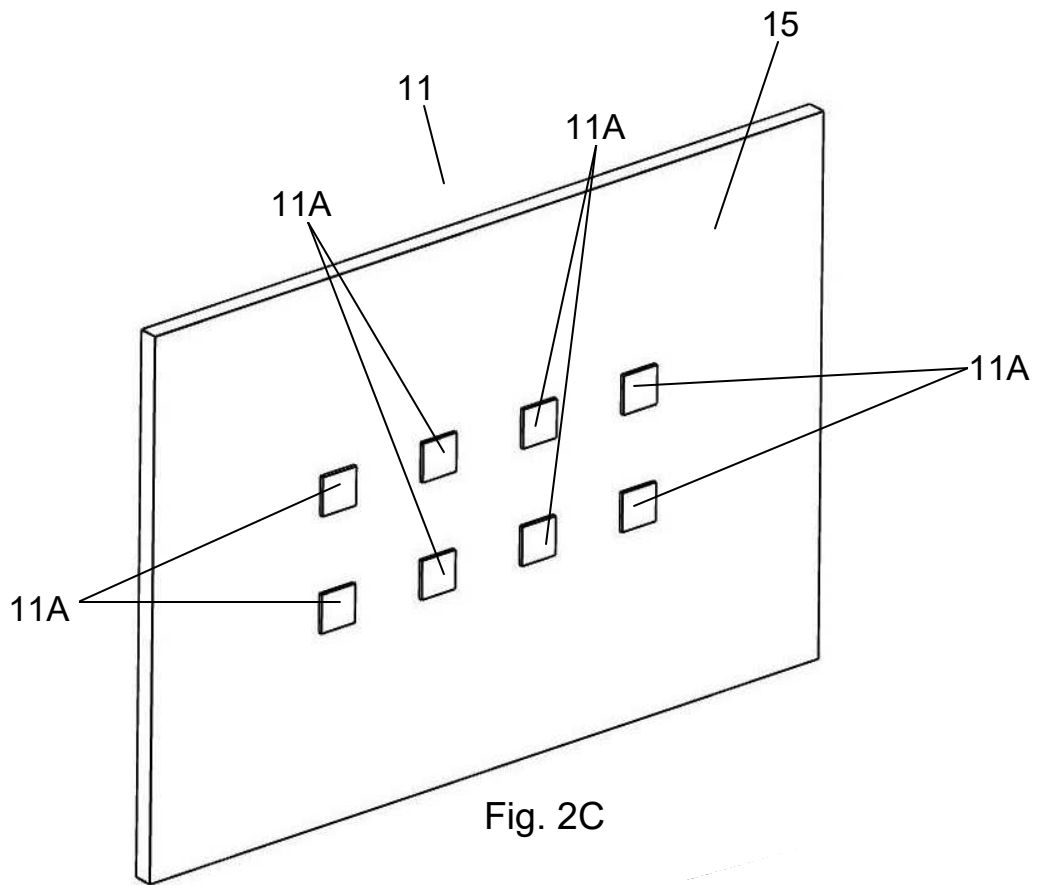


Fig. 1





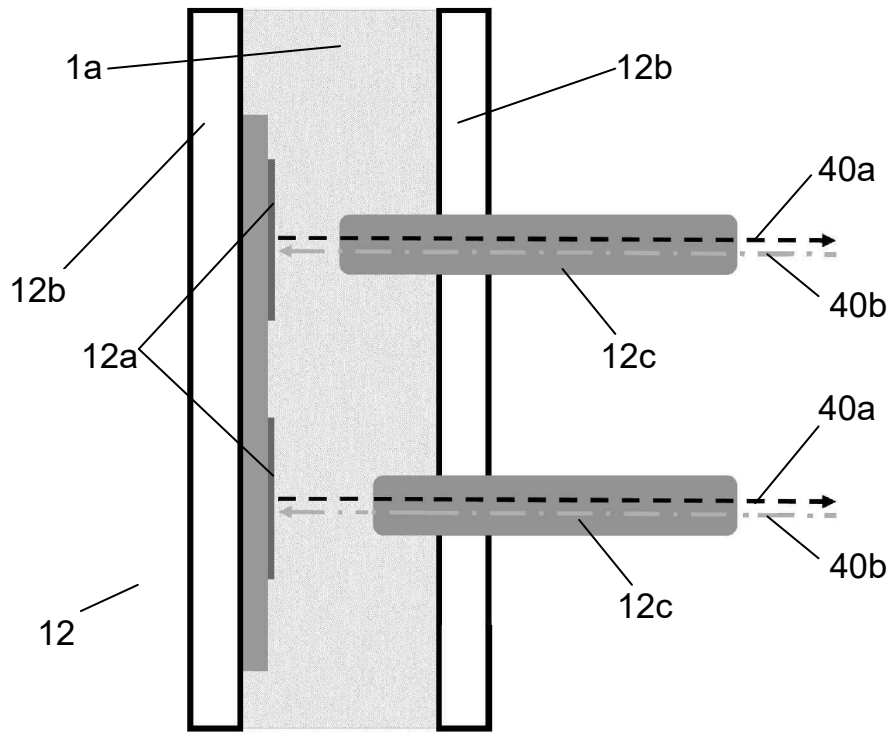


