

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN PRELIMINAR DEL EFECTO DE UN ADITIVO SÓLIDO PARA LA MITIGACIÓN DE GASES ÁCIDOS EN RECUPERACIÓN MEJORADA MEDIANTE COMBUSTIÓN EN SITIO

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Mora Z, María G,
Para optar al Título
de Ingeniero Químico.

Caracas, 2015.

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN PRELIMINAR DEL EFECTO DE UN ADITIVO SÓLIDO PARA LA MITIGACIÓN DE GASES ÁCIDOS EN RECUPERACIÓN MEJORADA MEDIANTE COMBUSTIÓN EN SITIO

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Francisco Yánez (UCV)

TUTOR INDUSTRIAL: Prof. María Llamedo (PDVSA Intevep)

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Mora Z, María G,
Para optar al Título
de Ingeniero Químico.

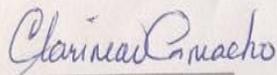
Caracas, 2015.

Caracas, Noviembre 2015

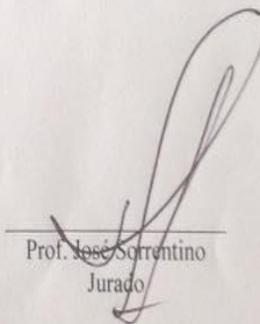
Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller, titulado:

"Evaluación preliminar del efecto de un aditivo sólido para la mitigación de gases ácidos en recuperación mejorada mediante combustión en sitio".

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

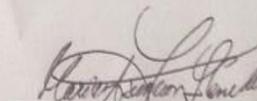


Prof. Clarimar Camacho
Jurado



Prof. José Sorrentino
Jurado

Prof. Francisco Yáñez
Tutor Académico



Ing. María Llamado
Tutor Industrial

DEDICATORIA

“Cuando todo parezca ir en tu contra, recuerda que el avión despegó contra el viento”. - Henry Ford

AGRADECIMIENTOS

Al que todo lo puede, gracias a Dios por su infinita misericordia, amor infinito. Aun cuando tus designios sean misteriosos guardo la convicción de que sabes que es lo mejor para mí aun cuando no lo comprenda. ¡Gracias!

A mis padres **Glenda Zambrano** y **José Mora** aquellos que han dado todo por mí desde que nací y a mi hermana **Mayerlin Mora** por aguantarme en mis peores momentos. Gracias por sus consejos, regaños, por estar siempre a mi lado. Ustedes son el motor que alimenta mis ganas para seguir avanzando.

A mis familiares, en especial a mi tío **Luis Andrés Zambrano** por creer en mí aun cuando yo no podía, por haber estado allí en los momentos más difíciles. A mis abuelos **Gladys Elena Cárdenas**, **Agustina Quintero**, **Luis Andrés Zambrano Roa** y **Juan Mora Sánchez** y a mis tías, en especial **Josefa del Carmen Mora**. ¡Gracias!

A los amigos que me regalo la vida a **Jessica Montero**, **Alexander D'Abreu**, **Mileidys Villarroel**, **José Leonardo Rojas**, **Vania Molina**, **Naivelis Corrales**, **Ivanoska Vargas**, **José Velásquez**, gracias por estar en aquellos momentos en que necesité de ustedes.

A mi amigo de tesis, a **Carlos Goncalves**. Has sido más que un compañero de viaje, has formado parte de mi familia por elección; mi hermano. Gracias por haber estado en este camino lleno de más de espinas que de mieles, que nos ha permitido crecer y fortalecernos en carácter, contigo aprendí el significado de amistad y entregarse en cuerpo y alma por lo que se cree que es correcto.

A mis amigos de INTEVEP-PDVSA que aportaron enormemente en la realización de este proyecto de investigación **Deivy Vásquez, Numan Izarra, Alida Veliz, Nelson Rondón, Carlos Valero, Dario Infante, Cala Miranda**, a los chicos de refinación y el laboratorio de H₂S. Gracias por su colaboración, sin su ayuda y orientación no habría podido culminar con éxito el presente trabajo.

A la profesora **Clarimar Camacho** por sus consejos, ayuda y disposición para la entrega de un trabajo de calidad. El poco tiempo de tutoría me ha enseñado enormemente. Extiendo el agradecimiento a los profesores **Jhonny Vásquez, Anubis Pérez y María Rodríguez** por sus consejos y comprensión; a **Jormara** y a **Iraida** por su dedicación y sentido de justicia. Gracias a todos por su valiosa ayuda en tiempos de tormenta.

Finalmente, a la vida por tomarme de la mano y llevarme por lugares en lo que si bien voluntariamente no los hubiera tomado, me ensaaron grandes lecciones que quedan para toda la vida.

Mora Z. María G.

EVALUACIÓN PRELIMINAR DEL EFECTO DE UN ADITIVO SÓLIDO PARA LA MITIGACIÓN DE GASES ÁCIDOS EN RECUPERACIÓN MEJORADA MEDIANTE COMBUSTIÓN EN SITIO

Tutor Académico: Prof. Francisco Yáñez.

Tutor Industrial: Ing. María Llamedo.

**Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química
2015, 108 p.**

Palabras claves: Combustión en sitio, Crudo extrapesado, Gases ácidos, H₂S, CO₂.

En la presente investigación se contempló el uso de un sólido mitigador en el medio poroso, con la finalidad de reducir el porcentaje de emisión de gases ácidos (H₂S y CO₂) generados, como resultado de la aplicación del proceso de recuperación térmica de crudo “Combustión en sitio” (CES). Para ello, se llevaron a cabo 3 pruebas de combustión (1 control, 2 con aditivo), en la que el sólido se mezcló en proporción establecida con la arena. Los efluentes provenientes de la celda (gas, líquido y sólido) se sometieron a múltiples análisis como lo fueron: análisis cromatográficos y colorimétricos para los gases emitidos; análisis SARA, porcentaje de azufre y agua para los cortes de crudo y para finalizar, estudios de difracción de rayos X (DRX) y azufre total para las muestras de arena. Tomando en cuenta los resultados obtenidos, se pudo apreciar la capacidad de adsorción del sólido empleado logrando reducir 88,33 % del H₂S de las corrientes de salida en contraste con la prueba control, así como, un aumento del 3,7 % de la concentración del CO₂; signo evidente de un mejoramiento en la estabilidad del proceso de combustión. Por otro lado, se observó una disminución de 2,56% del porcentaje de azufre presente en el crudo producido, así como, la formación de sulfuros metálicos en el seno de la roca, en el que se registraron porcentajes de aumento entre (0,14-0,38) % para la prueba con el sólido en comparación con la prueba control. Se sugiere un estudio extenso en cuanto a la cantidad óptima del sólido a añadir, recordando que un alto porcentaje de la misma puede ser causa de taponamiento en la celda.

CONTENIDO

<u>INTRODUCCIÓN</u>	<u>1</u>
<u>CAPÍTULO I</u>	<u>2</u>
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	2
I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
I.2 ANTECEDENTES	3
I.3 OBJETIVOS	7
I.3.1 Objetivo general	7
I.3.2 Objetivos específicos	7
<u>CAPÍTULO II</u>	<u>8</u>
MARCO TEÓRICO	8
II.1 CONCEPTOS BÁSICOS DE YACIMIENTO.	8
II.1.1. Porosidad.	8
II.1.2. Permeabilidad.	8
II.1.3. Saturación.	9
II.2 MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE CRUDO	9
II.2.1. Recuperación primaria.	9
II.2.2. Recuperación secundaria.	10
II.2.3. Recuperación terciaria.	10
II.3 COMBUSTIÓN EN SITIO	11
II.3.1. Combustión seca.	12
II.3.2. Mecanismo del proceso.	13
II.4 GASES ÁCIDOS	14
II.4.1 Sulfuro de hidrógeno.	14
II.4.2 Secuestro de gases ácidos.	15
<u>CAPÍTULO III</u>	<u>17</u>
MARCO METODOLÓGICO	17
III.1 ENSAYOS DE ADSORCIÓN DE H ₂ S	18
III.2 ACONDICIONAMIENTO DE LA MUESTRA	20
III.2.1 Lavado de Arena	20

III.2.2	Empaque de la celda.	21
III.2.3	Permeabilidad al Nitrógeno.	23
III.2.4	Saturación con agua.	24
III.2.5	Permeabilidad al agua.	24
III.2.6	Saturación con crudo.	25
III.2.7	Apertura de camino.	26
III.3	PRUEBA DE COMBUSTIÓN.	27
III.4	ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS.	28
III.4.1	Análisis de gases.	29
III.4.1.1	Cromatografía de gases (ASTM -E33577).	29
III.4.1.2	Medición de sulfuro de hidrógeno por colorimetría.	29
III.4.2	Análisis del Crudo	30
III.4.2.1	Densidad (ASTM D-1298)	30
III.4.2.2	Viscosidad (ASTM -D7042)	30
III.4.2.3	Porcentaje de Agua (ASTM -4007)	31
III.4.2.4	SARA (Norma PDVSA-AE 0207,2001)	32
III.4.2.5	Porcentaje de azufre (ASTM 1552-08)	32
III.4.3	Análisis de la arena.	32
III.4.3.1	Crudo Impregnado (ASTM G-120)	32
III.4.3.2	Cantidad de coque.	32
III.4.3.3	Difracción de Rayos X (ASTM D-5291-02).	33
III.4.3.4	Porcentaje de Azufre (ASTM E1019).	33
III.5	CRONOGRAMA DE ACTIVIDADES	34
<u>CAPÍTULO IV</u>		35
DISCUSIÓN DE RESULTADOS		35
IV.1	ISOTERMA DE ADSORCIÓN	35
IV.2	EFEECTO TÉRMICO.	39
IV.2.1	Evaluación de los gases generados.	39
IV.2.1.1	Nitrógeno.	39
IV.2.1.2	Dióxido de carbono.	40
IV.2.1.3	Monóxido de carbono.	42
IV.2.1.4	Oxígeno.	44
IV.2.1.5	Sulfuro de hidrógeno.	46
IV.2.1.6	Relación entre los perfiles temperatura y la concentración de sulfuro de hidrógeno.	47
IV.2.2	Evaluación de las propiedades fisicoquímicas del crudo mejorado.	49

IV.2.2.1	Análisis SARA.	49
IV.2.2.2	Azufre total.	52
IV.3	EFFECTO DEL ADSORBENTE.	53
IV.3.1	Evaluación de los gases generados.	53
IV.3.1.1	Nitrógeno.	53
IV.3.1.2	Dióxido de carbono.	55
IV.3.1.3	Monóxido de carbono.	56
IV.3.1.4	Oxígeno.	58
IV.3.1.5	Sulfuro de hidrógeno.	60
IV.3.1.6	Relación de los perfiles de temperatura con la concentración de sulfuro de hidrógeno.	61
IV.3.2	Evaluación del crudo mejorado.	63
IV.3.2.1	SARA	63
IV.3.2.2	Azufre total.	65
IV.3.3	Caracterización de la arena con el adsorbente.	67
<u>CAPÍTULO V</u>		69
CONCLUSIONES		69
RECOMENDACIONES		71
<u>APÉNDICE I</u>		<u>¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.</u>
CÁLCULOS TIPOS		¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura N°1. Distribución esquemática por zonas y perfil de temperatura en un proceso de combustión seca</i>	12
<i>Figura N°2. Esquema del marco metodológico experimental en el desarrollo del trabajo de investigación.</i>	17
<i>Figura N°3. Esquema general de las pruebas de adsorción.</i>	18
<i>Figura N°4. Esquema del marco metodológico experimental para las pruebas de combustión.</i>	20
<i>Figura N°5. Esquema del marco metodológico experimental para el acondicionamiento de la muestra.</i>	20
<i>Figura N°6. Esquema de lavado de arena de laboratorio.</i>	21
<i>Figura N°7. Componentes de la celda de combustión.</i>	22
<i>Figura N°8. Esquema general de la celda empacada.</i>	22
<i>Figura N°9. Esquema general del sistema de medición de permeabilidad al nitrógeno.</i>	23
<i>Figura N°10. Esquema general del sistema de saturación con agua.</i>	24
<i>Figura N°11. Esquema general del sistema de saturación con crudo.</i>	25
<i>Figura N°12. Esquema general de la prueba de combustión.</i>	28
<i>Figura N°13. Esquema general de la medición de la densidad del crudo.</i>	30
<i>Figura N°14. Esquema general de la medición de la viscosidad de las muestras.</i>	31
<i>Figura N°15. Esquema general de la medición del porcentaje de agua (libre y emulsionada).</i>	31
<i>Figura N° 16. Isoterma de adsorción para el adsorbente ($T = 320^{\circ}\text{C}$ y $P = 146\text{psi}$).</i>	35
<i>Figura N°17. Cambio de coloración del adsorbente.</i>	36
<i>Figura N°18. Caída de presión en función del tiempo de reacción.</i>	37
<i>Figura N°19. Composición molar del nitrógeno para los gases de combustión.</i>	39
<i>Figura N°20. Composición molar del nitrógeno para los gases de combustión.</i>	40
<i>Figura N°21. Composición molar del dióxido de carbono para los gases de combustión.</i>	41
<i>Figura N°22. Composición molar del dióxido de carbono para los gases “flash”.</i>	41
<i>Figura N°23. Composición molar del monóxido de carbono para los gases de combustión.</i>	43
<i>Figura N°24. Composición molar del monóxido de carbono para los gases “flash”.</i>	43
<i>Figura N°25. Composición molar de oxígeno para los gases de combustión.</i>	44
<i>Figura N°26. Composición molar de oxígeno para los gases “flash”.</i>	45
<i>Figura N°27. Concentración de H_2S para los gases de combustión.</i>	46
<i>Figura N°28. Concentración de H_2S para los gases “flash”.</i>	46

Figura N°29. <i>Perfiles de temperatura y concentración de H₂S como resultado de efecto térmico.</i>	48
Figura N°30. <i>Porcentaje de Saturados.</i>	50
Figura N°31. <i>Porcentaje de Asfaltenos.</i>	51
Figura N°32. <i>Porcentaje de azufre en cada una de las muestras de crudo.</i>	52
Figura N°33. <i>Composición molar del nitrógeno para los gases de combustión.</i>	54
Figura N°34. <i>Composición molar del nitrógeno para los gases “flash”.</i>	54
Figura N°35. <i>Composición molar del dióxido de carbono para los gases de combustión.</i>	55
Figura N°36. <i>Composición molar del dióxido de carbono para los gases “flash”.</i>	55
Figura N°37. <i>Composición molar del monóxido de carbono para los gases de combustión.</i>	56
Figura N°38. <i>Composición molar del monóxido de carbono para los gases “flash”.</i>	57
Figura N°39. <i>Composición molar del oxígeno para los gases de combustión.</i>	58
Figura N°40. <i>Composición molar de oxígeno para los gases “flash”.</i>	59
Figura N°41. <i>Composición molar del sulfuro de hidrógeno para los gases de combustión.</i>	60
Figura N°42. <i>Composición molar del oxígeno para los gases de combustión.</i>	60
Figura N°43. <i>Perfiles de temperatura y concentración de H₂S como resultado de efecto térmico.</i>	62
Figura N°44. <i>Porcentaje de Saturados.</i>	64
Figura N°45. <i>Porcentaje de Asfaltenos.</i>	65
Figura N°46. <i>Porcentaje de azufre en cada una de las muestras de crudo.</i>	66
Figura N°47. <i>Porcentaje de azufre en cada una de las muestras de arena.</i>	67
Figura N°48. <i>Permeabilidad al nitrógeno.</i>	¡Error! Marcador no definido.
Figura N°49. <i>Permeabilidad al agua.</i>	¡Error! Marcador no definido.
Figura N°50. <i>Permeabilidad al crudo.</i>	¡Error! Marcador no definido.
Figura N°51. <i>Curva de calibración del densímetro.</i>	¡Error! Marcador no definido.
Figura N°52. <i>Caída de presión en función del tiempo de reacción.</i>	¡Error! Marcador no definido.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N°1. Plan de pruebas de la presente investigación.	17
Tabla N°2. Cronograma de actividades.	34
Tabla N°3. Resultados de adsorción con H ₂ S sin diluir.	38
Tabla N°4. Concentraciones de los gases de combustión para el período estable como resultado de efectos térmicos.	39
Tabla N°5. Composición porcentual del análisis SARA y porcentaje de azufre para los cortes de crudo mejorado.	49
Tabla N°6.- Energía de los enlaces más comunes en el proceso.	53
Tabla N°7. Concentración de los gases de combustión para el período estable como resultado de efecto del adsorbente.	53
Tabla N°8. Combustible consumido, oxígeno utilizado y velocidad del frente de combustión con respecto al efecto térmico y el efecto del adsorbente en el proceso de combustión.	56
Tabla N°9. Composición porcentual del análisis SARA y porcentaje de azufre para los cortes de crudo mejorado.	63
Tabla N°10. Análisis de Difracción de rayos X para pruebas realizadas	68

INTRODUCCIÓN

La explotación de reservas de crudos pesados en Venezuela ha obtenido paulatinamente gran importancia en la última década, motivado a la escasa disponibilidad de crudos livianos; convirtiéndose así, en promesa latente en tema de abastecimiento energético. Se debe agregar que, los avances tecnológicos, así como, el hallazgo de enormes reservas de crudo extrapesado, han permitido la ejecución de diversos planes de recuperación mejorada con la finalidad de aprovechar al máximo dichas reservas, lo que suscita gran interés a nivel mundial.

Este tipo de reservas, se encuentran concentradas en países como Canadá y Venezuela, situadas principalmente en la Cuenca Oriental, específicamente en la Faja Petrolífera del Orinoco. Motivado a las características fisicoquímicas de este crudo, en donde la elevada viscosidad juega un papel determinante, se requieren diversos métodos de recuperación entre los que se encuentra la “Combustión en Sitio”.

Es necesario recalcar, que este tipo de método consiste en la generación de un frente de combustión en el que se queman fracciones de crudo, permitiendo su mejoramiento a expensas de múltiples reacciones; aumentando a su vez el factor de recobro asociado. Aún cuando dicho método representa un gran potencial, la cantidad de gases ácidos generados durante el proceso pueden enturbiar su aplicación, ya que puede conllevar a la generación de problemas de corrosión.

Tomando en cuenta esta problemática y la importancia de explotar y producir estas reservas en el desarrollo económico del país; se hace vital el estudio de diversos métodos con el fin de solventar tal escenario. Por ello, la presente investigación se enfocará en la evaluación del efecto de un aditivo para la mitigación de la producción de estos gases bajo la aplicación del método de recuperación mejorada llamado “Combustión En Sitio”.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Con el paso del tiempo y el acrecentamiento del déficit energético; hoy toman protagonismo los yacimientos que contienen petróleo pesado y extrapesado los cuales, aún cuando son difíciles de explotar y producir, constituyen una valiosa fuente de combustible fósil explotable, existiendo a nivel mundial aproximadamente 6 trillones de barriles¹, lo que equivale al triple de las reservas de petróleo y gas convencional.

De acuerdo con la Agencia Internacional de Energía, parte de dichas reservas están principalmente localizadas en Venezuela y Canadá, excediendo en conjunto los 5 billones de barriles de petróleo en fuentes no convencionales (petróleo extrapesado y arenas bituminosas). En Venezuela, estas reservas se concentran en la Faja Petrolífera del Orinoco, ubicada al norte de río Orinoco que se extiende sobre un área de unos 650 km de este a oeste y unos 70 km de norte a sur, con una superficie total de 55.314 km² y un área de explotación actual de 11.593 km² (Petroleos de Venezuela, 2009).

Motivado a ello, se han asumido múltiples compromisos técnicos con la finalidad de desarrollar nuevas tecnologías que permitan el mejoramiento de procesos, como la explotación y producción de crudo pesado y extrapesado que aseguren alcanzar un factor de recobro no menor al 20%; tal como se establece en el Plan Patria, apartado 3.1.9.2.

Uno de los métodos de recuperación mejorada de gran potencial para la explotación y producción del crudo de la Faja Petrolífera es la “combustión en sitio

¹ Agencia Internacional de Energía. (2008).

(CES)”; que implica la generación de un frente de combustión en el yacimiento, para que por diversos mecanismos, el crudo presente en él fluya con mayor facilidad logrando aumentar la eficiencia del barrido permitiendo así, mayores porcentajes de recobro en el yacimiento.

Este proceso, aun cuando trae la ventaja de permitir mayores porcentajes de recobro, genera grandes cantidades de gases ácidos que son mitigados principalmente en superficie. Con la intención de mitigar estos en el subsuelo, se llevan a cabo investigaciones con la finalidad de identificar opciones capaces de secuestrarlos en el yacimiento; reduciendo así, costos de manejo y cumpliendo, a su vez, con los estándares exigidos ambientalmente.

Sobre la base de lo mencionado, en el presente trabajo se investigará la influencia de un sólido a base de un metal de transición, para la mitigación de gases ácidos (H_2S y CO_2) resultante de la aplicación de un proceso de Combustión En Sitio a un crudo extrapesado proveniente de la Faja Petrolífera del Orinoco; como parte de un proyecto de Investigación y Desarrollo (I&D) para la implantación de un proyecto piloto en campo.

I.2 ANTECEDENTES

En esta sección se describen brevemente los estudios realizados por otros autores, relacionados al control del ácido sulfhídrico y el uso de los óxidos metálicos, empleados en la explotación de reservas de crudo pesado.

Se ha reportado el uso de múltiples óxidos metálicos para la mitigación de gases ácidos y específicamente para la adsorción del H_2S ; sin embargo, su aplicación en recuperación mejorada es limitada por su dificultad al ubicarla en el yacimiento. Sobre la base de lo mencionado, la presente revisión bibliográfica se enfoca en el uso de los metales, a ser sometidos a procesos térmicos.

