

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**DETERMINAR LA EFICIENCIA DE DESULFURACIÓN Y
MEJORAMIENTO DEL CRUDO MEDIANTE EL USO DE ADITIVOS
QUÍMICOS EN LOS PROCESOS DE INYECCIÓN DE VAPOR EN CP/XP DE
LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO HUGO CHÁVEZ (FPOHC)**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Castillo Ch., María G.
Para optar al Título
De Ingeniero de Petróleo

Caracas, Noviembre 2017.

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**DETERMINAR LA EFICIENCIA DE DESULFURACIÓN Y
MEJORAMIENTO DEL CRUDO MEDIANTE EL USO DE ADITIVOS
QUÍMICOS EN LOS PROCESOS DE INYECCIÓN DE VAPOR EN CP/XP DE
LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO HUGO CHÁVEZ (FPOHC)**

TUTOR ACÁDEMICO: Ing. Adriana Zambrano.

TUTOR EMPRESARIAL: Dra. Sandra Key.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Castillo Ch., María G.
Para optar al Título
De Ingeniero de Petróleo

Caracas, Noviembre 2017.

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el consejo de Escuela de Ingeniería de Petróleo, para evaluar el trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller **María Guadalupe Castillo Chuello**, titulado:

**“DETERMINAR LA EFICIENCIA DE DESULFURACIÓN Y MEJORAMIENTO
DEL CRUDO MEDIANTE EL USO DE ADITIVOS QUÍMICOS EN LOS
PROCESOS DE INYECCIÓN DE VAPOR EN CP/XP DE LA FAJA
PETROLÍFERA DEL ORINOCO HUGO CHÁVEZ (FPOHC)”.**

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



Prof: Edgar Cotte
Jurado



Prof: René Rojas
Jurado



Prof: Adriana Zambrano
Tutor Académico



Escuela de Ingeniería de Petróleo
Facultad de Ingeniería-UCV

ACTA

Quienes suscriben, integrantes de la totalidad del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado, titulado: **“DETERMINAR LA EFICIENCIA DE DESULFURACIÓN Y MEJORAMIENTO DEL CRUDO MEDIANTE EL USO DE ADITIVOS QUÍMICOS EN LOS PROCESOS DE INYECCIÓN DE VAPOR EN CP/XP DE LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO HUGO CHÁVEZ (FPOHC)”**, presentado por la Br. MARÍA CASTILLO, titular de la Cédula de Identidad No.19.862.845. Para optar al título de Ingeniero de Petróleo, acordaron por unanimidad solicitarles a las autoridades correspondientes de la Facultad de Ingeniería, tengan a bien otorgar **MENCIÓN HONORÍFICA** al Trabajo de Grado antes mencionado.

Esta solicitud se hace con base a la originalidad del enfoque utilizado para tratar el tema presentado y a la excelencia, tanto de su contenido como de su presentación formal, atributos que lo convierten en una fuente de referencia útil.

Se levanta la presente Acta en Caracas, a los tres (03) días del mes de noviembre del año dos mil diecisiete

Prof. Edgar Cotte
Jurado Principal

Prof. René Rojas
Jurado Principal

Prof. Adriana Zambrano
Tutor Académico



DEDICATORÍA

A Dios Todopoderoso que está siempre en mi corazón y cada día guía mis pasos.
A mi madre Luisa Chuello mujer de temple de acero y modelo a seguir que ha sido mi pilar, mi mejor amiga y la mejor madre del mundo, a la cual no le importa tener carencias, con tal de lograr que sus hijas salgan adelante, gracias a su ayuda y apoyo pude lograr alcanzar mis metas.
A mi Tía Mirtha Chuello que es mi segunda madre y la tía más consentidora del mundo, persona excepcional que me apoyo y siempre confió en mi capacidad para llegar a donde estoy.
A mi padre Rafael Castillo por enseñarme a que después de cada caída es obligatorio levantarse, a valorar las cosas buenas de la vida y lo importante que es tener un padre.
A mis hermanas por cuidarme, apoyarme y demostrarme el verdadero significado de la palabra "Hermana" que sin importar las diferencias están siempre a tu lado.
A mis sobrinos, los cuales cada día me enseñaron lo importante que es tener una familia.
A mis amigos que me acompañaron en esta travesía "Prohibido Rendirse".

AGRADECIMIENTOS

Primeramente agradezco a Dios por guiar mis pasos, y por colocarme en el lugar correcto, junto a las personas correctas y por ayudarme a mantenerme de pie a pesar de las adversidades, aferrándome a la frase de que “Dios es grande y él te dará la gracia que necesitas”. A mis padres, mis hermanas y mi tía Mirtha Chuello que siempre confiaron en mí y me apoyaron tanto económicamente como sentimentalmente para la realización de mis metas.

A la Universidad Central de Venezuela, como también al núcleo “Armando Mendoza”, forjadores de grandes profesionales, gracias por dejar formar parte de esa gran familia, dándome la oportunidad de lograr una meta tan anhelada.

A la profesora Adriana Zambrano por su compromiso y paciencia mediante la tutoría académica aportándome el apoyo, conocimiento y profesionalismo para la realización de mi trabajo.

A mi tutora empresarial Dra. Sandra Key por haber confiado en mí en todo momento y apoyarme en el desarrollo de mis actividades, brindándome la oportunidad de realizar mi Trabajo Especial de Grado en las instalaciones de PDVSA-Intevep.

A mis compañeros de trabajo en INTEVEP Luis Marcano, Raúl Saud, Jhoan Marcano y Félix Rosas, por brindarme sus conocimientos y experiencia laboral. A Romer Salas, Edward Martínez, Álvaro Aular, Angélica López y Richard Córdova por enseñarme que todavía existen amigos inolvidables dignos de admiración e incomparables, de esos que dejan huellas a su paso y que te enseñan que los hermanos de corazón existen.

A mis amigos Luis E Rivas, Ruth Colmenarez, Gabriel De Abreu, Román Parra, Edgar Rivas y Yexaida González por estar siempre a mi lado apoyándome, aguantándome y motivándome durante todo este período.

Castillo Ch. María G.

DETERMINAR LA EFICIENCIA DE DESULFURACIÓN Y MEJORAMIENTO DEL
CRUDOMEDIANTE EL USO DE ADITIVOS QUÍMICOS EN LOS PROCESOS DE
INYECCIÓN DE VAPOR EN CP/XP DE LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO
HUGO CHÁVEZ (FPOHC)

Tutor Académico: Ing. Adriana Zambrano. **Tutor Industrial:** Dra. Sandra Key.

Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería de Petróleo.

2017, 173 pág.

Palabras Claves: Inyección de Vapor, aquatermólisis, aditivos químicos, crudo pesado, H₂S, Faja Petrolífera del Orinoco, secuestrantes, desulfuración in situ.

Resumen: A nivel mundial, se observa un importante crecimiento de las reservas de hidrocarburos no convencionales, en virtud de ello, la industria se ha visto en la necesidad de implementar procesos que incrementen el recobro en este tipo de yacimientos, por lo cual, la implementación de inyección de vapor como proceso de recuperación de crudo pesado (CP) y extrapesado (XP) se ha afianzado en las últimas décadas. En dicho proceso, la inclusión de aditivos químicos persigue optimizar el recobro de petróleo, ya que, permite un mejor acondicionamiento en las propiedades fisicoquímicas de los fluidos, mejorando la movilidad en el yacimiento e incrementando la tasa de producción, sin embargo, la aplicación de la inyección de vapor conduce a reacciones químicas dentro del yacimiento generando un proceso conocido como aquatermólisis, el cual, produce gases agrios como el CO₂ y H₂S que son altamente tóxicos y corrosivos inclusive a bajas concentraciones, el tratamiento de éstos gases es imprescindible para asegurar una operación confiable. Con el objetivo de desulfurar y mitigar el H₂S que se genera al aplicar inyección de vapor, se realizaron pruebas en el laboratorio. Estas pruebas estaban divididas en tres etapas. La primera etapa fue evaluar la capacidad de absorción de un Extracto Celular Enzimático (ECE), aditivos comerciales y aditivos formulados en PDVSA-INTEVEP. Los resultados obtenidos fueron comparados entre sí, seleccionándose los aditivos más óptimos. La segunda etapa fue la realización de pruebas que conllevan a representar las reacciones que ocurren en el proceso de aquatermólisis. Para ello, se hizo reaccionar en varios autoclaves distintas proporciones de crudo (CP/XP) (Bare ó Melones) y agua de formación; éstas se sometieron a una temperatura de 280°C durante 24 y 96 horas, observándose la generación de H₂S a medida que variaba el tiempo y las proporciones de crudo-agua, de lo cual se obtuvo una muestra patrón con un corte de agua de 20%. La tercera etapa fue la aplicación del ECE y los aditivos más óptimos en el proceso de inyección de vapor. Para la aplicación de los aditivos, los mismos fueron incorporados en fase dispersa en el crudo extrapesado y se sometieron a las condiciones establecidas, por consiguiente, se observó la eficiencia que poseen los aditivos para mitigar H₂S cuando estos son sometidos a condiciones de inyección de vapor, obteniéndose para el crudo Bare una reducción de H₂S entre 36 y 68% para un tiempo de 24 horas y 50 y 72% para un tiempo de 96 horas, en lo que respecta al crudo Melones se obtuvo una reducción entre 30 y 50% para un tiempo de 24 horas y 50 y 75% para un tiempo de 96 horas. Para la evaluación del ECE, el cual reacciona con los compuestos organosulfurados, se realizó una emulsión petróleo/agua (O/W) estableciéndose un medio donde se permitiera mezclar el crudo con el ECE y al someterlo a las condiciones de inyección de vapor, se obtuvo para el crudo Melones a un tiempo de 24 horas una reducción de H₂S de 76%. Los aditivos formulados en PDVSA-INTEVEP y evaluados en este trabajo presentan estabilidad térmica bajo condiciones de baja severidad y son capaces de mitigar el H₂S, de tal manera, que presentan valores de mitigación igual que el aditivo comercial, por lo cual, su uso genera la ampliación de un horizonte económico.

ÍNDICE

RESUMEN.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ÍNDICE DE GRÁFICOS	xiii
ÍNDICE DE TABLAS	xv
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I.....	4
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	4
1.1.Planteamiento del Problema.....	4
1.2.Antecedentes	5
1.3.Objetivos	8
1.3.1.Objetivo General	9
1.3.2.Objetivos Específicos.....	9
1.4.Alcance.....	9
1.5.Justificación.....	10
CAPÍTULO II	11
MARCO TEÓRICO.....	11
2.1.Crudos Pesados	11
2.2.Yacimiento	12
2.2.1.Yacimientos de Crudos Pesados	12
2.3.Recuperación de Petróleo.....	14
2.4.Recuperación Mejorada de Petróleo	14
2.4.1.Fenómenos Involucrados	15
2.5.Recuperación Térmica	16
2.5.1.Procesos de Recuperación Térmica	17
2.6.Importancia de los Procesos de Recuperación Térmica.....	20
2.7.Consideraciones Generales	20
2.7.1.Profundidad	21
2.7.2.Petróleo In Situ.....	21

2.7.3.Porosidad.....	22
2.7.4.Saturación de Agua	22
2.7.5.Segregación	22
2.7.6.Heterogeneidad del Yacimiento	23
2.7.7.Espesor de Arena.....	23
2.7.8.Movilidad del Petróleo	24
2.8.Inyección Cíclica de Vapor	24
2.8.1.Mecanismo de Recuperación en Inyección Cíclica de Vapor.....	26
2.8.2.Criterios de Diseño para la Selección del Yacimiento en un Proceso de Inyección de Vapor	28
2.8.3.Desventajas de la Estimulación con Vapor	29
2.9.Inyección Continua de Vapor.....	31
2.9.1.Mecanismo de Recuperación	31
2.9.2.Criterios de Diseño para la Inyección Continua de Vapor.....	34
2.10.Propiedades Térmicas de Rocas y Fluidos.....	35
2.10.1.Viscosidad de los Líquidos	36
2.10.2.Viscosidad del Petróleo.....	36
2.10.3.Efecto del Gas en Solución sobre la Viscosidad del Petróleo.....	37
2.10.4.Densidad del Petróleo	38
2.10.5.Densidad del Agua	38
2.10.6.Calor Específico	39
2.10.7.Capacidad Calorífica de Rocas Saturadas.....	39
2.10.8.Conductividad Térmica (Kh)	39
2.10.9.Difusividad Térmica	41
2.10.10.Saturación Residual de Petróleo.....	42
2.11.Propiedades Térmicas del Agua y del Vapor.....	42
2.11.1.Temperatura de Saturación del Agua.....	43
2.11.2.Calor Específico del Agua y del Vapor.....	43
2.11.3.Calor Sensible del Agua.....	44
2.11.4.Calor Latente de Vaporización.....	45

2.11.5.Calor Total o Entalpía del Vapor Seco y Saturado	45
2.11.6.Calidad del Vapor y Vapor Húmedo.....	46
2.11.7.Entalpía Disponible.....	47
2.11.8.Volumen Específico	47
2.11.9.Vapor Sobrecalentado	49
2.11.10.Diagrama de Temperatura-Entalpia para el Agua.....	49
2.12.Reacción que ocurre durante la Inyección de Vapor (Aquatermólisis)	51
2.13.Propiedades Físico-Químicas del Petróleo	53
2.13.1.Viscosidad	53
2.13.2.SARA	54
2.13.3.Gravedad API.....	59
2.14.Emulsiones	59
2.14.1.Clasificación de las emulsiones	59
2.14.2.Formulación	61
2.15.Extracto Celular Enzimático	61
2.15.1.Mecanismo de interacción del Extracto Celular Enzimático	63
2.15.2.Tipos de Extracto Celular Enzimático	63
2.15.3.Procesos de Oxido-Reducción	64
CAPITULO III	65
MARCO METODOLÓGICO	65
3.1.Metodología General.....	65
3.2.Metodología Experimental.....	67
3.2.1.Acondicionamiento e inspección del equipo y de las muestras	70
3.2.2.Selección de los aditivos a evaluar.....	73
3.2.3.Preparación, Caracterización y Estudio de las propiedades Físico-química de las muestras	74
3.2.4.Metodología Experimental para la Realización de las Pruebas.	89
CAPÍTULO IV	106
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	106
4.1.Evaluación de los aditivos formulados en PDVSA-INTEVEP.....	106

4.2.Caracterización de los Crudos.....	112
4.3.Pruebas de Generación de H ₂ S (Aquatermólisis).....	115
4.3.1.Efecto del tiempo y contenido de agua en la reacción de aquatermólisis	117
4.3.2.Caracterización de los crudos después del proceso de aquatermólisis	119
4.4.Pruebas de Aquatermólisis con Crudos Aditivados	137
4.4.1.Aplicación de un Extracto Celular Enzimático	142
4.4.2.Caracterización de los Crudos Aditivados post-pruebas de Aquatermólisis	145
CONCLUSIONES	168
RECOMENDACIONES	169
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	170

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo II

Figura 2.1.Estructura de atrapamiento de los glóbulos de petróleo por capilaridad ...	16
Figura 2.2.Inyección alternada de vapor.	25
Figura 2.3.Respuestas típicas de producción en un Proceso de Inyección de Vapor..	26
Figura 2.4.Inyección continua de vapor y distribución aproximada de los fluidos en el yacimiento.	34
Figura 2.5.Curva de Temperatura Vs. Viscosidad del petróleo pesado.	37
Figura 2.6.Temperatura de Saturación del Agua a Diferentes Presiones.....	43
Figura 2.7.Calor Sensible, Calor Latente de Vaporización y Entalpia del Vapor Seco y Saturado en Función de la Presión de Saturación.	45
Figura 2.8.Volumen Específico del Agua y del Vapor en Función de la Presión de Saturación.....	48
Figura 2.9.Diagrama de Temperatura-Entalpia para el agua.	49
Figura 2.10.Rango de temperatura donde son susceptibles a romperse enlaces químicos de hidrocarburos durante pruebas de aquatermólisis.	53
Figura 2.11.SARA Saturados Aromáticos Resinas y Asfáltenos.....	55
Figura 2.12.Aromáticos presentes en el petróleo	57
Figura 2.13.Estructura básica de algunos Asfáltenos.....	58
Figura 2.14.Tipos de Emulsiones.....	61

Figura 2.15.Esquema de reacción enzimática.	63
Figura 2.16.Reacción General de una enzima oxidorreductasa	64

Capítulo III

Figura 3.1.Esquema general de la metodología para llevar a cabo las pruebas de Capacidad de Absorción.	68
Figura 3.2.Esquema general de la metodología para llevar a cabo las pruebas de Aquatermólisis.	69
Figura 3.3.Esquema General de la Metodología para llevar a cabo la Preparación de la Emulsión, la Adicción del Aditivo y el ECE en la prueba de aquatermólisis.....	70
Figura 3.4.pHmetro.	71
Figura 3.5.Esquema Conceptual de un Cromatografo para Destilación Simulada.	79
Figura 3.6.Viscosímetro HAAKE Rotovisco RV30.	82
Figura 3.7.Equipo de medición SV1.	82
Figura 3.8.Esquema de los sistemas copa/rotor SV1 Y MV1 respectivamente.....	83
Figura 3.9.Densímetro DMA 4500.	84
Figura 3.10.Analizador de Partículas Malvern Instruments Mastersizer.	88
Figura 3.11.Orden de ajuste de los tornillos	90
Figura 3.12.Diagrama de prueba de Capacidad de Absorción de H ₂ S.....	91
Figura 3.13.Reactor autoclave de capacidad de 100 ml.....	93
Figura 3.14.Manómetro.....	93
Figura 3.15.Termocupla.	94
Figura 3.16.Controlador de Temperatura.....	94
Figura 3.17.Manta de Calentamiento.....	95
Figura 3.18.Sistema de Medición.....	100
Figura 3.19.Bomba GASTEC Modelo GV-110.....	101
Figura 3.20.Tubos Colorimétricos.	102

Capítulo IV

Figura 4.1.Muestra post-prueba de Capacidad de Absorción del Aditivo Comercial	109
Figura 4.2.Muestra post-prueba de Capacidad de Absorción del Aditivo LU-6.	109
Figura 4.3.Muestra post-prueba de Capacidad de Absorción del Aditivo A8.	109
Figura 4.4.Muestra post-prueba de Capacidad de Absorción del Aditivo FX.	110
Figura 4.5.Curva de Destilación simulada del Crudo Bare.....	112
Figura 4.6.Curva de Destilación simulada del Crudo Melones.	113

Figura 4.7.ppm de H ₂ S de la muestra con un corte de H ₂ O de 20% a 96 horas del Crudo Melones.	118
---	-----

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Capítulo IV

Gráfico 4.1.Capacidad de Absorción de los aditivos evaluados.	108
Gráfico 4.2.pH de los Aditivos.	111
Gráfico 4.3.Generación de H ₂ S del crudo Bare y Melones.....	119
Grafico 4.4.Viscosidades de las muestras post-pruebas a 24 horas y del crudo sin tratar del Crudo Bare.	123
Grafico 4.5.Viscosidades de las muestras post-prueba a 96 horas y del crudo sin tratar del Crudo Bare.	123
Grafico 4.6.Viscosidades de las muestras post-prueba a 24 horas y del crudo sin tratar del Crudo Melones.	124
Grafico 4.7.Viscosidades de las muestras post-prueba a 96 horas y del crudo sin tratar del Crudo Melones.	124
Grafico 4.8.Densidad de las muestras post-prueba a 24 horas y del crudo sin tratar del Crudo Bare.	125
Grafico 4.9.Densidad de las muestras post-prueba a 96 horas y del crudo sin tratar del Crudo Bare.	126
Grafico 4.10.Densidad de las muestras post-prueba a 24 horas y del crudo sin tratar del Crudo Melones.	126
Grafico 4.11.Densidad de las muestras post-prueba a 96 horas y del crudo sin tratar del Crudo Melones.	127
Grafico 4.12.°API de las muestras post-pruebas a 24 horas y del crudo sin tratar del Crudo Bare.	130
Grafico 4.13.°API de las muestras post-pruebas a 96 horas y del crudo sin tratar del Crudo Bare.	130
Grafico 4.14.°API de las muestras post-pruebas a 24 horas y del crudo sin tratar del Crudo Melones.	131
Grafico 4.15.°API de las muestras post-pruebas a 96 horas y del crudo sin tratar del Crudo Melones.	131
Grafico 4.16.SARA de las muestras post-pruebas a 24 horas y del crudo sin tratar del Crudo Bare.	135
Grafico 4.17.SARA de las muestras post-pruebas a 96 horas y del crudo sin tratar del Crudo Bare.	135