Fig. 2E

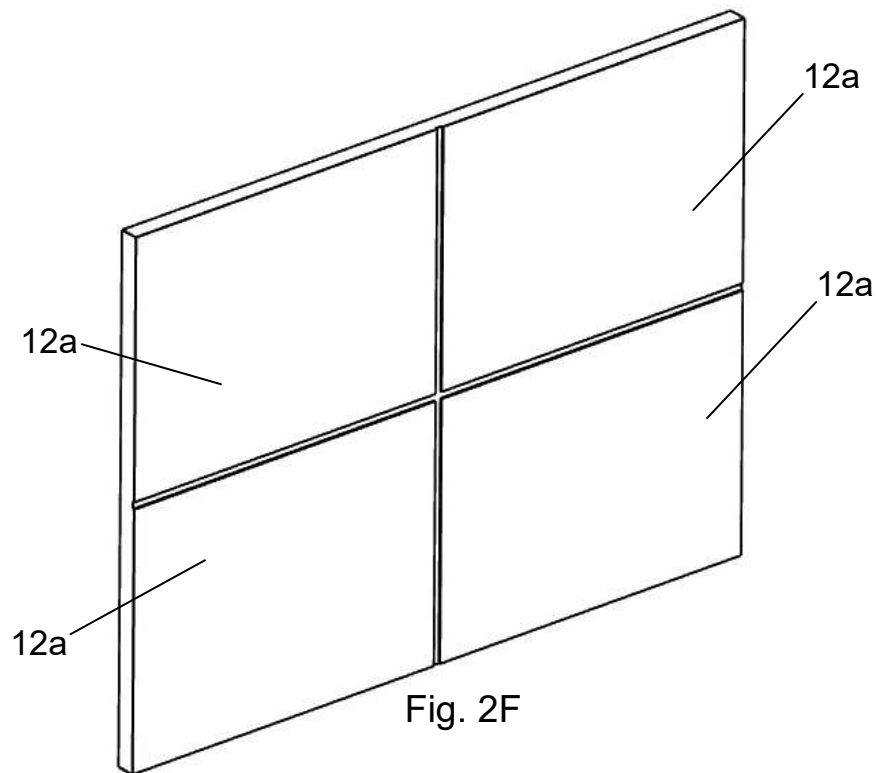


Fig. 2F

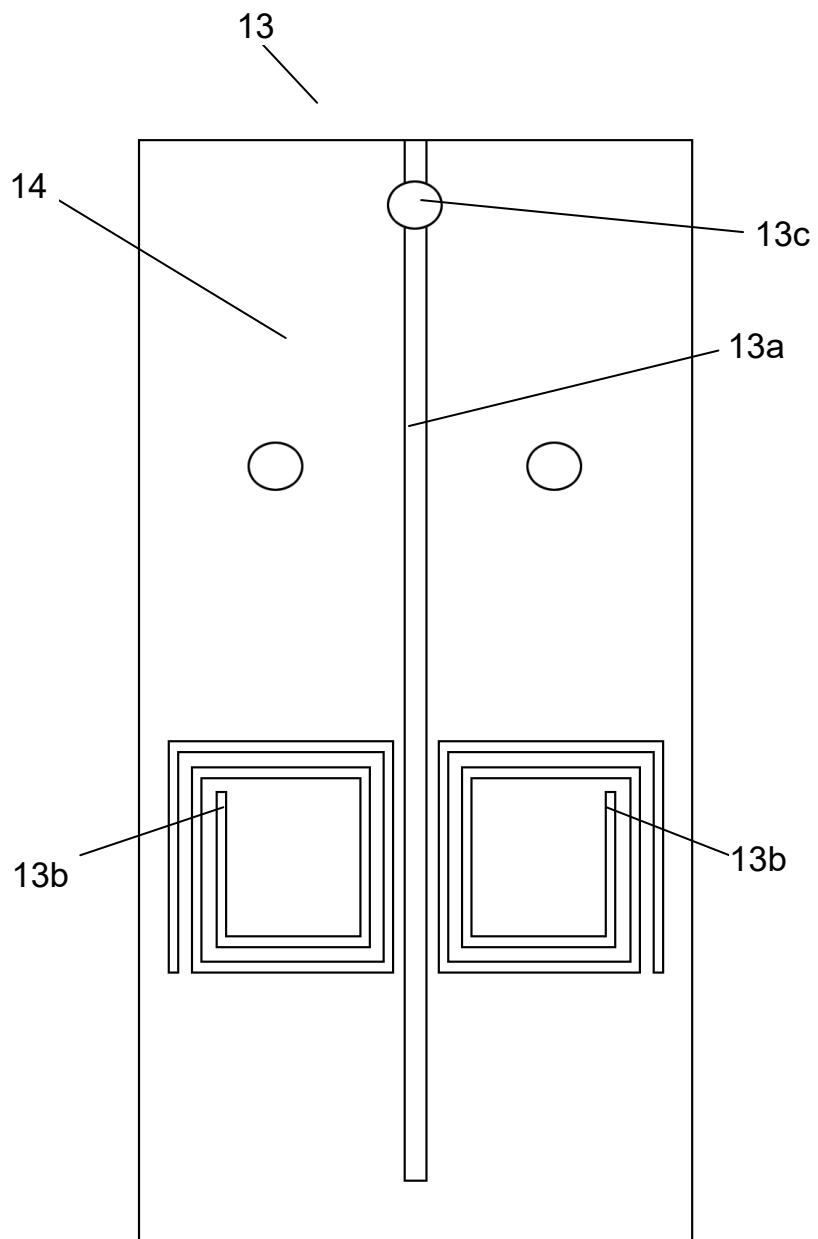