Mejoramiento catalítico a nivel de yacimiento de crudo extra pesado.

(Weissman & Kessler, 1996) Realizaron pruebas de combustión con la finalidad de evaluar el efecto de un catalizador de alúmina-molibdeno y níquel para el mejoramiento del crudo. Para ello, se añadió dicho catalizador en la matriz del empaque con una relación 50% v/v en las últimas tres zonas de la celda de combustión, manteniendo constantes las condiciones de saturación para cada una de las pruebas (64% crudo y 14% agua).

Los resultados exhibieron el efecto del catalizador sobre la cantidad y composición de los gases producidos destacando, entre ellos, un aumento en el consumo de oxígeno, una mayor conversión de este último a CO₂, haciendo especial énfasis en una disminución de la producción de CO; se atribuyeron las diferencias más significativas en la composición de hidrógeno, a la reacción de generación de agua, basándose en la lectura de pequeñas trazas de hidrógeno resultantes.

Por otro lado, estudiaron el comportamiento de la producción de H₂S haciendo énfasis en su producción tardía, pudiendo atribuírsele a diferentes fenómenos de adsorción ocurridos sobre la base oxidada del catalizador. De igual forma, la investigación contempló el estudio de los efluentes líquidos con relación a la gravedad API y el porcentaje de azufre presente; en el que se observó un aumento de la gravedad API para cada uno de los cortes en comparación con las muestras patrón, y una disminución del contenido de azufre; atribuido al contacto del crudo con el catalizador, viéndose favorecidas las reacciones de hidroprocesamiento.

Evaluación experimental del proceso de combustión in situ empleando crudo de la faja petrolífera del Orinoco.

(Hernandez, 2003) Realizó pruebas de simulación física de yacimientos en laboratorio, para el estudio del proceso de combustión in situ de crudos pesados. Para ello, empleó medio poroso un empaque de arena (inerte y de yacimiento), y se utiliza como fluido, crudo Hamaca re combinado con metano @ 60°C y 400 psig. En esta

investigación, se ejecutaron un total de 4 pruebas, donde el parámetro evaluado fue el efecto de la arena de yacimiento sobre el proceso de recuperación mejorada de hidrocarburos, combustión en sitio. Se observó un incremento en la temperatura del frente de combustión y una disminución de la velocidad de avance; la alta viscosidad del crudo generó problemas operacionales al iniciar el calentamiento para la ignición; una fracción final de crudo recuperado presenta incremento en su gravedad API y descenso en la viscosidad; las reacciones de LTO ocasionaron que una fracción del crudo recuperado sea de menor gravedad API y mayor viscosidad al crudo original.

Partículas ultra dispersas en crudo pesado: parte II, adsorción de H₂S.

Nassar, Husein, Almao (2010) evaluaron la capacidad de adsorción de especies mitigadoras de gases ácidos, empleando para ello pruebas de adsorción de H₂S bajo la condición de inyección de vapor. Se emplearon múltiples pruebas en las que se varió los agentes secuestrantes, pudiéndose mencionar las especies generadas *in situ* (FeOOH), contemplado en la primera parte de la investigación, así como, diversos óxidos comerciales Fe₂O₃, ZnO, CaO; con el fin de establecer comparaciones de la capacidad de adsorción de los antes mencionados.

En dicha investigación se logró distinguir la efectividad de las partículas generadas en sitio, comparadas con aquellas partículas de Fe₂O₃ dispersas en la matriz del crudo pesado; diferencias atribuidas principalmente a la estructura cristalina de ambas partículas. Igualmente, se observó el efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción del compuesto generado, viéndose favorecido a bajas temperaturas debido a cambios estructurales en caso de aumento de la misma. Finalmente, se comprobó que la forma de mezclado durante el proceso no es un factor determinante en la capacidad de adsorción de las partículas coloidales; aunque se logre un mejoramiento en la cinética asociada a la adsorción.

Estudio del efecto de nanopartículas, combinadas con el proceso de combustión in situ, sobre un crudo extrapesado de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO).

(Amaro & Rojas, 2013) Consideraron la aplicación de un catalizador ultradisperso líquido nanoestructurado para mejorar el proceso de combustión progresiva in situ, sobre un crudo extrapesado de 8,5° API de la FPO en Venezuela, mediante nanopartículas por las reacciones generadas en el proceso en el que se realizaron 5 pruebas, 3 pruebas control y 2 con nanoemulsión. Los resultados de las pruebas catalíticas evidenciaron un alto mejoramiento en el crudo, obteniendo una reducción de la viscosidad del crudo del 76% para el último flash y un aumento del 20% en la °API con respecto a las pruebas control. Igualmente, registraron una disminución del 26% para el contenido de asfaltenos.

Efecto catalítico de aditivos a base de metales de transición en las reacciones de oxidación a baja temperatura de crudo liviano.

(Wang, Wang, Feng, Chen, & Lu, 2015) Determinaron el efecto de aditivos metálicos como acetato de manganeso, cloruro de cobre, cloruro de cobalto y cloruro de níquel en las reacciones de oxidación a baja temperatura de un crudo ligero proveniente del este de China, bajo prueba estáticas de oxidación, así como, los cambios en el seno del crudo a través de análisis SARA.

Los resultados arrojaron que los aditivos metálicos mejoran significativamente el consumo de oxígeno de crudo ligero operando bajo condiciones de LTO, notablemente para el cloruro de cobre. Para cada uno de los cortes de crudo empleados, se registró un aumento del porcentaje de oxígeno consumido, acerca de 2,2 veces para la prueba con el cloruro de cobre a 70°C y 16MPa.

Por otra parte, comprobaron un aumento en la cantidad de asfaltenos presentes en el crudo como parte de la transformación de los saturados y aromáticos para la formación de resinas y asfaltenos.

I.3 OBJETIVOS

I.3.1 Objetivo general

Evaluar el efecto de un aditivo sólido en base de un metal de transición, para la mitigación de gases ácidos en el proceso de recuperación mejorada de hidrocarburos (RMH) mediante Combustión en Sitio, visualizado como una opción para los yacimientos de crudo pesado de la Faja Petrolífera del Orinoco.

I.3.2 Objetivos específicos

- ◇ Determinar la isoterma de adsorción del adsorbente a emplear, mediante ensayos de adsorción que permitirán establecer la capacidad de adsorción del sólido a emplear.
- ◇ Caracterizar los gases obtenidos a partir del proceso RMH-CES empleando un adsorbente, por medio de análisis cromatográficos y comparar los resultados con los obtenidos por el proceso convencional.
- ◇ Caracterizar los líquidos obtenidos a partir del proceso RMH-CES empleando un adsorbente, por medio de análisis SARA y comparar los resultados con los obtenidos por el proceso convencional.
- ◇ Caracterizar los residuos sólidos remanentes en el proceso a partir del proceso RMH-CES empleando un adsorbente, mediante la aplicación de análisis mineralógicos y comparar los resultados con los obtenidos por el proceso convencional.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

Se entiende por yacimiento una unidad geológica de volumen limitado, poroso y permeable que contiene hidrocarburos en estado líquido y/o gaseoso. Con la finalidad de tener una visión más amplia de los métodos de recuperación mejorada, es necesario conocer los siguientes conceptos básicos del yacimiento.

II.1 CONCEPTOS BÁSICOS DE YACIMIENTO.

II.1.1. Porosidad.

La porosidad es una propiedad de la roca, y es medida como la capacidad de almacenamiento de fluidos que posee la misma. Se define como volumen poroso de la roca referente al volumen total de la misma; esta es expresada en porcentaje, de acuerdo a que tanto por ciento de porosidad se podrá conocer que tanto fluido puede almacenar dicha roca. (Escobar, 2000)

Matemáticamente:

$$\varphi = \frac{V_p}{V_t}$$

Donde:

V_p : *volumen poroso.*

V_t : *volumen total.*

II.1.2. Permeabilidad.

La permeabilidad se define como la capacidad que tiene una roca de permitir el flujo de fluidos a través de sus espacios porosos interconectados, se tiene, por medio de la Ley de Darcy. Se afirma que un material es permeable si deja pasar a través de

él una cantidad apreciable de fluido en un tiempo dado, e impermeable si la cantidad de fluido es despreciable.

Para ser permeable, un material debe ser poroso, es decir, debe contener espacios vacíos o poros que le permitan absorber fluido. A su vez, tales espacios deben estar interconectados para que el fluido disponga de caminos para pasar a través del material (Escobar, 2000).

II.1.3. Saturación.

La saturación se puede definir como la fracción volumétrica de un fluido con relación al volumen poroso del núcleo, es decir, la relación entre el volumen ocupado por el fluido y el volumen poroso. Como la porosidad de una muestra de roca, es una medida del espacio disponible para la acumulación de fluidos (Halliburton, 2014).

II.2 MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE CRUDO

II.2.1. Recuperación primaria.

También llamada recuperación primaria, la primera etapa de la producción de hidrocarburos, en la cual la energía del yacimiento natural, tales como la de drenaje por gas, el drenaje por agua o el drenaje gravitacional, desplaza los hidrocarburos del yacimiento hacia la superficie.

Inicialmente, la presión del yacimiento es considerablemente más elevada que la presión del fondo del pozo dentro de él; esta elevada presión diferencial natural permite el empuje de los hidrocarburos contenidos hacia la superficie. No obstante, a medida que la presión del yacimiento disminuye debido a la producción, de la misma forma lo hace la presión diferencial. Para reducir la presión del fondo del pozo o incrementar la presión diferencial para aumentar la producción de hidrocarburos, es necesario implementar un sistema de levantamiento artificial, tales como una bomba de varilla, una bomba eléctrica sumergible o una instalación de levantamiento

artificial por gas. La producción utilizando el levantamiento artificial se considera como recuperación primaria.

La etapa de recuperación primaria alcanza su límite cuando la presión del yacimiento es tan baja que los índices de producción no son económicos, o cuando las proporciones de gas o agua en la corriente de producción son demasiado elevadas. Durante la recuperación primaria, se produce sólo un pequeño porcentaje de los hidrocarburos inicialmente en el lugar, típicamente alrededor del 10% para los yacimientos de petróleo (Schlumberger, 2015).

II.2.2. Recuperación secundaria.

Segunda etapa de producción de hidrocarburos durante la cual un fluido externo, como agua o gas, se inyecta en el yacimiento a través de pozos de inyección ubicados en la roca que tengan comunicación de fluidos con los pozos productores. El propósito de la recuperación secundaria es mantener la presión del yacimiento y desplazar los hidrocarburos hacia el pozo. Las técnicas de recuperación secundaria más comunes son la inyección de gas y la inundación con agua. Normalmente, el gas se inyecta en el casquete de gas y el agua se inyecta en la zona de producción para barrer el petróleo del yacimiento. Durante la etapa de recuperación primaria, puede comenzar un programa de mantenimiento de la presión, pero es una forma de recuperación mejorada. La etapa de recuperación secundaria alcanza su límite cuando el fluido inyectado (agua o gas) se produce en cantidades considerables de los pozos productores y la producción deja de ser económica. El uso sucesivo de la recuperación primaria y la recuperación secundaria en un yacimiento de petróleo produce alrededor del 15% al 40% del petróleo original existente en el lugar. (Schlumberger, 2015).

II.2.3. Recuperación terciaria.

Tradicionalmente, tercera etapa de la producción de hidrocarburos que comprende métodos de recuperación que siguen a la inundación con agua o al mantenimiento de

la presión. Las principales técnicas de recuperación terciarias utilizadas son métodos térmicos, inyección de gas e inundación química. El término se utiliza a veces como sinónimo de la recuperación de petróleo mejorada (EOR) pero, debido a que los métodos EOR pueden aplicarse actualmente a cualquier etapa del desarrollo del yacimiento, el término recuperación terciaria se utiliza menos frecuentemente que en el pasado. (Schlumberger, 2015).

Actualmente, solo un 30% del crudo disponible en un yacimiento puede extraerse con los métodos tradicionales, quedando enormes cantidades por recuperar debido que la mayor cantidad del crudo está contenido en el medio poroso o matriz. Existen tecnologías conocidas como: recuperación terciaria o mejorada de petróleo (EOR por sus siglas en inglés “Enhanced Oil Recovery”); cuya aplicación representa un aumento que oscila entre el 10-20%, resultando económicamente viable a grandes escalas, entre las que se encuentra el proceso de la Combustión en Sitio.

II.3 COMBUSTIÓN EN SITIO

Este método implica la inyección de aire al yacimiento, el cual mediante un agente de ignición, origina un frente de combustión que permite la propagación del calor en la zona contactada en el yacimiento. La energía térmica generada por este método da lugar a una serie de reacciones químicas tales como oxidación, desintegración catalítica, destilación y polimerización, favoreciendo, simultáneamente con otros mecanismos tales como empuje por vapor y vaporización, la movilización del crudo hacia la zona de producción.

El calor generado permite la disminución de la viscosidad del crudo cercano al frente de combustión, lo que permite su mejor movilidad siendo conducido delante del frente de combustión hacia los pozos productores por los gases de combustión. Por otra parte, el crudo restante, poco móvil y no volátil, permanece como residuo y es utilizado como combustible en el avance del frente. (Sarathi, 1999)

II.3.1. Combustión seca.

Durante el proceso se alcanzan altos niveles de temperatura que dependen de la cantidad de combustible quemado por volumen de yacimiento y afectan al desplazamiento, la destilación, el craqueo, la ebullición del crudo y la formación de combustible sólido corriente abajo del frente de combustión. Las temperaturas observadas tanto en campo como en laboratorio oscilan entre 350 y 800°C. A bajas temperaturas puede ocurrir una reacción paralela con el aire rezagado, la cual genera calor y puede producir una ignición espontánea. Durante la combustión progresiva se suele quemar entre el 6 y el 12 % de la saturación de crudo, lo demás es desplazado. En la figura N°1, se distinguen las diversas zonas en el proceso: (1) la zona quemada, llena de aire conteniendo hasta un 2% de combustible orgánico sólido no quemado; (2) la zona de combustión, donde las temperaturas son más altas, comúnmente se espera el consumo total del oxígeno en esta zona; (3) la zona de evaporación, donde el crudo es craqueado y destilado por la corriente de gas; (4) la zona de condensación, que coincide con la zona de vapor (saturado) de agua, posee temperatura bastante uniforme, y desplaza la mayor parte del crudo móvil; (5) el banco de agua, con una temperatura intermedia entre la temperatura del yacimiento y la zona de vapor, y con saturaciones de agua superiores a (6) el banco de petróleo donde las temperaturas son más bajas; y finalmente (7) la zona virgen, que todavía no ha sido afectada por el proceso. Prats (1987).

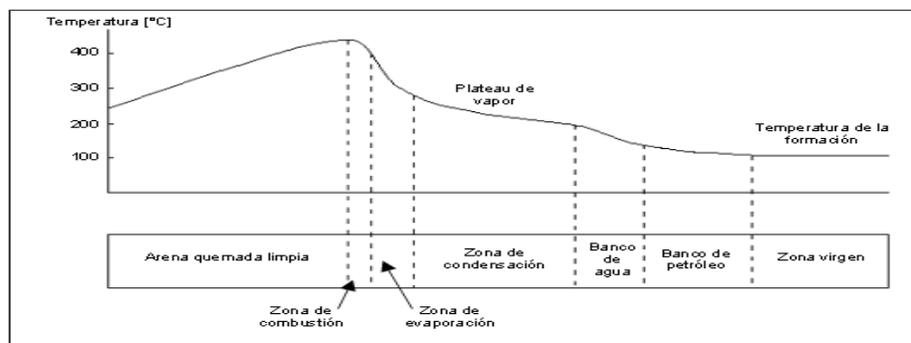


Figura N°1. Distribución esquemática por zonas y perfil de temperatura en un proceso de combustión seca

II.3.2. Mecanismo del proceso.

El mecanismo para la oxidación ha sido descrito en los trabajos de Shallcross y Kisler, (1997), quienes plantean la existencia de tres clases diferentes de reacciones de oxidación para el proceso de combustión de crudos medianos y pesados. La LTO comprende reacciones heterogéneas que ocurren entre la fase gas y líquida, teniendo como resultado la formación de hidrocarburos oxigenados, generalmente más viscosos, densos y menos volátiles que el crudo original, como ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas, alcoholes y peróxidos.

Durante el calentamiento, el proceso ocurre en etapas de reacciones que se solapan entre sí. Inicialmente, ocurre la destilación de los componentes volátiles de la fracción liviana del crudo. Seguidamente, el crudo experimenta una viscoreducción o craqueo leve comprendiendo la pérdida de pequeños grupos y átomos de hidrocarburos de las cadenas carbonadas. (Halliburton, 2014)

La tercera etapa de reacción es la coquificación, que no es más que un craqueo severo generando un combustible sólido (coque) que se deposita sobre la superficie de los granos de arena del yacimiento, residuo utilizado como combustible en la combustión.

La viscoreducción y la coquificación son reacciones de pirólisis (descomposición térmica); las cuales también producen hidrocarburos livianos gaseosos. La oxidación de estos hidrocarburos livianos es conocida como oxidación a temperaturas medias o MTO (*Medium Temperature Oxidation*). Experimentalmente la MTO se reconoce como el consumo de oxígeno a temperaturas intermedias que está asociado a la producción de óxidos de carbono. La presencia de estas indica que está ocurriendo la reacción de formación de combustible.

La quema del combustible sólido depositado durante el craqueo es conocida como oxidación a altas temperaturas o HTO (*High Temperature Oxidation*). Esta

reacción heterogénea entre el gas y el sólido produce agua y óxidos de carbono, además conduce a la ruptura de cadenas de hidrocarburos. Es importante destacar, que el combustible consumido es diferente para cada clase de reacción de oxidación: para la LTO es el crudo sin reaccionar, para la MTO son los hidrocarburos livianos formados por el craqueo y para la HTO son los hidrocarburos sólidos depositados durante la pirólisis. Por lo tanto, el combustible para cada reacción depende de lo ocurrido con anticipación.

II.4 GASES ÁCIDOS

Los gases ácidos del gas natural son H_2S y CO_2 ; su presencia en dichas corrientes reduce su potencial energético y genera problemas de producción en las diversas actividades de la cadena de valor del negocio.

La eliminación de los gases ácidos se hace necesaria con el fin de cumplir con las normativas ambientales vigentes, las cuales se enfocan hacia evitar la combustión de H_2S a SO_2 , principal componente de la lluvia ácida. Adicionalmente, su eliminación se justifica por razones de seguridad, especificaciones de producto (máximo 4 ppm de H_2S), reducción en costos de compresión, prevención de envenenamiento de catalizadores utilizados en procesos aguas abajo, entre otras. (Nadales, Yáñez, & Viloría, 2007)

De acuerdo estudios estadísticos de la Oficina de Seguridad de Oleoductos de los Estados Unidos (U.S. Office of Pipeline Safety) la corrosión interna causó aproximadamente 15% de incidentes asociados a líneas de transmisión de crudo y gas en los Estados Unidos entre el año 1.994 y el año 2.000.

II.4.1 Sulfuro de hidrógeno.

El sulfuro de hidrógeno (H_2S) es un gas incoloro y muy tóxico con olor característico a huevos podridos. Se le conoce, entre otros nombres, como: ácido hidrosulfúrico, gas de alcantarilla y ácido sulfhídrico.

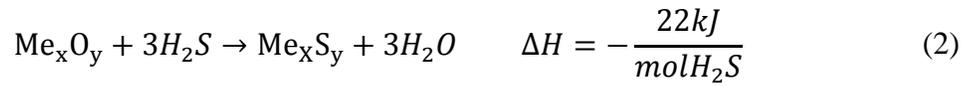
Se encuentra de forma natural en los gases de los volcanes, manantiales de azufre, emanaciones de grietas submarinas, pantanos, petróleo crudo, gas natural y como producto de la degradación biológica de la materia orgánica. Según Syed (2008), las fuentes industriales engloban a una gran cantidad de industrias: refinerías, plantas de gas natural, plantas petroquímicas, hornos de coque, industria alimentaria, industria del papel, curtidurías, etc. Pero destacan las plantas depuradoras de aguas residuales como las más significativas en la generación de olores debido a su gran número y cercanía a las poblaciones.

Ramírez (2007) destaca, en su trabajo, la importancia de la industria petrolera en la generación H_2S , ya que este se encuentra naturalmente en la mayoría de los crudos y se forma también durante el procesado, debido a la descomposición de compuestos de azufre inestables. Los principales focos de emisión son: la destilación atmosférica, el craqueo (térmico o catalítico) y el hidrotratamiento.

II.4.2 Secuestro de gases ácidos.

Se basan en la reacción del óxido de un metal con el H_2S para formar el sulfuro del correspondiente metal. Los óxidos son típicamente no regenerables aunque algunos se pueden regenerar parcialmente, pero siempre irán perdiendo actividad en cada ciclo de generación hasta que sea indispensable su sustitución. Para la regeneración se realiza una oxidación para producir azufre elemental y el óxido del metal regenerado. Los metales más empleados para este tipo de proceso son hierro y cinc. Se pueden dividir en dos grupos: oxidación a azufre y oxidación a óxidos de azufre. Para el tratamiento de biogás se puede producir mediante esta técnica SO_2 , por lo que no se recomienda este tipo de proceso.

Los procesos que emplean óxido metálico son conocidos como “*sponge*”.



Se emplean temperaturas sobre 200°C a 400°C, siendo la formación de sulfuro del metal irreversible. Normalmente se emplean formas cilíndricas extruídas del metal de 3-4 mm de diámetro y 8-10 mm de longitud en un lecho fijo o fluidizado (Kohl and Nielsen 1997).