Grafico 4.18.SARA de las muestras post-pruebas a 24 horas y del crudo sin tratar del Crudo Melones.	136
Grafico 4.19.SARA de las muestras post-pruebas a 96 horas y del crudo sin tratar del Crudo Melones.	136
Grafico 4.20.Generación de H ₂ S de muestras aditivadas y de referencia a 24 horas del Crudo Bare.	140
Grafico 4.21.Generación de H ₂ S de muestras aditivadas y de referencia a 24 horas del Crudo Melones.	141
Gráfico 4.22.Generación de H ₂ S de muestras aditivadas y de referencia a 96 horas del Crudo Bare.	141
Grafico 4.23.Generación de H ₂ S de muestras aditivadas y de referencia a 96 horas del Crudo Melones.	142
Grafico 4.24.Generación de H ₂ S de la emulsión y la muestra enzimática a 24 horas del Crudo Melones	144
Grafico 4.25.Viscosidades de muestras aditivadas post-pruebas a 24 horas, muestra de referencia y del crudo sin tratar del Crudo Bare.	149
Grafico 4.26.Viscosidades de las muestras aditivadas post-pruebas a 24 horas, muestra de referencia y del crudo sin tratar del Crudo Melones.....	149
Grafico 4.27.Viscosidades de las muestras aditivadas post-pruebas a 96 horas, muestra de referencia y del crudo sin tratar del Crudo Bare.....	150
Grafico 4.28.Viscosidades de muestras aditivadas post-pruebas a 96 horas, muestra de referencia y del crudo sin tratar del Crudo Melones.	150
Grafico 4.29.Densidades de muestras aditivadas post-pruebas a 24 horas, muestra de referencia y del crudo sin tratar del Crudo Bare.	156
Grafico 4.30.Densidades de las muestras aditivadas post-pruebas a 24 horas, muestra de referencia y del crudo sin tratar del Crudo Melones.	156
Grafico 4.31.Densidades de las muestras aditivadas post-pruebas a 96 horas, muestra de referencia y del crudo sin tratar del Crudo Bare.	157
Grafico 4.32.Densidades de las muestras aditivadas post-pruebas a 96 horas, muestra de referencia y del crudo sin tratar del Crudo Melones.	157
Grafico 4.33.°API de las muestras aditivadas, muestra de referencia post-pruebas a 24 horas y del crudo sin tratar del Crudo Bare.....	160
Grafico 4.34.°API de las muestras aditivadas, muestra de referencia post-pruebas a 24 horas y del crudo sin tratar del Crudo Melones.	161
Grafico 4.35.°API de las muestras aditivadas, muestra de referencia post-pruebas a 96 horas y del crudo sin tratar del Crudo Bare.....	161
Grafico 4.36.°API de las muestras aditivadas, muestra de referencia post-pruebas a 96 horas y del crudo sin tratar del Crudo Melones.	162

Grafico 4.37.SARA de las muestras aditivadas, muestras de referencias post-pruebas a 24 horas y del crudo sin tratar del Crudo Bare.....	165
Grafico 4.38.SARA de las muestras aditivadas, muestras de referencias post-pruebas a 24 horas y del crudo sin tratar del Crudo Melones.....	166

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo II

Tabla 2.1.Criterios para la selección del yacimiento en un proyecto de Estimulación con Vapor.	29
Tabla 2.2.Criterios para la selección de un yacimiento en un proceso de Inyección Continua de Vapor	35
Tabla 2.3.Propiedades Térmicas de las Rocas	42
Tabla 2.4.Clasificación del Petróleo Según su Gravedad API.....	59

Capítulo III

Tabla 3.1.Composición del agua de formación sintética del Campo Bare.	75
Tabla 3.2.Composición del agua de formación sintética del Campo Melones.	75
Tabla 3.3.Composición de la solución acuosa	77
Tabla 3.4.Composición de la Solución Enzimática	78
Tabla 3.5.Características del equipo de medición MV	82

Capítulo IV

Tabla 4.1.Condiciones para pruebas de Capacidad de Absorción en Líquidos	106
Tabla 4.2.Capacidad de Absorción de los Aditivos.	107
Tabla 4.3.pH de los Aditivos.	111
Tabla 4.4.Punto de ebullición de los componentes del Crudo Bare.....	113
Tabla 4.5.Punto de ebullición de los componentes del Crudo Melones.	114
Tabla 4.6.Propiedades Físicas-Químicas del Crudo Bare.....	115
Tabla 4.7.Generación de H ₂ S obtenido a 24 horas y T: 280°C.....	117
Tabla 4.8.Generación de H ₂ S obtenido a 96 horas y T:280°C.....	118
Tabla 4.9.Viscosidades de las muestras post-prueba de aquatermólisis del crudo Bare.	120
Tabla 4.10.Viscosidades de las muestras post-prueba de aquatermólisis, del crudo sin tratar del Crudo Melones.....	121
Tabla 4.11.Densidad del agua a diferentes temperaturas.	128

Tabla 4.12.°API de las muestras post-prueba y del crudo sin tratar del Crudo Bare.	128
Tabla 4.13.°API de las muestras post-prueba y del crudo sin tratar del Crudo Melones.	129
Tabla 4.14.SARA de las muestras post-pruebas y del crudo sin tratar del Crudo Bare.	133
Tabla 4.15.SARA de las muestras post-pruebas y del crudo sin tratar del Crudo Melones.	134
Tabla 4.16.Condiciones operacionales para el proceso de mitigación de H ₂ S.	137
Tabla 4.17.Aditivos seleccionados para la mitigación de H ₂ S.	137
Tabla 4.18.Generación de H ₂ S de muestras aditivadas a 24 horas.	138
Tabla 4.19.Generación de H ₂ S de muestras aditivadas a 96 horas.	139
Tabla 4.20.Estudios realizados a la Emulsión O/W con respecto al tiempo.	143
Tabla 4.21.Generación de H ₂ S de la emulsión muestra enzimática a 24 horas.	143
Tabla 4.22.Viscosidades de las muestras aditivadas post-pruebas, muestras de referencia del Crudo Bare.	146
Tabla 4.23.Viscosidades de las muestras aditivadas post-pruebas, muestras de referencia del Crudo Melones.	147
Tabla 4.24.Viscosidades de las muestras aditivadas y sin proceso térmico del Crudo Bare.	151
Tabla 4.25.Viscosidades de las muestras aditivadas y sin proceso térmico del Crudo Melones.	152
Tabla 4.26.Densidades de las muestras aditivadas post-pruebas, muestra de referencia del Crudo Bare.	153
Tabla 4.27.Densidades de las muestras aditivadas post-pruebas, muestra de referencia del Crudo Melones.	154
Tabla 4.28.°API de las muestras aditivadas post-pruebas, muestra de referencia del Crudo Bare.	158
Tabla 4.29.°API de las muestras aditivadas post-pruebas, muestra de referencia del Crudo Melones.	159
Tabla 4.30.SARA de las muestras aditivadas, muestras de referencias post-pruebas a 24 horas del Crudo Bare.	163
Tabla 4.31.SARA de las muestras aditivadas, muestras de referencias post-pruebas a 24 horas del Crudo Melones.	164

INTRODUCCIÓN

La gran demanda de energía a nivel mundial, la declinación de la producción de petróleo proveniente de los yacimientos de hidrocarburos convencionales y los altos precios de estos, así como la necesidad de restituir las reservas, ha requerido que la mayoría de las industrias petroleras a nivel mundial estén trabajando en la explotación de petróleo pesado(1)(2). En general, el petróleo pesado y extrapesado es más difícil de producir y de refinar que los petróleos convencionales, dado sus características de alto contenido de azufre en el orden de 5%, presencia de metales pesados como vanadio y níquel, baja relación H/C, alta viscosidad y baja gravedad entre 8 y 20 °API, lo que constituye un importante reto tecnológico la explotación de estos yacimientos. Hoy en día, debido a los avances tecnológicos, muchos de estos yacimientos de petróleo pesado y extrapesado, ahora pueden ser explotados de forma rentable(3)(4).

Venezuela posee la mayor reserva de petróleo pesado y extrapesado a nivel mundial. Según cifras oficiales de PDVSA para 2016 la Faja contiene un petróleo originalmente en sitio (POES) 1.468.938 millones de barriles de crudo pesado y extrapesado, por lo cual, es considerada la acumulación más grande de petróleo pesado y extrapesado que existe en el mundo(5). La Faja está dividida en cuatro zonas de exploración y producción, las cuales de este a oeste se identifican como; Boyacá (antiguamente conocida como Machete), Junín (antes Zuata), Ayacucho (antes Hamaca) y Carabobo (conocida anteriormente como Cerro Negro), estas áreas están divididas en bloques, algunos de ellos han sido asignados para explotación de algunas empresas mixtas dentro de los cuales se identifican 7 nuevos desarrollos(6). En el sentido Este-Oeste, la Faja están divididas por las cuatro zonas antes mencionadas; las cuales corresponden a un sistema deltaico que desde el punto de vista genético, tuvo su origen en los sistemas fluviales del mismo Macizo Guayanés y cuyas propiedades de acumulaciones petrolíferas y geológicas son diferentes(7). Las reservas recuperables de la Faja alcanzan hasta ahora 271.791.000 millones de

barriles, atrapados estratigráficamente en yacimientos marinos marginales y fluviales de edad del Mioceno(8).

Una de las características de las formaciones que conforman estos yacimientos de crudos pesados y extrapesados (CP/XP) es su baja gravedad API. Los crudos de 10 a 21,9 °API se clasifican como crudos pesados (CP), mientras que los menores a 10°API se conocen como extrapesados (XP), porque son más densos que el agua, poseen una baja relación de Hidrogeno/Carbono (H/C), alta viscosidad, alto contenido de Azufre, metales pesados y alto contenido de asfáltenos(9). Es por ello que estos CP/XP tienen características que los hacen más exigente en lo que respecta a costos para la extracción, refinación y estimación del valor del recurso en productos utilizables y la disposición final de los residuos. La movilidad del crudo y la viscosidad son las propiedades del fluido que más afectan la producción y la recuperación del petróleo; cuanto más viscoso es el petróleo, más difícil resulta producirlo(10). En consecuencia, se requiere de tecnologías que impliquen la inyección de fluidos o suministro de energía dentro del yacimiento para disminuir la viscosidad de los crudos. En el caso de inyección de fluidos, estos interactúan con el sistema roca/crudo/salmuera para crear condiciones favorables en la recuperación máxima de petróleo.

En general, en la actualidad existen métodos térmicos y químicos e inyección de diluentes para producir, tratar, almacenar y transportar crudos pesados eficientemente, también existen modelos matemáticos y metodologías probadas para obtener las condiciones mínimas de viscosidad de los crudos en el fondo del pozo, de tal manera que un pozo de petróleo pesado podría ser producido como un pozo de petróleo mediano, incrementando de esta manera las reservas recuperables del yacimiento. De estos métodos, el uso de la energía térmica para disminuir la viscosidad, aumentar la movilidad del crudo, y así mejorar la eficiencia del desplazamiento ha demostrado ser el más eficiente en la recuperación y extracción de petróleos pesados(11)(12). La reducción de viscosidad del petróleo que acompaña al incremento de temperatura, puede traducirse en un factor que oscila entre 100 y 1000

cP, si son calentados desde una temperatura de 40°C hasta una temperatura de 150°C [(100F-300F)].permitiendo que no sólo el petróleo fluya más fácilmente, sino que también resulte una razón de movilidad más favorable(13).

Los métodos térmicos abarcan la inyección continua y alterna de vapor, la inyección de agua caliente, el calentamiento eléctrico y la combustión(14). Entre ellos, la inyección de vapor es el más convencional para disminuir la viscosidad del crudo, el vapor inyectado proporciona fuerza y presión al sistema, lo que incide directamente en el incremento de la movilidad del crudo y por ende en la producción(15). Sin embargo, debido a la presencia de compuestos azufrados en el crudo y a las condiciones en que se inyecta el vapor, ocurre un conjunto de reacciones entre el vapor y los compuestos azufrados, denominado aquatermólisis que se basa en el mejoramiento a fondo de pozo de las propiedades físicas y químicas de los crudos pesados y extra pesados (CP/XP), generando cantidades apreciables de gases agrios tales como H₂S y CO₂. La presencia de estos gases produce la contaminación del aire por presencia de SO_x causantes de la lluvia ácida y problemas de corrosión en las instalaciones de superficie(16).

CAPITULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

En el presente capítulo se exponen los principios fundamentales que rigen este Trabajo Especial de Grado, así como también una serie de antecedentes que preceden a investigaciones referentes al tema. En los principios básicos del reconocimiento de la problemática se destacan los siguientes: Planteamiento del problema, objetivos de la investigación, alcance y la justificación.

1.1. Planteamiento del Problema

Los procesos de explotación, extracción y transporte de los crudos pesados y extrapesados (CP/XP) de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPOHC) son complejos por alta viscosidad y densidad característico de estos crudos, lo cual genera la reducción de movilidad del mismo y en consecuencia dificultan su extracción. Entre las alternativas más viable para su producción está el uso de diluentes, para que puedan ser transportados y procesados de forma más eficiente. Así mismo existen retos tecnológicos a nivel de yacimiento que deben afrontarse para lograr el cumplimiento de las metas de producción en el mediano plazo, por tal razón se incluyen en los planes de explotación programas para incorporar tecnologías que aumentan el factor de recobro de los yacimientos. De acuerdo a las características de la mayoría de los yacimientos de la FPOHC, la inyección de vapor es establecida como una de las alternativas para maximizar la extracción de este tipo de crudo, ya que el efecto físico de transferir la energía del vapor es clave para mejorar las propiedades del flujo de los crudos CP/XP. Sin embargo, la aplicación de este método genera: altos volúmenes de gases agrios como CO_2 y H_2S , contaminación del aire, contaminantes (SO_x) causantes de la lluvia ácida, problemas de corrosión en las instalaciones de producción e incorporación de agua de formación al yacimiento así como daños a la salud y alto riesgo de incidencia en pérdidas humanas.

De los problemas antes mencionados, la generación de altos volúmenes de gases agrios como el H_2S se considera como uno de los más severos durante el proceso de inyección de vapor. La producción de fluidos con alto contenido de H_2S se atribuye a la ruptura de los enlaces C-S de algunos compuestos organosulfurados, presentes en el crudo a temperaturas comprendidas entre 200°C - 350°C , debido a la reacción química entre el vapor de agua y el crudo denominada aquatermólisis.

En este trabajo se plantea investigar las propiedades fisicoquímicas de aditivos químicos en fase dispersa que puedan reaccionar con los compuestos organosulfurados con el fin de prevenir o disminuir la generación de cantidades apreciables de H_2S durante la inyección de vapor, además de implementar en conjunto; aditivos en fase dispersas que tengan la virtud de secuestrar H_2S y reducir la mayor cantidad de este gas presente en el crudo. Para ello, se propone realizar un estudio de la reacción del vapor de agua con el crudo en presencia y ausencia de estos aditivos químicos en fase dispersa a fin de mitigar la generación de H_2S y mejorar la viscosidad de los crudos presentes en la FPOHC.

1.2. Antecedentes

A continuación se indican algunos trabajos de investigación que sirven como fundamento teórico y hacen referencia a métodos de recuperación mejorada, en especial métodos térmicos, los cuales constituyen la base del presente Trabajo Especial de Grado.

- **Mariam Juliet Barrios González (2011)** en su Trabajo Especial de Grado “Evaluación de la factibilidad de implementación de la Inyección Alternada de Vapor de Agua con Gas en la Faja Petrolífera del Orinoco mediante el uso de un simulador numérico” presenta un estudio de simulación donde se evaluó la factibilidad de la implementación de la inyección alternada de vapor de agua complementada con gas para un yacimiento de crudo extrapesado

perteneciente a la Faja Petrolífera del Orinoco y en los cuales los escenarios de simulación demostraron que inyectar el gas y el vapor en forma alternada y cerrar el pozo luego de inyectar cada fluido originó un aumento significativo en el recobro de petróleo. Los mecanismos responsables de la producción de petróleo fueron: la reducción de viscosidad, el empuje de la capa de gas libre y formada producto de la liberación del gas disuelto en el petróleo más el gas inyectado, y que por efecto de la gravedad subió al tope de la formación ayudando al mantenimiento de la presión, al drenaje de petróleo hacia los pozos productores y además se comportó como una barrera aislante que impidió las pérdidas de calor a las formaciones adyacentes, permitiendo así que un mayor contenido de calor se concentrara en el yacimiento, los cuales causaron un efecto significativo en la producción.

- **Volpe Z, Andreina (2007)** en su Trabajo Especial de Grado “Evaluación de diferentes procesos pilotos de recuperación adicional de crudo para el Campo Melones” realizó un estudio que consistió en la evaluación de diferentes procesos pilotos de recuperación adicional de crudo para el Campo Melones. El principal problema que presenta este campo es su factor de recobro por lo cual fue necesario estudiar cual proceso de recuperación adicional era más óptimo, dicho estudio arrojó que el proceso más factible para el yacimiento MS-444 arena 13, el cual era considerado el más productivo, fue el proceso de Inyección Continua de Vapor.
- **Freddy G. Berroteran C. (2016)** en su Trabajo Especial de Grado “Evaluación de aditivos en fase dispersa para mitigación del H_2S producido en los procesos de recuperación térmica de CP/XP de la Faja Petrolífera del Orinoco” indica que la inyección de vapor induce reacciones químicas dentro del yacimiento llamada aquatermolisis, la cual, produce gases ácidos como el CO_2 y H_2S que son altamente tóxicos y corrosivos e incluso a bajas concentraciones. Con el fin de identificar tecnologías novedosas que permiten disminuir la generación in situ de este gas ácido, se realizaron pruebas en laboratorio reproduciendo las reacciones que ocurren en el proceso de

aquatermólisis, en ausencia de arena y con agua de formación actuando como un catalizador.

- **José Luis Barrios Goicetty (2009)** en su Trabajo Especial de Grado “Estimación de la Formación de Sulfuro de Hidrógeno bajo condiciones de Inyección de Vapor para la Faja Petrolífera del Orinoco” estimó la formación de H_2S , bajo condiciones de Inyección de Vapor de muestras procedentes del mismo bloque de la Faja del Orinoco que fueron caracterizadas en función de su densidad, gravedad API, contenido de agua y asfáltenos, a los cuales se les determinó también la masa molecular, todo esto siguiendo los estándares respectivos, estas muestras fueron sometidas a pruebas de aquatermólisis, en ellas se comprobaron la formación de H_2S como producto de la aquatermólisis así como también se observó una disminución en el contenido de asfaltenos del crudo, destacando que contrario a lo esperado, se encontró una mayor concentración de H_2S y menor concentración de asfaltenos, de igual manera se observó que no hubo relación aparente entre el contenido inicial de agua o asfaltenos con la producción de H_2S .
- **Barroux & Lamoureux-Var (2013)** en su trabajo de investigación propusieron un modelo cinético basado en el rendimiento de la generación de H_2S donde se consideraron 5 componentes que fueron C_{14+} Aromáticos, Resinas, Asfáltenos, H_2S y sólidos. El C_{14+} no se toma en cuenta ya que esta no aloja azufre. Este modelo describe que los compuestos de azufre en resinas y asfaltenos se transfieren a los compuestos aromáticos de azufre. Los parámetros cinéticos fueron calibrados para reducir al mínimo el error en los resultados, donde las temperaturas usadas variaron entre 240 y 320°C, concluyeron que el azufre que se encuentra en C_{14+} Aromáticos y sólidos ha venido de resinas y asfaltenos. Respecto al origen de H_2S , se ha demostrado que los sólidos (minerales orgánicos) no son anfitrión del azufre en el proceso de aquatermólisis, lo que indica que el H_2S viene del azufre crudo, muy probablemente de resinas y asfaltenos y que también se puede originar a partir

de aromáticos pero no hay evidencia de esto y la interpretación más simple de los resultados experimentales es que el H_2S viene solo de resinas y asfáltenos.

- **Strubinger y col.(2015)** estudiaron el cambio de las propiedades de dos fracciones de crudo pesados (Boscán y Carabobo) tratados biológicamente por cinco muestras de microorganismos en emulsiones de aceite en agua (O/W), se optimizó la emulsificación con la finalidad de aumentar la biodisponibilidad. Los sistemas microbianos utilizados tienen la capacidad de crecer en medios de cultivos que contiene como fuente de carbono varios hidrocarburos poliaromáticos (PAH). Las emulsiones se prepararon en una proporción de 90-95% P/P con mezclas de aceite (crudo). En la fase acuosa se añadió 5,000 mg/g del aditivo emulsionante (alcohol trideciletoxilado) se agitó por 15-30 segundos entre 800-1000 rpm a una $T= 70-80\text{ }^{\circ}C$. Las mezclas emulsionadas se dejaron en contacto por 5 y 45 días, y se separaron con etanol en una proporción 1:5 relación de agua.
- **Deneb Reyes (2016)** en su Trabajo Especial de Grado “Desulfuración de Compuestos Organosulfurados a través del uso de un Extracto Celular en Fase Dispersa” desarrolló un medio de reacción tal que la eficiencia de desulfuración aumenta significativamente respecto a la obtenida durante el proceso usual de biodesulfuración, la eficiencia de desulfuración fue obtenida mediante la solubilización de los compuestos organosulfurados presentes en el diesel, a una concentración tal que permitió que el extracto celular reaccione eficientemente con él, y mitigue las fuentes que originan la generación de H_2S , en los procesos térmicos asociados a la producción de hidrocarburos, logrando así una eficiencia de biodesulfuración de 96%.

1.3. Objetivos

A continuación se presenta el objetivo general y los objetivos específicos planteados en el Trabajo de Investigación.

1.3.1 Objetivo General

Determinar la eficiencia de desulfuración y mitigación de H_2S , mediante la aplicación de aditivos bajo condiciones de Inyección de vapor, en muestras de crudo Extrapesado provenientes de la FPOHC.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Evaluar experimentalmente las propiedades fisicoquímicas y capacidad de absorción de H_2S a muestras de aditivos formuladas en PDVSA-Intevep y comparar sus propiedades con un aditivo comercial.
- Analizar diferentes condiciones de temperatura, presión, contenido de agua, concentración del aditivo y ambiente fisicoquímico, para determinar las condiciones óptimas requeridas por el aditivo para mitigar la concentración de H_2S generada en el proceso de inyección de vapor del sistema crudo extrapesado/agua mediante pruebas de laboratorio.
- Realizar análisis de sensibilidad a las condiciones fluido-dinámicas para la incorporación del aditivo seleccionado en muestras de crudo pesado y extrapesado.
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas del crudo una vez sometido a condiciones de inyección de vapor en ausencia y presencia de aditivos para determinar el impacto que estos generan.