Fig. 2G

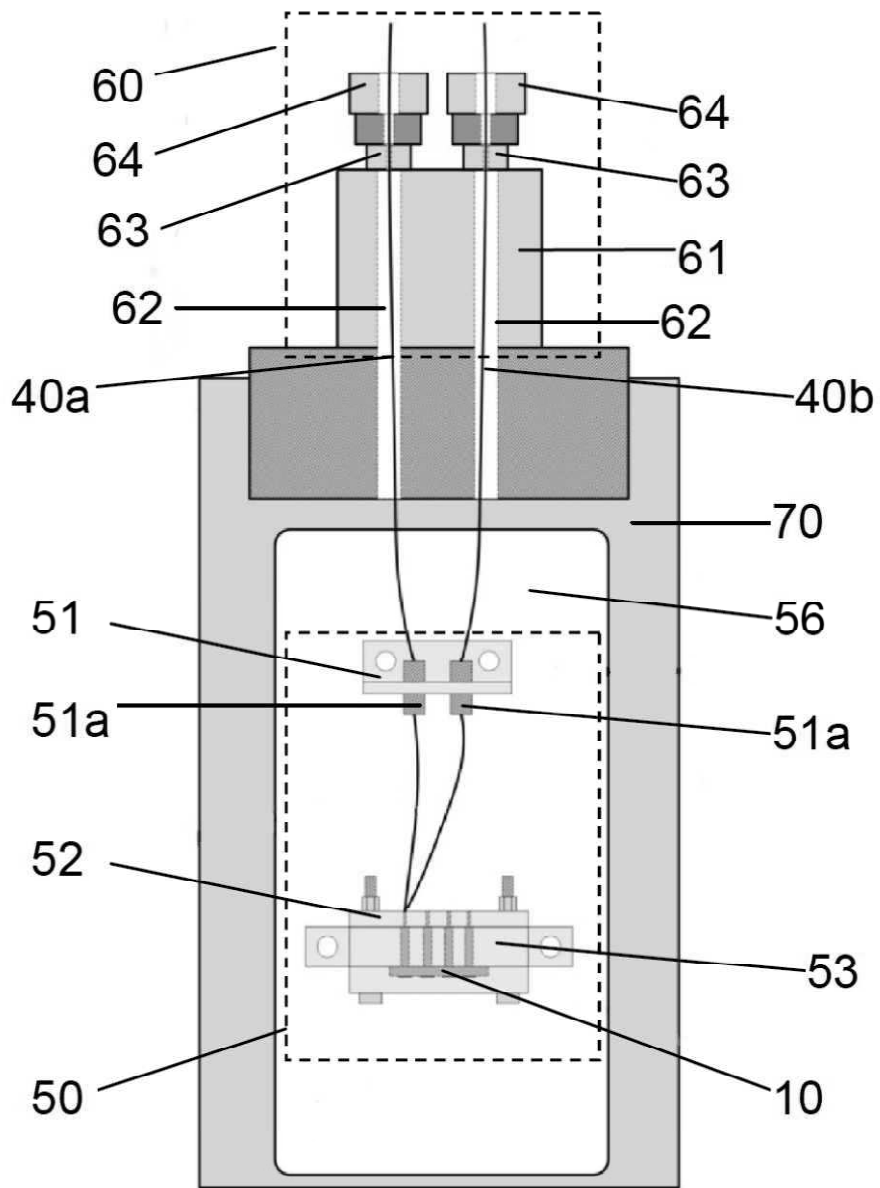


Fig. 3A

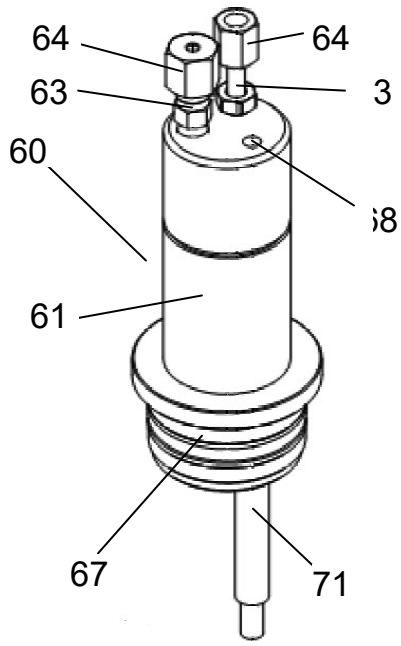