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

Como se mencionó anteriormente, se ejecutaron tres pruebas en la primera se empleó arena de yacimiento y en las pruebas restantes se utilizó una mezcla de arena con el adsorbente.

Tabla N°1. Plan de pruebas de la presente investigación.

N°	Prueba	Objetivos
1	Arena (Control)	Establecer la base de comparación.
2	Arena + Adsorbente	Identificar el efecto de sólido en la producción de gases ácidos bajo la aplicación del proceso de combustión en sitio.

La metodología empleada, con la intención de alcanzar cada uno de los objetivos propuestos, se presenta en la figura N°2, en el que se puede apreciar 4 grandes bloques correspondientes a las pruebas de adsorción y las pruebas de combustión.

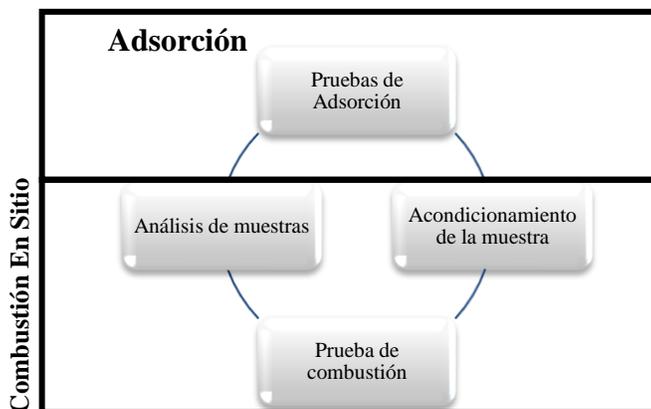
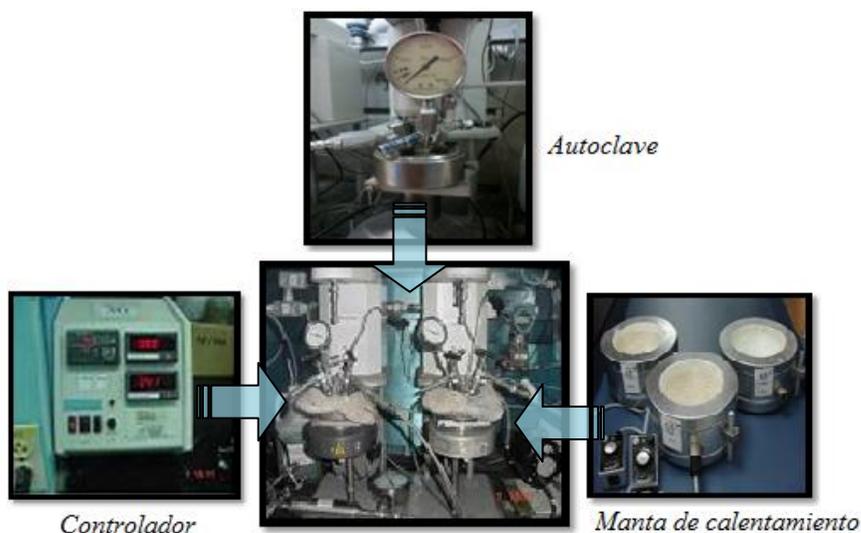


Figura N°2. Esquema del marco metodológico experimental en el desarrollo del trabajo de investigación.

III.1 ENSAYOS DE ADSORCIÓN DE H₂S

Los ensayos de capacidad de adsorción se realizaron en un autoclave, que consiste en un recipiente de acero inoxidable compuesto de un vaso de 50 ml, una tapa que tiene una conexión de entrada y salida de gases, un manómetro, un conector de un transmisor de presión acoplado a una interfaz que registra la presión del sistema y un termopar que permite el registro de la temperatura como se muestra en la Figura N°3.



Fuente: Laboratorio H₂S PDVSA-Intevep

Figura N°3. Esquema general de las pruebas de adsorción.

Una vez pesada la cantidad del adsorbente, se procedió al montaje del autoclave como se muestra en la figura N°3, así como la verificación de fugas con el empleo de jabón líquido en cada una de las conexiones existentes. Corregido cualquier problema asociado al sistema, se dejó calentando hasta alcanzar la temperatura de operación establecida a una rampa de calentamiento de 2°C/min² hasta alcanzar los 320°C.

² Rampa de calentamiento estándar para los procesos de adsorción establecidos por el Laboratorio de Corrosión por H₂S en PDVSA-INTEVEP.

Alcanzada la temperatura, se procedió la inyección de H₂S hasta alcanzar la presión de sistema pre-establecida, correspondiendo este valor como valor inicial de presión parcial del gas en el sistema. Inmediatamente inyectado el gas, se procedió a la recolección de la data para luego dejarlo por 24 horas; tiempo necesario para alcanzar la condición de equilibrio. Este procedimiento se repetirá un total de 8 veces, en las cuales 7 corresponden a la medición de adsorción a diferentes concentraciones (500-7000) ppm en el que se diluyó H₂S puro con N₂ y una última medición correspondiente a la adsorción de sulfuro de hidrógeno a condiciones de inyección puras.

Por otro lado, la metodología empleada para llevar a cabo las pruebas de Combustión en sitio se puede apreciar en la figura N°4, en las que se estableció como etapa inicial el lavado de la mezcla de arena proveniente de la zona de Campo Bare, Distrito San Tomé, Municipio Francisco de Miranda, Estado Anzoátegui con la finalidad de remover la cantidad de crudo contenida en la muestra, evitando su modificación mineralógica.

Una vez limpia la arena se procedió al empaque de la celda verificando posteriormente la existencia de fugas en el sistema garantizando que la posterior medida de permeabilidad se deba al empaque sin la intervención de fugas en las conexiones. Es de vital importancia destacar que el montaje de cualquier tipo de sistema asociado a la prueba de desplazamiento para el proceso de combustión en sitio fue sometido a dicha evaluación; con la finalidad de minimizar cualquier tipo de error en la recolección de datos.

Finalmente, se procedió a su acondicionamiento para aplicar el método de Combustión En Sitio, una vez recolectadas la cantidad de muestras pautadas, se procedió a su análisis.

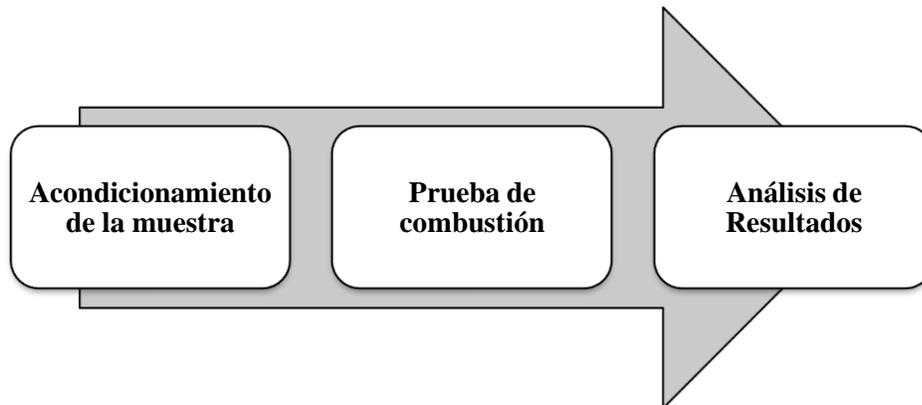


Figura N°4. Esquema del marco metodológico experimental para las pruebas de combustión.

A continuación en la figura N°5, se muestra la metodología establecida para el acondicionamiento de la muestra, entre las que se encuentran: el lavado de arena, empaque de la celda, permeabilidad al nitrógeno, saturación con agua, permeabilidad al agua, saturación con crudo, permeabilidad al crudo, aislamiento de la celda.

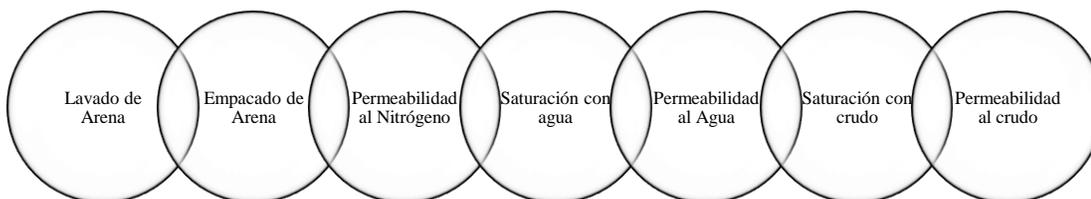


Figura N°5. Esquema del marco metodológico experimental para el acondicionamiento de la muestra.

III.2 ACONDICIONAMIENTO DE LA MUESTRA

III.2.1 Lavado de Arena

Para el lavado de la arena se dispuso de muestras provenientes de la zona de Campo Bare, Distrito San Tomé, Municipio Francisco de Miranda, Estado Anzoátegui. Dichas muestras se sometieron a un proceso de lavado con diclorometano, empleando pequeñas porciones de arena en cartuchos de celulosa

como se muestra en la figura N°6, durante 72 horas aproximadamente o hasta que el diclorometano, que condensa en la unidad de lavado, este totalmente limpio luego del contacto con la misma.

Seguidamente se procedió al desmontaje del sistema, sometiendo a la muestra a un proceso de secado en el horno durante 8 horas; con el objetivo de eliminar trazas de diclorometano.

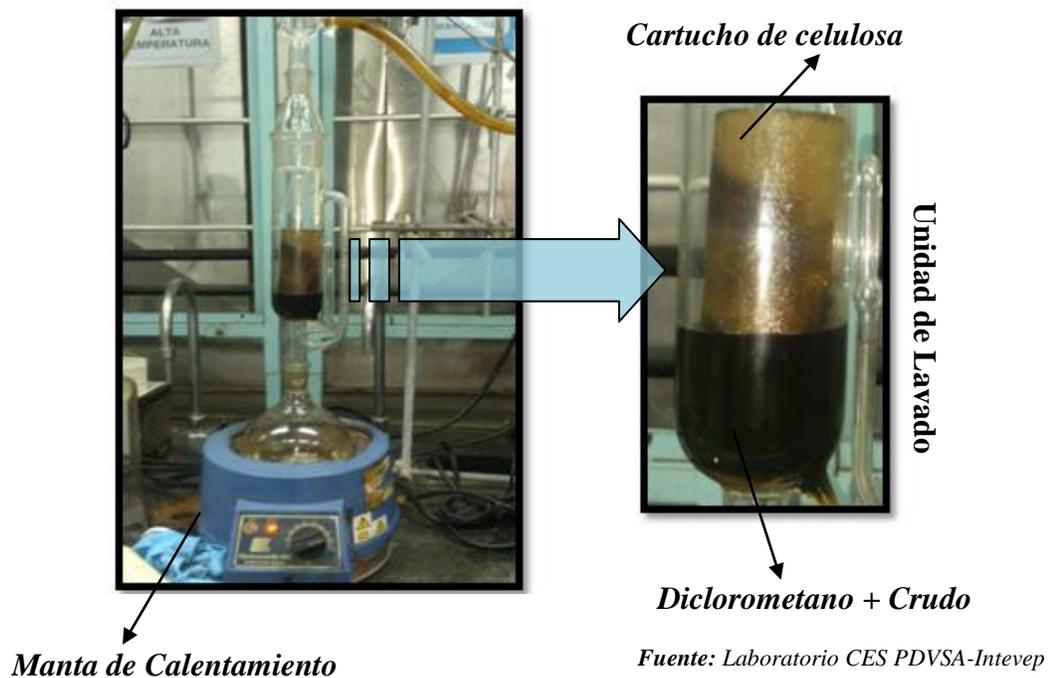


Figura N°6. Esquema de lavado de arena de laboratorio.

III.2.2 Empaque de la celda.

Lavada la arena, se empacó la celda a fin de lograr una reproducción a pequeña escala de la zona de estudio. Para ello se empleó una celda de acero 316 de 30 cm de largo, 7 termopares internos, 2 válvulas de alta presión como se muestra en la figura N°7.



Figura N°7. Componentes de la celda de combustión.

Se pesó 600g de muestra (*arena; arena + adsorbente*) en un *beaker* limpio, estableciéndose dicha cantidad como valor inicial necesario para el empaque; las variaciones que se presenten se debieron principalmente a la granulometría de la arena empacada. Posteriormente, se efectuó el empaque por lotes (20g c/u), empleando para ello un empaquímetro, con el fin de someter a cada uno de los lotes a la misma presión, evitando variaciones significativas en la permeabilidad a lo largo de la celda como se muestra en la figura N°8. Cabe señalar, el cuidado requerido de los orificios presentes en la celda, motivado a que la introducción brusca, de cada uno de los termopares requeridos, podría acarrear el posible daño de la unidad.

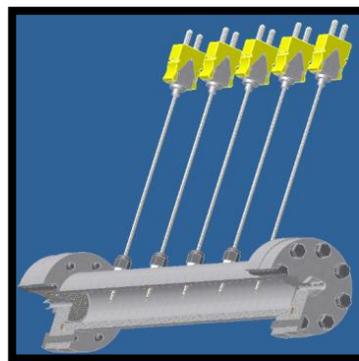
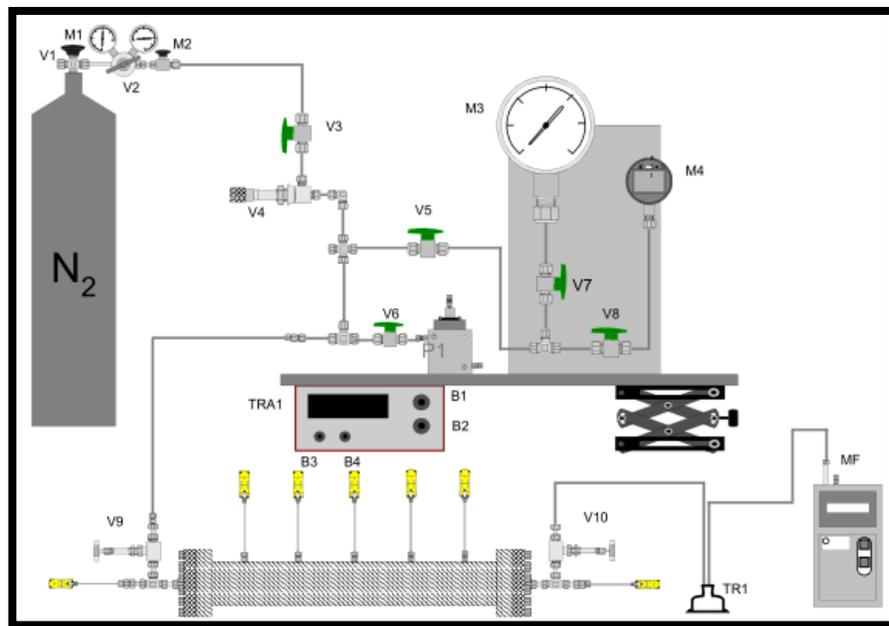


Figura N°8. Esquema general de la celda empacada.

III.2.3 Permeabilidad al Nitrógeno.

En esta sección se describe el procedimiento que se llevó a cabo para la medición de la permeabilidad de la celda empacada previamente. Para ello, se empleó un gas inerte (nitrógeno). Anterior a la medición, fue necesaria la comprobación de la existencia de fugas en el sistema empacado, a través de la presurización de la celda con nitrógeno hasta alcanzados 1,5 veces la presión de operación; dejándolo reposar aproximadamente durante una hora.

Consecutivamente, se instaló el sistema para la medición de la permeabilidad según la figura N°9, teniendo especial cuidado en el recorrido del nitrógeno con el fin de evitar presurización innecesaria en las líneas del sistema. Una vez corregida cualquier fuga existente, se procedió a la medición de la caída de presión producida por el empaque, empleando para ello 4 caudales diferentes de gas; datos necesarios para hallar la permeabilidad del sistema empacado según la Ley de Darcy (ver Ec.1).

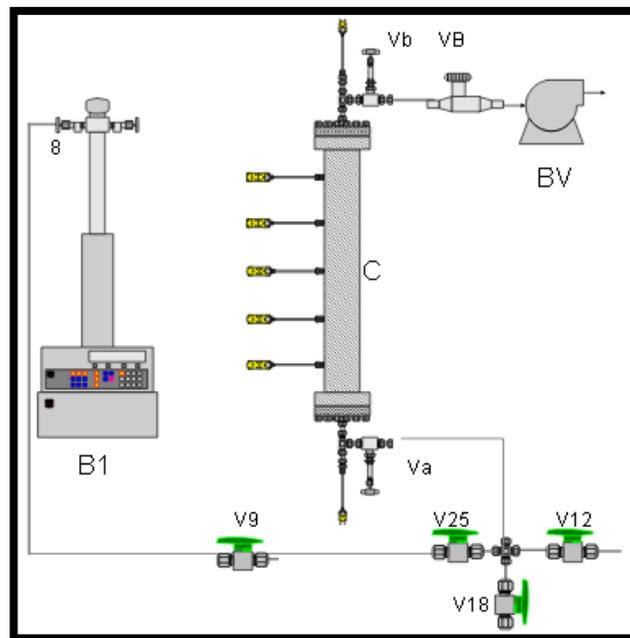


Fuente: Laboratorio CES PDVSA-Intevap

Figura N°9. Esquema general del sistema de medición de permeabilidad al nitrógeno.

III.2.4 Saturación con agua.

Conocida la permeabilidad absoluta, se procedió a la saturación de la celda con agua de formación. Para ello, se instaló el sistema como se muestra en la Figura N°10. Previamente, se sometió a un procedimiento de vacío durante 1 hora; para luego saturar la celda con agua de formación a una tasa establecida hasta que la presión del sistema alcanzara la presión del yacimiento a estudiar. Alcanzada esta condición, se despresurizó el sistema para luego repetir el procedimiento hasta que la cantidad de agua inyectada se repita por lo menos tres veces; garantizando así la saturación completa de la celda.



Fuente: Laboratorio CES PDVSA-Intevep

Figura N°10. Esquema general del sistema de saturación con agua.

III.2.5 Permeabilidad al agua.

Similar a la medición de la permeabilidad al nitrógeno, se dejó pasar 4 caudales diferentes de agua de formación obteniendo con ello, la caída de presión

correspondiente para cada una de los caudales, data necesaria para proceder al cálculo de la permeabilidad al agua de la celda por medio de la expresión de Darcy (Ec.1).

III.2.6 Saturación con crudo.

Seguidamente, se procedió el montaje de la celda como se indica en la figura N°11. Es importante señalar, que el procedimiento de verificación de fugas se realizó con cada nuevo montaje. Conseguido la instalación del sistema, se precalentó el horno a la temperatura de yacimiento por espacio 12 horas; tiempo necesario para alcanzar las condiciones estacionarias de temperatura a lo largo de la celda. Paralelamente al precalentamiento del sistema, se calibró del DPT³ con la finalidad de medir el diferencial de presión en el proceso; datos necesarios para la medición de la permeabilidad al crudo. Una vez alcanzado el sistema estacionario, se inyectó de crudo a una tasa establecida hasta lograr una inyección de 1,5 veces el volumen poroso obtenido anteriormente, garantizando la saturación completa del sistema. De manera análoga, se dejó pasar diferentes caudales de crudo para la toma de presión dentro del sistema con el objetivo de medir la permeabilidad al crudo.

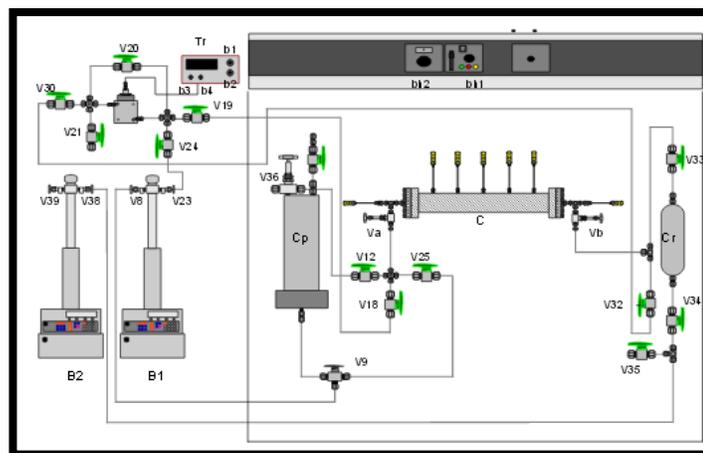


Figura N°11. Esquema general del sistema de saturación con crudo.

³ Diferencial presión-temperatura.

III.2.7 Apertura de camino.

Disponiendo de la celda con crudo, se adecuó la misma para realizar la prueba de recuperación mejorada. Para ello, se usó un aislante térmico (fibra de vidrio), con el fin de mantener las condiciones adiabáticas del sistema.

Inicialmente, se realizó un test de calentamiento a las termocuplas de pared, con el fin de detectar cualquier tipo de error en su medición. Consecutivamente, se emplearon diferentes resistencias alrededor de la celda con el objetivo de mantener el calor generado por el frente de combustión a medida que se traslade a lo largo de la misma. A estas resistencias, se les realizó un test de continuidad para evitar el riesgo de que estén expuestas a algún tipo de corto circuito. Finalizado dicho test, se procedió al montaje del sistema de la prueba de combustión como se muestra en la figura N°12. Toda vez que se verifiquen las fugas en el sistema, se procedió a la prueba térmica de dichas resistencias, por medio de controladores, llevándolas hasta la temperatura de yacimiento.

Realizada la prueba de cada una de las resistencias eléctricas, se calibró cada uno de los flujos involucrados en la prueba de combustión, entre los que se tienen el aire y helio. Para ello, se presurizó el sistema a presión de yacimiento a estudiar, regulado mediante la acción de una válvula de diafragma. Presurizado el sistema, se procedió a la calibración de los flujos por medio de la acción de una válvula porcentual y dos tipos de flujómetros, con la finalidad de obtener los datos correspondientes al flujo de los gases en función del porcentaje de apertura de la válvula.