1.4. Alcance

El alcance de la presente investigación es determinar

- a) La eficiencia de desulfuración.
- b) mejoramiento del crudo mediante el uso de aditivos químicos formulados en PDVSA-INTEVEP

Que serán aplicados a muestras de crudo CP/XP de la FPOHC, provenientes de los Campos Bare y Melones. En dichas muestras se establecerán las condiciones de

temperatura y presiones requeridas para la generación de H_2S , las mismas serán comparadas con aditivos comerciales. Estos estudios contemplan la evaluación de la capacidad de absorción de H_2S que poseen los aditivos con el fin de desulfurar y mitigar bajo condiciones de inyección de vapor así como determinar las condiciones óptimas del aditivos que permita mitigar la mayor producción de H_2S .

1.5. Justificación

En vista de que existen enormes reservas de crudo pesado y extra-pesado que serán explotadas intensivamente en los próximos años en la Faja Petrolífera del Orinoco, en los planes de explotación de las mismas se considera la producción de gran cantidad de reservas a través de métodos de recuperación térmica, los cuales deben ser diseñados para cumplir con las máximas exigencias técnicas. En este sentido, es necesario identificar aditivos químicos capaces de contrarrestar los compuestos organosulfurados y de neutralizar la generación del H_2S , estos aditivos deben ser térmicamente estables para que puedan ser utilizados bajo las condiciones de yacimiento, a presiones entre 600-1200 psi y temperaturas mayores a 240 °C.

El H_2S es un problema en los sistemas de producción, por lo que es necesario identificar tecnologías propias que sean factibles para

- 1) La mitigación de la producción de este gas.
- 2) Mejoramiento de la movilidad de los crudos CP/XP de la Faja Petrolífera del Orinoco.

Por ello esta investigación constituye un paso clave para la identificación de la ventana operacional en lo que respecta a aplicaciones de aditivos, esto incluye la capacidad de absorción, estabilidad térmica de los aditivos químicos y la evaluación de las propiedades fisicoquímicas del crudo, todo esto con la finalidad de obtener procesos de extracción de crudo de manera segura y que además sean capaces de mitigar la producción del gas agrio y así establecer el equilibrio adecuado entre la explotación segura y la máxima rentabilidad para la industria.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

Este capítulo aborda la revisión bibliográfica, de los conceptos y definiciones referentes al tema de esta investigación experimental.

En la realización del siguiente Trabajo Especial de Grado es importante manejar diferentes conceptos relacionados con componentes de caracterización de crudos pesados y extrapesados, así como la Recuperación Térmica. Cabe destacar que el uso de Recuperación Térmica no es un método innovador en la industria petrolera, sin embargo, la aplicación del mismo abarca parámetros que deben ser estudiados a fondo para que la implementación de la recuperación térmica pueda producir al máximo el crudo presente en el yacimiento y mejorar las propiedades del mismo (Viscosidad y Gravedad API), lo que contribuye al incremento del factor de recobro así como hacer más factible el manejo de los crudos en la etapa de producción. Adicionalmente, en esta sección se presenta la reacción que ocurre al inyectar vapor de agua al yacimiento y genera H_2S mejor conocida como aquatermólisis.

2.1. Crudos Pesados

Son crudos en el que predominan los componentes hidrocarburos de mayor peso molecular, que suelen denominarse C_{7+} , es decir, del Heptano en adelante, lo que determina que tenga mayor viscosidad y densidad que los petróleos livianos.

De acuerdo con clasificaciones y normas internacionales basadas en la gravedad API (American Petroleum Institute), se definen como petróleos pesados aquellos crudos con gravedad menor a $22,3^\circ API$. La gravedad API se define mediante la siguiente expresión:

$$API = \frac{141,5}{GE} - 131,5 \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

Donde GE es la gravedad específica del crudo medida a condiciones estándar (60F y 14,7 libras por pulgada cuadrada absoluta (lpca)) (17).

2.2. Yacimiento

Un yacimiento de petróleo puede definirse como un volumen poroso que contiene agua, petróleo y a veces una fase gaseosa. La proporción volumétrica del petróleo puede alcanzar a veces el 40%. El medio poroso del yacimiento o roca almacén es de origen sedimentario de tipo arenisca o caliza, consolidado o no. El diámetro de poro varía ampliamente según la roca, pero es de tamaño microscópico, desde algunas fracciones de milímetro a algunos micrómetros.

Cada medio poroso tiene sus características: porosidad, el porcentaje de volumen vacío; permeabilidad, una medida de la resistencia al movimiento de los fluidos; mojabilidad, una medida de la naturaleza superficial de la roca.

Debido a su origen sedimentario, el medio poroso del yacimiento es a menudo heterogéneo, como consecuencia de las variaciones ocurridas durante el largo proceso de sedimentación que formó la roca. Estas heterogeneidades pueden existir a la escala de los poros o bien a la escala macroscópica en zonas muy o poco permeables. Las heterogeneidades complican las operaciones de producción porque tienden a producir caminos preferenciales y segregaciones (18).

2.2.1. Yacimientos de Crudos Pesados

Este tipo de yacimientos son llamados a menudo yacimientos no convencionales, debido a que no producen a tasas económicas de flujo y que a su vez no podrán ser producidos rentablemente sin la aplicación de tratamientos intensivos de estimulación, fracturamiento y recuperación. Dentro de los hidrocarburos no

convencionales se incluyen; crudo extrapesado, arenas bituminosas, gas en mantos de carbón, yacimientos de muy baja porosidad e hidratos de gas. También es importante mencionar que cuenta con baja permeabilidad y pobres propiedades petrofísicas. Debido a las escasas propiedades con las que cuentan su desarrollo requerirá una alta tecnología (19).

Los yacimientos de crudo pesados y extrapesados constituyen el primer lugar de reservas recuperables de hidrocarburos a escala mundial, los cuales son actualmente los de mayor interés, sin embargo su explotación se ha convertido en todo un reto para la Ingeniería de Petróleo por lo complejo del proceso, esto debido a la alta viscosidad y la baja movilidad que tienen estos crudos bajo las condiciones normales de entrapamiento.

La importancia que poseen los yacimientos de crudos pesados, puede apreciarse por el simple hecho de que más del 10% de la producción de petróleo en los EE.UU, 20% en Canadá y Venezuela son de crudos pesados. Estas cifras continúan cada día en ascenso debido al descubrimiento de nuevas reservas de crudos pesados, disminución de las reservas de crudo liviano y mediano y, a la mejora en la eficiencia del recobro de este tipo de crudo.

Los Campos Venezolanos más importantes de crudos pesados se encuentran ubicados en la Faja del Orinoco con un área aproximada de 54.000 Km², al Norte del río Orinoco, con 1,3 billones de barriles en sitio y una gravedad de 8 a 22 °API, Mene Grande con crudo de 17,8 °API, Tía Juana, Lagunillas y Bachaquero conocidos como los campos de la Costa Bolívar (Estado Zulia), con 35 mil millones de barriles in situ, con una gravedad entre los 11 y 13 °API. Estas cifras colocan a Venezuela como el productor potencial más grande de crudos pesados y extrapesados en el ámbito mundial.

A pesar de su gran volumen en sitio, estos crudos presentan características que limitan su recobro. Por lo general, hasta un 10% del volumen en el sitio es recuperable con los métodos convencionales de recobro primario. La principal razón

es la escasa movilidad que tiene el petróleo en el yacimiento, lo cual genera razones de movilidades adversas con referencias a otros fluidos como lo son el agua o el gas. La alta viscosidad de estos crudos, crea grandes caídas de presión en las zonas adyacentes a los pozos productores, trayendo como consecuencia la necesidad de implementar métodos de levantamiento artificial para poder extraerlos, como lo son los sistemas de bombeo mecánico y de cavidad progresiva.

Todas estas razones llevaron a la industria petrolera a implementar procesos de recuperación mejorada de petróleo orientados principalmente a la reducción de la razón de movilidad por un aumento de la viscosidad del fluido inyectado o por una disminución del fluido desplazado, en este caso el petróleo (20).

2.3. Recuperación de Petróleo

Consiste en hacer fluir el petróleo de la formación hasta la superficie por su propia cuenta o por la aplicación de ciertos métodos de recuperación, denominados métodos de recuperación secundaria y métodos de recuperación terciaria, en general recuperación mejorada.

2.4. Recuperación Mejorada de Petróleo

La Recuperación Mejorada del Petróleo (EOR de inglés: Enhanced Oil Recovery) se refiere a todos los procesos utilizados para recuperar más petróleo de un yacimiento del que se lograría por métodos primarios. En su mayoría consiste en inyección de gases o químicos líquidos y/o en el uso de energía térmica. Entre los primeros, los más utilizados son: Los hidrocarburos gaseosos, el CO₂, el Nitrógeno y los gases de combustión. Entre los químicos líquidos se incluyen polímeros, surfactantes e hidrocarburos solventes y, los procesos térmicos típicos se refieren al uso de vapor o agua caliente, o bien, a la generación in situ de energía térmica mediante la combustión de petróleo en la roca yacimiento.

Los fluidos inyectados y los procesos de inyección complementan la energía natural presente en el yacimiento para desplazar el petróleo hacia un pozo productor. Además, los fluidos inyectados interactúan con el sistema roca/fluido, debido, posiblemente a mecanismos físicos y químicos y a la inyección o producción de energía térmica, a fin de crear condiciones favorables para la recuperación del petróleo. Tales interacciones pueden, por ejemplo, dar lugar a una disminución de la tensión interfacial, hinchamiento del petróleo, reducción de su viscosidad, modificación de la humectabilidad o comportamiento favorable de fases (21).

2.4.1. Fenómenos Involucrados

Para comprender el alcance de los diferentes métodos de recuperación mejorada es indispensable entender la naturaleza de los fenómenos involucrados.

2.4.1.1. Fenómenos a la escala de los poros- Capilaridad- Adsorción

Suponiendo que el medio poroso contiene solamente una salmuera y el crudo, estas dos fases se distribuyen según las leyes de la hidrostática y de la capilaridad.

La ley fundamental de la capilaridad o ecuación de Laplace relaciona la diferencia de presión entre los lados de una interfase (presión capilar P_c) con la curvatura:

$$P_c = \Delta P = P_o - P_w = 2\gamma H \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

Donde γ es la tensión interfacial y H la curvatura promedio de la interfase. Para una superficie hemisférica la curvatura promedio es el inverso del radio. Para una superficie cualquiera H se expresa como la mitad de la suma de los inversos de los radios de curvatura principales (el mayor y el menor).

La presión es superior del lado de la concavidad, es decir, en el interior de las gotas (ver la figura 2.1). Es importante señalar que por convención se utilizó la letra W de water y la letra O de oil en inglés, es por ello, que en la ecuación 2.2 y en la Figura 2.1 se utilizan estas siglas.

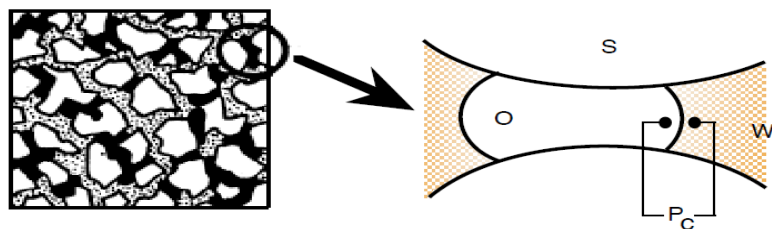


Figura 2.1. Estructura de atrapamiento de los glóbulos de petróleo por capilaridad

La tensión interfacial es la energía libre de Gibbs por unidad de área y depende de las sustancias absorbidas en la interfase. Para agua en equilibrio con una fase hidrocarburo es del orden de algunas decenas de dina/cm, pero en ciertos casos muy particulares puede llegar a 0,0001 dina/cm.

El contacto trifásico agua (W), crudo (O) y sólido (S) está caracterizado por los ángulos de contacto. La Figura 2.1 indica la definición de los ángulos de contactos θ_o y θ_w .

2.5. Recuperación Térmica

Se define como el proceso por el cual intencionalmente se introduce calor dentro de las acumulaciones subterráneas de compuestos orgánicos con el propósito de incrementar la temperatura en el yacimiento para provocar una disminución de la viscosidad del crudo existente (22). En el caso de petróleos viscosos, los cuales actualmente son los de mayor interés para la aplicación de estos procesos, se utiliza calor para mejorar la eficiencia del desplazamiento y de la extracción. La reducción de viscosidad del petróleo que acompaña al incremento de temperatura, permite no solo que el petróleo fluya más fácilmente sino que también resulte una razón de movilidad más favorable (23).

2.5.1. Procesos de Recuperación Térmica

Los procesos térmicos de extracción utilizados hasta el presente se clasifican en dos tipos: aquellos que implican la inyección de un fluido caliente en el yacimiento y los que utilizan la generación de calor en el propio yacimiento. A estos últimos se les conoce como “Procesos in Situ”, entre los cuales, cabe mencionar el proceso de Combustión In Situ. También se pueden clasificar como Desplazamientos Térmicos o Tratamientos de Estimulación Térmica.

En los Desplazamientos Térmicos, el fluido se inyecta continuamente en un número de pozos inyectoros, para desplazar el petróleo y obtener producción por otros pozos. La presión requerida para mantener la inyección del fluido también aumenta las fuerzas impelentes en el yacimiento, aumentando así el flujo de crudo. En consecuencia, el desplazamiento térmico no solamente reduce la resistencia al flujo, sino que además, añade una fuerza que aumenta las tasas de flujo.

En los tratamientos de Estimulación Térmica, solamente se calienta la parte del yacimiento cercana a los pozos productores. Aquellas fuerzas impelentes en el yacimiento, como la gravedad, el gas en solución y el desplazamiento por agua natural, afectan las tasas mejoradas de extracción, una vez que se reduce la resistencia al flujo. En este tipo de tratamientos, la reducción de la resistencia al flujo, también puede resultar en la remoción de sólidos orgánicos o de otro tipo, de los orificios del revestidor, del forro ranurado o de la malla de alambre y aún de poros de la roca que forma el yacimiento.

Los Tratamientos de Estimulación también pueden ser combinados con los Desplazamientos Térmicos y en este caso, las fuerzas impelentes son ambas: naturales e impuestas.

A continuación se presenta una breve descripción de los procesos térmicos de extracción más comúnmente utilizados.

2.5.1.1. Inyección de Vapor

Es un proceso mediante el cual se suministra energía térmica al yacimiento inyectando vapor de agua. El proceso de inyección puede ser en forma continua o alternada.

En la Inyección Continua de Vapor, el vapor es inyectado a través de un cierto número de pozos, mientras el petróleo, es producido a través de pozos adyacentes.

Los principales mecanismos que contribuyen al desplazamiento del petróleo de este tipo de proceso son: la expansión térmica de fluidos del yacimiento, la reducción de la viscosidad del petróleo y la destilación con vapor, siendo este último quizás el más significativo. Además de estos mecanismos, también se han notado efectos por empuje por gas y por extracción de solventes (23).

Uno de los procesos de Inyección de vapor más utilizados en la actualidad, es el de la Inyección Alternada de Vapor (también conocida como Inyección Cíclica de Vapor, Remojo con Vapor, Estimulación con Vapor). Esta técnica consiste en inyectar vapor a una formación productora a través de un pozo productor por un periodo determinado, luego del cual el pozo es cerrado por un tiempo (para permitir la suficiente distribución de calor inyectado). Después de esto, el pozo es puesto nuevamente a producción.

Los principales mecanismos que contribuyen a la recuperación de petróleo mediante la Inyección Cíclica de Vapor son: disminución de la viscosidad del petróleo, expansión térmica de los fluidos de la formación, compactación de la roca-yacimiento en caso de existir, etc.

2.5.1.2. Inyección de Agua Caliente

La Inyección de Agua Caliente al igual que la Inyección Continua de Vapor, es un proceso de desplazamiento. El proceso consiste en inyectar agua caliente a través de

un cierto número de pozos y producir petróleo por otros. Los pozos de inyección y producción se perforan en arreglos, tal como en la Inyección Continua de Vapor.

En su forma más sencilla, la Inyección de Agua Caliente involucra solamente el flujo de dos fases: agua y petróleo, mientras que en los procesos de vapor y los de combustión envuelven una tercera fase: gas. En este sentido, los elementos de la Inyección de agua caliente son relativamente fáciles de describir, ya que se tratan básicamente de un proceso de desplazamiento en el cual el petróleo es desplazado inmisciblemente tanto por agua caliente como por fría.

Exceptuando los efectos de temperatura y el hecho de que generalmente se aplican a crudos relativamente viscosos, la Inyección de Agua Caliente tiene varios elementos comunes con la Inyección Convencional de Agua. Los principales mecanismos que contribuyen al desplazamiento del petróleo en la Inyección de Agua Caliente básicamente son: reducción de la viscosidad del petróleo y la expansión térmica de los fluidos de la formación.

2.5.1.3. Combustión In Situ

La Combustión In Situ implica la inyección de aire al yacimiento, el cual mediante ignición espontánea o inducida, origina un frente de combustión que propaga calor dentro del mismo. La energía térmica generada por este método da a lugar a una serie de reacciones químicas tales como oxidación, desintegración catalítica, destilación y polimerización, que contribuyen simultáneamente con otros mecanismos tales como empuje por gas, desplazamientos miscibles, condensación, empuje por vapor y vaporización, para mover el petróleo desde la zona de combustión hacia los pozos productores. Se conocen dos modalidades para llevar a cabo la Combustión In Situ en un yacimiento, denominadas: Combustión Convencional o Hacia Delante (“Forward Combustión”) y Combustión en Reverso o Contracorriente (“Reverse Combustión”). En la primera de ellas se puede añadir la variante de inyectar agua alternada o simultáneamente con el aire, originándose la denominada Combustión Húmeda, la cual a su vez puede subdividirse dependiendo de la relación agua/aire inyectado, en:

Húmeda Normal, Incompleta y Super-húmeda. Las mismas persiguen lograr una mejor utilización del calor generado por la combustión dentro del yacimiento, reduciendo así los costos del proceso.

2.6. Importancia de los Procesos de Recuperación Térmica

Una de las maneras de apreciar la importancia de los procesos térmicos es examinando las estadísticas de producción y el número de operaciones de campo, no solo comparándolos con los otros procesos de extracción mejorada (excluyendo Inyección de Agua), sino también en un sentido absoluto.

Dado que históricamente los procesos térmicos de extracción solo se han aplicado a crudos viscosos, esta dirección natural ha sido debido a que no existe ningún otro método práctico In Situ para extraer crudos viscosos. Sin embargo, los métodos de extracción térmica usualmente se pueden aplicar a cualquier tipo de crudo. No obstante ellos deben ser de aplicación técnica factible en el yacimiento escogido y ser competitivamente económicos respecto a métodos alternos, especialmente en el caso de crudos de baja viscosidad.

Además de crudos viscosos, el carbón y las lutitas petrolíferas son los prospectos más indicados para la aplicación de los procesos térmicos de extracción.

2.7. Consideraciones Generales

En recuperación térmica, se debe tener presente una serie de consideraciones respecto a las variables básicas del yacimiento, tales como profundidad, porosidad, saturación de agua, etc. A continuación se presentan algunas consideraciones generales sobre las variables básicas del yacimiento. Consideraciones específicas a cada uno de los diferentes procesos, se presentarán a medida que dichos procesos se vayan discutiendo.

2.7.1. Profundidad

Esta es una consideración primordial. A medida que la profundidad aumenta, la presión de inyección requerida normalmente aumenta. Para vapor, esto se traduce en la necesidad de generadores de mayor capacidad y de mejor calidad del agua de alimentación. Para aire, se traduce en un mayor número de etapas de compresión.

Por el lado favorable, un aumento de la profundidad significa que se puede aplicar una mayor caída de presión a los pozos productores, lo cual resultará en mayores tasas de producción para un crudo dado en una formación específica. Cuando los yacimientos son pocos profundos y la presión de los mismos es baja, los fluidos inyectados pueden fluir hacia la superficie a través de caminos de flujo que no conduzcan hacia los pozos productores. Si esto ocurre, es poco lo que se puede hacer para evitarlo.

La mayoría de los procesos térmicos existentes se realizan en yacimientos a profundidades menores a 2500 pies.

2.7.2. Petróleo In Situ

El petróleo in situ es otra consideración importante, al momento de iniciar el proyecto térmico. El petróleo residual dejado por una inundación con vapor y el petróleo consumido como combustible en la Combustión In Situ, en general, se consideran independientes de la saturación original de petróleo. En combustión, esto es cierto siempre y cuando la saturación inicial exceda un cierto valor mínimo.

Una de las preguntas más frecuentes es cuanto petróleo debe existir en sitio para iniciar un proyecto de recuperación térmica. No existe aún una respuesta sencilla a esta pregunta. Sin embargo, como regla práctica, la cual tiene muchas excepciones, se considera que no es recomendable iniciar un proyecto térmico en una formación que contenga menos de 1000 BY/acre-pie de petróleo in situ.

2.7.3. Porosidad

Además de su influencia en la cantidad de petróleo in situ, la porosidad tiene un papel importante en recuperación térmica. A medida que la porosidad aumenta, mayor es el volumen de petróleo y menor el volumen de roca que se calientan.

2.7.4. Saturación de Agua

En yacimientos donde se haya efectuado una inyección de agua exitosa, son pocas las probabilidades de que un proyecto térmico sea también exitoso. Sin embargo, existen muchas excepciones a esta regla. Se piensa que muchos yacimientos agotados por empuje hidráulico natural podrían ser buenos candidatos para recuperación térmica, cuando la viscosidad del petróleo es tan alta que la recuperación primaria es baja. Así por ejemplo, si en un yacimiento de petróleo pesado que produce por empuje hidráulico, la recuperación es solo del 7% del petróleo in situ, este se podría considerar como un candidato para recuperación térmica.