Fig. 4A

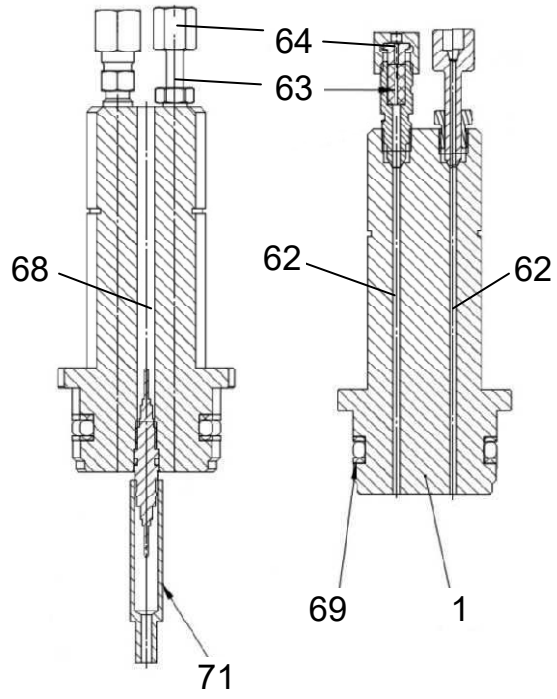
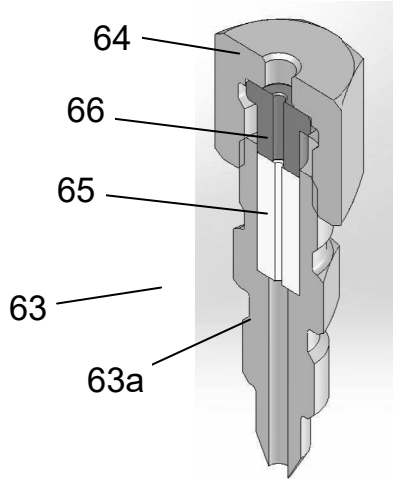