Obtenida la información necesaria, se calibró el diferencial de presión del sistema; con el fin de mantener un control riguroso de la variación de dicho parámetro durante la apertura de camino y la prueba de combustión. Una vez calibrados los flujos, fue necesario dejar calentando el sistema hasta la temperatura de yacimiento por alrededor de 24 horas; logrando alcanzar las condiciones estacionarias de

temperatura. Luego, se procedió a la apertura de camino dentro del sistema, en el que se empleó el mínimo porcentaje de apertura de válvula, y se esperó hasta que la presión del sistema se estabilizara; indicando la apertura correspondiente a ese porcentaje. Dicho procedimiento se repitió hasta alcanzar una lectura en el flujómetro correspondiente a 0,9L/min; flujo óptimo para la mantener el frente de combustión estable en la prueba.

III.3 PRUEBA DE COMBUSTIÓN.

Una vez lograda la apertura de camino, se comenzó el calentamiento de la primera resistencia asociada a la lectura del primer termopar, empleando una rampa de calentamiento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}^4$ hasta conseguir una temperatura de ignición mínima del crudo asociado [380-400] °C.

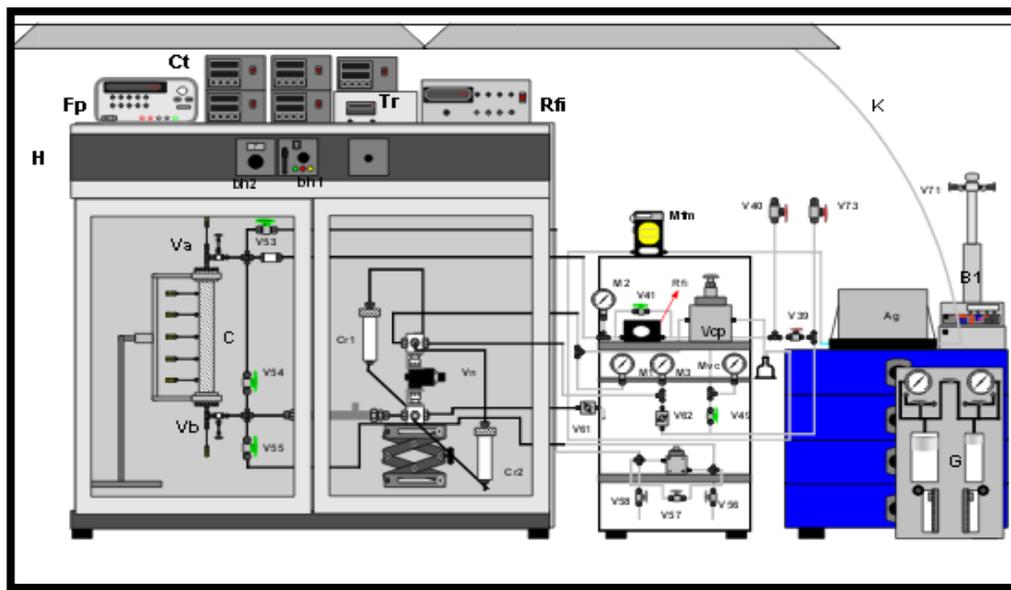
Previo a la inyección de aire, se realizó la toma de gases al alcanzar una temperatura interna del primer termopar correspondiente a los 200°C; muestra etiquetada como “Mitad de rampa”. Posteriormente, al alcanzar una temperatura interna de ignición, es necesaria la toma de otro tipo de muestra de gases, llamado “Final de Rampa”; en los que se espera el comienzo de la producción de CO₂.

Consecutivamente, se procedió la inyección de aire al sistema garantizando la formación del frente de combustión; evidenciado por un aumento brusco de temperatura registrado en los termopares adyacentes a la zona involucrada. Es necesario el comentario referente al control de la tasa de inyección de aire durante la prueba, ya que es parámetro fundamental para la estabilidad del frente de combustión.

Manteniendo dicha inyección controlada, se observó la movilización del frente de combustión a lo largo de la celda; donde se advirtió su posición exacta a través de aumentos rápidos y progresivos de temperatura en el que se observó un máximo de temperaturas, registradas por los múltiples termopares, indicando la posición exacta

⁴ Rampa de calentamiento resultante de estudio cinético correspondiente al crudo empleado, realizado por PDVSA-INTEVEP.

del frente de combustión. La toma de los efluentes producidos se realizó una vez el frente alcanzara la posición de un nuevo termopar. Dicho procedimiento se repitió hasta haber completado el recorrido de los 6 primeros termopares, a fin de evitar que el frente se traslade al sistema de recolección. Una vez posicionado el frente en el termopar 6, se permitió que el último termopar alcanzara los 400°C para luego, cerrar el suministro del aire y apagar los equipos.



Fuente: Laboratorio CES PDVSA Intevep

Figura N°12. Esquema general de la prueba de combustión.

III.4 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS.

A continuación, en la siguiente sección se muestran los análisis realizados de cada una de las muestras recolectadas con el fin dar respuesta a cada uno de los objetivos planteados. Dentro de las muestras recolectadas se tomaron cortes de crudo en equilibrio con el gas denominadas “flash 1”, “flash 2”, “flash 3”, “flash 4”, “flash 5” y “flash 6” así como, se tomaron muestras de gas a la salida del sistema cada 20 minutos luego de haber dado inicio al proceso de combustión.

En la parte final del desarrollo del proyecto se realizaron los diferentes análisis, en el que se llevaron a cabo una serie de estudios basándose en normas ASTM y procedimientos propios de laboratorio; los análisis a los que fueron sometidas las muestras gaseosas fueron cromatografía y colorimetría; para las muestras líquidas se establecieron análisis para la determinación de la densidad y viscosidad, determinación del porcentaje de agua, determinación de SARA y porcentaje de azufre en el crudo; los análisis realizados a las arenas fueron limpieza de arena y la determinación del porcentaje de coque, difracción de rayos X (DRX) y porcentaje de azufre.

A continuación, en las siguientes secciones se muestran de manera detallada cada uno de los procedimientos seguidos para el análisis de las muestras.

III.4.1 Análisis de gases.

III.4.1.1 Cromatografía de gases (ASTM -E33577).

Las muestras de los gases de combustión y flashes del proceso CES recolectadas se sometieron a análisis de cromatografía empleando un cromatógrafo marca Agilent modelo 6890, el cual fue previamente calibrado con un patrón (comercial). Los compuestos presentes son identificados mediante el tiempo de retención y fueron cuantificadas mediante el valor de área registrada.

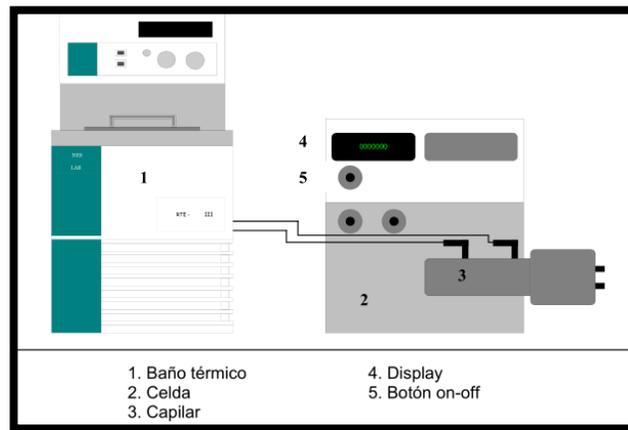
III.4.1.2 Medición de sulfuro de hidrógeno por colorimetría.

Las muestras provenientes del proceso CES (flashes-comb), son sometidas a análisis de concentración de sulfuro de hidrógeno mediante el empleo de tubos colorimétricos y una bomba de succión con la finalidad de obligar a los gases transcurrir por el tubo colorimétrico, hasta alcanzar la medición evidenciada a través de cambios en la coloración del relleno en la columna.

III.4.2 Análisis del Crudo

III.4.2.1 Densidad (ASTM D-1298)

Consistió en recolectar muestra de crudo obtenido, para cada una de las muestras tomadas, con la ayuda de una inyectora (aproximadamente 3cc); para luego inyectarlo al densímetro a temperatura de yacimiento (con la finalidad de facilitar el recorrido su recorrido por la celda de medición del DMA-512 previamente calibrado con aire y agua) y obtener los períodos de oscilación asociados a la medida.



Fuente: Laboratorio CES-PDVSA Intevep

Figura N°13. Esquema general de la medición de la densidad del crudo.

III.4.2.2 Viscosidad (ASTM –D7042)

Se tomaron porciones entre [2-3] g de crudo recolectados, sin la presencia de agua libre y se añadieron a una celda de medición de un reómetro Anton Paar, con la finalidad de obtener la viscosidad cinemática de la muestra en “cP” a diferentes tasas de corte, previamente programadas a la temperatura de yacimiento.



Fuente: Laboratorio CES-PDVSA Intevep

Figura N°14. Esquema general de la medición de la viscosidad de las muestras.

III.4.2.3 Porcentaje de Agua (ASTM –4007)

Previo a la medición del porcentaje de agua, se dejaron “escurriendo” los contenedores del crudo en las tubos centrifugos por un espacio de 12 horas a temperatura de yacimiento. Una vez traspasado el crudo en su totalidad, se introdujeron cada uno en la centrífuga (ver figura N°15) con la finalidad de lograr una separación del agua libre mediante la aplicación de la energía centrífuga por espacio de 30 min a 2000 RPM.

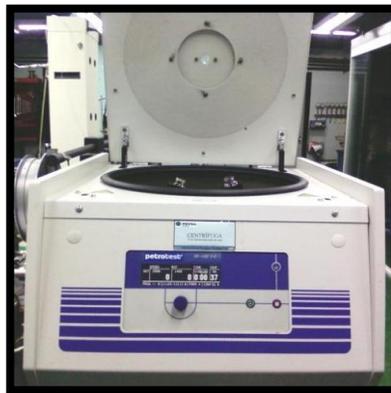


Figura N°15. Esquema general de la medición del porcentaje de agua (libre y emulsionada).

III.4.2.4 SARA (Norma PDVSA-AE 0207,2001)

Se emplearon aproximadamente [1-2] g de muestra, para luego ser sometida a la técnica de HPLC (cromatografía líquida de alta presión) con la finalidad de separar, purificar y aislar los compuestos. La muestra inyectada, eluye a una presión determinada. En la separación de compuesto, el nivel de eficiencia está principalmente determinado por la selección de la fase estacionaria y la fase móvil. Los saturados, aromáticos, resinas son compuestos que poseen diferente radio de migración en un relleno determinado (gel de silica) con una fase móvil definida (n-hexano).

III.4.2.5 Porcentaje de azufre (ASTM 1552-08)

Estos análisis fueron realizados por medio de la combustión de cada una de las muestras en un horno a 1371°C con presencia de una atmósfera oxidante. La mayor cantidad de azufre presente es convertido a SO₂; gas detectado y medido mediante el empleo de un detector infrarrojo luego de la eliminación de humedad y polvo mediante trampas.

III.4.3 Análisis de la arena.

III.4.3.1 Crudo Impregnado (ASTM G-120)

Una vez desempacada la celda se añadió, al cartucho de celulosa, la arena correspondiente a los últimos termopares, montándose el sistema como se muestra en la figura N°6 empleando tolueno como agente limpiador por espacio de 12h. La cantidad de crudo impregnado en la muestra se obtuvo por diferencia de peso antes y luego del proceso de eliminación de hidrocarburos.

III.4.3.2 Cantidad de coque.

Se empleó una mufla y crisoles de cerámica, en el que se inyectó continuamente aire durante el proceso de calentamiento hasta alcanzar los 800°C; las

muestras se tomaron luego de lavar la arena con tolueno. La cantidad de coque remanente en el proceso se calculó por diferencia de masa antes y después del proceso del quemado del coque.

III.4.3.3 Difracción de Rayos X (ASTM D-5291-02).

El presente análisis se realizó a través del método de polvo cristalino, donde la muestra se pulveriza lo más finamente posible y se coloca en una cámara. En esta cámara un haz monocromático de rayos X pasa a través de un colimador dentro de un cilindro de metal en el centro del cual se encuentra la muestra de polvo. Los haces difractados al incidir sobre la muestra se registran en una delgada película fotográfica localizada en el interior de la pared del cilindro. La mayor aplicación del método del polvo es la identificación mineral, para la cual no es necesario conocer la estructura o simetría del mineral. Cada mineral tiene su propio diagrama de polvo característico diferente de cualquier otro.

III.4.3.4 Porcentaje de Azufre (ASTM E1019).

Para la medición de azufre la muestra fue quemada en presencia de oxígeno que convierte el azufre de la muestra, en SO_2 . El azufre es medido usando espectrometría infrarroja de absorción, donde el SO_2 absorbe la energía infrarroja con una longitud de onda dentro del espectro infrarrojo. La energía de esta longitud de onda es absorbida, el gas pasa a través de una celda en donde la energía infrarroja es tramitada.

III.5 CRONOGRAMA DE ACTIVIDADES

Tabla N°2. Cronograma de actividades.

Actividad	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre	Enero	Febrero	Marzo	Abril
Revisión bibliografía referente al proceso CES	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Planteamiento de los objetivos y de la metodología			■	■							
Revisión bibliografía referente a técnicas de secuestro de H ₂ S			■	■	■	■	■	■			
Pruebas de Adsorción					■	■					
Prueba control						■	■				
Prueba (Arena + Sólido "A")							■	■			
Prueba (Arena + Sólido "A") duplicado								■	■		
Análisis y discusión de resultados							■	■	■	■	■
Redacción de informe final	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como ya se mencionó, se ejecutaron un total de 3 pruebas de combustión en el que se apreció el efecto de un aditivo sólido para la mitigación de gases ácidos en igualdad de condiciones de presión y temperatura (presión y temperatura de yacimiento). Previo a su ejecución, se llevaron a cabo experiencias de adsorción de sulfuro de hidrógeno (500-7000) ppm que permitieron confirmar el tipo de adsorción involucrada en el proceso, así como la cantidad máxima de azufre aceptada por gramo de sólido a emplear a la temperatura establecida.

IV.1 ISOTERMA DE ADSORCIÓN

A continuación en la figura N°16, se muestra la isoterma adsorción correspondiente a la adsorción del sulfuro de hidrógeno por parte del sólido empleado a la temperatura de 320°C, a concentraciones de H₂S diluidas con N₂, comprendidas entre (500-7000) ppm, una vez concluido el proceso.

IV.1.1 Isoterma de adsorción

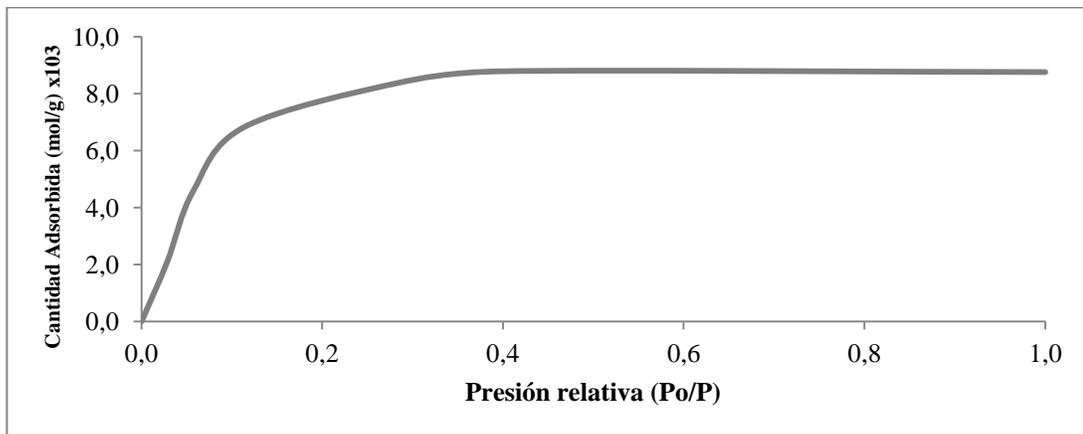


Figura N° 16. Isoterma de adsorción para el adsorbente (T = 320°C y P = 146psi).

Se aprecia, en la figura N°16, una aumento progresivo en la cantidad de moles de sulfuro de hidrógeno adsorbido por parte del aditivo adsorbente hasta alcanzar las

concentraciones correspondientes P_0/P de 0,4 en el que se evidencia una relación proporcional entre la concentración del adsorbato y su retención en el sólido, puesto que un aumento en la presión parcial del sulfuro de hidrógeno permite la saturación de sitios activos del aditivo que no son saturados a menores concentraciones; sitios necesarios para la posible formación de sulfuros metálicos.

Para concentraciones mayores a esta, se logra advertir la saturación de la isoterma de adsorción; en el que no existe diferencia en los moles adsorbidos al aumentar la presión parcial del sulfuro de hidrógeno, pudiendo atribuirse a la saturación total de los sitios activos por la formación de una monocapa del sulfuro metálico dificultando la difusión del H_2S por medio de las redes del sólido como lo establece (Rodríguez, 2004) en su investigación.

Ahora bien, establecido el comportamiento de adsorción, se puede observar que este tipo de mecanismo corresponde a una adsorción por monocapas en la que solo una molécula de gas puede ser adsorbida por los sitios activos presentes en el sólido y que concuerda con una isoterma de tipo I, conocida como isoterma de Langmuir, correspondiente a un proceso de quimisorción; en el que se apreció un cambio de coloración en la superficie del sólido, pasando de rojo pardo a oscuro ceniza como se aprecia en la figura N°17.



Figura N°17. Cambio de coloración del adsorbente.

IV.1.2 Adsorción a sulfuro de hidrógeno puro.

A continuación, se observa en la Figura N°18 el proceso de adsorción del adsorbente a condiciones de H_2S , como una función de la caída de presión en correlación con el tiempo.

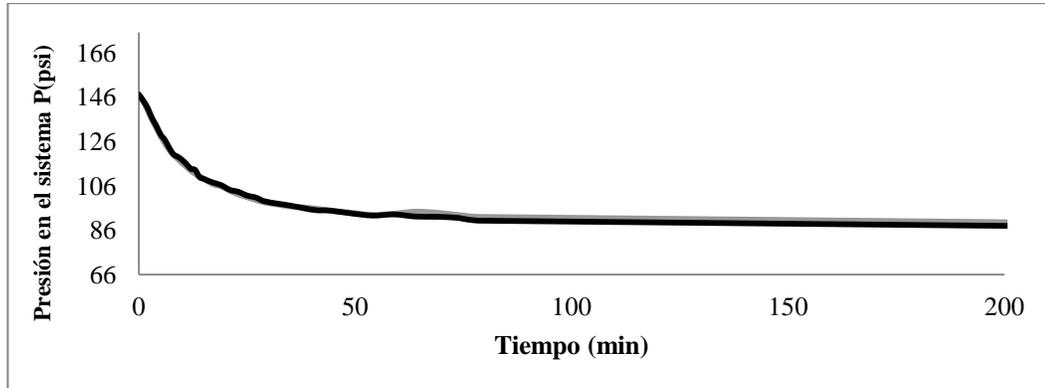


Figura N°18. Caída de presión en función del tiempo de reacción.

En la figura N°18 se puede contemplar la caída de presión del sistema en función del tiempo para una concentración de H_2S en la que se evidencia una brusca caída de presión generada durante los primeros 20 minutos una vez iniciado el proceso de adsorción, pudiendo deberse a la gran a la disposición de sitios activos en el sólido que permiten, como se mencionó anteriormente, un intercambio de materia rápido y eficaz para la formación de sulfuros metálicos (ver Ec.8, Ec.9 y Ec.10).

Pasados los 20 minutos de reacción, se advierte un descenso paulatino en la presión del sistema alcanzando las condiciones de equilibrio a una presión final 66,6 psi. De este análisis, se distingue que la disminución en la velocidad de caída de presión, puede atribuirse principalmente a que los sitios activos disponibles se ven reducidos a media que se llevan a cabo las múltiples reacciones de generación de sulfuros metálicos conllevando a la formación de una monocapa alrededor del adsorbente lo que impide la movilidad de las moléculas de H_2S a través de las redes cristalinas del mismo; dificultando el proceso de adsorción.

Por otra parte, se destaca una reducción del 20% en la capacidad de adsorción de moles de azufre para la prueba duplicado (ver tabla N°3) atribuida principalmente a un aumento brusco en la temperatura durante la experiencia, pudiendo ocasionar pérdida en la capacidad de adsorción del adsorbente como se muestra en la figura N°52; por lo que fue necesario realizar el triplicado de la prueba descrita como se observa en la tabla N°3, arrojando un comportamiento similar a la primera réplica. Es necesario recordar que este tipo de sólido soporta una temperatura máxima en la que su capacidad de adsorción no se ve comprometida; una vez pasado dicho umbral, ocurre un proceso de descomposición, dando lugar a la formación de otros compuestos con una menor capacidad de adsorción del sulfuro de hidrógeno como lo menciona en su investigación (Westmoreland & Harrison, 1976).

Tomando en consideración esta experiencia, así como, la importancia del proceso adsorción de H₂S a continuación se muestra en la tabla N°3, la caída de presión para las replicas.

Tabla N°3. Resultados de adsorción con H₂S sin diluir.