2.7.5. Segregación

Yacimientos producidos por empuje por gas en solución donde haya ocurrido segregación gravitacional, pueden presentar problemas cuando son sometidos a procesos térmicos. Así por ejemplo, si un yacimiento con estas características se inyecta vapor, el vapor puede canalizarse por el tope de la arena, resultando una ruptura temprana de vapor inyectado. Aunque las situaciones de este tipo no son ideales, ellas pueden ser toleradas y en algunos casos puede sacarse ventaja de las mismas. Por ejemplo, la inyección de vapor en la zona de gas de un yacimiento segregado puede ser aprovechada para calentar y recuperar parte del petróleo existente.

2.7.6. Heterogeneidad del Yacimiento

La estratificación y/o lenticularidad severa en un yacimiento hace difícil correlacionar propiedades de pozo a pozo. Esto puede resultar en cálculos erróneos del petróleo in situ, al mismo tiempo que dificulta la predicción de la eficiencia areal y vertical.

Si se inyecta en una sección que contenga una de estas capas de lutitas, el fluido inyectado puede confinarse a la zona de la sección debajo de la lutita, reduciendo así la eficiencia vertical. Esta situación puede resultar ventajosa en algunos casos. Así por ejemplo, en un yacimiento con varias arenas separadas por capas de lutitas, la inyección de energía térmica en una de las arenas del centro, puede resultar en aprovechamiento del calor perdido hacia las zonas o arenas adyacentes, produciendo el petróleo existente en ellas por expansión térmica y por reducción de viscosidad.

Cuando la estratificación y la lenticularidad están presentes en grado extremo, se pierde confianza en las predicciones que se realicen del comportamiento del proceso térmico a realizar. Estas variables, aunque difíciles de estimar, no se deben ignorar.

2.7.7. Espesor de Arena

Este es un parámetro importante en todos los procesos térmicos. Para inyección de vapor o de agua caliente, es conveniente tener espesores moderadamente altos, ya que de esta manera las pérdidas de calor hacia las formaciones adyacentes son bajas.

Para arenas de poco espesor, las pérdidas verticales de calor pueden dominar los procesos de inyección de vapor y de agua caliente. Una arena con menos de 50 pies de espesor se considera de poco espesor para inyección de vapor y de agua caliente. Esto no quiere decir que tales procesos no puedan aplicarse en arenas de menos de 50 pies, sino que deben considerarse otros parámetros que pueden ser importantes para el tipo de formación. Así por ejemplo, una arena de 500 mD y 25 pies de espesor puede resultar inadecuada. Sin embargo, una arena de 25 pies puede resultar un buen prospecto si su permeabilidad es de 2500 mD.

2.7.8. Movilidad del Petróleo

En algunos yacimientos, el petróleo en sitio es esencialmente inmóvil. Cuando esto ocurre, es difícil iniciar un frente móvil de petróleo y la única forma de calentar un área considerable del yacimiento es creando una fractura. El incremento de temperatura resultante hace que el petróleo se haga móvil en otras áreas del yacimiento.

En otros yacimientos, el petróleo tiene alguna movilidad, pero no la suficiente para permitir tasas de producción de la magnitud de las alcanzadas en procesos térmicos. En este caso, los pozos productores requieren alguna forma de estimulación (23).

Ya mencionadas las consideraciones generales que se deben tener presente a la hora de implementar Recuperación Térmica en un yacimiento, se procederá a la clasificación de las mismas, de tal manera que en cada una se pueda mencionar los valores requeridos para que el proceso pueda ser factible, para efecto de este trabajo especial de grado solo se hará referencia a la Inyección de Vapor.

2.8. Inyección Cíclica de Vapor

Uno de los procesos de Inyección de Vapor más utilizado en la actualidad. La inyección cíclica de vapor (también conocida como remojo con vapor, inyección alternada de vapor y estimulación con vapor), es uno de los métodos de inyección de vapor más ampliamente usados en estos tiempos. Esta popularidad deriva de la fácil aplicación de este método, de la baja inversión y del rápido retorno de la misma.

La inyección cíclica de vapor, básicamente consiste en inyectar vapor a un pozo de petróleo durante un determinado tiempo, generalmente de una a tres semanas; cerrar el pozo por un corto periodo de tiempo (3 a 5 días), y luego ponerlo en producción.

Los pozos nuevos de un yacimiento de petróleo pesado a menudo comienzan a producir mediante la aplicación del método de inyección alterna de vapor para mejorar la movilidad del petróleo en la región vecina al pozo (Figura. 2.2). En este

proceso de un solo pozo, se inyecta un tapón de vapor en la formación y, luego de una fase de remojo que permite la transferencia de calor al yacimiento, hace producir el pozo. El ciclo se repite, a menudo hasta que el vapor calienta un volumen de formación suficiente como para incorporar el pozo en un proyecto de inyección de vapor según un patrón. El patrón, en el caso de un campo de petróleo pesado, habitualmente exhibe espaciamientos relativamente estrechos entre pozos. El vapor inyectado calienta y diluye el petróleo pesado, y lo desplaza hacia los pozos de producción.

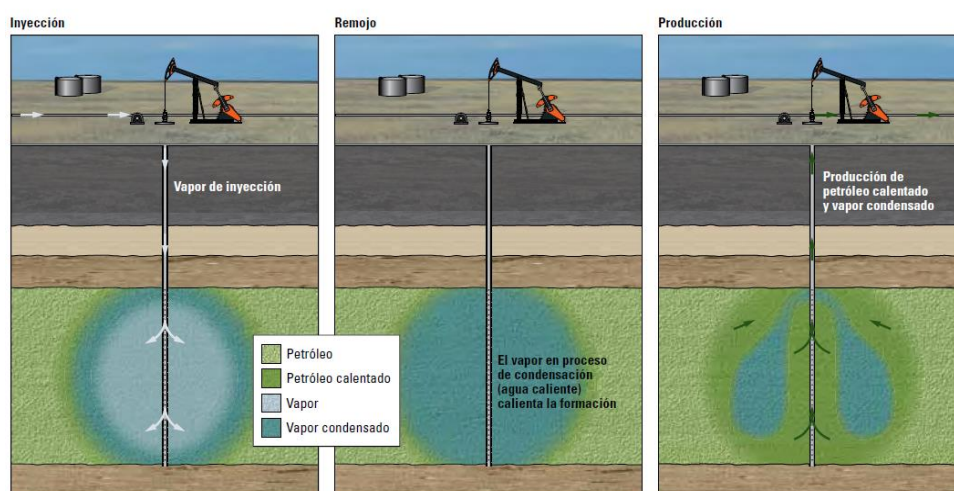


Figura 2.2. Inyección alternada de vapor.

En este proceso de un solo pozo, se inyecta vapor en la región vecina al pozo durante días o semanas (izquierda). El período de remojo durante algunos días (centro), durante los cuales el calor reduce la viscosidad del petróleo. A continuación, tiene lugar la etapa de producción que se mantiene durante un período considerable (derecha). El ciclo se puede repetir o bien se puede convertir el pozo en un pozo de inyección, en un proceso de inyección según un patrón.

Una vez que el pozo es puesto en producción, este producirá a una tasa aumentada durante un cierto periodo de tiempo, que en general, puede ser del orden de 4 a 6 meses, y luego declinará a la tasa de producción original. Un segundo ciclo de inyección puede emplearse y de nuevo la tasa de producción aumentará y luego

declinará. Ciclos adicionales pueden realizarse de una manera similar, sin embargo, el petróleo recuperado durante tales ciclos será cada vez menor. En la Figura 2.3 se presenta respuestas típicas del comportamiento de producción en un proceso de inyección cíclica de vapor (24).

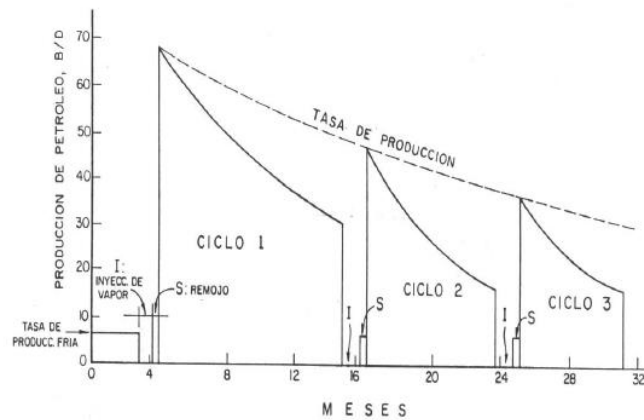


Figura 2.3. Respuestas típicas de producción en un Proceso de Inyección de Vapor.

Existe poca duda en cuanto al hecho de que la inyección cíclica de vapor aumenta la tasa de producción aunque sea por un corto periodo de tiempo; sin embargo, no está claro si la inyección cíclica de vapor conduce a un aumento de la recuperación final del yacimiento. Además, se cree que la aplicación intensa de este proceso en un yacimiento, podría hacer imposible o ineficiente el uso futuro de métodos de desplazamiento para la recuperación de petróleo, tales como inyección continua de vapor, combustión in situ, desplazamientos miscibles, etc. Por lo tanto, es importante considerar todos los aspectos de la operación, como también los métodos alternativos de recuperación de petróleo antes de iniciar un proceso de inyección cíclica.

2.8.1. Mecanismo de Recuperación en Inyección Cíclica de Vapor

Los mecanismos involucrados en la producción de petróleo durante la inyección cíclica de vapor son diversos y complejos. Sin duda, la reducción de la viscosidad del

crudo en la zona calentada cercana al pozo, afecta ampliamente el comportamiento de la producción.

A fin de entender los mecanismos de producción de petróleo por inyección cíclica de vapor, consideremos un pozo inicialmente produciendo a una tasa muy baja (típicamente 5 a 10 B/D para un petróleo pesado). La tasa de producción inicial incluso puede ser cero en el caso de petróleos muy viscosos (8-15°API).

El vapor es inyectado en el pozo a una tasa bastante alta (para minimizar las pérdidas de calor) por varias semanas. Después de inyectar el volumen deseado de vapor (expresado como barriles equivalente de agua), el pozo se cierra aproximadamente por dos semanas. Esto es llamado el periodo de remojo, y el propósito es promover una condensación parcial de todo el vapor inyectado para calentar la roca y los fluidos, así como también, permitir la distribución uniforme del calor. Hasta el presente tiempo, hay diferencias de opinión con respecto a la eficacia del periodo de remojo, especialmente cuando grandes volúmenes de vapor están envueltos, ya que la relativa cantidad de vapor condensado en un corto periodo de tiempo es pequeña por un lado, y el periodo representa una pérdida en la producción de petróleo por otro lado. Sin embargo, el periodo de remojo es una parte integral en un proceso de inyección cíclica. Durante la inyección de vapor y los periodos de remojo, la viscosidad del petróleo es disminuida dentro de la zona de vapor, ocurriendo expansión térmica del petróleo y del agua.

Antes de poner el pozo en producción la arena calentada por el vapor contiene petróleo con alta movilidad, vapor y agua. Cuando la presión en la cara de la arena es disminuida como resultado de la producción de fluidos, uno o varios mecanismos ayudan a expeler el petróleo y los otros fluidos al pozo. Si la presión es bastante alta, el petróleo será producido a una tasa mucho mayor que la tasa original como resultado del aumento en la movilidad del petróleo.

Debido a la presurización de la arena, cualquier gas libre es forzado en solución, así el gas disuelto en el petróleo durante el petróleo en producción juega un papel

importante en la expulsión del petróleo. Esta fuerza expulsiva debido al gas en solución, será relativamente efectiva solo en el primer ciclo, ya que para el segundo ciclo, mucho de este gas puede haber sido producido.

Si la formación tiene bastante espesor, y pocas barreras horizontales están presentes, el petróleo caliente fluye al pozo debido a la gravedad. Una vez que el petróleo drenado de la zona calentada es producido, algún relleno ocurre debido al flujo de petróleo de las formaciones adyacentes frías. Este es el principal mecanismo de producción de las arenas de california (Kern River, Midway-Sunset, etc.).

Otros factores que contribuyen a la recuperación del petróleo en inyección cíclica son: el efecto de la temperatura sobre las permeabilidades relativas de los fluidos que fluyen, el calentamiento más allá de la zona contactada por el vapor, la imbibición del agua caliente en estratos de baja permeabilidad, resultando flujo de petróleo a los estratos permeables y finalmente al pozo, y la compactación de la roca-yacimiento en caso de existir.

Un índice frecuentemente utilizado en la evaluación de inyección cíclica de vapor, es la razón vapor/petróleo, esta razón se define como volumen de vapor inyectado (BN equivalentes de agua) por BN de petróleo producido. Un barril de petróleo puede evaporar alrededor de 15 barriles de agua si es quemado bajo una eficiencia térmica de 100%. Así una razón vapor/ petróleo igual a 15 puede ser considerado como el límite superior, donde la ganancia neta de energía es cero. Obviamente la razón vapor/petróleo, tendrá que ser mucho menor para que un proyecto sea viable.

2.8.2. Criterios de Diseño para la Selección del Yacimiento en un Proceso de Inyección de Vapor

Es difícil establecer criterios que garanticen un buen proyecto de estimulación cíclica en un yacimiento dado. La mayoría de los criterios de diseños corrientemente conocidos para proyectos de estimulación con vapor, están basados en experiencias ganadas en el campo. Existen pocos casos donde se utilizó la teoría para diseñar el proyecto.

Tabla 2.1. Criterios para la selección del yacimiento en un proyecto de Estimulación con Vapor.

Espesor de las arenas (Ft)	≥ 30
Profundidad (Ft)	< 3.000
Porosidad (%)	> 30
Permeabilidad (mD)	1000–2000
Saturación de petróleo (bls/acre-pie)	≈ 1.200
Gravedad ($^{\circ}$ API)	< 15
Viscosidad del petróleo (Cond. de yac.) (cP)	< 4.000
Presión de inyección (lpc)	< 1.400
Transmisibilidad kh/ μ (mD – pies/cP)	> 100
Temperatura	No crítica
Agua	✓ Las propiedades del agua connata del yacimiento no son críticas ✓ El agua del generador de vapor debería ser relativamente suave, ligeramente alcalina, libre de oxígeno, de sólidos de petróleo, H₂S y de hierro disuelto.
Litología	✓ Contenido de arcillas bajo
Factores Favorables	✓ Pozos existentes adaptables a la inyección de vapor. ✓ Disponibilidad de combustibles para suplir a los generadores de vapor. ✓ Disponibilidad de agua que sea barata y ligeramente alcalina, libre de H₂S, petróleo, hierro disuelto y turbidez. ✓ Presión de yacimiento adecuada en arenas finas. ✓ Formación homogénea.
Factores Desfavorables	✓ Fuerte empuje de agua. ✓ Capa grande de gas. ✓ Fracción de arena total baja.

2.8.3. Desventajas de la Estimulación con Vapor

La inyección cíclica de vapor es básicamente un proceso de estimulación, y como tal, no conduce a un incremento en la recuperación final del yacimiento. En general, se cree que en yacimientos de crudos pesados, donde la recuperación primaria es del orden de 10% del petróleo in situ, la recuperación por estimulación con vapor incluyendo la primaria, será del orden del 15 al 20% (25) (26). Resultados de un proyecto de estimulación a gran escala desarrollado en Venezuela, mostró que la

recuperación de petróleo después de dos años de operación, aumento de 18% (recuperación primaria) a 24% (total) (27).

Tal vez una de las principales desventajas de la estimulación con vapor, es que solo una parte (30-35%) del agua inyectada como vapor es producida cuando el pozo se abre a producción. Esto implica que una gran cantidad de agua inyectada se queda en el yacimiento formando zonas de saturación de agua alrededor de los pozos productores. Tales regiones de alta saturación de agua, pueden hacer que la aplicación futura de procesos de recuperación del tipo desplazamiento, resulten difíciles o ineficientes, ya que la eficiencia areal de barrido será afectada adversamente.

La estimulación con vapor puede ser indeseable en áreas donde ocurra un hundimiento activo de la tierra (subsistencia). En algunos yacimientos, alrededor del 35,5% del petróleo producido ha sido atribuido a la compactación de la roca yacimiento y al hundimiento de la superficie que la acompaña. La compactación de la roca-yacimiento se puede prevenir mediante la aplicación de procesos de recuperación del tipo desplazamiento, donde el yacimiento se mantiene a una alta presión. Además la compactación podría causar cambios en la estructura y propiedades de la roca, los cuales serán desfavorables desde el punto de vista de recuperación.

Otra consideración en la estimulación con vapor es la expansión de las arcillas sensibles al agua fresca, puesto que al ponerse en contacto con el vapor pueden dañar la permeabilidad del yacimiento.

En resumen, se puede decir que aunque la inyección cíclica de vapor es económicamente atractiva, es importante estudiar cuidadosamente los diferentes aspectos del proceso, desde el punto de vista de recuperación final. Mientras que en muchos yacimientos la inyección cíclica de vapor puede ser un método de recuperación efectivo, en algunos casos puede ser más ventajoso usar un proceso de recuperación del tipo desplazamiento.

2.9. Inyección Continua de Vapor

La inyección Continua de Vapor es un proceso de desplazamiento, y como tal es el más eficiente desde el punto de vista de recuperación final de la estimulación con vapor. Consiste en inyectar vapor en forma continua a través de algunos pozos y producir el petróleo por otros. Los pozos de inyección y producción se perforan en arreglos, tal como en la inyección de agua.

En la actualidad se conocen varios proyectos exitosos de inyección continua de vapor en el mundo (28) (29), muchos de los cuales fueron inicialmente proyectos de inyección alterna, que luego se convirtieron a inyección continua en vista de las mejoras perspectivas de recuperación: 6-15% para alterna vs. 40-50% para continua.

La inyección continua de vapor difiere apreciablemente en su comportamiento de la inyección de agua caliente, siendo esta diferencia producto únicamente de la presencia y efecto de la condensación del vapor de agua. La presencia de la fase gaseosa provoca que las fracciones livianas del crudo se destilen y sean transportados como componentes hidrocarburos en la fase gaseosa. Donde el vapor se condensa, los hidrocarburos condensables también lo hacen, reduciendo la viscosidad del crudo en el frente de condensación. Además, la condensación del vapor induce un proceso de desplazamiento más eficiente y mejora la eficiencia del barrido. Así, el efecto neto es que la extracción por inyección continua de vapor es apreciablemente mayor que la obtenida por inyección de agua caliente.

El calor del vapor inyectado reduce la viscosidad del petróleo a medida que este es barrido hacia el pozo productor.

2.9.1. Mecanismo de Recuperación

Cuando se inyecta vapor en forma continua en una formación petrolífera, el petróleo es producido por causa de tres mecanismos básicos: destilación por vapor, reducción de la viscosidad y expansión térmica, siendo la destilación por vapor el más importante. Otros fenómenos que contribuyen a la recuperación de petróleo son la

extracción con solventes, empuje por gas en solución y desplazamientos miscibles por efectos de la destilación por vapor. Las magnitudes relativas de cada uno de estos efectos dependen de las propiedades del petróleo y del medio poroso en particular.

Los mecanismos de recuperación de inyección continua de vapor pueden visualizarse considerando inyección de vapor en un medio poroso suficientemente largo, inicialmente saturado con petróleo y agua connata. El petróleo en la vecindad del extremo de inyección es vaporizado y desplazado hacia delante. Una cierta fracción del petróleo no vaporizado es dejada atrás. El vapor que avanza se va condensando gradualmente, debido a las pérdidas de calor hacia las formaciones adyacentes, generando así una zona o banco de agua caliente, el cual va desplazando petróleo y enfriándose a medida que avanza, hasta finalmente alcanzar la temperatura original del yacimiento. Desde este punto en adelante el proceso de desplazamiento prosigue tal como en la inyección de agua fría. Así, se puede observar que se distinguen tres zonas diferentes: la zona de vapor, la zona de agua caliente y la zona de agua fría. Por lo tanto, el petróleo recuperado en el proceso es el resultado de los mecanismos operando en cada una de estas zonas.

La recuperación de petróleo obtenida en la zona de agua fría será aproximadamente igual a la calculada para la inyección de agua convencional, excepto que la fase efectiva de inyección será mayor que lo que se inyecta como vapor, debido a la capacidad expansiva del vapor.

En la zona de agua caliente, la recuperación de petróleo está gobernada básicamente por las características térmicas del petróleo envuelto. Si la viscosidad del petróleo exhibe una drástica disminución con aumento de la temperatura, la zona de agua caliente contribuirá considerablemente a la recuperación de petróleo. Si por el contrario, el cambio en la viscosidad del petróleo con temperatura es moderado, los beneficios obtenidos con el agua caliente serán solo ligeramente mayores que los obtenidos con inyección de agua fría convencional. Sin embargo, la expansión

térmica del petróleo aún será responsable de una recuperación del orden del 3% al 5% del petróleo in situ (30).

En la zona de vapor, el efecto predominante es la destilación con vapor. Este fenómeno básicamente consiste en la destilación por el vapor de los componentes relativamente livianos del petróleo no desplazado por las zonas de agua fría y caliente, los cuales se caracterizan por una alta presión de vapor. La presencia de la fase gaseosa y la alta temperatura originan la vaporización de los componentes livianos, los cuales son transportados hacia delante por el vapor, hasta que se condensan en la porción más fría del yacimiento. La recuperación por la destilación con vapor depende de la composición del petróleo envuelto, y puede alcanzar hasta el 20% del petróleo in situ (30).

El petróleo delante de la zona de vapor se hace cada vez más rico en componentes livianos, lo cual causa efectos de extracción por solventes y desplazamientos miscibles en el petróleo original del yacimiento, aumentando así la recuperación. La magnitud de estos efectos aún no ha sido posible de evaluar cuantitativamente.

Otro mecanismo que opera en la zona de vapor es el empuje por gas en solución ya que el vapor es una fase gaseosa. La recuperación por este factor puede ser del orden del 3% de la recuperación total (31)(Figura 2.4.).