Fig. 4B



C

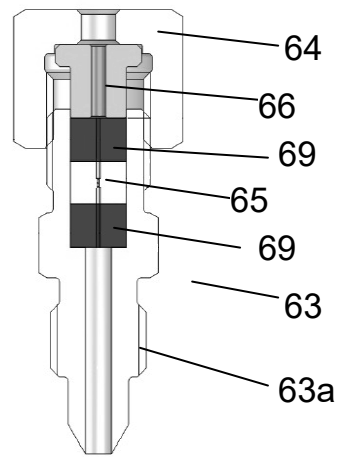


Fig. 4D

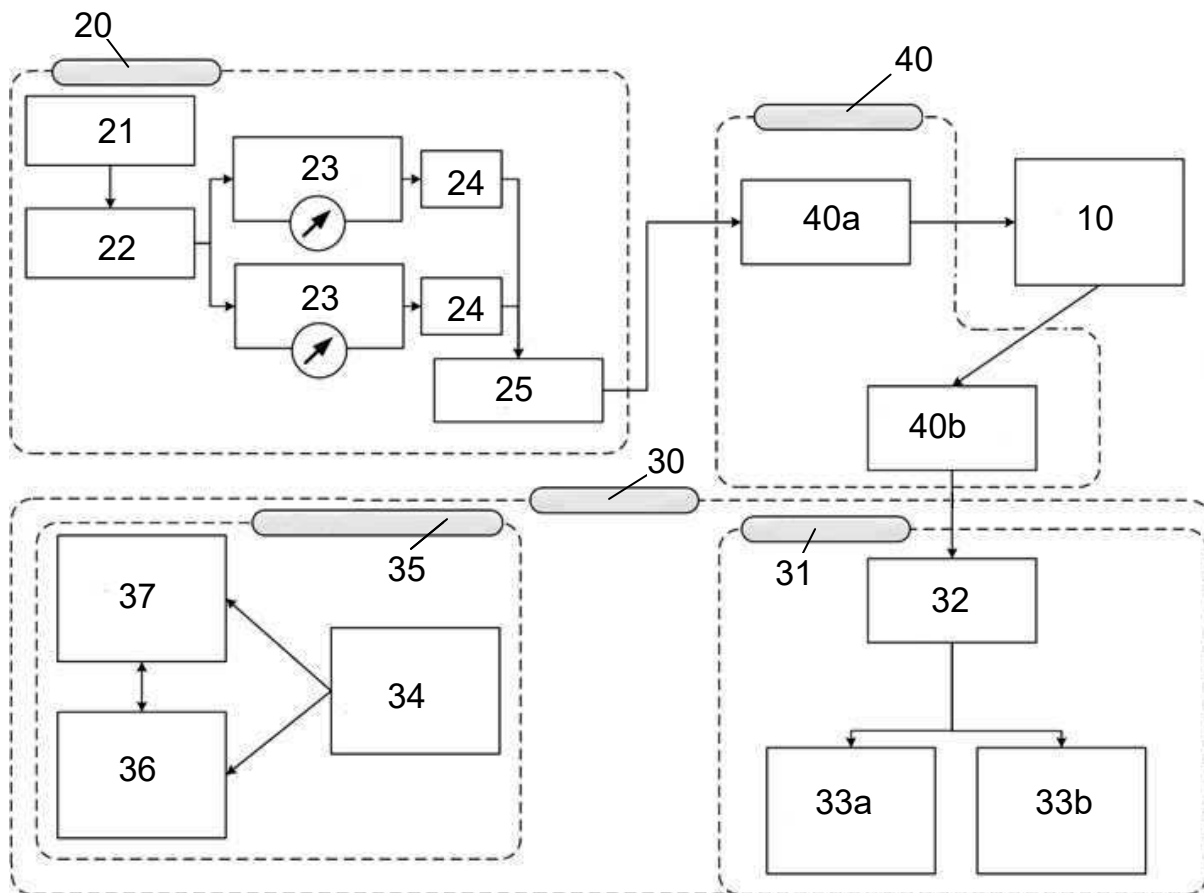