Réplicas	1	2	3
Masa total ($m_t \pm 0,0001$) g	0,8561	0,8515	0,8578
Presión parcial inicial ($P_{H_2S_0} \pm 0,0001$) psi	146,66	147,71	146,98
Presión parcial final ($P_{H_2S_f} \pm 0,0001$) psi	66,60	97,70	65,42
Porcentaje de caída de presión ($\%P_{H_2S_0} \pm 0,01$) %	54,58	34,01	55,09

Discutido el comportamiento de adsorción del adsorbente para las pruebas de adsorción de H₂S, a continuación se evaluará el efecto térmico (prueba control) y el efecto del adsorbente (arena + adsorbente) en la aplicación del proceso de combustión para cada uno de los efluentes analizados (gases de combustión, crudo recuperado, arena de yacimiento).

IV.2 EFECTO TÉRMICO.

IV.2.1 Evaluación de los gases generados.

En la Tabla N°4 se exhiben las concentraciones promedios en el período estable correspondientes a los gases de combustión para la prueba en el que predomina el efecto térmico.

Tabla N°4. Concentraciones de los gases de combustión para el período estable como resultado de efectos térmicos.

Especies	Concentración N ₂ (%molar)	Concentración CO ₂ (%molar)	Concentración CO (%molar)	Concentración O ₂ (%molar)	Concentración H ₂ S (ppm)
Zona estable	79,87	15,26	2,51	1,39	600

IV.2.1.1 Nitrógeno.

En las figuras N°19 y 20, se puede observar el porcentaje de concentración molar asociado al N₂ para cada una de las muestras de gas “combustión” y “flash” correspondiente al efecto térmico.

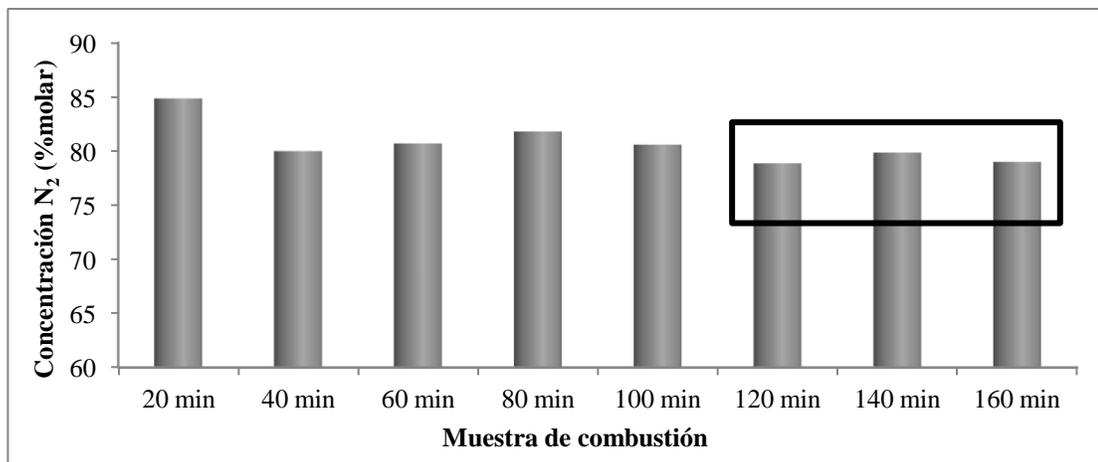


Figura N°19. Composición molar del nitrógeno para los gases de combustión.

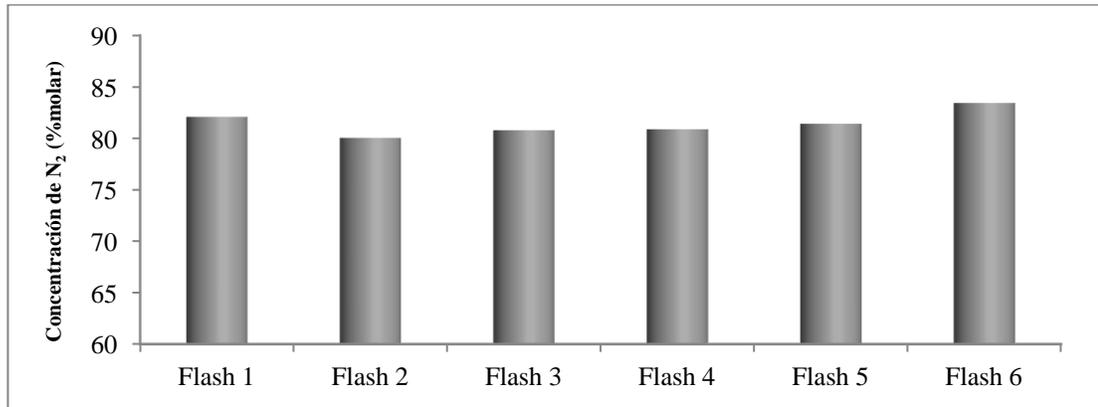


Figura N°20. Composición molar del nitrógeno para los gases de combustión.

En primer lugar, se observa una tendencia de la concentración del N₂ sin presencia de alteraciones motivado a su carácter de gas inerte en el sistema, manteniéndose alrededor del 80% de concentración molar para cada una de las muestras de “combustión” y “flash”. Observándose para la zona estable, una concentración molar promedio del 79,87% como se muestra en la tabla N°4 y se ve evidenciado en la figura N°19, concordando con los porcentajes de concentración de N₂ registrados por (Hernandez, 2003) y (Amaro & Rojas, 2013) en el que se observó porcentajes molares cercanos al 80%.

Se puede observar para la muestra “combustión 20 min”, un excedente en el porcentaje molar alcanzando una concentración del 84,85%, pudiendo estar atribuida posiblemente a la presencia de trazas de aire en la bolsa recolectora.

IV.2.1.2 Dióxido de carbono.

En las figuras N°21 y 22, se exhibe el comportamiento de generación del dióxido de carbono como resultado de efectos térmicos durante el proceso.

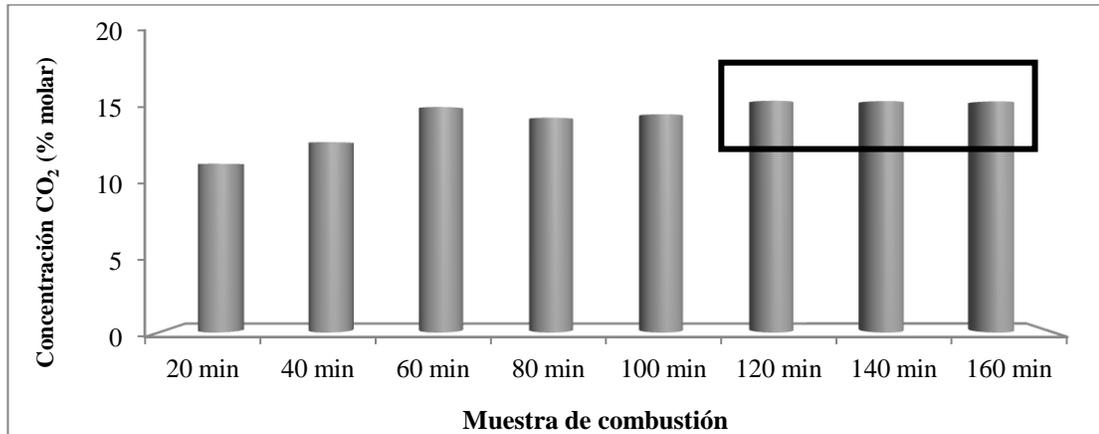


Figura N°21. Composición molar del dióxido de carbono para los gases de combustión.

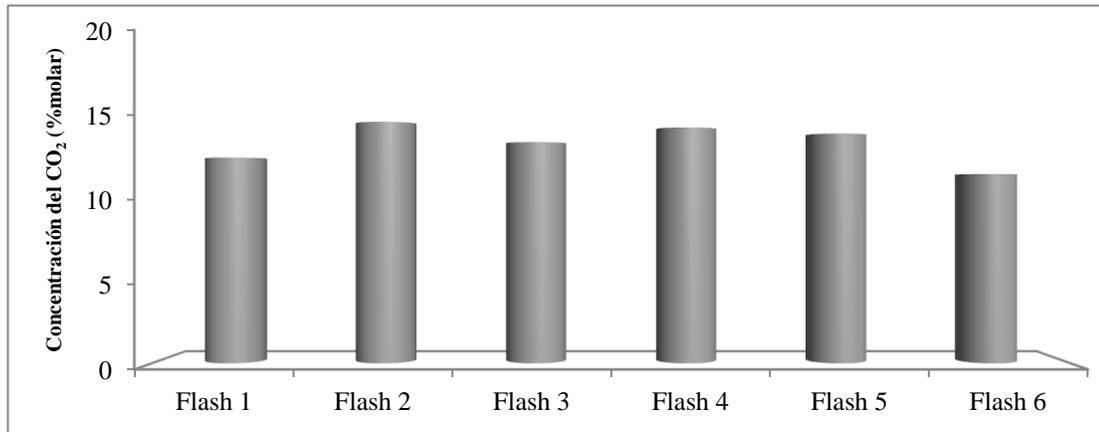


Figura N°22. Composición molar del dióxido de carbono para los gases “flash”.

Se pueden apreciar en las figuras N°21 y 22, las concentraciones de CO₂ en los gases emitidos para las muestras de “combustión” y “flash” en el que se presentan fluctuaciones en las concentraciones del CO₂ entre (11,34-15,57) % con una concentración promedio del 15,26% en el período estable (ver tabla N°4). Oscilaciones que pueden atribuirse a posibles irregularidades en la quema uniforme del combustible depositado en los granos de la arena; problemática presentada en el trabajo desarrollado por (Castanier, Baena, & Holt, 1992) en el que se atribuyeron dichas fluctuaciones a la quema desigual del hidrocarburo, al ser descartado los

defectos en el empaque y las fluctuaciones en la porosidad mediante un análisis “*Cat Scanning*” realizado a las celdas.

Por otro lado, se puede observar un aumento progresivo de la concentración de CO₂ una vez iniciado el proceso de combustión, observándose la concentración más baja (11,34% molar) para la muestra “combustión 20 min”, ya que en este punto se da la formación del frente de combustión a partir de quema del combustible depositado en conjunto con el oxígeno inyectado en el que comienza la producción de CO₂ como se muestra en la ec 3. Transcurridos 20 min, se puede observar un aumento considerable de las emisiones de CO₂ como resultado de una quema continua del coque depositado en la superficie de los granos de la arena, hasta alcanzar la zona estable correspondiente a las toma de “combustión 120min-160min”. Zona estable caracterizada principalmente por concentraciones de dióxido de carbono similares para cada una de las muestras involucradas, y que se aprecia en la figura N°21.



IV.2.1.3 Monóxido de carbono.

En las figuras N°23 y 24, se exhibe el comportamiento de la generación del CO como resultado de efectos térmicos durante el proceso de combustión.

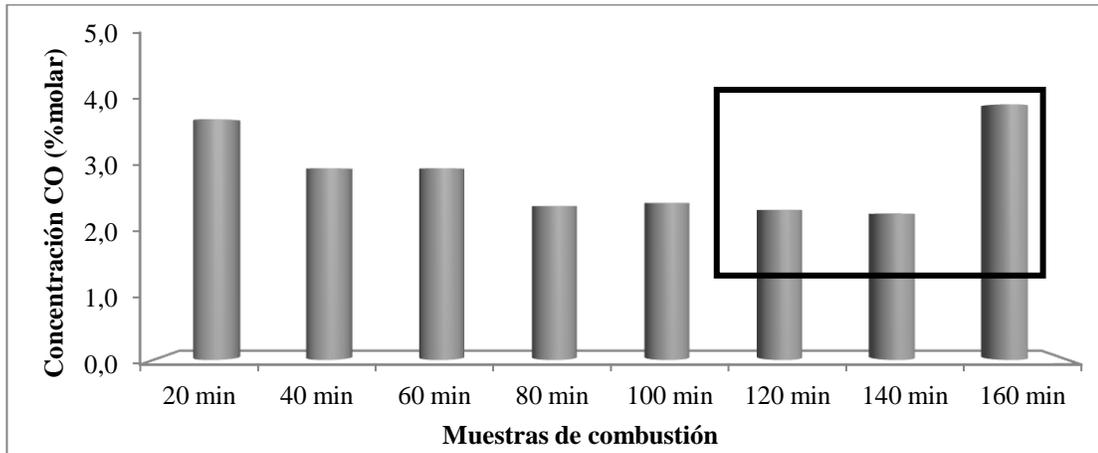


Figura N°23. Composición molar del monóxido de carbono para los gases de combustión.

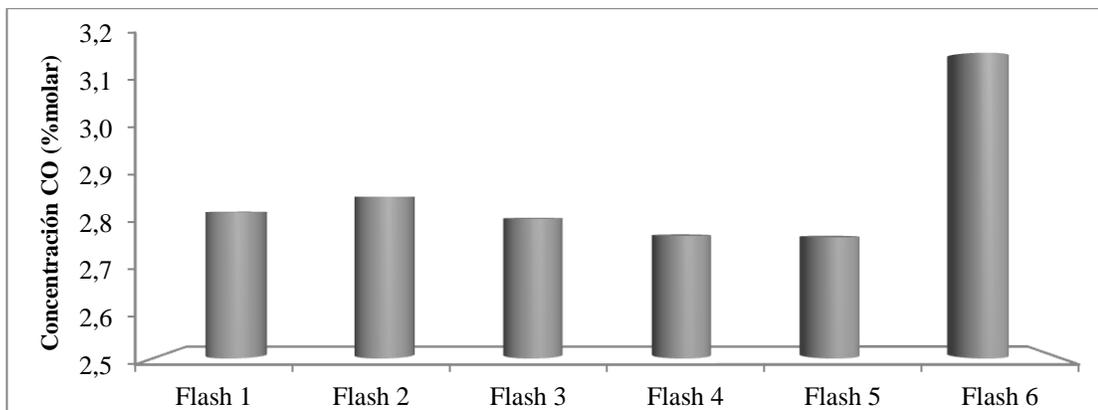


Figura N°24. Composición molar del monóxido de carbono para los gases “flash”.

Siguiendo este orden de ideas, se puede distinguir en la figura N°23 y 24 la concentración del monóxido de carbono generado como resultado de efectos térmicos durante el proceso de combustión para las muestras “combustión” y “flash”. Similar a la generación del dióxido de carbono, se pueden observar fluctuaciones en las concentraciones CO para los gases de salida de cada una de las muestras; fluctuaciones atribuidas, como se mencionó anteriormente, a la posible quema irregular del combustible a lo largo de la celda.

En la figura N°23, se puede observar un descenso progresivo de la concentración del CO para las muestras comprendidas entre “combustión 20 min –

140 min” reduciéndose la concentración desde 3,73% molar a una concentración de 2,26% molar; motivado principalmente a que una vez iniciado el proceso de combustión, las altas temperaturas generadas durante la quema del combustible así como, la continua inyección de aire, favorecen las reacciones para la formación de CO₂ sobre las reacciones de combustión incompleta en la que se produce monóxido de carbono (ver Ec.3 y Ec.4).

Por otro lado, se puede observar en la muestra “combustión 160 min” (figura N°23) un aumento brusco en la concentración de monóxido de carbono en comparación con las muestras anteriores, aumento atribuido a la deficiencia de oxígeno por cese en la inyección de aire con la finalidad de evitar que el frente de combustión se traslade al sistema de recolección, deficiencia que pudo haber promovido la combustión parcial del coque en la sección, traduciéndose en un aumento del monóxido de carbono.

IV.2.1.4 Oxígeno.

En las figuras N°25 y 26, se exhibe el comportamiento de consumo oxígeno como resultado de efectos térmicos durante el proceso de combustión.

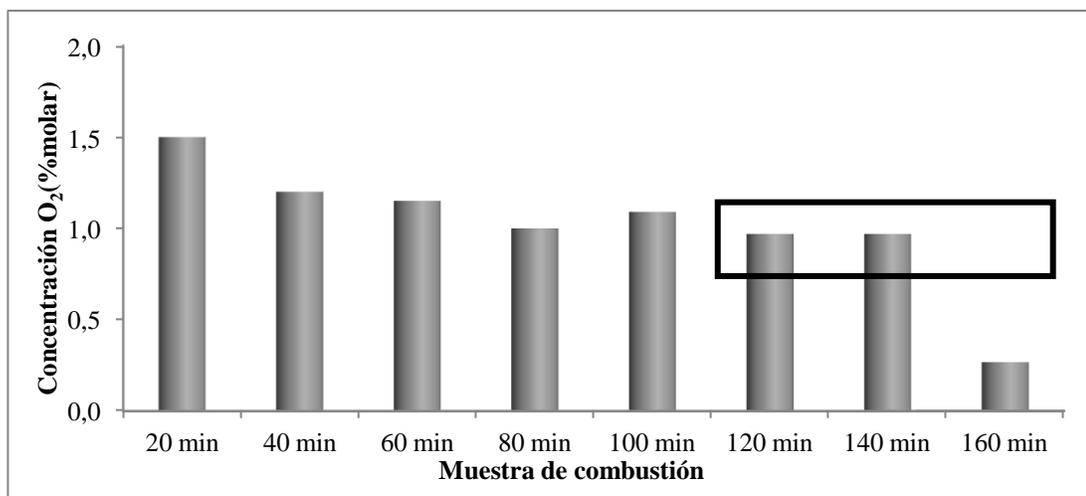


Figura N°25. Composición molar de oxígeno para los gases de combustión.

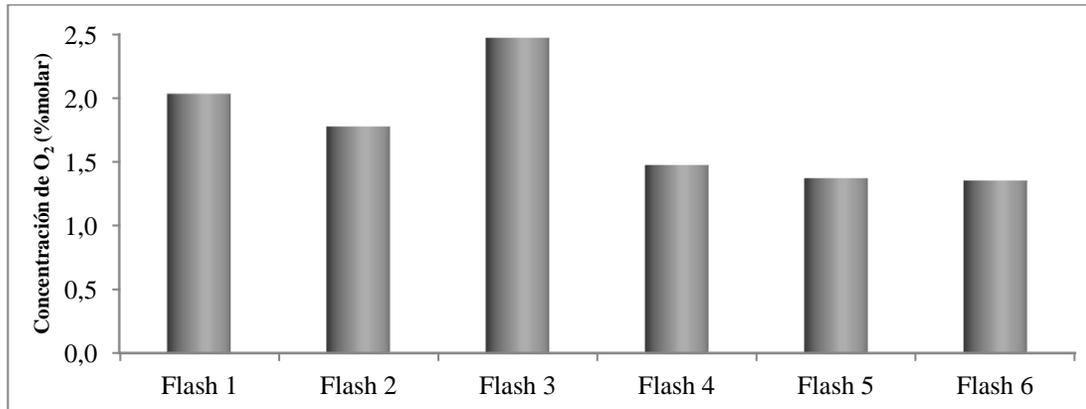


Figura N°26. Composición molar de oxígeno para los gases “flash”.

Se puede apreciar en las figuras N°25 y 26 las concentraciones de oxígeno en la salida del sistema para las muestras “combustión” y “flash”. Para finalizar y con relación a los resultados anteriores, se observa un aumento en el consumo de oxígeno indicado por un descenso del 35,33% de este en los gases de salida entre las muestras “combustión 20min – 140min”, pasando de una concentración del 1,50% molar a 0,97% molar; motivado a un mayor consumo de este por una mayor quema de combustible depositado a medida que el frente de combustión alcanza la zona estable (ver tabla N°8); hecho que se correlaciona con el incremento en el dióxido de carbono para esta zona como se explica en el apartado IV.2.1.2.

Por otro lado, se puede observar para la muestra “combustión 160min” un descenso del 72,47% con respecto a la muestra de combustión anterior atribuido al consumo total del oxígeno remanente en el sistema luego de la interrupción del aire, al ser este principal fuente para la continuación del proceso de combustión.

Por último, se puede observar un incremento del 39,18% en la concentración del oxígeno para la muestra “flash 3” en comparación con la muestra “flash 2”, pudiendo estar atribuido dicho incremento a la posible existencia de trazas de aire en la bolsa recolectora previo a la toma de la muestra.

IV.2.1.5 Sulfuro de hidrógeno.

En las figuras N°27 y 28 se exhiben las concentraciones de sulfuro de hidrógeno como resultado de efectos térmicos durante el proceso de combustión.

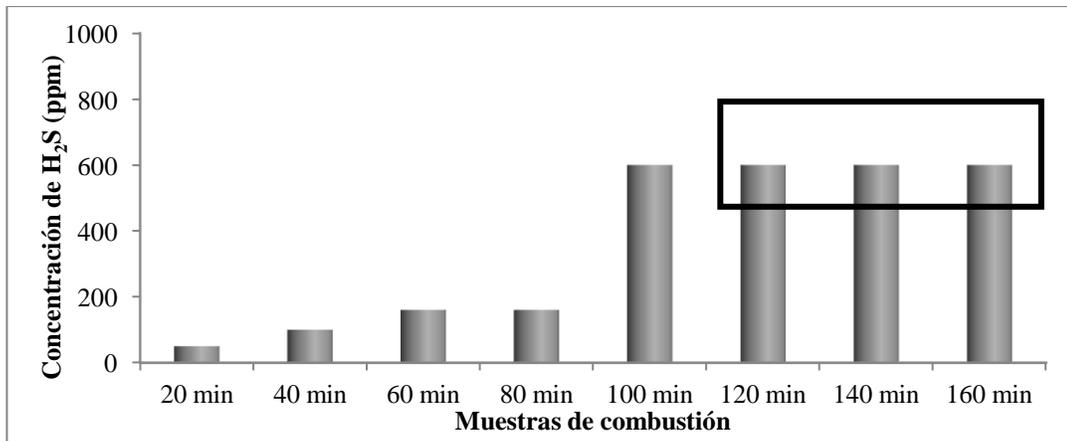


Figura N°27. Concentración de H₂S para los gases de combustión.