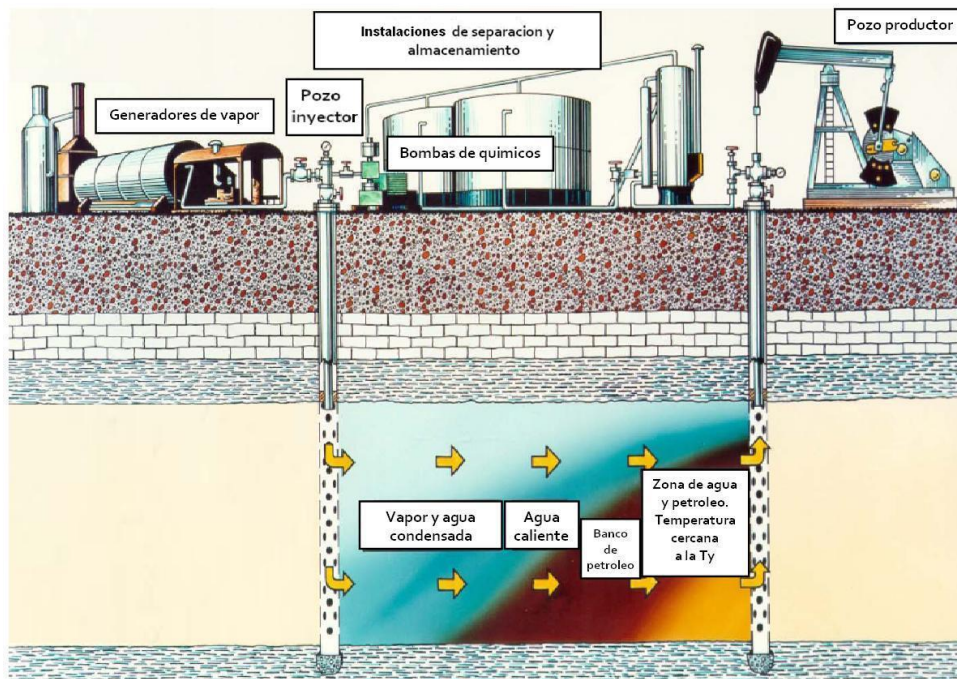


Figura 2.4. Inyección continua de vapor y distribución aproximada de los fluidos en el yacimiento.

Aún queda por evaluarse la formación de CO_2 (y de otros gases en menores cantidades) (32) resultante de las reacciones entre el vapor y el crudo (o de cualquier otra fuente), proceso conocido como aquatermólisis, el cual también puede actuar como mecanismo de desplazamiento.

2.9.2. Criterios de Diseño para la Inyección Continua de Vapor

En base a experiencias de campo y a estudios teóricos experimentales, se pueden delinear algunos criterios generales para el diseño de proyectos de inyección continua de vapor. Algunos de ellos son los siguientes:

Tabla 2.2. Criterios para la selección de un yacimiento en un proceso de Inyección Continua de Vapor

Espesor de las arenas (Ft)	≥ 30
Profundidad (Ft)	< 3.000
Porosidad (%)	> 30
Permeabilidad (mD)	≈ 1.000
Saturación de petróleo (bls/acre-pie)	1.200-1.700
Gravedad ($^{\circ}$ API)	12-25
Viscosidad del petróleo (Cond. de yacimiento) (cP)	< 1.000
Calidad del Vapor (%)	80-85
Presión de inyección (lpc)	< 2.500
Transmisibilidad kh/ μ (mD – pies/cP)	30-3.000
Agua	✓ Las propiedades del agua de formación no son críticas. ✓ El agua para la generación del vapor debería ser relativamente suave, ligeramente alcalina, libre de oxígeno, de sólidos, de petróleo, de H₂S y de hierro disuelto.
Litología	✓ Contenido de arcillas bajo.
Factores Favorables	✓ Alto Φ_h ✓ Bajo costo de los combustibles ✓ Disponibilidad de pozos que puedan ser utilizados ✓ Alta calidad del agua ✓ Alta densidad de pozo ✓ Alto espesor neto con relación al total
Factores Desfavorables	✓ Fuerte empuje de agua ✓ Capa grande de gas ✓ Fracturas extensivas

2.10. Propiedades Térmicas de Rocas y Fluidos

Ciertas propiedades térmicas de las rocas y fluidos se requieren a la hora de hacer cálculos para estudiar la inyección de vapor y/o agua caliente, o la combustión en sitio, en un yacimiento. A pesar que estas propiedades se consideran constantes para muchos de estos cálculos, realmente la mayoría de ellas varía con la temperatura.

Entre las propiedades térmicas de las rocas se incluyen: el calor específico, la conductividad térmica y la capacidad calorífica tanto para rocas secas como para rocas saturadas con agua, petróleo y/o gas. Las propiedades térmicas más importantes de los fluidos desde el punto de vista de recuperación térmica son: la viscosidad, la densidad, el calor específico y la conductividad térmica, esta última en menor grado.

2.10.1. Viscosidad de los Líquidos

La viscosidad se define como la resistencia interna de los líquidos al flujo y es afectada por tres factores fundamentales: la temperatura, el gas que contenga en solución y la presión. La viscosidad tiene importancia primordial en los procesos de recuperación térmica, ya que ella determina la movilidad del fluido.

La viscosidad es probablemente la propiedad de los líquidos que ha sido más investigada y sobre este tópico se han publicado cientos de artículos. No obstante, al día de hoy no hay una sola teoría que permita calcular la viscosidad de un líquido a cualquier presión y temperatura. Por el contrario, hay cientos de “teorías de viscosidad”, cada una con una fórmula empírica. No hay ni siquiera acuerdo entre investigadores sobre si la viscosidad se debe a fuerzas atractivas o a fuerzas repelentes. Si bien es cierto que en la viscosidad están envueltas fuerzas interatómicas, se desconoce la naturaleza de estas fuerzas.

2.10.2. Viscosidad del Petróleo

En general, la viscosidad del petróleo disminuye con aumento de temperatura. La reducción es mayor cuanto más viscoso sea el petróleo considerado. Los métodos térmicos son comunes para reducir la viscosidad de los petróleos pesados y movilizar los petróleos livianos.

Habitualmente, el petróleo pesado es movilizado mediante el calentamiento de un yacimiento con el fin de reducir su viscosidad. La viscosidad de los crudos muy pesados puede reducirse en un factor que oscila entre 100 y 1000, si son calentados desde una temperatura de 40°C hasta una temperatura de 150°C [100F-300F] (33). En

la Figura 2.5. Se representa la dependencia entre la viscosidad y la temperatura, en ella se puede observar una curva de viscosidad y temperatura del petróleo, donde la viscosidad disminuye a medida en que se incrementa la temperatura, mejorando la capacidad de fluidez del petróleo.

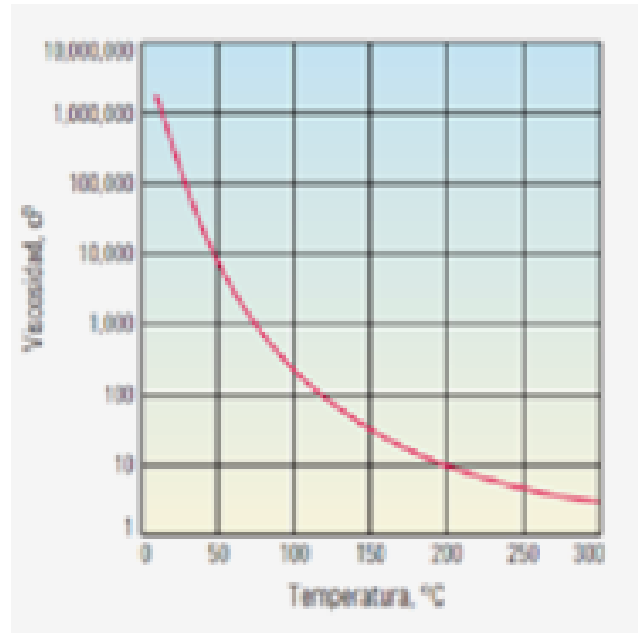


Figura 2.5. Curva de Temperatura Vs. Viscosidad del petróleo pesado(34).

2.10.3. Efecto del Gas en Solución sobre la Viscosidad del Petróleo

El volumen del gas en solución en petróleos pesados es usualmente pequeño, quizás menos de 100 pie³/bl en el caso de petróleos moderadamente pesados, y de 20-50 pie³/bl en el caso de petróleos muy pesados ($\approx 15^\circ\text{API}$). La viscosidad del petróleo a cualquier temperatura puede ser corregida por gas en solución.

La solubilidad de un gas en un líquido decrece con un incremento en temperatura, y crece con un incremento en presión. Por tanto, se necesita data referente al gas en solución como función de temperatura.

La solubilidad de un gas en agua es baja, aproximadamente de 4 a 10 pie³/bl a 500-1500 lpc. Por lo tanto, una corrección en la viscosidad del agua a menudo no es

necesaria, en vista de la baja viscosidad del agua y de la pequeña cantidad de gas en solución.

2.10.4. Densidad del Petróleo

Dada la gravedad API de un petróleo, la gravedad específica del petróleo, γ_o , viene dada por:

$$\gamma_o = \frac{141,5}{API + 131,5} \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

donde, γ_o es la gravedad específica del petróleo, adimensional. La densidad del petróleo en lb/pie³ es $62,4 \cdot \gamma_o$, y en Kg/m³ es $1000 \cdot \gamma_o$, ambas a condiciones normales (60F, 15°C o 288K).

La densidad del petróleo a cualquier temperatura T, está dada por(35) las siguientes ecuaciones:

$$\rho_o = \frac{\rho_{osc}}{1 + \frac{T-68}{1.885}} \quad (\text{Ecuación 2.4})$$

$$\frac{\rho}{\rho_{osc}} = 1,034125 - 0,0565 \cdot 10^{-2} T + 0,2375 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (\text{Ecuación 2.5})$$

Donde, T es la temperatura en F y ρ_{osc} la densidad del petróleo a condiciones normales.

2.10.5. Densidad del Agua

La densidad del agua a la temperatura de saturación T, está dada por (24):

$$\rho_w = \frac{1}{0,01602 + 0,000023G} \quad (\text{Ecuación 2.6})$$

Con:

$$G = - 6,6 + 0,0325 T + 0,000657 T^2 \quad (\text{Ecuación 2.7})$$

Donde, ρ_w está en lb/pie³ y T en F.

Para el vapor, la densidad depende de la presión de saturación y de la calidad.

2.10.6. Calor Específico

Se define como calor específico de una sustancia, a la cantidad de calor requerida para aumentar en un grado la temperatura de la unidad de masa de la sustancia, específicamente de 60F – 61F. En general, depende de la temperatura aunque no muy marcadamente.

2.10.7. Capacidad Calorífica de Rocas Saturadas

Una propiedad térmica de gran interés en el diseño de procesos térmicos con propósitos de recuperación secundaria, es la capacidad térmica de las rocas saturadas con uno o varios fluidos, ya que de su valor depende cuanto calor se debe suministrar para elevar la temperatura de la roca y los fluidos que ella contiene, en un determinado incremento.

La capacidad calorífica de una roca saturada con petróleo, agua y gas, está dada por:

$$M = (1 - \emptyset) \rho_r C_r + \emptyset (S_o \rho_o C_o + S_{wpw} C_w + S_g \rho_g C_g) \quad (\text{Ecuación 2.8})$$

Donde:

M: Capacidad calorífica, BTU/pie³-F.

S: Saturación de fluidos, fracción.

C: calor específico, BTU/lb-F.

ρ : densidad, lb/pie³.

o, w, r, g: subíndices referentes a petróleo, agua, roca y gas respectivamente.

2.10.8. Conductividad Térmica (Kh)

La conductividad térmica, Kh, es una propiedad del material que indica la cantidad de calor transferido, por unidad de área transversal normal a un gradiente unitario de

temperatura, bajo condiciones de estado estacionario y en la ausencia de cualquier movimiento de fluido o partículas. En general, la conductividad térmica varía con la presión y temperatura. Se expresa por la Ley de Fourier, la cual establece que:

$$\frac{Q_c}{A} = -K_h \frac{\partial T}{\partial x} \quad (\text{Ecuación 2.9})$$

donde:

$$\frac{Q_c}{A} = \text{Tasa de transferencia de calor, en BTU/pie}^2.$$

$$K_h = \text{Conductividad Térmica, en BTU/h-pie-F.}$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \text{Gradiente de Temperatura, en F/pie.}$$

Como puede observarse, la ley de Fourier es semejante a la ley de Darcy:

$$\frac{Q}{A} = -\frac{K}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (\text{Ecuación 2.10})$$

Comparando estas dos leyes puede observarse que la conductividad térmica en la ley de Fourier, hace el mismo rol que la movilidad, (K/μ) , en la Ley de Darcy.

Téngase en cuenta que:

$$1 \frac{\text{milicaloria}}{\text{seg-cm-C}} = 4,13 \frac{\text{BTU}}{\text{hr-pie-F}} \quad (\text{Ecuación 2.11})$$

2.10.8.1. Conductividad Térmica de Líquidos y Gases

La conductividad térmica de la mayoría de los líquidos, especialmente líquidos orgánicos, varía entre 0,05 y 0,2 BTU/hr-pie-F y normalmente su valor disminuye con aumento de temperatura, siendo 0,08 un buen promedio. El agua es una excepción: la conductividad térmica sube al subir la temperatura, hasta 130°C (valor máximo = $0,398 \frac{\text{milicaloria}}{\text{seg-cm-K}}$)

Para el agua, puede usarse la siguiente ecuación:

$$K_w = 0,004 T + 0,228 \quad (10 \text{ C} \leq T \leq 80 \text{ C}) \quad (\text{Ecuación 2.12})$$

donde, T es la temperatura, en K.

2.10.8.2. Conductividad Térmica de las Rocas

La conductividad térmica de un medio poroso depende de un gran número de factores, algunos de los cuales son: densidad, porosidad, temperatura, saturación de fluidos, tipos de fluidos y movimiento de los fluidos en la roca. Es una propiedad difícil de medir y se ha observado que disminuye con la temperatura, mientras que aumenta con la saturación de agua, densidad de la roca, presión y conductividad térmica del fluido saturante.

2.10.9. Difusividad Térmica

En la mayoría de las ecuaciones de transferencia de calor se utiliza más comúnmente el término de difusividad térmica que el de conductividad térmica. Por tanto, es conveniente definir la difusividad térmica y usarla donde sea posible.

La difusividad térmica se designa con la letra α y se define como:

$$\alpha = \frac{K_h}{M} \quad (\text{Ecuación 2.13})$$

Donde

α : Difusividad térmica, pie^2/h .

K_h : Conductividad Térmica, en $\text{BTU}/\text{h}\cdot\text{pie}\cdot\text{F}$.

M: Capacidad Calorífica $\text{BTU}/\text{pie}^3\cdot\text{F}$.

Tabla 2.3. Propiedades Térmicas de las Rocas(36)

Roca	Densidad (lb/pie ³)	Calor Especifico (BTU/lb-F)	Cond. Térmica (BTU/h-pie-F)	Dif. Térmica (pie ² /h)
ROCAS SECAS				
Arenisca	130	0,183	0,507	0,0213
Arena Cienosa	119	0,202	(0,400)	(0,0167)
Limolita	120	0,204	0,396	0,0162
Lutita	145	0,192	0,603	0,0216
Caliza	137	0,202	0,983	0,0355
Arena (Fina)	102	0,183	0,362	0,0194
Arena (Gruesa)	109	0,183	0,322	0,0161
ROCAS SATURADAS DE AGUA				
Arenisca	142	0,252	1,592	0,0445
Arena Cienosa	132	0,288	(1,500)	(0,0394)
Limolita	132	0,276	(1,510)	(0,0414)
Lutita	149	0,213	0,975	0,0307
Caliza	149	0,266	2,050	0,0517
Arena (fina)	126	0,339	1,590	0,0372
Arena (Gruesa)	130	0,315	1,775	0,0433

(Los valores entre paréntesis son estimados).

2.10.10. Saturación Residual de Petróleo

La saturación residual de petróleo remanente en la zona de vapor, después del paso del vapor, Sorst, es frecuentemente usada en cálculos de recuperación térmica. Esta es principalmente una función de la viscosidad original del petróleo μ_o y de la temperatura prevaleciente T.

2.11. Propiedades Térmicas del Agua y del Vapor

El gran interés en el uso del agua caliente y del vapor en los procesos de recuperación térmica de petróleo, radica en las excelentes propiedades térmicas del agua, bien sea

en su estado líquido o de vapor y en la abundancia de ella sobre la tierra. Un cabal entendimiento de las propiedades térmicas del agua, es por tanto, básico para la eficiente utilización de la energía calorífica en tales operaciones.

2.11.1. Temperatura de Saturación del Agua

Es la temperatura a la cual se produce la ebullición (vaporización) del agua a una determinada presión. También se le denomina punto de ebullición y aumenta al aumentar la presión, tal como se muestra en la Figura 2.6.

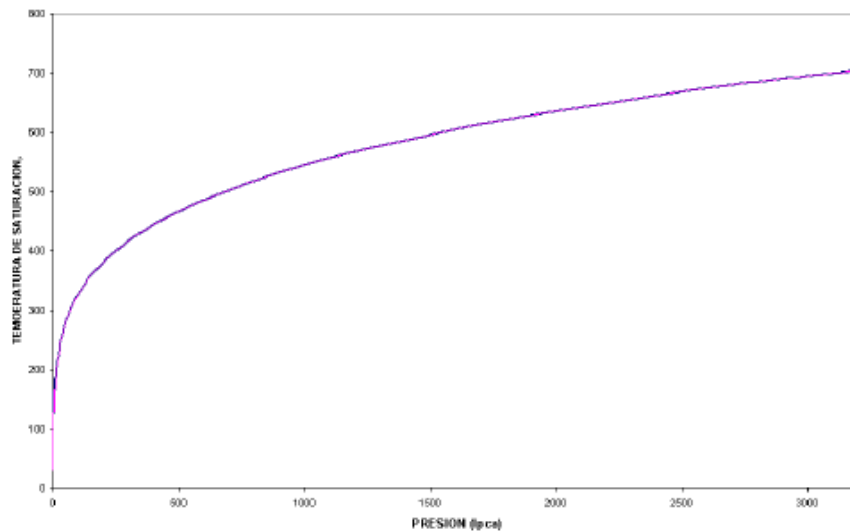


Figura 2.6. Temperatura de Saturación del Agua a Diferentes Presiones.

2.11.2. Calor Específico del Agua y del Vapor

Se define por calor específico a la capacidad que tiene una sustancia para absorber calor y se mide como el número de BTU necesarios para aumentar la temperatura de una libra de sustancia en 1F. Es evidente que entre mayor sea el calor específico de una sustancia, mayor será la cantidad de calor que debe absorber para que se produzca un determinado aumento de temperatura y por lo tanto mayor será la cantidad de calor liberado al enfriarse. En general, el calor específico de una sustancia no es constante, al contrario depende de la temperatura a la cual se mide.

2.11.3. Calor Sensible del Agua

Es el calor necesario para aumentar la temperatura del líquido hasta alcanzar la temperatura de saturación correspondiente a una presión dada. Cuando un líquido se lleva a condiciones de saturación, se encuentra en su máxima capacidad energética en esa fase. Esta forma de energía aumenta con la presión, es decir, a mayor presión del sistema, la energía de un líquido saturado es mayor (37).

Considerando la entalpía (contenido de calor) del agua igual a cero a 32F (0°C) y suponiendo que el calor específico del agua no varía con la temperatura, el calor sensible puede calcularse mediante la siguiente expresión:

$$H_w = C_w (T_s - 32) \quad \text{(Ecuación 2.14)}$$

Donde:

H_w : Entalpía del agua saturada o calor sensible, en BTU/lb.

T_s : Temperatura de saturación, en F.

C_w : Calor específico del agua, 1,0 BTU/lb-F.

Puesto que la temperatura de saturación es función de la presión, es evidente que el calor sensible también lo será. La Figura 2.7 muestra esta variación.

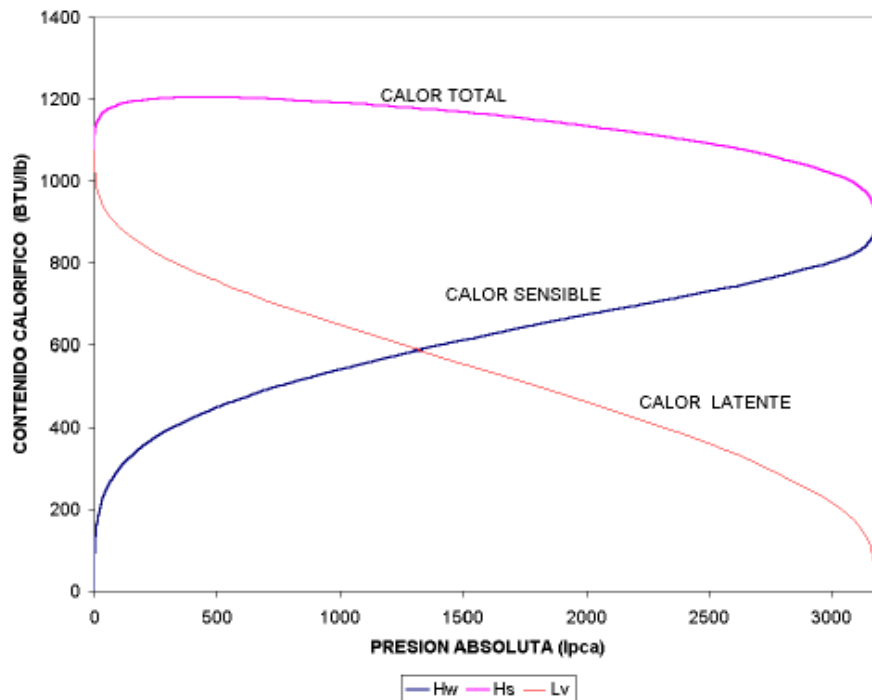


Figura 2.7. Calor Sensible, Calor Latente de Vaporización y Entalpía del Vapor Seco y Saturado en Función de la Presión de Saturación.