Fig. 5

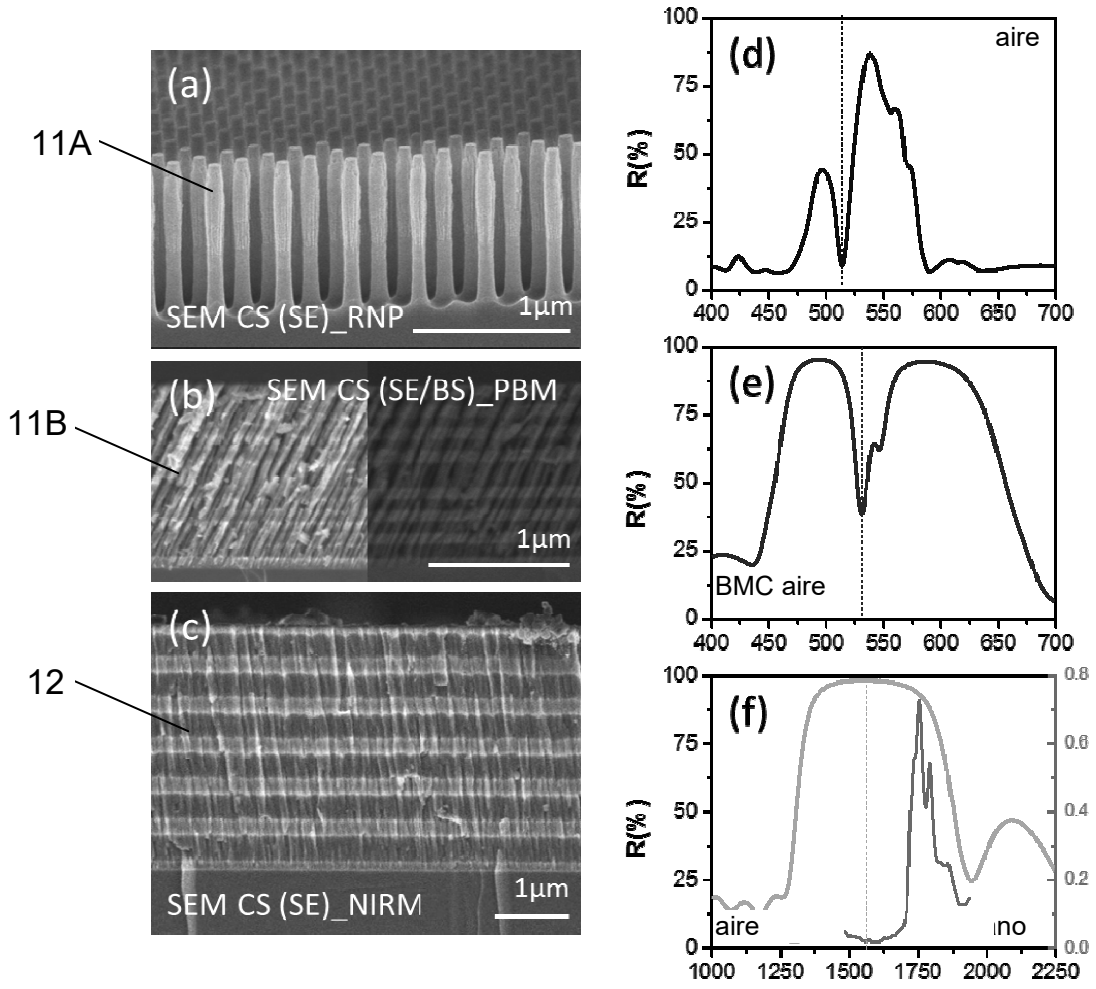


Fig. 6B