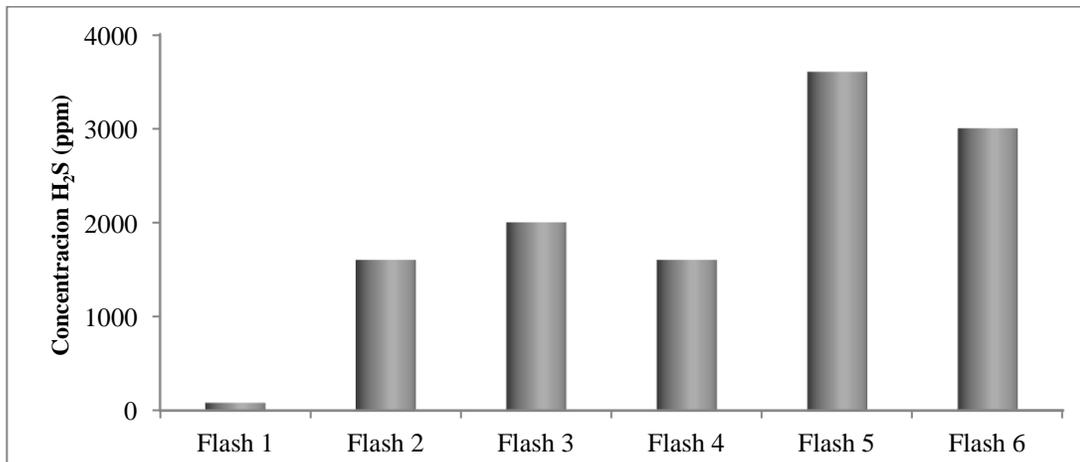


Figura N°28. Concentración de H₂S para los gases “flash”.

En las figuras N°27 y 28 se aprecia la concentración de sulfuro de hidrógeno correspondiente a cada una de las muestras “combustión” y “flash” como resultado del efecto térmico generado durante el proceso de combustión en sitio. Con respecto a la figura N°27 se puede apreciar un aumento paulatino para los primeros 80 min, al aumentar 110 ppm con respecto a la concentración registrada para la muestra

“combustión 20min” (50ppm). Disminución atribuida a la descomposición térmica del crudo por las altas temperaturas alcanzadas, ya que la energía térmica liberada en el proceso contribuye al rompimiento de las moléculas C-S, principal fuente de azufre en el sistema para la generación de sulfuro de hidrógeno.

Seguidamente, se puede observar para las muestras combustión 120 min – 160 min concentración constante del mismo, motivado principalmente a la estabilización del frente de combustión indicio de una quema uniforme del combustible depositado como se observa en la generación del dióxido de carbono como se explica en el apartado IV.2.1.2.

Por otro lado, se pueden observar concentraciones de sulfuro de hidrógeno más altas para las muestras “flash” esto motivado a que el sistema de recolección de dichas muestras se realiza por un proceso de concentración en cilindros, muestras que se toman en equilibrio con muestras de crudo y que pueden influir en el aumento del azufre en las muestras.

IV.2.1.6 Relación entre los perfiles temperatura y la concentración de sulfuro de hidrógeno.

En la figura N°29, se muestra los perfiles de temperatura asociados al proceso de combustión en sitio en correlación con las concentraciones de sulfuro de hidrógeno.

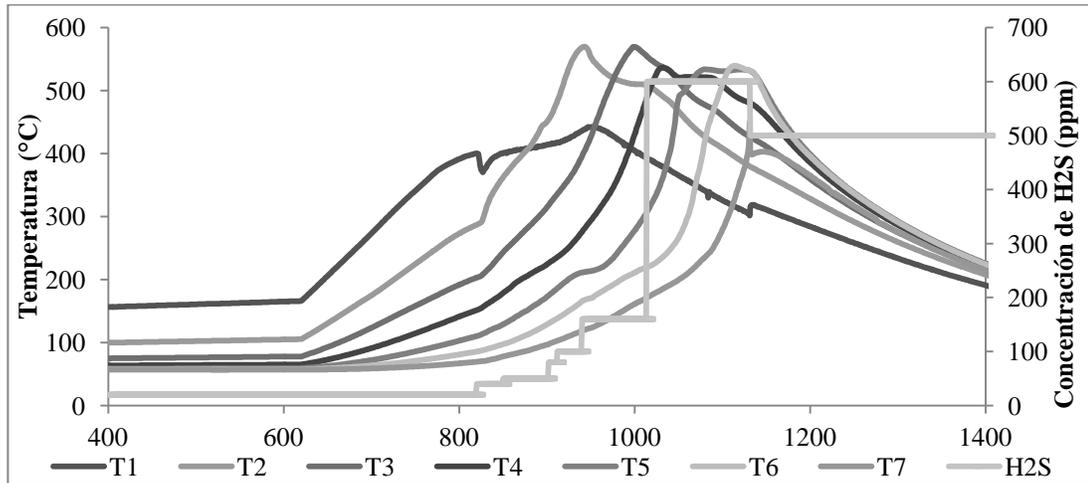


Figura N°29. Perfiles de temperatura y concentración de H₂S como resultado de efecto térmico.

En las figuras N°29 se muestran los perfiles de temperatura asociados al proceso de combustión en sitio con relación a la concentración de sulfuro de hidrógeno generado con respecto al efecto térmico (prueba control). En relación con la figura N°29, se puede apreciar un aumento progresivo de la concentración del sulfuro hidrógeno a la salida del sistema coincidiendo con un aumento en la temperatura al paso de los primeros tres termopares; concordando con los resultados presentados por (Hoffmann & Steinfatt, 1995), (Barrios & Obando, 2009) y (Reshetenko & Khairulin, 2002) en el que atribuyen un aumento en la formación de sulfuro de hidrógeno al grado de descomposición térmica del crudo, como resultado de un aumento en la temperatura del sistema.

Una vez recorrido los primeros tres termopares, se puede evidenciar una concentración constante de sulfuro de hidrógeno durante el resto de la prueba hasta alcanzar el termopar correspondiente a la 7ma posición, en el que se evidencia una reducción de la concentración de dicho gas al disminuir la temperatura del frente de combustión; esto motivado a que una vez alcanzada dicha posición, el sistema de inyección de aire se detiene con el fin de evitar que el frente se traslade al sistema de recolección, como se indica en el apartado III.3 de la presente investigación.

Establecido el comportamiento de la concentración de los gases de combustión, entre ellos los gases ácidos producidos, como resultado del efecto térmico generado en el proceso de combustión en sitio, es necesario evaluar dicho efecto en las propiedades fisicoquímicas (SARA, %S) del crudo mejorado.

IV.2.2 Evaluación de las propiedades fisicoquímicas del crudo mejorado.

En la Tabla N°5 se exhiben las composiciones químicas del crudo para los cortes “flash 4” y “flash 5” como resultado de mejoramiento del crudo por efecto térmico (prueba control).

Tabla N°5. Composición porcentual del análisis SARA y porcentaje de azufre para los cortes de crudo mejorado.

Composición	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	%S
Frío	6	48	29	17	3,64
FR	5	51	26	18	3,62
Flash 4	8	49	33	10	2,65
Flash 5	10	51	30	9	2,58

Una de las características más importantes, en conjunto con la viscosidad y °API, es la composición de saturados y asfaltenos presentes en el crudo ya que estos últimos suelen originar precipitados sólidos, que al reagruparse por sufrir una alteración en el ambiente, pueden ocasionar un daño en el medio poroso o bloqueo de las tuberías de producción; evitando así el flujo de hidrocarburos en pozos petroleros.

IV.2.2.1 Análisis SARA.

Sobre la base de lo expuesto, se presenta en la figura N°30, el porcentaje en peso de saturados correspondientes a cada una de las muestras de crudo “*flash*”, como resultado de mejoramiento de crudo por efecto térmico.

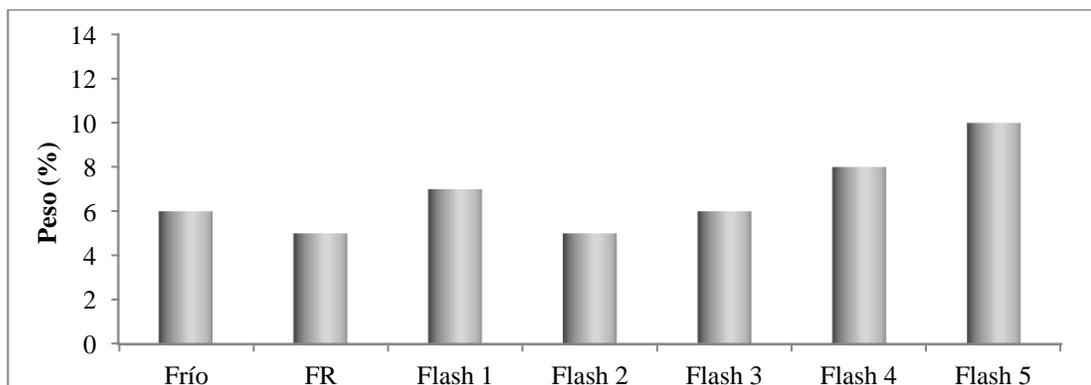


Figura N°30. Porcentaje de Saturados.

En la Figura N°30, se puede observar un aumento paulatino en el porcentaje de saturados para cada una de las muestras, como resultado de efectos térmicos asociados al proceso de combustión. En primer lugar se observa un descenso aproximado del 17% para el flash “FR” en comparación con la primera muestra recolectada. Esto motivado principalmente a las reacciones de oxidación del hidrocarburo a bajas temperaturas, así como el proceso de pirólisis en el que se rompen los enlaces C-C por las altas temperaturas generadas durante el proceso de calentamiento, estas fracciones al no poder ser estabilizadas sufren un proceso de recombinación y condensación dando a la formación de moléculas más pesadas. Hecho que se puede corroborar en el aumento del 6% en el contenido de asfaltenos para la misma muestra (ver figura N°31).

Por otro lado, se puede observar un aumento progresivo de dichas fracciones una vez inicia el proceso de combustión, obteniéndose un porcentaje de aumento alrededor del 67%, pasando de un crudo con un porcentaje en saturados del 6% para la muestra en frío, a un crudo mejorado con un contenido del 10% para las muestra “flash 5”. Esto principalmente motivado al mejoramiento paulatino de cada una de estas muestras por diferentes mecanismos: mejoramiento del crudo por vaporización y destilación de las fracciones más livianas del hidrocarburo que se recombinan y condensan en cortes posteriores, así como, la estabilización de un mayor número

radicales generados en el proceso de pirólisis por la presencia de hidrógeno por la formación de agua en el proceso de combustión.

A continuación, en la figura N°31 se exhibe el porcentaje en peso del contenido de asfaltenos para cada uno de los cortes “flash” analizados.

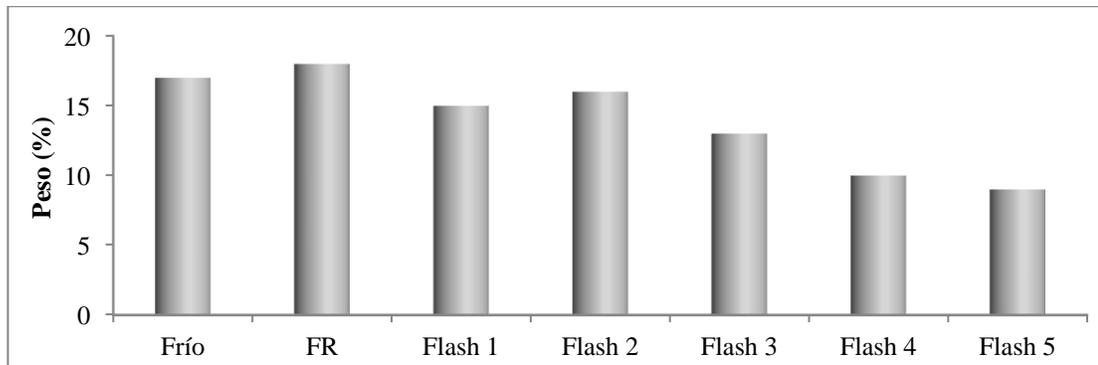


Figura N°31. Porcentaje de Asfaltenos.

Siguiendo este orden de ideas, se puede observar en la figura N°31, el porcentaje de asfaltenos para cada una de las muestras como resultado a efectos térmicos asociados al proceso de combustión en sitio convencional. En el que se aprecia un descenso progresivo del porcentaje de asfaltenos una vez iniciado el proceso de combustión; disminución del 88% atribuida, como se mencionó anteriormente, a la quema de dichas fracciones con el fin de dar sostén y continuidad al frente de combustión; resultados que pueden correlacionarse con los obtenidos por (Amaro & Rojas, 2013) en su investigación en el que se reportó una disminución cercana al 70% en la última muestra para la prueba convencional.

Con referencia a lo anterior, se puede distinguir un ascenso en la producción de asfaltenos para las muestras correspondientes a “FR” de un 5,88% por efecto de calentamiento. Diferencias atribuidas al efecto térmico generado por la rampa de calentamiento con la finalidad de alcanzar la temperatura mínima de ignición espontánea del crudo lo que permite promover las reacciones de LTO y MTO, que como se explicaron anteriormente, son las regiones donde se da la promoción de condensación de las moléculas más pesadas para generar combustible sólido (coque)

concordando con las investigaciones realizadas por (Wang, Wang, Feng, Chen, & Lu, 2015), (Kok & Gul, 2013) y (Alexander & Aime, 1962).

IV.2.2.2 Azufre total.

A continuación, en la figura N°32, se indica el porcentaje de azufre contenido en el seno del crudo para cada uno de las muestras luego de ser sometido al efecto térmico.

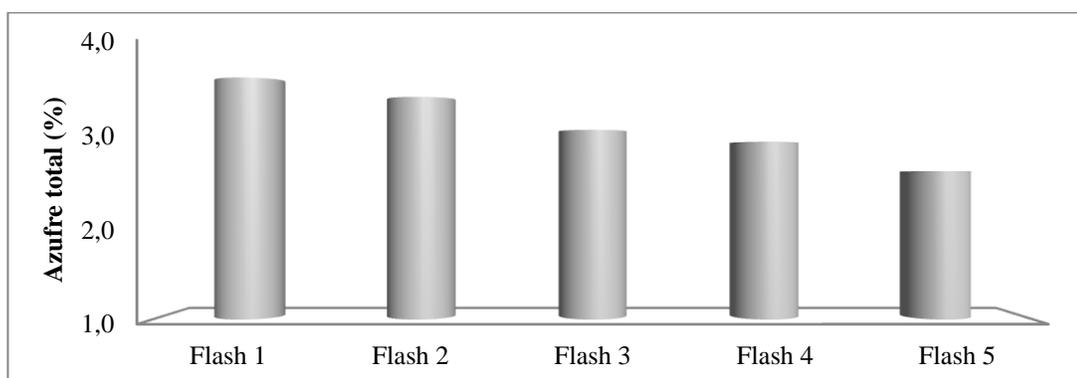


Figura N°32. Porcentaje de azufre en cada una de las muestras de crudo.

Con respecto a los porcentajes de azufre en el crudo, se puede advertir una disminución progresiva para cada una de los cortes, como se muestra en la figura N°32, obedeciendo estos cambios a efectos térmicos propios del proceso de combustión convencional en el que se observa un porcentaje de disminución alrededor del 29% para la última muestra “flash 5” en comparación con la muestra “flash 1”; disminución que es atribuida principalmente a las reacciones de craqueo térmico ocasionadas por el proceso, ya que la energía liberada al sistema, por la quema del coque, ocasiona la ruptura de enlaces como carbono-nitrógeno, carbono – carbono y carbono – azufre, como muestra en la tabla N°6.

Tabla N°6.- Energía de los enlaces más comunes en el proceso.

Enlaces	Energía (kJ/mol)
C-S	276
C-N	284
C-O	330
C-C	334

IV.3 EFECTO DEL ADSORBENTE.

IV.3.1 Evaluación de los gases generados.

En la Tabla N°7 se exhibe las concentraciones promedios en el período estable correspondiente a los gases de combustión para la prueba con el adsorbente incorporado.

Tabla N°7. Concentración de los gases de combustión para el período estable como resultado de efecto del adsorbente.

Especies	Concentración N₂ (%molar)	Concentración CO₂ (%molar)	Concentración CO (%molar)	Concentración O₂ (%molar)	Concentración H₂S (ppm)
Zona estable	80,32	15,83	1,16	0,88	70

IV.3.1.1 Nitrógeno.

En las figuras N°33 y 34, se puede observar el porcentaje de concentración molar asociado al N₂ para cada una de las muestras de gas “combustión” y “flash” correspondiente al efecto del adsorbente en el sistema.

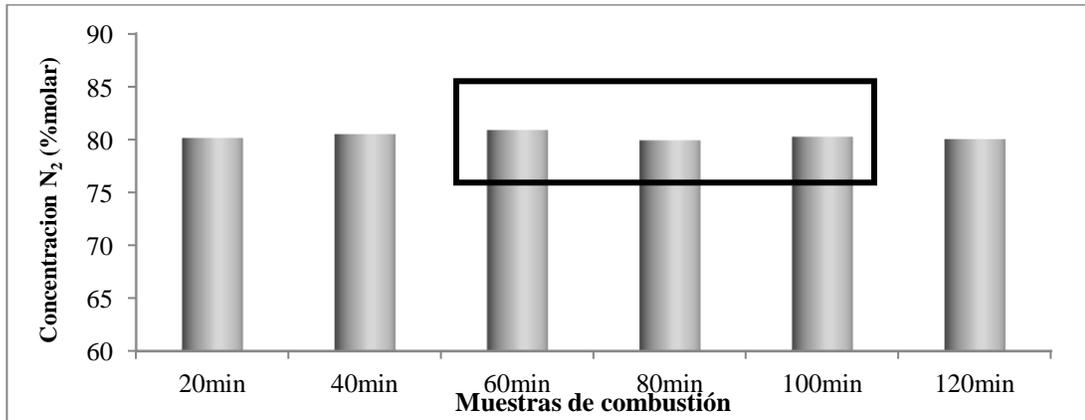


Figura N°33. Composición molar del nitrógeno para los gases de combustión.

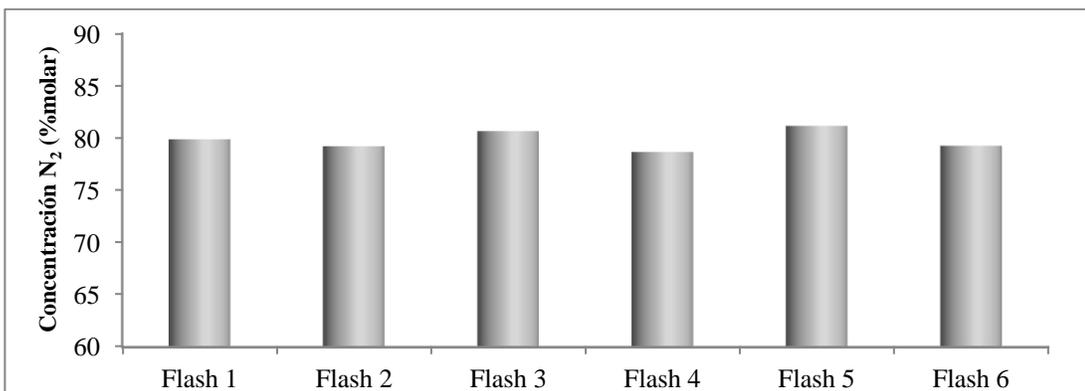


Figura N°34. Composición molar del nitrógeno para los gases "flash".

Análogo a la sección IV.2.1.1 con respecto a la concentración de nitrógeno, se puede apreciar en las figuras N°33 y 34 la concentración de nitrógeno para cada una de las muestras con respecto al efecto del adsorbente en las pruebas de combustión en sitio. Se puede distinguir concentraciones de N₂ uniformes para cada una de las muestras recolectadas por su carácter inerte en el sistema, concentraciones promedio en la zona estable de 80,32% como se muestra en la tabla N°7 similares a las obtenidas para las muestras luego de ser sometida a efectos térmicos (prueba control; 79,87% molar).

IV.3.1.2 Dióxido de carbono.

En las figuras N°35 y 36, se exhibe el comportamiento de generación del dióxido de carbono como resultado del efecto del adsorbente en el proceso de combustión en sitio.

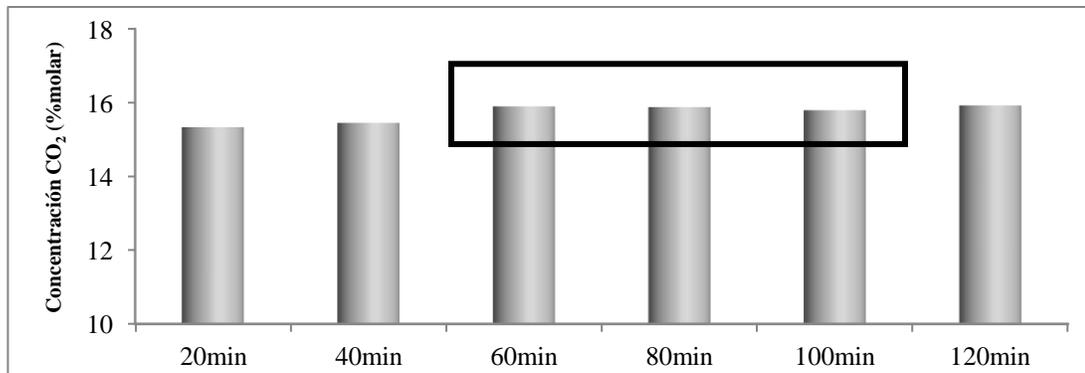


Figura N°35. Composición molar del dióxido de carbono para los gases de combustión.