2.11.4. Calor Latente de Vaporización

Es la cantidad de calor que debe suministrársele a una libra de un líquido a la temperatura de saturación para pasar al estado de vapor. Es el calor que lleva el vapor, y esta forma de energía disminuye con la presión, es decir, a mayor presión del sistema la energía del vapor saturado es menor(37). La Figura 2.7 muestra la variación del calor latente de vaporización del agua en función de la presión.

2.11.5. Calor Total o Entalpía del Vapor Seco y Saturado

Es la suma del calor sensible del agua saturada y del calor latente de vaporización del agua, es decir, que es la cantidad de calor contenido en una libra de vapor seco a la temperatura de saturación(37) (constituye la entalpía del vapor seco y saturado). Dado que la entalpía del vapor seco y saturado depende del calor sensible y del calor

latente de vaporización, entonces el calor total también depende de la presión tal como se muestra en la Figura 2.7.

2.11.6. Calidad del Vapor y Vapor Húmedo

A la temperatura de saturación, el agua puede coexistir en estado líquido y en estado de vapor, dependiendo de su contenido de calor, es decir, de su entalpía. La mezcla de vapor y agua coexistentes a la temperatura de saturación, se denomina Vapor Húmedo y se caracteriza por el contenido de vapor en la mezcla, expresado como fracción del peso total, es decir, por su calidad.

Así, el vapor seco y saturado tiene una calidad de 100% puesto que no existe agua en estado líquido; mientras que el agua saturada puede considerarse como vapor húmedo con calidad igual a 0%. Al vapor con calidades entre estos extremos se le denomina simplemente, vapor húmedo.

La entalpía o contenido de calor del vapor húmedo depende fuertemente de la calidad, especialmente a baja presiones, donde la entalpía del agua saturada es baja. Dado que la entalpía del vapor húmedo es intermedia entre la del agua saturada y la del vapor seco y saturado, esta viene dada por la relación:

$$H_{ws} = H_w + X L_v \quad \text{(Ecuación 2.15)}$$

Donde:

H_{ws} : Calor Total o Entalpía del vapor húmedo, en lb/BTU.

H_w : Calor Sensible del Agua o Entalpía del agua saturada, en Lb/BTU.

L_v : Calor del Vapor o Calor Latente de Vaporización, en Lb/BTU.

X : Calidad del Vapor, fracción

Con la reducción de la calidad, la contribución del calor latente al contenido de calor del vapor húmedo se reduce.

Normalmente, el vapor que se utiliza en los procesos de inyección de vapor es húmedo, ya que puede transportar más calor que el agua caliente y además es capaz de mantener en solución las impurezas sólidas que de otra manera se depositarían en las calderas o en cualquier otro equipo del sistema de generación de vapor, reduciendo así su eficiencia y vida útil.

Una calidad del vapor entre 80 y 90%, expresada en porcentaje, es el valor promedio que normalmente se utiliza en inyección de vapor. Sin embargo, tales cifras pueden variar de acuerdo a las propiedades del agua usada y al tratamiento al cual ha sido sometida(37).

2.11.7. Entalpía Disponible

Si el vapor a una presión p_s (temperatura T_s) es inyectado a un yacimiento de temperatura T_r , entonces la entalpía disponible para calentar el yacimiento viene dada por:

$$H_r = H_s - C_w (T_r - 32) \quad \text{(Ecuación 2.16)}$$

Donde:

H_r : Entalpía disponible, en BTU/lb.

C_w : Calor específico promedio del agua, en el rango de temperatura considerado, en BTU/lb-F.

T_r : Temperatura del yacimiento, en F.

2.11.8. Volumen Específico

Se refiere al volumen ocupado por la unidad de masa de una sustancia a determinadas condiciones de presión y temperatura. El volumen específico del vapor húmedo se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$V_{ws} = V_s * X + (1-X) * V_w = X (V_s - V_w) + V_w \quad \text{(Ecuación 2.17)}$$

Donde:

V_{ws} : Volumen específico del vapor húmedo, en pie^3/lb .

V_s : Volumen específico del vapor seco y saturado, en pie^3/lb .

V_w : Volumen específico del agua saturada, en pie^3/lb .

A bajas presiones, el volumen específico del agua saturada es despreciable en comparación con el volumen del vapor seco y saturado, por lo cual la ecuación 2.17 se aproxima a:

$$V_{ws} = X \cdot V_s \quad (\text{Ecuación 2.18})$$

En la Figura 2.8 se muestran los volúmenes específicos del vapor y del agua, contra la presión, en el rango de 500 a 1.500 lpca.

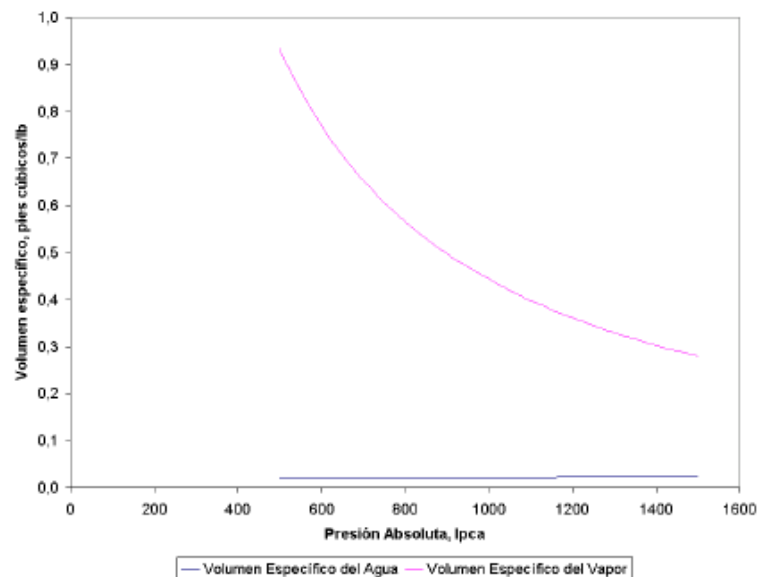


Figura 2.8. Volumen Específico del Agua y del Vapor en Función de la Presión de Saturación.

2.11.9. Vapor Sobrecalentado

Se sabe que a una presión dada el vapor tiene una temperatura de saturación definida. Sin embargo, es posible aumentar su temperatura por encima de la de saturación, agregando calor al vapor seco y saturado. Bajo estas condiciones, el vapor se denomina Vapor Sobrecalentado.

2.11.10. Diagrama de Temperatura-Entalpía para el Agua

El comportamiento de fases del agua descrito a través de las definiciones presentadas en las secciones anteriores, puede condensarse y presentarse gráficamente en un diagrama de Temperatura – Entalpía, tal como se muestra en la Figura 2.9, en donde puede observarse las relaciones existentes entre la presión, la temperatura y la entalpía (contenido de calor) del agua, con el estado físico en que ella se encuentre.

Comenzando con entalpía cero a 32°F y a la presión correspondiente para que exista agua saturada (0,088 lpca), a medida que se suministra calor, la temperatura aumentará hasta alcanzar la temperatura de saturación T_s , correspondiente a la presión p_s a la cual se encuentra el sistema (punto B). La entalpía en el punto B es el calor sensible, H_w , del agua saturada a la presión p_s

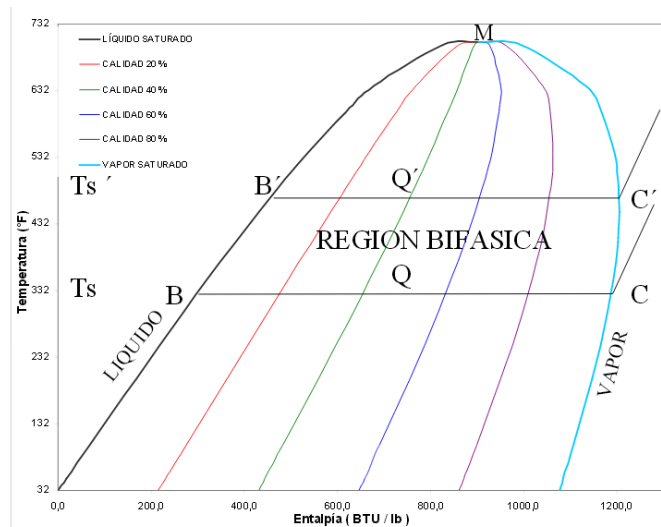


Figura 2.9. Diagrama de Temperatura-Entalpía para el agua.

Si se continúa con el suministro de calor, el agua comienza a vaporizarse y cuando haya alcanzado el punto C se tendrá vapor seco y saturado con contenido de calor $H_s = H_w + L_v$. Cualquier punto intermedio entre B y C, Q por ejemplo, representa estado bifásico (vapor húmedo), de entalpía $H_{ws} = H_w + XL_v$, siendo X la calidad del vapor, en fracción, representada en el diagrama por la distancia BQ expresada como fracción de BC, la cual representa el calor latente de vaporización L_v . Si luego de llegar al punto C se continúa suministrando calor, la temperatura comenzará a aumentar de nuevo y se tendrá vapor sobrecalentado, con entalpía $H_{sh} = H_s + C_s(T_{sh} - T_s)$, siendo T_{sh} la temperatura de sobrecalentamiento y C_s el calor específico del vapor. Si la presión del sistema aumenta a $p's > p_s$, se observará un desarrollo similar, solo que la trayectoria en este caso será: $B' \rightarrow Q' \rightarrow C'$, lo cual pone de manifiesto lo siguiente:

- a.- La temperatura de saturación $T's$ será mayor que T_s , puesto que $p's > p_s$.
- b.- La entalpía H_w en B' será mayor que en B, debido a que $T's > T_s$.
- c.- El valor de L_v será menor a $p's$ que a p_s puesto que $B'C'$ es menor que BC
- d.- El valor de H_s a $p's$ (punto C') puede ser menor o mayor que el valor de H_s a p_s (punto C), dependiendo del valor de $p's$. Si $p's < 460$ lpca, el valor de H_s a $p's$ será mayor que a p_s pero si $p's > 460$ lpca, el valor de H_s a $p's$ será menor que a p_s .
- e.- El vapor sobrecalentado a $p's$ tendrá menos entalpía que a p_s a una misma temperatura.

Donde:

H_s = entalpía del vapor seco y saturado, BTU/lb.

H_w = entalpía del agua saturada. BTU/lb.

T_s = Temperatura de saturación, F.

L_v : Calor del Vapor o Calor Latente de Vaporización, lb/BTU.

P_s = Presión de saturación, lpca.

C_s = Calor específico del vapor BTU/lb-F.

T_{sh} = Temperatura de sobrecalentamiento F.

X = Calidad del vapor.

2.12. Reacción que ocurre durante la Inyección de Vapor (Aquatermólisis)

Existen reacciones químicas que proceden entre el crudo y el vapor de agua a ciertas condiciones de presión, temperatura y del entorno físico-químico propio de un yacimiento, proceso al que se denomina Aquatermólisis, el cual describe la interacción química entre la alta presión del vapor de agua a elevada temperatura con los componentes reactivos del petróleo en sus arenas bituminosas. Este procedimiento, dependiendo de las condiciones y el tiempo de reacción, ocasiona (por lo general) la reducción de la viscosidad del crudo, el incremento de sus fracciones de saturados y aromáticos, la reducción de sus fracciones de resinas y asfáltenos, así como la disminución de su composición de azufre (entre otros elementos). De acuerdo a la literatura, la razón principal por la que se pueden explicar estas alteraciones en la composición del crudo es que las condiciones de reacción favorecen la ruptura de los enlaces C-S (entre otros), lo que modifica física y químicamente algunas fracciones de los hidrocarburos(38).

Durante la reacción de aquatermólisis ocurre la ruptura de los enlaces carbono azufre en los compuestos organosulfurados contenidos en el crudo para producir mercaptanos y sulfuro de hidrógeno. Esto puede desencadenar reacciones de polimerización ácida vía radicales libres que traen consigo un severo aumento en el peso molecular y la viscosidad del crudo(39).

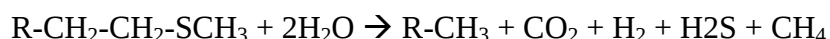
Existe la posibilidad de crear un conjunto de reacciones que estimulen la generación de compuestos, cuya aparición en el crudo conduce a una mejora en cuanto a la reducción de su viscosidad, en dicho conjunto de reacciones intervienen procesos de

descarboxilación que producen monóxido y dióxido de carbono. Las especies reactivas en la aquatermólisis son principalmente los compuestos organosulfurados que tienden a reaccionar de dos maneras: con agua o por medio de la polimerización ácida. La polimerización conduce a un aumento indeseable de la viscosidad, y la reacción con el vapor de agua lleva a la reducción de viscosidad del crudo pesado/extrapesoado(40).

La polimerización ácida es altamente dependiente de la estructura molecular específica del crudo. La generación de grandes cantidades de dióxido de carbono (proveniente de los carbonatos de la fase mineral) puede favorecer la reacción de polimerización ácida. Ciertas sales presentes en el crudo pueden promover las reacciones de hidrólisis y las condiciones ácidas, como por ejemplo, las sales de vanadio. Los efectos indeseables de la viscosidad con el tiempo se pueden superar con otras reacciones que son beneficiosas, produciendo la ruptura de las especies polimerizadas, invirtiendo así el aumento de la viscosidad(40).

El equilibrio existe entre los diversos productos de descarboxilación e hidrocarburos livianos durante su reacción con agua a altas temperaturas mediante mecanismos de intercambio agua-gas o de reformados de hidrocarburos que generan hidrógeno, que posteriormente promueven reacciones de hidrocraqueo, hidrogenación y desulfuración(41).

Los hidrocarburos comienzan a romper sus enlaces y a re-estructurarse aproximadamente sobre los 300°C con o sin presencia de agua, tal como se observa en la Figura 2.10 donde se separan por rangos de temperaturas los dominios de reacciones que proceden por aquatermólisis y por craqueo térmico. En presencia de agua, se propone la siguiente reacción química para una reacción de aquatermólisis(38).



Uno de los aspectos relevantes de esta reacción es la ruptura del enlace C-S, lo que genera un aporte a la reducción de la viscosidad del crudo, donde incluso un pequeño número de enlaces que se rompan pueden conducir a grandes mejoras en las propiedades fluido-dinámicas del petróleo.

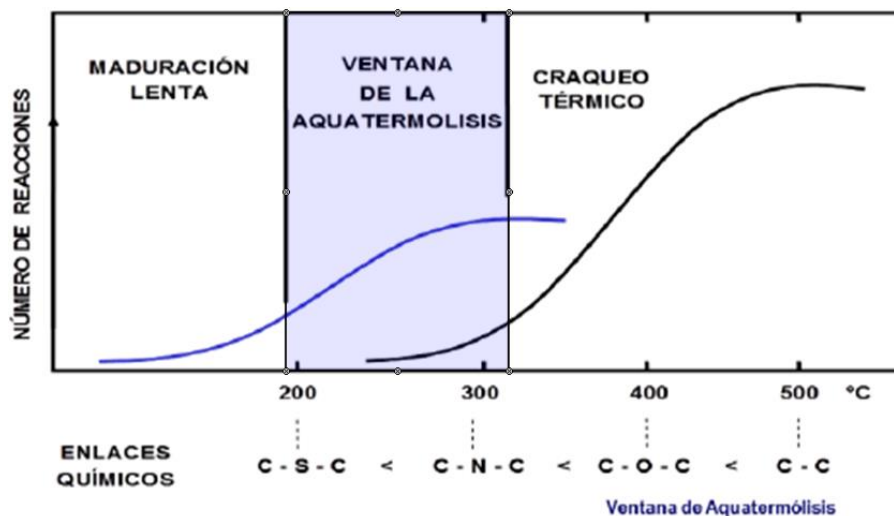


Figura 2.10. Rango de temperatura donde son susceptibles a romperse enlaces químicos de hidrocarburos durante pruebas de aquatermolisis(40).

2.13. Propiedades Físico-Químicas del Petróleo

2.13.1. Viscosidad

El coeficiente de viscosidad es una medida de la resistencia de un fluido a desplazarse. Generalmente se mide en Poises, aunque también se utilizan otras unidades para expresarla(42). El Poise se define como la fuerza (expresada en dinas) requerida para mover un plano de un centímetro cuadrado de área, sobre otro de igual área, separados entre sí por una distancia de un centímetro, y con el espacio relleno del líquido investigado, para obtener un desplazamiento de un centímetro en un segundo(43).

La viscosidad de un fluido es directamente proporcional a la presión ejercida sobre el mismo, e inversamente proporcional a su temperatura. Para un líquido, la viscosidad está relacionada directamente con el tipo y tamaño de las moléculas que lo constituyen. Su variación con respecto a la estructura molecular no se ha establecido con exactitud; sin embargo, se ha determinado que las viscosidades de líquidos pertenecientes a una misma serie homóloga varían de forma regular. Por ejemplo, los hidrocarburos parafínicos líquidos exhiben un incremento uniforme en la viscosidad a medida que aumenta el tamaño y complejidad de las moléculas hidrocarbonadas que los componen(42). Otras formas de expresar la viscosidad son las siguientes:

2.13.1.1. Viscosidad Relativa

Es la relación de la viscosidad de un fluido con respecto a la del agua. A 20°C la viscosidad del agua pura es de 1,002 centipoises.

2.13.1.2. Viscosidad Cinética

Es equivalente a la viscosidad en centipoises dividida por la gravedad específica, a la misma temperatura. Se expresa en unidades de Stokes o Centistokes.

2.13.1.3. Viscosidad Universal Saybolt

Representa el tiempo en segundos para que un flujo de 60 centímetros cúbicos salga de un recipiente tubular por medio de un orificio, debidamente calibrado y dispuesto en el fondo del recipiente, el cual se ha mantenido a temperatura constante (43).

2.13.2. SARA

Así como es importante tener una muestra de referencia del crudo a las condiciones de yacimiento, es necesario caracterizar la misma a fin de asegurar que se tiene la misma composición del crudo real. Un análisis complementario pero de mucha importancia que se realiza a los crudos pesados es el análisis de saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos, conocido como análisis SARA. Como se mencionó

anteriormente, este análisis se realiza normalmente en fracciones pesadas con la finalidad del conocimiento ponderado de los cuatro tipos de compuestos y se realiza en varias etapas. Este método de caracterización se basa en el fraccionamiento del crudo pesado y cada una de estas fracciones tendrá una composición característica.

Ahora bien, cada una de las fracciones se obtiene en base a la solubilidad de cada uno de los componentes, distribuidos en saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos, en distintos solventes. Una vez lograda la separación de los componentes se procede a la caracterización de los mismos. Para ello se cuenta con distintas técnicas de laboratorio entre las cuales se tiene la siguiente referencia: la cromatografía líquida está precedida por una precipitación de los asfáltenos y después se aplica la cromatografía a los máltenos. La separación entre los hidrocarburos saturados y aromáticos no plantea ningún problema, debido a su diferente carácter químico, al revés delo que ocurre entre los hidrocarburos.

En la Figura 2.11 se puede observar una representación de Saturados, Aromáticos, Resinas y asfáltenos donde el asfáltenos se encuentra en estado coloidal, peptizado por resinas(44).

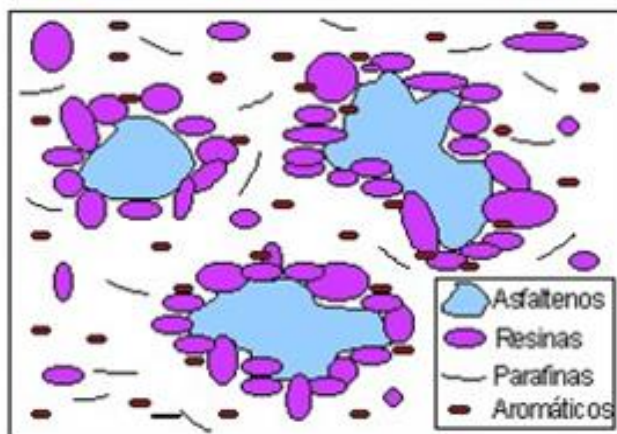


Figura 2.11. SARA Saturados Aromáticos Resinas y Asfáltenos.

2.13.2.1. Saturados

Los Saturados están conformados por Parafinas y Naftenos. En las parafinas, los átomos de carbono se conectan entre sí mediante enlaces simples, y los posibles enlaces restantes están saturados con átomos de hidrógeno. Su fórmula general es C_nH_{2n+2} . La parafina más sencilla es el metano, CH_4 , seguida por la serie homóloga de etano, propano, n-butano, i-butano, n-pentano, i-pentano, neopentano, etc.

Cuando el número de átomos de carbono en la molécula es mayor a tres, pueden existir varios hidrocarburos que contengan el mismo número de átomos de carbono e hidrógeno, pero diferentes estructuras. Esto se debe a que el carbono puede formar cadenas lineales o ramificadas, con ramas simples o dobles, lo cual da lugar a isómeros de propiedades notablemente diferentes. El número de isómeros posibles aumenta en progresión geométrica a medida que aumenta el número de átomos de carbono. Existen 2 isómeros parafínicos del butano, 17 del octano y 60 533 del cetano (18 átomos de carbono). El petróleo contiene moléculas de hasta 70 átomos de carbono, de modo que el número de isómeros parafínicos posibles es bastante alto

2.13.2.2. Aromáticos

Los compuestos aromáticos (también llamados árenos) incluyen benceno y compuestos que se asemejan a benceno en el comportamiento químico (Figura 2.12). Esas propiedades de benceno que lo distinguen de los hidrocarburos alifáticos se denominan propiedades aromáticas. Por lo general, las estructuras de compuestos aromáticos se forman con benceno como el bloque de construcción básico, aunque algunos compuestos que poseen propiedades aromáticas tienen estructuras que difieren de la estructura del benceno. Obviamente, cualquier estudio de la química de los compuestos aromáticos debe comenzar con un estudio de benceno.