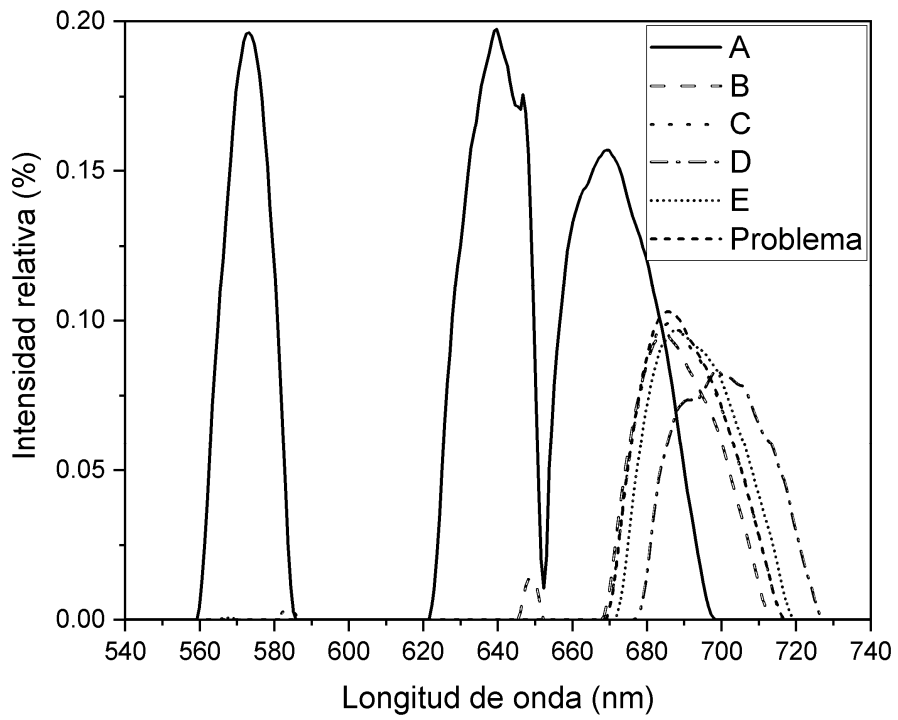


Fig. 7A

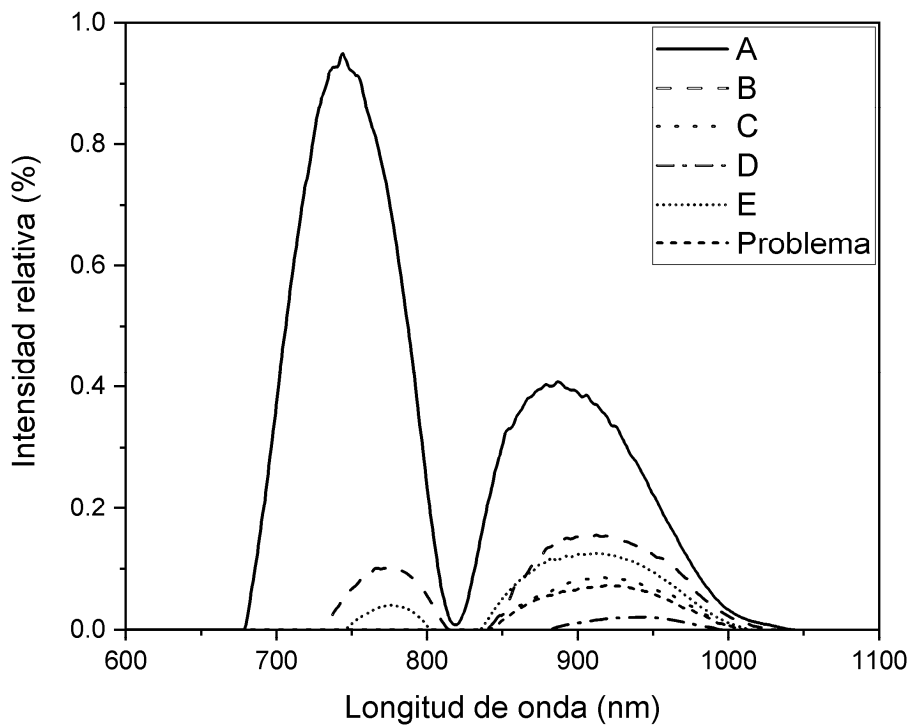


Fig. 7B