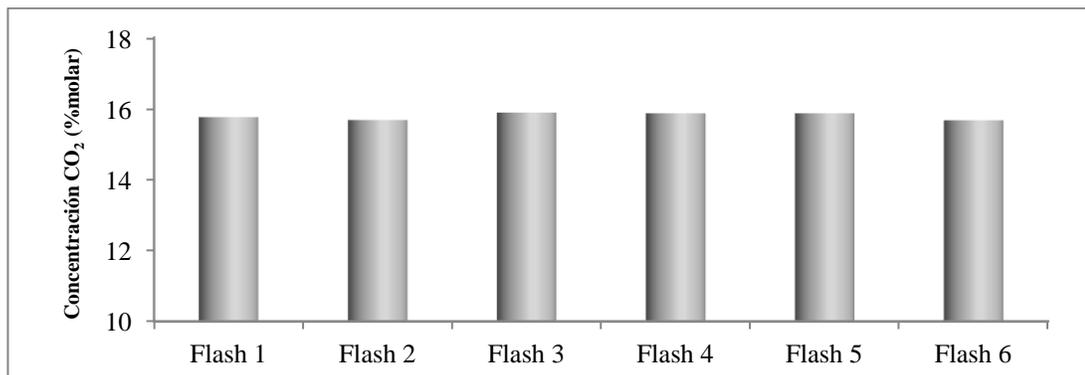


Figura N°36. Composición molar del dióxido de carbono para los gases “flash”.

Se pueden distinguir en las figuras N°35 y 36, las concentraciones de CO₂ en los gases emitidos para las muestras de “combustión” y “flash” como resultado del efecto del adsorbente en el proceso de combustión en sitio; concentraciones registradas entre (15–16) % molar con una concentración promedio en el período estable de 15,83% (ver tabla N°7), representando un aumento del 3,73% en comparación con la concentración del dióxido de carbono en el período estable para el proceso convencional. Aumento posiblemente atribuido al incremento en el consumo de coque durante el proceso, como se corrobora en la tabla N°8.

Tabla N°8. Combustible consumido, oxígeno utilizado y velocidad del frente de combustión con respecto al efecto térmico y el efecto del adsorbente en el proceso de combustión.

Pruebas	Crudo consumido (%)	Oxígeno utilizado (%)	Velocidad del frente de combustión (m/h)
Efecto Térmico	4,93	94,1	0,132
Efecto del Adsorbente	5,17	95,6	0,142

En la tabla N°8 se observan los parámetros asociados al consumo de combustible depositado por efecto térmico y el efecto del adsorbente añadido al proceso de combustión, en el que se puede advertir un aumento del 4,86% en el crudo total consumido; pasando de 4,93% de crudo consumido por efecto térmico (prueba convencional) a un consumo general del 5,17% del crudo consumido para la prueba con el adsorbente. Dicho aumento pudo haber ocasionado un acrecentamiento en la generación de dióxido de carbono a través de las reacciones que se muestran en la sección IV.2.1.2 (ver Ec.3 y Ec.4), y que pueden ser corroboradas por un aumento en el consumo de oxígeno para las pruebas con el aditivo (ver tabla N°8). Dicho aumento pudo haber sido atribuido al efecto catalítico del metal para la reacción de hidrogenólisis de los enlaces C-C una vez sulfurado el metal, como resultado del proceso de adsorción del sulfuro de hidrógeno (ver sección IV.3.4).

IV.3.1.3 Monóxido de carbono.

En las figuras N°37 y 38, se exhibe el comportamiento de la generación del CO como resultado del efecto del adsorbente en los gases de combustión.

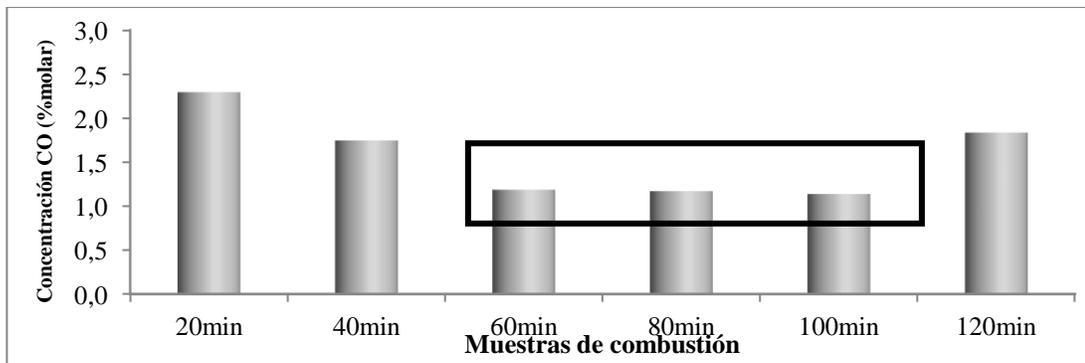


Figura N°37. Composición molar del monóxido de carbono para los gases de combustión.

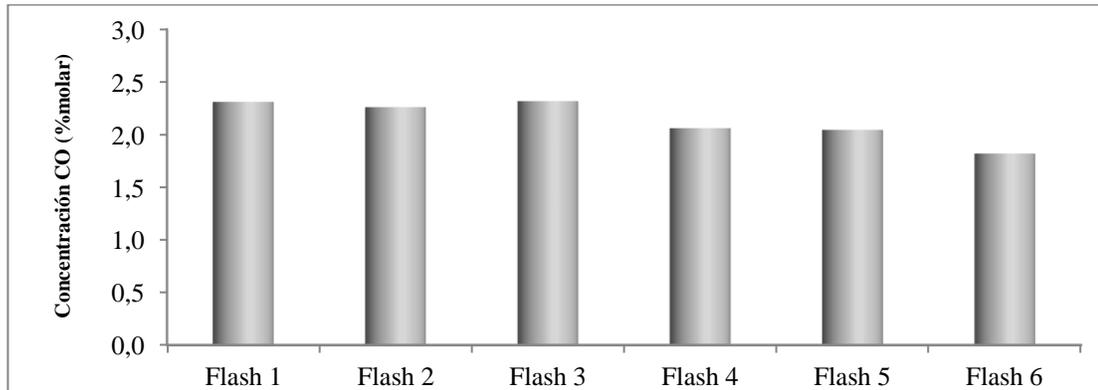
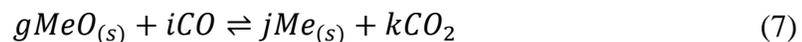
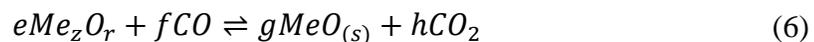
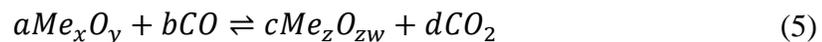


Figura N°38. Composición molar del monóxido de carbono para los gases “flash”.

En las figuras N°37 y 38 se muestran las concentraciones correspondientes al monóxido de carbono asociado al efecto del adsorbente en el proceso de combustión. Se puede observar una disminución gradual en su concentración, tendencia similar a la presentada en la sección IV.2.1.4 como resultado del efecto térmico generado por la quema del combustible sólido. Paralelamente, se puede observar una disminución del 53,74% para las muestras correspondientes a la zona estable como producto del efecto del adsorbente en el proceso, en comparación con la prueba convencional; disminución posiblemente atribuida a las reacciones de óxido-reducción generadas entre el agente reductor (monóxido de carbono) y el adsorbente (óxido) como se muestra en las siguientes reacciones:



Es importante destacar que (Mandal, 2004) en su investigación, acerca del comportamiento reductor del monóxido de carbono para la especie metálica involucrada, establece que las reacciones 5 y 6 son las más favorecidas termodinámicamente entre las temperaturas de 400°C a 600°C en comparación con la reacción 7, a partir análisis de la energía libre de Gibbs realizados para ensayos de reducción de hematita a temperatura entre (300-1000) °C.

Igualmente, se puede apreciar un aumento en la generación de dióxido de carbono a partir de la reducción del adsorbente involucrado pudiendo concordar con el aumento de dióxido de carbono establecido en la sección IV.3.1.2. Sin embargo, no es posible establecer la participación del monóxido de carbono para un incremento en la cantidad de CO₂ motivado, como se explicó en la sección IV.3.1.2, a un aumento paralelo en la cantidad de combustible consumido. Por lo que no es posible establecer el alcance de estas reacciones para una mayor generación de dióxido de carbono en el sistema.

IV.3.1.4 Oxígeno.

En las figuras N°39 y 40, se exhibe el comportamiento de la concentración de oxígeno para cada una de las muestras, como resultado del efecto del adsorbente durante el proceso de combustión.

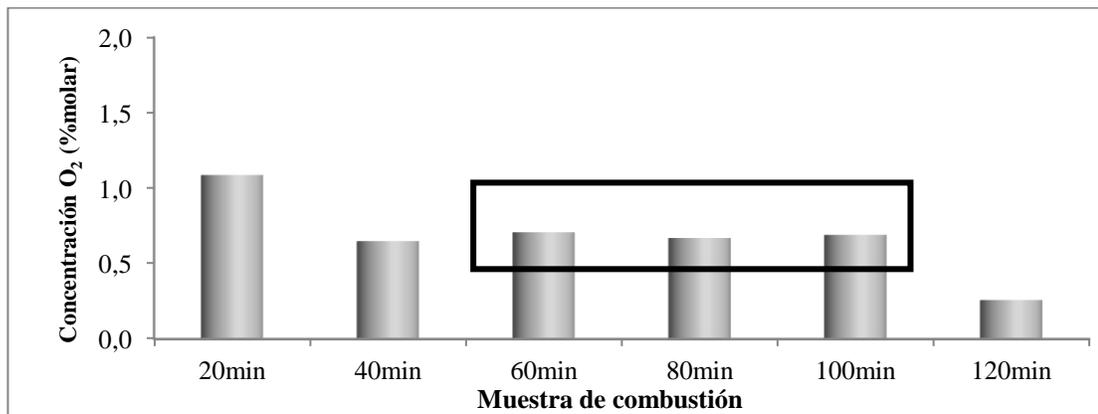


Figura N°39. Composición molar del oxígeno para los gases de combustión.

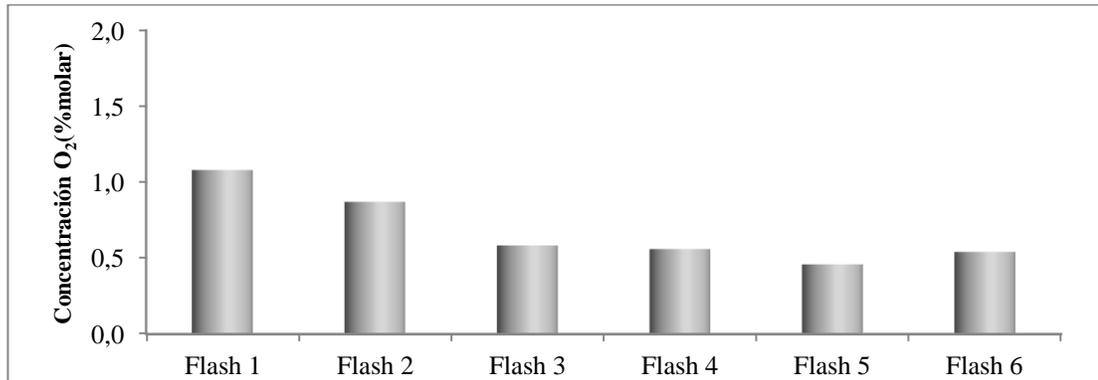


Figura N°40. Composición molar de oxígeno para los gases “flash”.

En las figuras N°39 y 40 se observa la concentración del oxígeno presente en las muestras de gas “combustión” y “flash” como resultado del efecto del adsorbente en las pruebas de combustión. Se puede observar un descenso progresivo en la concentración de oxígeno a medida que el proceso de combustión se lleva a cabo, como se explica en la sección IV.2.1.4. No obstante, se puede distinguir un descenso alrededor del 36,67% para el período estable (ver tabla N°7) en comparación con lo reportado en dicha sección como resultado a efectos térmicos (ver tabla N°5). Dicha disminución puede estar atribuida a un aumento en el consumo de combustible en el proceso, como resultado del efecto ejercido por el adsorbente en el proceso de combustión como se explica en el apartado IV.3.1.2 en la generación del dióxido de carbono como lo reporta (Castanier, Baena, & Holt, 1992) y que se puede corroborar en la tabla N°8.

Para finalizar y con relación los resultados anteriores, se puede apreciar en la tabla N°8 un aumento del 1,59% en el oxígeno total consumido por efecto del adsorbente en comparación con la prueba convencional, atribuido a lo anteriormente discutido; en el que mayor deposición de coque conlleva mayor consumo de oxígeno y por consiguiente, un aumento en los gases emitidos haciendo énfasis en la generación de CO₂.

IV.3.1.5 Sulfuro de hidrógeno.

En las figuras N°41 y 42 se exhiben las concentraciones de sulfuro de hidrógeno como resultado el efecto del adsorbente durante el proceso de combustión.

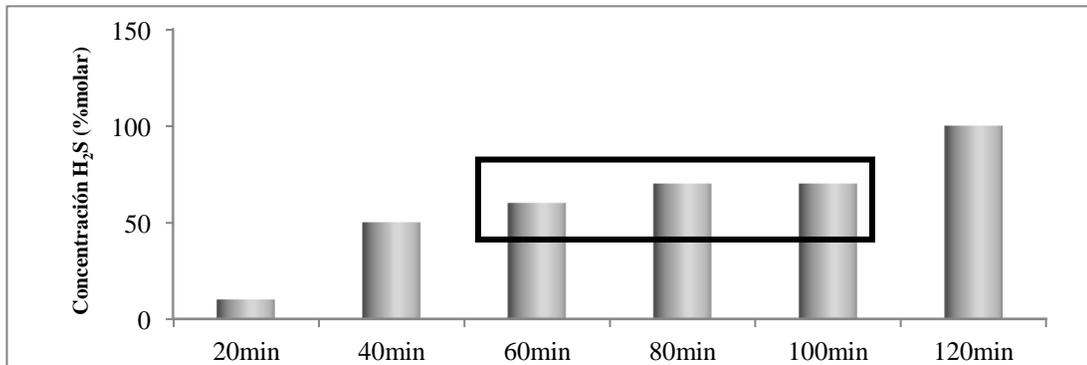


Figura N°41. Composición molar del sulfuro de hidrógeno para los gases de combustión.

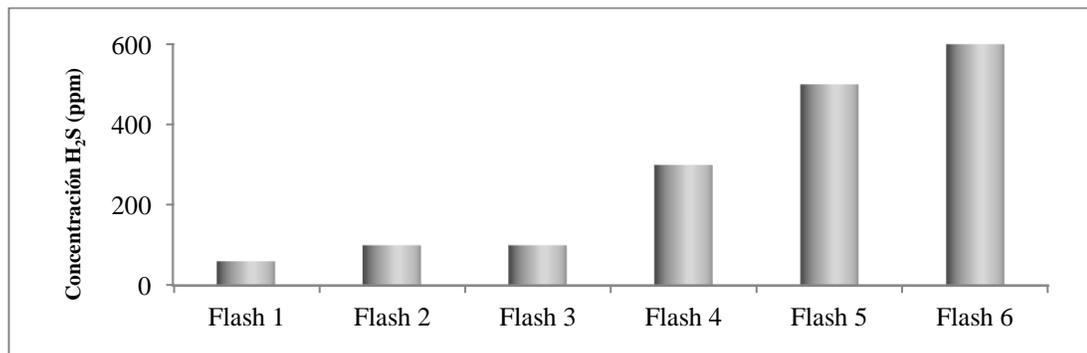
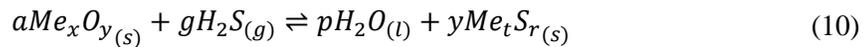
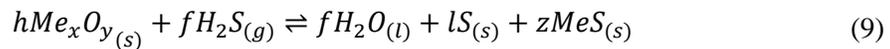
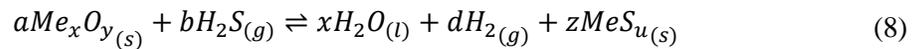


Figura N°42. Composición molar del oxígeno para los gases de combustión.

En las figuras N°41 y 42, se puede apreciar un aumento paulatino en la concentración de H₂S en las muestras de los gases como producto del proceso de combustión; tendencia previamente descrita en el apartado IV.2.1.5 como resultado del efecto térmico por el proceso de combustión del coque depositado. Con relación a las muestras de “combustión” que se exhiben en la figura N°41, se puede observar concentraciones de H₂S oscilantes entre los (10-100) ppm con una concentración en el período estable de 70ppm como se muestra en la tabla N°7, correspondiente a un decremento de la concentración del 88,33% en comparación a la concentración

promedio para el período estable como resultado a efectos térmicos únicamente (ver tabla N°5).

Igualmente, se puede apreciar un descenso más significativo para los gases comprendidos por los cortes “*flash*”, correspondiendo un descenso ubicado alrededor del 90% en comparación con la prueba convencional; obteniéndose una máxima concentración promedio para ambas pruebas de 425ppm en comparación con una concentración de 3600ppm; disminuciones atribuidas principalmente, a la intervención del adsorbente en el mecanismo de retención de las moléculas de sulfuro de hidrógeno para dar la formación de sulfuros metálicos a través de las reacciones que se presentan a continuación:



Se puede observar una tendencia “*cuasi*” estable en la concentración de sulfuro de hidrógeno obtenidos por el efecto del adsorbente en los primeros 100 minutos del proceso de CES; momento en que se observa un aumento paulatino, posiblemente atribuido a la desactivación del sólido en las últimas secciones de la celda por deposición de coque en su superficie como lo establece (Caraballo, 2002) en combinación con un aumento de liberación de azufre por el mejoramiento del crudo por efecto térmico como se establece en la sección IV.2.2.2 y que se correlaciona con los porcentajes de azufre presentados en los cortes de crudo mejorado que se muestran en la figura N°46.

IV.3.1.6 Relación de los perfiles de temperatura con la concentración de sulfuro de hidrógeno.

Con la intención de una mejor comprensión del proceso de mitigación de H₂S a altas temperaturas, a continuación se presenta en las figuras N°43 la concentración de

H₂S en función de la temperatura como resultado del efecto del adsorbente en el proceso de combustión en sitio.

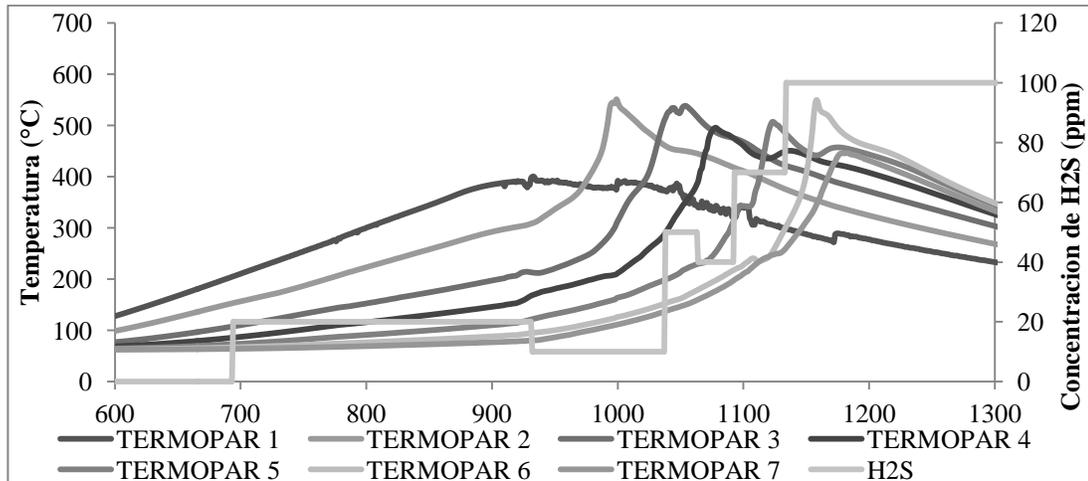


Figura N°43. Perfiles de temperatura y concentración de H₂S como resultado de efecto térmico.

Planteada la relación existente entre las temperaturas alcanzadas en el sistema con las concentraciones de sulfuro de hidrógeno en el apartado IV.2.1.6, es necesario tomar en cuenta la capacidad de adsorción del adsorbente incorporado al sistema. Se conoce de antemano que un aumento en su capacidad de adsorción viene condicionado por un aumento en la temperatura hasta alcanzar un intervalo comprendido entre [510-590] °C; en la que temperaturas mayores a ellas, ocasionan una descomposición del sólido dando parte a la formación de otros compuestos con una menor capacidad de adsorción como lo refleja (Valderrama, 2000) en su informe técnico.

En la figura N°43, se muestra un aumento en la concentración de sulfuro de hidrógeno para los termopares 1 y 2, ubicándose en una concentración aproximada a los 20ppm correspondiente a un 90% de reducción con respecto a las concentraciones obtenidas por efecto térmico registradas en la sección IV.2.1.6. Consecutivamente, se puede evidenciar una disminución en la concentración para el 4to termopar hasta los 40ppm como resultado de una disminución en la temperatura del frente de combustión; para luego observar un aumento hasta los 70ppm correspondiente al

termopar 5; disminuciones, como se planteo anteriormente, a la captura del sulfuro de hidrógeno en la superficie del adsorbente sólido para la transformación de este en sulfuros metálicos estables. Por último, se puede observar un aumento más pronunciado correspondiente a los últimos cortes hasta alcanzar los 100ppm atribuido principalmente a la desactivación del sólido en esta zona por la posible formación de coque en su superficie, problemática planteada por (Caraballo, 2002) en su obra. Del análisis planteado, se puede concluir que el proceso de adsorción de sulfuro de hidrógeno involucrado, está fuertemente relacionado con los aumentos de temperatura, así como, los desgastes del sólido en el último tramo de la celda de combustión.