✓ Benceno

El benceno es una molécula plana con seis átomos de carbono dispuestos en un anillo hexagonal. Seis átomos de hidrógeno, uno asociado con cada carbono, que irradian

hacia fuera del anillo. La molécula es plana y simétrica para que todos los ángulos de enlace sean de 120°. Los primeros químicos pensaron que el benceno debía tener una estructura tal que parecía ser cyclohexatriene. Sin embargo, como hemos visto de nuestro estudio de los ciclo alquenos y cycloalkadienes, si el benceno tiene esta estructura, sus propiedades químicas deben ser similares a la alkatriene correspondiente: 1,3,5-hexatrieno.

El anillo de benceno es una estructura muy estable que puede ser involucrado en muchas reacciones en las que los productos de reacción retienen el anillo de benceno. Por lo tanto los anillos de benceno deben ser más estables que las bandas dobles(42).

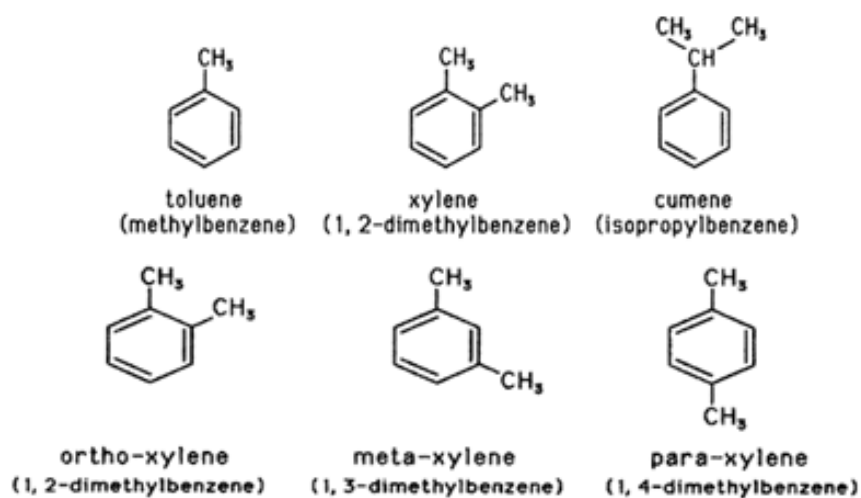


Figura 2.12. Aromáticos presentes en el petróleo

2.13.2.3. Resinas y Asfaltenos

Las resinas y asfaltenos son moléculas grandes, principalmente de hidrógeno y carbono, con uno o tres moléculas de azufre, de oxígeno o de nitrógeno por molécula. La estructura básica se compone de anillos, principalmente aromático de tres a diez o con más anillos en cada molécula. Los átomos de hidrogeno pueden ser una parte de la estructura del anillo o puede estar situado en los enlaces que conectan los anillos.

Las estructuras básicas de resinas y asfáltenos son similares. Ambos pueden ser formados por la oxidación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (Figura 2.13). Por otra parte, se puede reducir a los hidrocarburos por hidrogenación, que rendimientos moderados a grandes moléculas de hidrocarburo, sulfuro de hidrógeno y agua. Además, las resinas se pueden convertir en asfáltenos por oxidación. Sin embargo existen diferencias importantes entre las resinas y asfáltenos. Los asfáltenos no se disuelven en el petróleo, sino que se dispersa en forma de coloides.

Las resinas se disuelven fácilmente en el petróleo y son líquidos pesados o sólidos pegajosos y son tan volátiles como los hidrocarburos del mismo tamaño. Las resinas de alto peso molecular son de color rojo: las resinas más ligeros no lo son tanto, cuando el petróleo se separa en fracciones de destilación, los asfáltenos permanecen en la fracción más pesada, mientras que las resinas se distribuyen a través de las diversas fracciones de acuerdo a la volatilidad el color de estos destilados depende casi enteramente de la presencia de resinas.

El color de la fracción más pesada, se determina en gran medida por la presencia de asfáltenos. El color de petróleo se determina en gran medida por la cantidad de resinas y asfáltenos presentes, aunque el tinte verdoso de algunos aceites crudos se debe probablemente a la presencia de moléculas que contienen seis o más anillos(42).

A continuación se presentan algunas estructuras básicas de los asfáltenos.

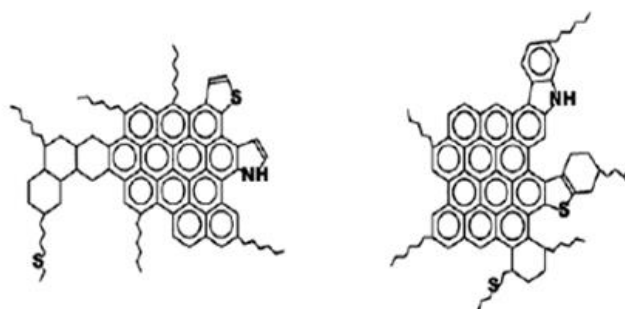


Figura 2.13. Estructura básica de algunos Asfáltenos

2.13.3. Gravedad API

Para expresar la densidad del petróleo y sus derivados se utiliza la gravedad API (siglas de American Petroleum Institute) en lugar de la gravedad específica. Esta propiedad aplica para muestras líquidas a 15,56°C. Se calcula según la ecuación 2.1. Un incremento en la gravedad API corresponde a una disminución de la gravedad específica.

El petróleo puede catalogarse como liviano, mediano, pesado o extrapesado, según el valor de la Gravedad API. Esta clasificación se muestra en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Clasificación del Petróleo Según su Gravedad API

Denominación	Gravedad API (°API)
Liviano	30,0 y mas
Mediano	22,0 – 29,9
Pesado	10,1 – 21,9
Extrapesado	10,0 y menos

2.14. Emulsiones

Son dispersiones de gotas de un líquido (la fase interna o discontinua) en un segundo líquido inmiscible (la fase externa o continua)(45), en otras palabras son sistemas dispersos en donde un líquido está disperso en forma de gotas dentro de otro líquido inmiscible, estos sistemas son termodinámicamente inestables y poseen una pequeña estabilidad cinética conferida por un surfactante adsorbido en la interface agua/aceite que disminuye la tensión superficial(46).

2.14.1. Clasificación de las emulsiones(47)

2.14.1.1. Según la naturaleza de la fase dispersa, se pueden clasificar en:

2.14.1.1.1. Emulsión aceite en agua (O/W): Emulsión que contiene gotas de aceite dispersas en agua. Esta es una emulsión normal para la mayoría de las aplicaciones excepto en la industria petrolera en ese caso se denomina emulsión inversa.

2.14.1.1.2. Emulsión agua en aceite (W/O): Emulsión que contiene gotas de agua dispersas en aceite. Para la industria petrolera esta es una emulsión normal, y la emulsión O/W es la emulsión inversa.

2.14.1.1.3. Emulsiones Múltiples (W/O/W o O/W/O): Emulsión que tiene pequeñísimas gotas de la fase externa dispersas dentro de las gotas de la fase interna.

2.14.1.2. Según el tamaño de las partículas de la fase dispersa

Macroemulsiones: Emulsiones que poseen un tamaño de gota el rango de 1-200 μm , el cual puede eventualmente extenderse en casos especiales al rango entre 0,1-500 μm microscópicamente visibles(47).

Microemulsiones: Las microemulsiones son dispersiones transparentes que contienen dos líquidos inmiscibles con partículas de 10 a 100 nm (0,01-0,1 μm) de diámetro que generalmente se obtienen al mezclar los ingredientes suavemente. Se diferencian notablemente de tanto macro y miniemulsiones a este respecto, ya que estos dos tipos dependen de agitación intensa para su formación. Las microemulsiones pueden ser: externo de agua (O/W), aceite-externa (W/O), o ambos(48).

La diferencia entre este tipo de emulsiones, además del tamaño de partículas, es la estabilidad puesto que las emulsiones son cinéticamente estables en cambio las microemulsiones lo son termodinámicamente, en la Figura 2.14 podemos observar las diferentes tipos de emulsiones.

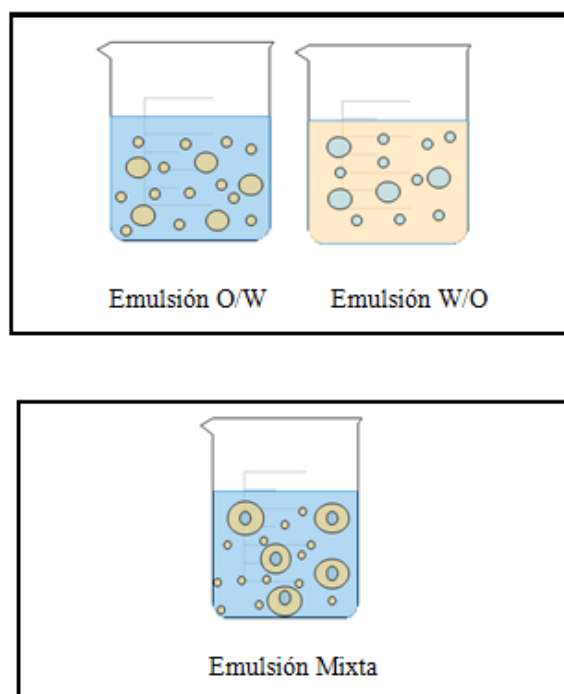


Figura 2.14. Tipos de Emulsiones

2.14.2. Formulación

Se llama formulación físico-química a un conjunto de variables que definen la naturaleza de las sustancias utilizadas (surfactante, agua, aceite y otros) así como las variables de estado, temperatura y presión.

2.15. Extracto Celular Enzimático

Son proteínas que se combinan con uno o más compuestos de forma que reaccionan específicamente a una velocidad mucho mayor que si lo hicieran sin ellas. Los Extracto Celular Enzimático al igual que las proteínas poseen estructura primaria en donde se pliegan en una conformación específica donde sus grupos reactivos están dispuestos del modo apropiado para reaccionar(49).

Las células sintetizan las enzimas para acelerar las reacciones químicas y controlar procesos biológicos. Normalmente son solubles en agua, pueden actuar a nivel

intracelular, es decir, en el interior de la célula donde se han formado, o a nivel extracelular, en la zona donde se segregan. Las enzimas poseen las siguientes propiedades: a) son termolábiles y su actividad depende del pH del medio; b) poseen una estructura orgánica altamente compleja; y c) generalmente el reconocimiento de la enzima con el reactivo a procesar (sustrato) es altamente específico(50).

Como todos los catalizadores, las enzimas aceleran notablemente la velocidad de una reacción química y cumplen con las siguientes características(51):

- a) Son efectivas en pequeñas cantidades, ya que actúan con gran rapidez y se recuperan intactas para poder actuar de nuevo.
- b) No sufren modificaciones químicas irreversibles durante la catálisis. Es decir, la estructura de las enzimas que catalizan la reacción, es indistinguible de las que no lo han hecho.
- c) El estado inicial y final de la reacción es el mismo, lo que favorece que se obtenga la misma cantidad de producto en menos tiempo.

La principal función de una enzima consiste en disminuir la energía de activación para facilitar que una reacción química específica tenga lugar. Los factores que afectan la actividad de una enzima son: Concentración de la enzima, Concentración del sustrato, pH, y temperatura(52).

Los grupos reactivos tienen dos funciones: La primera función es unir los compuestos particulares en la proximidad donde se realizará la catálisis dándole especificidad a la reacción; y la segunda función de los grupos reactivos es realizar en sí la reacción catalítica, esto conlleva a un cambio en la configuración enzima-sustrato, debilitando los enlaces del sustrato logrando configuraciones más reactivas(53).

La actividad de algunas enzimas depende solamente de su estructura, mientras que otras necesitan, además, uno o más componentes no proteícos, llamados cofactores. El cofactor puede ser un ión metálico o bien una molécula orgánica, llamada

coenzima. El modelo actual más aceptado, es el de la enzima flexible (modelo de Koshland), que sugiere que el sitio activo no necesita ser una cavidad geométrica rígida, sino que debe tener una disposición espacial, precisa y específica de ciertos grupos de la enzima que al interaccionar con el sustrato se adaptan y ajustan a su estructura.

2.15.1. Mecanismo de interacción del Extracto Celular Enzimático

- a) Se forma un complejo enzima (E)-sustrato (S). El sustrato (S) y la coenzima, si es necesaria, se unen al centro activo de la enzima.
- b) Los restos de los aminoácidos que conforman el centro activo catalizan el proceso, debilitando los enlaces necesarios para que la reacción química se lleve a cabo a baja temperatura y no se requiera una elevada energía de activación.
- c) Los productos de la reacción se separan del centro activo y la enzima se recupera intacta para nuevas catálisis, tal como se observa en la Figura 2.13(51).

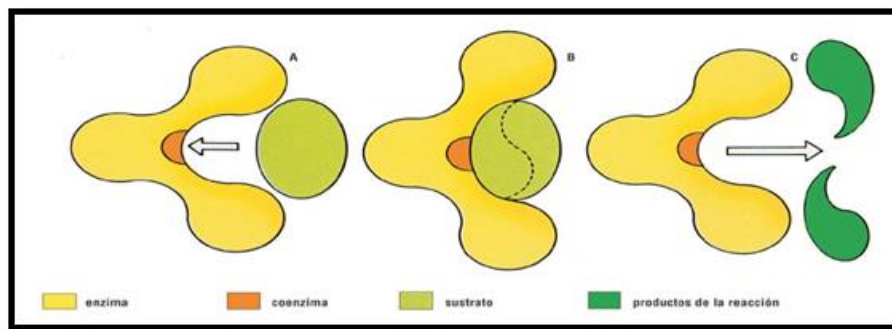


Figura 2.15. Esquema de reacción enzimática.

2.15.2. Tipos de Extracto Celular Enzimático

Los Extracto Celular Enzimático han sido clasificados en base a diferentes aspectos, el tipo de reacción que catalizan, según el tipo de sustrato sobre el que actúan, los

productos que generan, entre otros, de acuerdo a estos parámetros cada enzima recibe una nomenclatura numérica que refleja sus características propias.

2.15.3. Procesos de Oxido-Reducción

Las enzimas oxidoreductasas catalizan reacciones de oxido-reducción desde una molécula donante de electrones (agente reductor) a otra aceptora de electrones (agente oxidante) es decir, transferencia de hidrógeno (H^+) o electrones (e^-) de un sustrato a otro, según la reacción general, donde A, es el reductor o dador electrónico y B, es el oxidante o aceptor electrónico. Como se puede observar en la Figura 2.14.

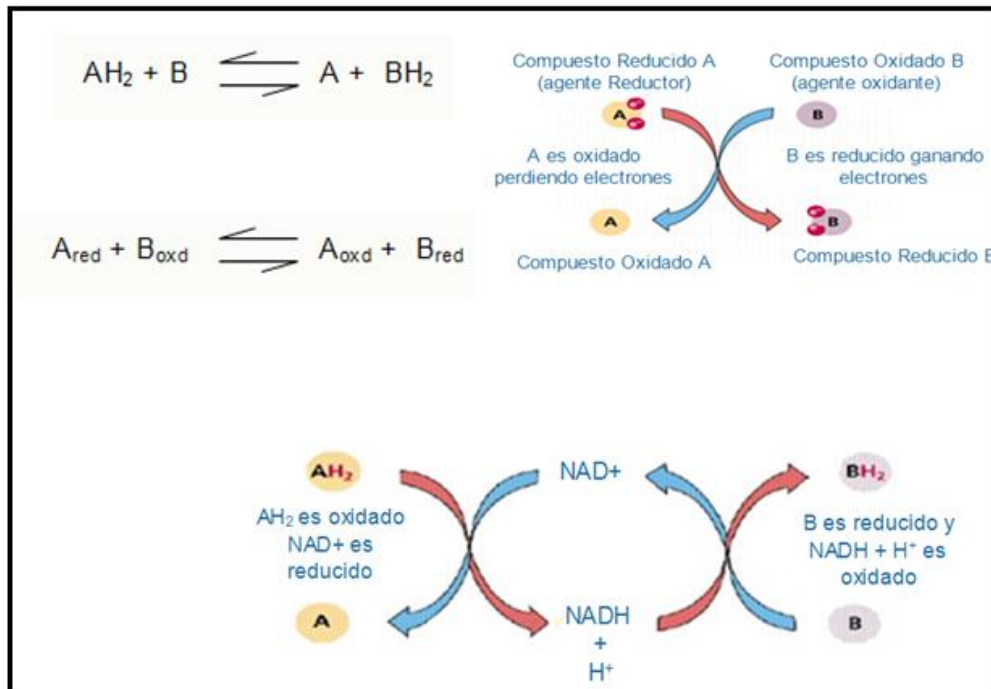


Figura 2.16.Reacción General de una enzima oxidorreductasa(54)

CAPITULO III

MARCO METODOLÓGICO

En este capítulo se describe la metodología general así como la metodología experimental llevada a cabo para la realización de las pruebas, incluyendo una descripción de los equipos e instrumentos más importantes que se emplearon para el cumplimiento de los objetivos de este Trabajo Especial de Grado.

3.1. Metodología General

A continuación se presenta la metodología general que se siguió para el cumplimiento de los objetivos planteados en este Trabajo Especial de Grado.

3.1.1. Revisión Bibliográfica, se indagó sobre los métodos de recuperación térmica, haciendo énfasis en la teoría de inyección de vapor, en las consideraciones generales sobre las variables básicas del yacimiento, en los factores principales para la generación de H_2S , en los fundamentos básicos de emulsiones y enzimas y en las propiedades físicas y químicas de los crudos. Esto fue llevado a cabo en las distintas bibliotecas disponibles en donde se estuvo ejecutando esta tesis. Entre estas se encontraron: la Biblioteca de la Escuela de Ingeniería Química de la UCV, el banco del libro de la Escuela de Ingeniería de Petróleo, ambas ubicadas en Caracas en la Universidad Central de Venezuela y el Centro de Investigaciones Tecnológico ubicado en Los Teques en las instalaciones de PDVSA-INTEVEP

3.1.2. En la fase experimental de laboratorio, se realizó la inspección y acondicionamiento del equipo y las muestras para simular el proceso de inyección de vapor, previamente analizadas las variables de mayor importancia para la generación de H_2S , se estableció el procedimiento de medición de las muestras que garantizara el máximo acondicionamiento de las

mismas para la fase experimental; tal como mínima cantidad de agua y sedimentos. Adicionalmente se desarrolló una matriz experimental y se indicaron las variables que serían monitoreadas en la fase experimental.

3.1.3. Preparación y caracterización de las muestras. La caracterización de los crudos estuvo representada por pruebas que determinan la composición de metales presentes, destilación simulada, análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos); viscosidad y densidad de los fluidos, siendo estas dos últimas a temperatura de yacimiento. No obstante, la caracterización de las muestras de agua de formación se obtuvo mediante pruebas realizadas en el laboratorio para la determinación de componentes presentes en las mismas. En consecuencia, se reprodujeron las muestras originales en el laboratorio, esto fue posible llevando a cabo una serie de procedimientos que consistía en la agregación de cantidades necesarias de sales con el fin de obtener agua sintética que tenga las mismas características que el agua de formación.

3.1.4. Se realizó una matriz experimental y la fase de laboratorio se realizó en dos etapas. La primera etapa tenía como énfasis obtener el comportamiento de los crudos en lo que respecta a la generación de H_2S mediante la variación de algunos factores que son de suma importancia en el proceso de aquatermólisis, por lo cual, fue necesario establecer parámetros que permitieran reproducir temperatura y presiones a condiciones de yacimiento. La segunda etapa consistió en evaluar la capacidad de absorción de algunos aditivos formulados en PDVSA-INTEVEP de tal manera que se seleccionara los óptimos para la absorción de H_2S y, en consecuencia, compararlo con los aditivos comerciales. Después de realizar las dos etapas en la fase experimental se seleccionó el aditivo con mayor impacto para la disminución de H_2S en el proceso de inyección de vapor y posteriormente se observó el comportamiento de los crudos con la finalidad de obtener las condiciones óptimas requeridas por el aditivo para mitigar la concentración de H_2S y así optimizar el proceso de absorción.

3.1.5. Monitoreo y evaluación experimental de las variables del proceso de aquatermólisis, en función de la generación de H_2S . Para esto se realizaron diversas pruebas; estas pruebas tenían como objetivo variar dos parámetros del proceso como son el porcentaje de agua de formación y el tiempo de evaluación por lo cual, se ejecutaron las pruebas experimentales para diferentes valores dentro del rango establecido para cada una de las variables.

3.1.6. Uso de un extracto celular enzimático (ECE), lo cual constituye una aplicación novedosa a la metodología, mediante la formación de emulsiones de O/W de crudo extrapesado y posterior evaluación de la capacidad de este extracto en eliminar o reducir los compuestos organosulfurados presentes en el crudo, de tal manera, que al someter el crudo en el proceso de inyección de vapor, se podría determinar de manera indirecta si es posible disminuir la generación de H_2S , provenientes del proceso de aquatermólisis bajo las condiciones de inyección de vapor establecidas con anterioridad.

3.2. Metodología Experimental

A continuación se presenta la descripción de la metodología experimental empleada para el cumplimiento de los objetivos de esta investigación. Se describen las técnicas y procedimientos mencionados en la metodología general, diseñados y utilizados para la determinación de propiedades del petróleo, acondicionamiento de los reactores a condiciones de yacimiento y la realización de las pruebas de aquatermólisis y capacidad de absorción, como también la optimización del proceso mediante la incorporación de aditivos y enzimas en el proceso de inyección de vapor.