IV.3.2 Evaluación del crudo mejorado.

En la Tabla N°8 se exhiben las composiciones químicas del crudo para los cortes “flash 4” y “flash 5” como resultado de mejoramiento del crudo por efecto del adsorbente.

Tabla N°9. Composición porcentual del análisis SARA y porcentaje de azufre para los cortes de crudo mejorado.

Composición	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	%S
Frío	6	48	29	17	3,64
FR	4	42	35	19	3,60
Flash 4	10	45	38	7	2,59
Flash 5	15	44	35	6	2,57

IV.3.2.1 SARA

A continuación, en la figura N°44, se muestra el porcentaje en peso de saturados correspondientes a cada una de las muestras de crudo “flash”, como resultado de mejoramiento de crudo por efecto del adsorbente en el proceso.

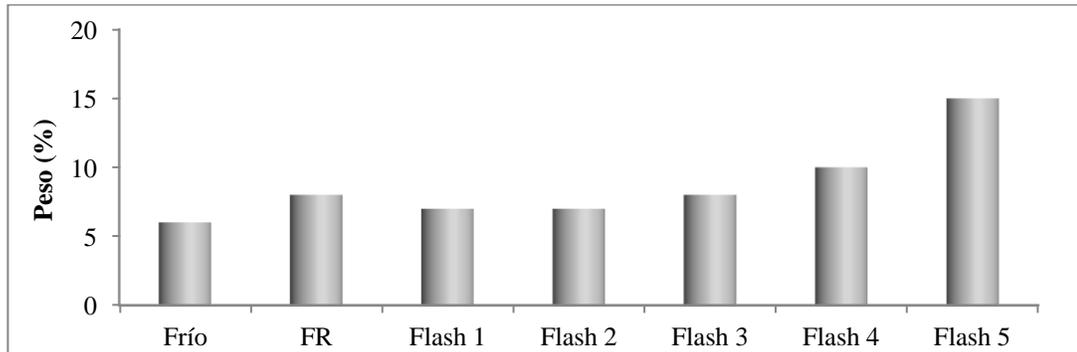


Figura N°44. Porcentaje de Saturados.

En la figura N°44 se puede apreciar el aumento paulatino en la cantidad de saturados para cada una de las muestras de crudo, tendencia similar presentada por los cortes obtenidos por efecto térmico como se muestra en la sección IV.2.2.1. Paralelamente, se puede observar un aumento para cada uno de los cortes por efecto del adsorbente, presentándose porcentajes de aumento del 25% y 50% para los últimos corte de crudo recuperado “flash 4” y “flash 5” (ver tabla N°9) en comparación con los mismos cortes obtenidos por efecto térmico (ver tabla N°5). Aumento que podría estar atribuido a un incremento en la cantidad de radicales generados por el proceso de hidrogenólisis de los enlaces C-C por la acción de los sulfuros metálicos depositados luego del proceso de adsorción, y que son estabilizados por el hidrógeno disponible en el sistema generados a partir de la formación del agua por el quemado de combustible y adsorción del sulfuro de hidrógeno.

Análogamente, se muestra en la figura N°45 el porcentaje en peso del contenido de asfaltenos para cada uno de los cortes “flash” analizados como resultado del efecto del adsorbente en el proceso de combustión.

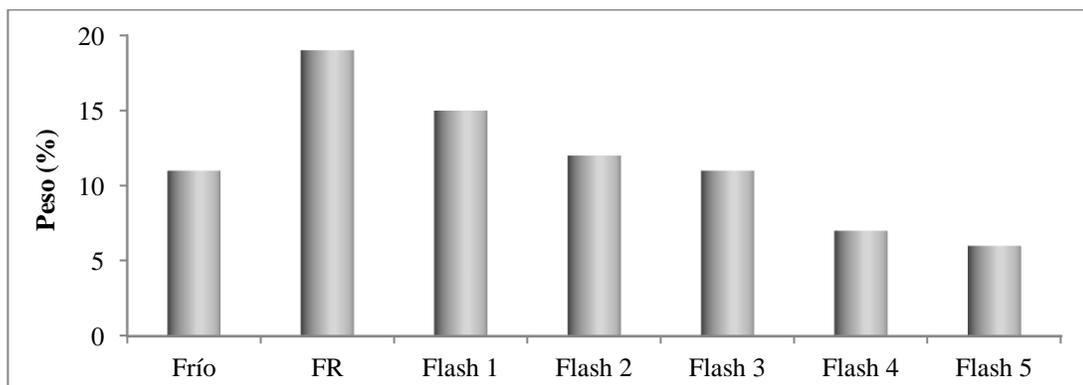


Figura N°45. Porcentaje de Asfaltenos.

Similar al caso exhibido por el contenido de saturados; el porcentaje de asfaltenos para cada una de las muestras tomadas por efecto del adsorbente, exhibe una tendencia similar a la presentada por los cortes obtenidos por efecto térmico como se muestra en la sección IV.2.2.1. Sin embargo, en comparación con estos, se puede observar un decremento del 30% y 33,33% para los cortes “flash 4” y “flash 5” (ver tabla N°9) en comparación con dichos cortes obtenidos para el caso convencional. Disminución atribuida a un aumento en el consumo de dichas fracciones en el proceso de quemado de coque (ver tabla N°8) y que podría ser el resultado de la acción de los sulfuros metálicos depositados que podrían catalizar las reacciones de hidrogenólisis de los enlaces C-C que generan una mayor cantidad de radicales que al no ser estabilizados en su totalidad, por la deficiencia de hidrógeno en el sistema, se recombinan para dar lugar a la formación de moléculas mucho más pesadas, conocidas como coque hecho ;que se corrobora en el aumento del 6% para el corte “FR”.

IV.3.2.2 Azufre total.

A continuación, en la figura N°46, se indica el porcentaje de azufre contenido en el seno del crudo para cada uno de las muestras luego de ser sometido al efecto del adsorbente.

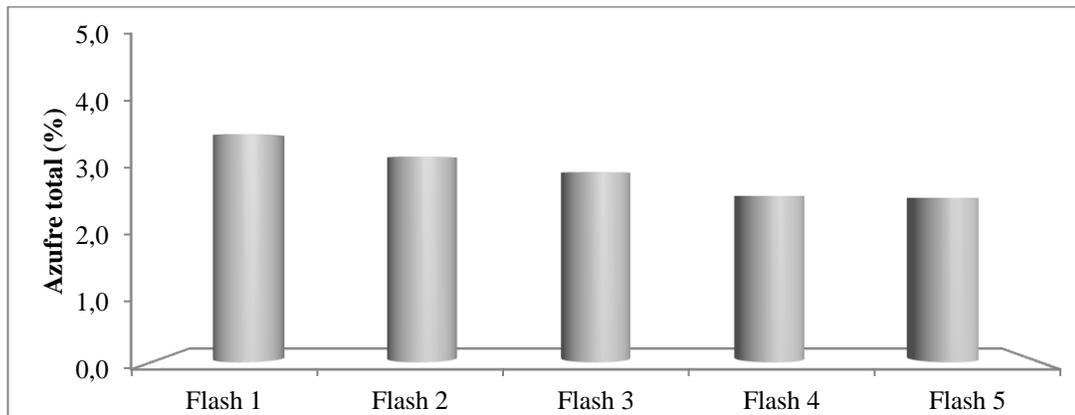


Figura N°46. Porcentaje de azufre en cada una de las muestras de crudo.

Se puede apreciar en la figura N°46 una disminución gradual del porcentaje de azufre de cada uno de los cortes de crudo mejorado, tendencia similar a la presentada en la sección IV2.2.2 como resultado del mejoramiento del crudo por efecto térmico. Sin embargo, se puede advertir un aumento en el porcentaje de eliminación de azufre para los cortes correspondientes al proceso con el adsorbente, en el que se registró un descenso del 2,26% para el “flash 4” en comparación con el porcentaje de azufre contenido en la misma muestra para la prueba convencional (ver tabla N°5). No se descarta que el mejoramiento en la eliminación de azufre en la muestras se generara por la acción de hidrodesulfuración del sulfuro de metal depositado en los granos de la arena, al mejorar dicho mecanismo una vez el adsorbente introducido como óxido pasara a formar sulfuros metálicos por el proceso de adsorción del sulfuro de hidrógeno.

Sin embargo, se puede observar una reducción insignificante para el “Flash 5” obteniéndose concentraciones promedio de azufre de 2,57% para el adsorbente en comparación con la prueba convencional, lo que puede atribuirse principalmente a la alta deposición de coque en el sistema dando paso a la desactivación del catalizador en las ultimas zonas de la celda, y que puede corroborarse por un aumento gradual del sulfuro de hidrógeno no retenido en esta zona.

IV.3.3 Caracterización de la arena con el adsorbente.

A continuación, en la figura N°47 se exhibe el porcentaje de azufre contenido en la arena.

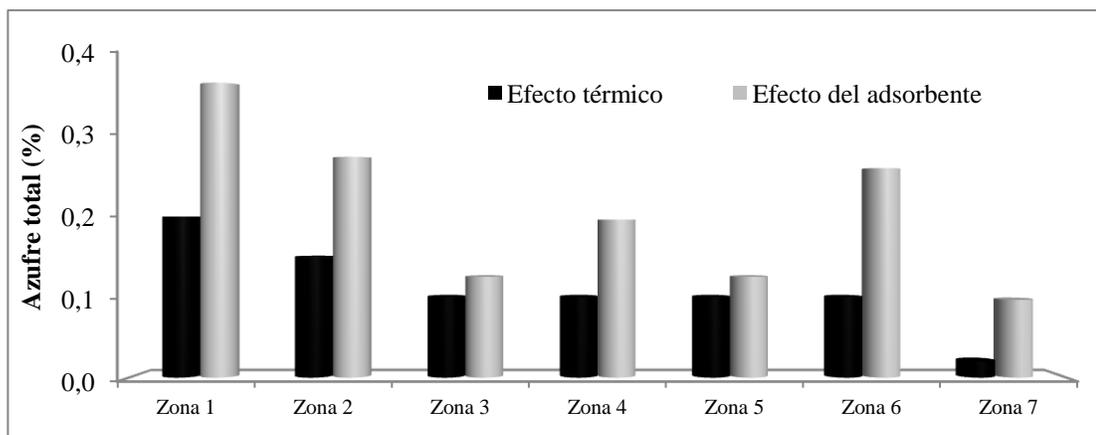


Figura N°47. Porcentaje de azufre en cada una de las muestras de arena.

En la figura N°47 se exhibe el porcentaje de azufre total contenida en cada una de las muestras de arena a lo largo de la celda como resultado de efectos térmicos y el efecto del adsorbente en el proceso. Con respecto a la prueba convencional, se puede observar las mayores concentraciones de azufre del medio poroso correspondiente a las zonas 1-2 pudiendo ser atribuido principalmente a dos razones: las temperaturas alcanzadas en dicha zona no alcanzan las temperaturas necesarias para descomponer los sulfuros metálicos presentes en la arena que son generadoras de H_2S como lo establece en su investigación (Fan & Zhang, 2004); así como, la aplicación de calor, para alcanzar la temperatura de ignición del crudo, permite que parte de los metales presentes en la arena puedan adsorber el azufre desprendido por el proceso de pirólisis para dar la formación de trazas de sulfuro metálicos presentes, hecho que puede verse evidenciado en la tabla N°10 para la prueba convencional (efecto térmico).

Por otra parte, se puede observar un aumento del 90% en la formación de sulfuros metálicos en la matriz porosa para las zonas restantes por acción del

adsorbente y que está estrechamente relacionado con un descenso en la producción del sulfuro de hidrógeno, como se muestra en la sección IV.3.1.5 y en la tabla N°10.

Tabla N°10. Análisis de Difracción de rayos X para pruebas realizadas

Efectos	Especies	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	Zona 7
Térmico	MeS/MeS ₂	✓						
Adsorbente		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

No obstante, se puede apreciar un descenso del azufre para la prueba con el adsorbente correspondiente a las zonas posteriores coincidiendo con la una disminución de la temperaturas en dicha zona de la celda (zonas 3-5), pudiendo estar atribuido a un descenso en la cantidad de sulfuro de hidrógeno desprendido por la descomposición del crudo como se explica en la sección IV.2.1.5 en cuanto a la relación del sulfuro de hidrógeno y las temperaturas alcanzadas.

Por otro lado, se puede distinguir un aumento en la deposición de azufre para la zona 6 correspondiente a la prueba con el adsorbente, obteniéndose un porcentaje de azufre del 0,36% en comparación con 0,16% de la zona anterior para la misma prueba; aumento posiblemente atribuido al aumento de la temperatura en la zona y que puede distinguirse en la Figura N°29 y que puede dar indicio de temperatura óptima para el proceso de adsorción por parte del adsorbente.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

1. Al evaluar el proceso de adsorción del adsorbente empleado, no se pudo establecer una correlación de data correspondiente a las experiencias de adsorción y el proceso de combustión por la diferencia de las temperaturas alcanzadas en ambos procesos.
2. Al evaluar los gases de combustión, por medio de análisis cromatográficos, se logró determinar un aumento de 3,75% en la concentración de dióxido de carbono para la zona estable por un incremento del 4,86% del combustible consumido lo que podría conllevar a un menor índice de recuperación de hidrocarburo en campo. Asimismo, se determinó un descenso del 88,33% de la concentración de sulfuro de hidrógeno para la zona estable, debido a la sulfuración de la fase metálica del adsorbente; lo cual influye positivamente, ya que podría atenuar los problemas operacionales provocados por el proceso de corrosión por H₂S.
3. El efecto del adsorbente en el proceso de combustión permite el incremento de la formación de saturados como resultado de la transformación de asfaltenos a medida que avanza el frente de combustión, corroborándose a través del análisis SARA, así como un crudo con menor contenido de azufre por la acción de hidrodesulfuración del metal involucrado; lo que permitió obtener un crudo mejorado de mayor valor comercial en el que se produjo una mejora del 50% en el contenido de saturados, un descenso del 33,33% de asfaltenos y 2,06% en la cantidad de azufre para la muestra “flash 5”.

4. La presencia del adsorbente en el proceso de Combustión En Sitio permite la retención de partículas de azufre a través de transformaciones del sulfuro de hidrógeno a sulfuros metálicos, observándose un aumento en el contenido de azufre para la última zona del 3,82%; lo que permite atenuar el proceso de corrosión ocasionado por la presencia del sulfuro de hidrógeno en los gases emitidos.

RECOMENDACIONES

- Establecer pruebas de adsorción en presencia de $\text{H}_2\text{S-CO}$, $\text{H}_2\text{S-CO}_2$, $\text{H}_2\text{S-H}_2\text{O}$, $\text{CO-H}_2\text{O}$ con la finalidad de establecer la posible competencia de estas especies sobre la capacidad de adsorción del adsorbente a altas temperaturas.
- Realizar pruebas de adsorción con las mismas condiciones, con la finalidad de establecer la relación existente entre la temperatura del sistema y la capacidad del adsorbente para retener las moléculas de H_2S .
- Realizar un montaje de análisis de gases en línea con la finalidad de conocer la composición de los gases de salida en cualquier período de tiempo.
- Realizar prueba de composición de mercaptanos y compuestos orgánicos azufrados en el seno del crudo, con la intención de obtener un óptimo monitoreo del proceso de transformación de elementos azufrados al emplear el adsorbente.
- Llevar a cabo múltiples pruebas de tubos para Combustión En Sitio, variando el porcentaje de adsorbente empleado con la finalidad de establecer su valor óptimo en el proceso.
- Realizar las pruebas de combustión en tubos con mayor longitud con la intención de: obtener mayor cantidad de muestra correspondiente a cada uno de los termopares asociados, así como, observar más claramente la estabilización del frente de combustión y su efecto en la generación de los gases emitidos.

BIBLIOGRAFÍA

Alexander, J. D., & Aime, J. M. (1962). Factors affecting fuel availability and composition during in situ combustion. *SPE Production Research Symposium* (pág. 1151). Tulsa: SPE.

Amaro, J., & Rojas, R. (2013). *Estudio del efecto de nanopartículas, combinadas con el proceso de combustión in situ, sobre un crudo extrapesado de la faja petrolífera del orinoco (FPO)*. Caracas, Venezuela. : Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería.

Barrios, J. L., & Obando, Y. (2009). *Estimacion de la formacion de sulfuro de hidrógeno bajo condiciones de inyeccion de vapor para la faja petrolifera del orinoco*. Barcelona, Anzoategui: Universidad de Oriente.

Caraballo, L. M. (2002). *Introducción a la catalisis heterogenea*. Bogotá.

Castanier, L. M., Baena, C. J., & Holt, R. J. (1992). *In Situ Combustión with Metallic Additives*. Caracas, Venezuela: SPE.

Escobar, F. H. (2000). *Fundamentos de Ingeniería de Yacimientos*. Huila, Colombia: Guadalupe Ltda.

Fan, H., & Zhang, Y. (2004). The catalytic effects of mineral son aquathermolysis of heavy oils. *Daqing Petroleum*, (págs. 2035-2039). China.

Fassihi, M. R., & Meyers, K. O. (1990). Low-temperature oxidation of viscous crude oils. *Society Petroleum Engineers* (pág. 609). Indiana, Estados Unidos: Arco Oil & Gas Co.

Garnica, M., Mamora, D., & Hernandez, S. (2007). Increase Heavy oils production in combustion tube experiments through the use of catalyst., (págs. 2-10). Mexico.

Gonzalez, A. (2007). *Diseño de dos equipos experimentales (tubular y tridimensional) para pruebas de laboratorio de combustión in situ a condiciones de yacimiento*. Caracas, Venezuela: Universidad Central de Venezuela.

Halliburton. (2014). *Recopilacion Tecnica Ingeniería de Yacimiento*. Halliburton.

- Hernandez, N. (2003). *Evaluación experimental del proceso de combustión in situ empleando crudo de la faja petrolífera del orinoco*. Caracas, Venezuela: Univesidad Central de Venezuela.
- Hoffmann, G. G., & Steinfatt, I. (1995). Thermal Recovery Processes and Hydrogen Sulfide Formation. *Society of Petroleum Energy International Symposium on Oilfield Chemistry* (págs. 745-759). San Antonio, Texas- Estados Unidos: German Petroleum Inst.
- Kok, M. (2000). Behavior and effect of SARA fractions of oil during combustión . *SPE Reservoir Eval & Eng.*, (pág. 380). Pennsylvania State U. .
- Kok, M. V., & Gul, K. G. (2013). Thermal characteristics and kinetics of crude oil and SARA fractions. (págs. 66-70). Ankara, Turkey: Elsevier.
- Nadales, R., Yánez, F., & Viloría, A. (2007). *ESTUDIO COMPARATIVO DE TECNOLOGÍAS CONVENCIONALES PARA LA REMOCIÓN DE GASES ÁCIDOS EN LA INDUSTRIA DEL GAS, CON FRACCIONES PROVENIENTES DEL ALOE VERA*. Caracas: Universidad Central de Venezuela.
- Nassar, N. N., & Husein, M. M. (2010). Ultradispersed particles in heavy oil: Part II, sorption of H₂S (g). *Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary* (págs. 169-174). Calgary, Canadá: Elsevier B.V.
- Peiffer, S., & Behrends, T. (2014). Pyrite formation and mineral transformation pathways upon sulfidation of ferric hydroxides depend on mineral type and sulfide concentration. *Department of Earth Sciences, Geochemistry, Utrecht University* (págs. 44-55). Bayreuth, Germany: Elsevier B.V.
- Petroleos de Venezuela. (2009). *INFORME DE GESTIÓN ANUAL 2009*. Caracas: Petroleos de Venezuela y sus Filiales.
- Reshetenko, T. V., & Khairulin, S. R. (2002). Study of the reaction of high-temperature H₂S decomposition on metal oxides (γ -Al₂O₃, α -Fe₂O₃,V₂O₅). *International journal of hydrogen energy* (págs. 387-394). Novosibirsk, Russia: Borekov Institute of Catalysi, Elsevier Science Ltd.
- Rezaei, M., Schaffie, M., & Mohammad, R. (2013). Thermocatalytic in situ combustión: Inlfuenc of nanoparticles on crude oil pyrolysis and oxidation. (págs. 516-521). Iran: Fuel.

Sarathi, P. S. (1999). *In situ-combustión handbook - pinciple and practices* . Tulsa, Oklahoma: Departament of Energy- The United States of America.

Schlumberger. (2015). *Oilfield Glossary*. Recuperado el 18 de 09 de 2015, de <http://www.glossary.oilfield.slb.com/>

Speight, J. (2012). *The desulfurization of heavy oils and residua*. New Yoirk, Estados Unidos: Marcel Dekker.

Turta, A. T., & Ayasse, C. (2000). Recent laboratory results of THAI and its comparison with other IOR processes. *Society of Petroleum Engineers* (pág. 1). Tulsa, Oklahoma: SPE 59334.

Valderrama, J. (2000). *Información tecnológica*. Chile: CONICYT.

Wang, J., Wang, T., Feng, C., Chen, Z., & Lu, G. (2015). Catalytic Effect of Transition Metallic Additives on the Light Oil Low-Temperature Oxidation Reaction. (págs. A-K). East China: Energy&Fuels.

Weissman, J. G., & Kessler, R. V. (1996). Down-Hole catalytic upgrading of heavy crude oil. *American Chemical Society* (pág. 883). New York: University of Calgary.

Westmoreland, P. R., & Harrison, D. P. (1976). Evaluation of candidate solids for high temperature desulfurization of low BTU gases. *Environ. Sci. Technol*, (págs. 659-661).