En las siguientes Figuras se presenta de forma esquemática los procedimientos empleados para llevar a cabo las pruebas de capacidad de absorción, generación de H_2S , adicción de aditivos y enzima en el proceso de inyección de vapor.

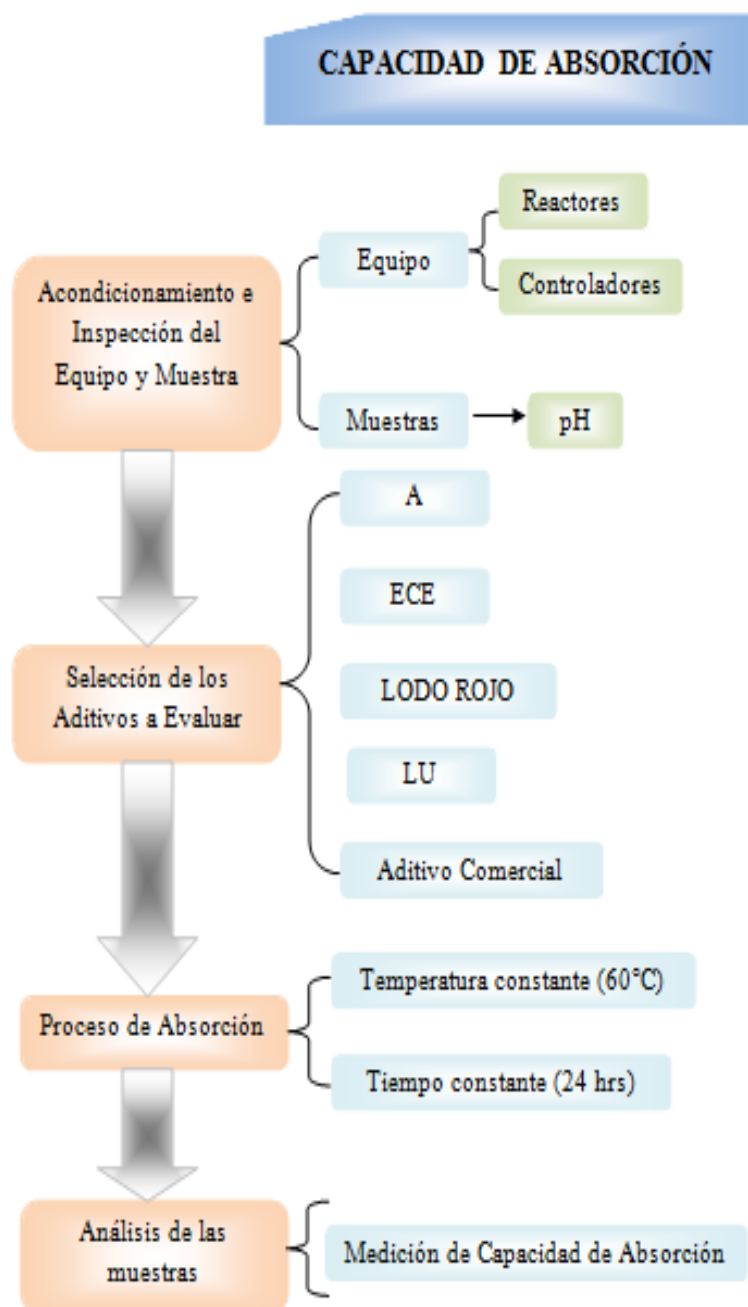


Figura 3.1. Esquema general de la metodología para llevar a cabo las pruebas de Capacidad de Absorción.

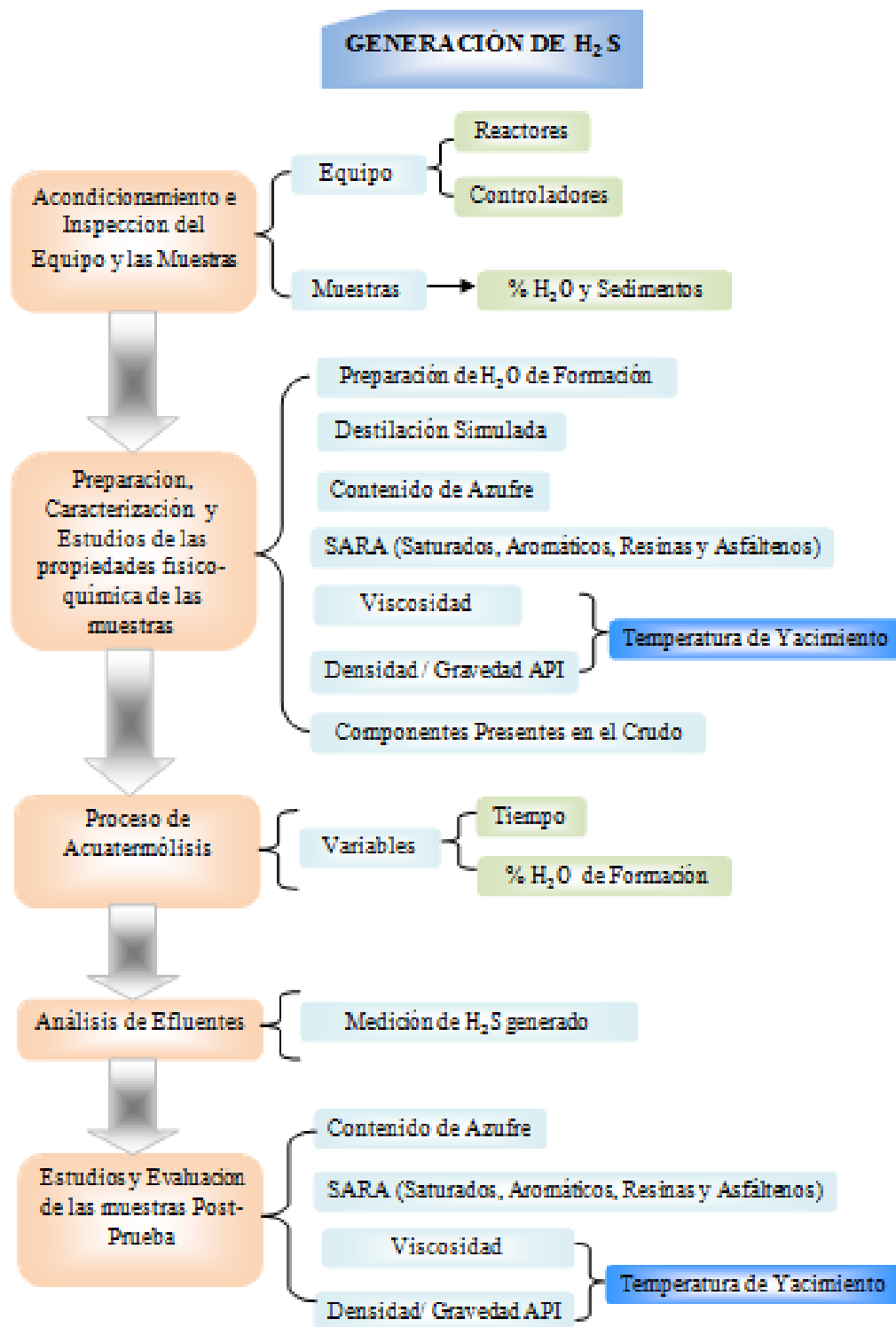


Figura 3.2. Esquema general de la metodología para llevar a cabo las pruebas de Aquatermolisis.

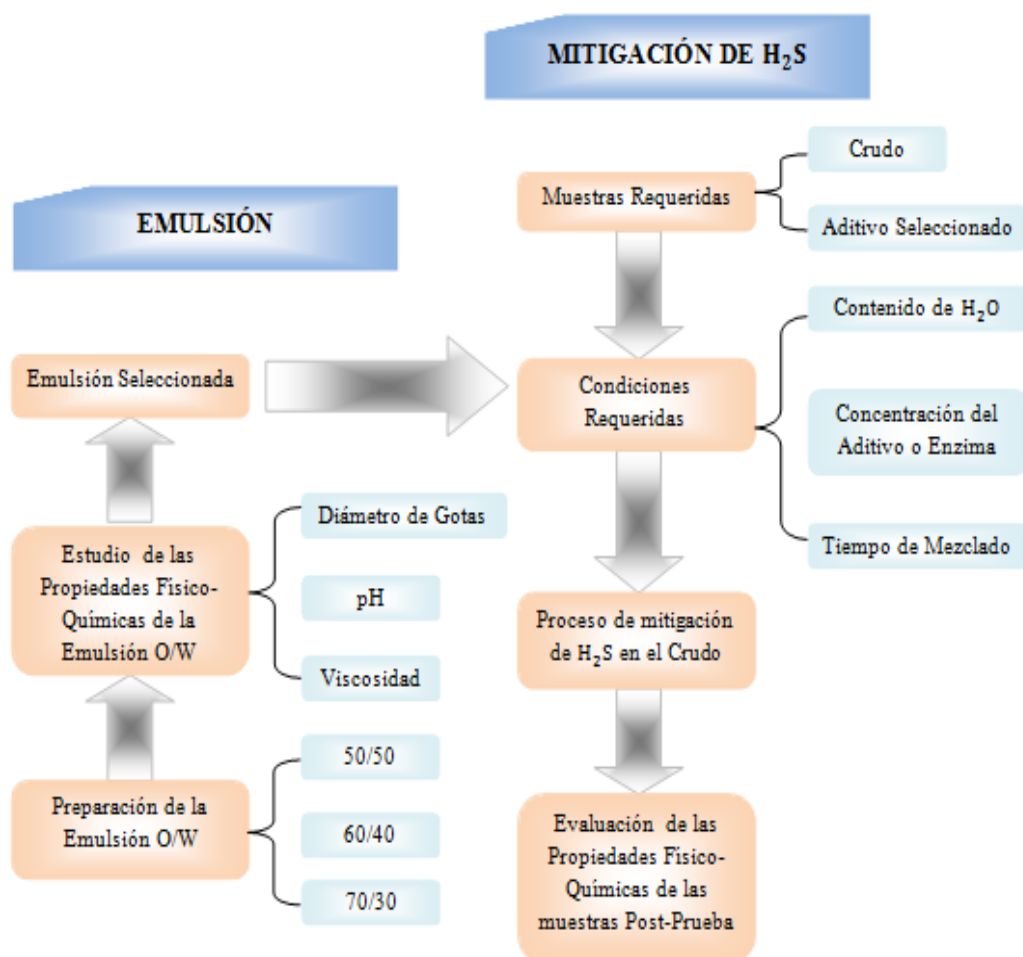


Figura 3.3. Esquema General de la Metodología para llevar a cabo la Preparación de la Emulsión, la Adicción del Aditivo y el ECE en la prueba de aquatermólisis.

3.2.1. Acondicionamiento e inspección del equipo y de las muestras

Se acondicionó el sistema, de tal manera que los reactores estuvieran en condiciones óptimas para realizar las pruebas, seguidamente se procedió a verificar que los controladores de temperatura estén funcionando correctamente garantizando que estas se mantengan a la temperatura requerida y evitar fluctuaciones de la misma, este proceso es el mismo tanto para capacidad de absorción como para generación de H_2S . En lo que respecta a la capacidad de absorción se inspeccionaron las muestras

determinando el pH de tal manera que se garantizara que estuviera dentro de los parámetros requeridos, mientras que para la generación de H_2S se verificó que las muestras de crudo estén completamente deshidratada, para ello se determinó el porcentaje de H_2O y sedimentos tanto por centrifugación como por destilación.

Determinación del pH

En este estudio, se determinó el pH a través de la utilización de una herramienta conocida como pH-metro (ver Figura 3.4), el cual puede medir la diferencia de potencial entre un par de electrolitos. El procedimiento a seguir para la medición de pH está establecido en la Norma **STQA-IT-241**. Cabe destacar que el procedimiento para la medición de pH es el mismo tanto para aditivos como para la emulsión.



Figura 3.4. pHmetro.

Determinación de contenido de agua

Para realizar el cálculo de agua y sedimentos de las muestras se emplearon dos métodos; por centrifugación y destilación.

Contenido de Agua y Sedimentos por Centrifugación

Para éste caso, se aplica la Norma **ASTM D 4007-02: “Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)”**.

Procedimiento para la determinación de Agua y Sedimentos por Centrifugación:

El procedimiento realizado para la determinación de la determinación de agua y sedimentos es el siguiente:

- ✓ Seleccionar el tipo de tubos de centrifugación, de forma cónica o pera, de acuerdo al receptáculo de la centrifuga, en este caso se emplearan los recipientes de forma cónica graduados de 0 a 100 ml.
- ✓ Verter 50,0 ml de Xileno seco en cada uno de los tubos de prueba (cada ensayo se debe hacer por duplicado). Luego se añaden 50,0 ml de muestra, seguidamente se agregan 0,2 ml de desmulsificante.
- ✓ Asegurarse que el peso entre ambos recipientes no difiera en más de 1 g para evitar movimientos brusco en la centrifuga.
- ✓ Tapar los tubos con un corcho y agitar vigorosamente la mezcla, para diluir bien la muestra en el solvente.
- ✓ Colocar los tubos en una estufa a 60°C por 30 minutos, durante el proceso, agitar para asegurar que la mezcla sea uniforme.
- ✓ Colocar los tubos en una centrífuga después de transcurrir la media hora, en posición opuesta entre ellos, para establecer un balance de fuerzas.
- ✓ Establecer los siguientes parámetros en la centrifuga: tiempo: 10 minutos, rpm: 1500 y temperatura: 60°C.
- ✓ Como resultado final se reporta el doble de la suma de los volúmenes combinados de agua y sedimentos, por estar en una proporción de 50:50. Las medidas arrojadas por cada tubo no deben diferir en más de 0,025 ml, de lo contrario se debe proceder a repetir el ensayo.

Contenido de Agua por Destilación

La determinación se efectúa por destilación (ASTM. D-4006).

Procedimiento para la Determinación de Agua por Destilación:

El procedimiento para la determinación de agua es el siguiente:

- ✓ Pesar en un balón de 500 ml de capacidad, una determinada cantidad de muestra, la cual debe ser registrada (aproximadamente 20 g).
- ✓ Añadir al balón el volumen de xileno seco necesarios para disolver toda la muestra (aproximadamente 120 ml). La función de éste es que codestila con el agua presente en la muestra al formar una mezcla azeotrópica.
- ✓ Agregar perlas de ebullición, colocar la trampa de agua y conectar el sistema a un equipo para hacer reflujo.
- ✓ El balón es soportado sobre una manta de calentamiento para iniciar la destilación.
- ✓ La destilación se detiene cuando el volumen que se observa en la trampa no varía después de 10 minutos. Los productos livianos y el agua condensan y por rebalse los livianos vuelven al balón, en tanto que el agua desciende al fondo del cono graduado, donde se mide.
- ✓ El volumen de agua destilada se registra para obtener finalmente a través de una simple ecuación el contenido de agua presente en la muestra:

$$(\%H_2O = \frac{\text{Volumen de agua}}{\text{masa de la muestra}} \times 100) \quad (\text{Ecuación 3.1.})$$

3.2.2. Selección de los aditivos a evaluar

Con base a investigaciones preliminares se seleccionaron aditivos en PDVSA-INTEVEP con potencial aplicación en campo. Estos aditivos serán comparados con

aditivos comerciales de tal manera que se pueda demostrar la factibilidad técnico-económica que estos representarían si son aplicados en los campos.

3.2.3. Preparación, Caracterización y Estudio de las propiedades Físico-química de las muestras

Se reprodujeron muestras de aguas de formación sintética con el fin de obtener muestras similares a las del yacimiento y así hacer factible el proceso de inyección de vapor, no obstante, se caracterizó la muestra para estudiar el comportamiento de los crudos antes y después de ser sometidos a las pruebas de aquatermólisis.

A continuación se presenta el procedimiento a seguir para la preparación de las aguas y seguidamente las pruebas realizadas para la caracterización de las muestras.

3.2.3.1. Preparación de las muestras

3.2.3.1.1. Preparación de las aguas de formación involucrada en el proceso

En esta sección se tratará la preparación del agua de formación.

La preparación del agua de formación sintética tuvo como finalidad reproducir las características del agua de formación de los yacimientos en estudio, cuya composición se muestra en la Tabla 3.1.y la Tabla 3.2. El agua de formación sintética fue preparada siguiendo el procedimiento del American Petroleum Institute (API) **RP 45: Recommended Practice for Analysis of Oil-field Water** el cual se describe a continuación:

- ✓ Primero se coloca un agitador magnético dentro del recipiente que contiene el agua destilada, la cual se emplea para disolver los reactivos,
- ✓ Luego se coloca el recipiente en una plancha de agitación.
- ✓ Posteriormente se pesan los reactivos y se disuelven en el agua destilada por separados. Para luego agregarlos al agua con el agitador magnético en el siguiente orden:

- Bicarbonato de Sodio.
 - Sulfato de Sodio.
 - Cloruro de Sodio.
 - Cloruro de Calcio.
 - Cloruro de Magnesio.
 - Carbonato de Sodio.
 - Cloruro de Potasio.
- ✓ Después de haber añadido todas las sales en el recipiente, se agita por 30 minutos.
- ✓ Seguidamente se trasvasa a un balón aforado y se ajusta al volumen del aforo.
- ✓ No obstante, se agita 10 minutos más, de tal manera, que se evite la precipitación de las sales.

Tabla 3.1. Composición del agua de formación sintética del Campo Bare.

Nombre de la sal	Fórmula Química	Concentración (g/l)
Bicarbonato de Sodio	NaHCO ₃	2,1349
Sulfato de Sodio	Na ₂ SO ₄	1,0956
Cloruro de Sodio	NaCl	7,8908
Cloruro de Calcio	CaCl ₂ *2H ₂ O	0,4035
Cloruro de Magnesio	MgCl ₂ *6H ₂ O	0,3681
Carbonato de Sodio	Na ₂ CO ₃	0,0177
Cloruro de Potasio	KCl	0,3054

Tabla 3. 2. Composición del agua de formación sintética del Campo Melones.

Nombre de la sal	Fórmula Química	Concentración (g/l)
Bicarbonato de Sodio	NaHCO ₃	0,1662
Sulfato de Sodio	Na ₂ SO ₄	1,6463
Cloruro de Sodio	NaCl	20,3819
Cloruro de Calcio	CaCl ₂ *2H ₂ O	2,5
Cloruro de Magnesio	MgCl ₂ *6H ₂ O	0,7883
Carbonato de Sodio	Na ₂ CO ₃	0,0177
Cloruro de Potasio	KCl	0,3568

3.2.3.1.2. Preparación de la Emulsión O/W

La preparación de la Emulsión O/W tiene como finalidad establecer un medio de interacción entre el crudo y el extracto celular enzimático (ECE), ya que este cumple su función en un medio de fase continua agua, por lo cual, fue indispensable la preparación de la emulsión. Para la preparación de la misma el procedimiento a seguir fue el siguiente:

- ✓ Primero se pesa una cantidad de crudo en un beaker con camisa de calentamiento, el mismo debe ser colocado en una estufa a 60°C durante 30 minutos.
- ✓ Segundo se prepara la solución acuosa cuya composición se muestra en la Tabla 3.3, esta solución también fue colocada en la estufa durante 20 minutos.
- ✓ Luego, se deja reposar por espacio de 30 minutos en la estufa y posteriormente se conecta a un baño de calentamiento.
- ✓ Ya transcurrido los 20 minutos de la solución acuosa se procede a preparar la emulsión, mediante el uso de un mezclador se realiza un premezclado de 2 minutos a 200 rpm.
- ✓ Transcurrido los 2 minutos, para comprobar si se forma la emulsión se coloca varias gotas de la misma en un recipiente que contenga agua y se observa si las gotas se mezclan con el agua.
- ✓ Seguidamente se ajusta las revoluciones y se realiza un mezclado a 500 rpm durante 1 minuto.
- ✓ Ya finalizado el tiempo se transvasa la emulsión, a la cual se le realizó los estudios de sus propiedades físicas-químicas.
- ✓ Por último se procede a limpiar los equipos.

Tabla 3.3. Composición de la solución acuosa

COMPUESTO	PORCENTAJE (%)
Surfactante A	0,37
Base B	0,20
NaCl	0,33
Agua destilada (H ₂ O)	99,10

Es importante recalcar que la Emulsión O/W solo se realizó con el Crudo Melones y la óptima fue en una proporción 70/30, ya que la misma es una emulsión semi-estable que cumple con los parámetros establecidos (pH≈9 y diámetro de gotas≈ 40-48 μm), no obstante, al someterla al proceso de inyección de vapor, se obtiene mayor muestra de crudo.

3.2.3.1.3. Preparación de la Emulsión Enzimática

En esta sección se tratará la preparación de la Emulsión Enzimática.

La preparación de la Emulsión Enzimática tuvo como énfasis acondicionar el ECE para aprovechar al máximo su desempeño y biodisponibilidad para como catalizadora fin de propiciar un contacto eficiente que favorezca las reacciones con los compuestos organosulfurados presentes en el crudo.

Para la preparación de la Emulsión Enzimática se realizó el siguiente procedimiento:

- ✓ Primero se prepara una solución enzimática, cuya composición se muestra en la Tabla 3.4, esta solución fue preparada con el fin de acondicionar la enzima y así lograr activarla.
- ✓ Seguidamente en un beaker de 500 ml se pesa la emulsión O/W de Melones en una proporción de (90:10), y mediante la aplicación de un mezclador se procede a agregar la solución enzimática a la emulsión con una velocidad de 300 rpm y una duración de 5 minutos.
- ✓ Ya finalizada la emulsión enzimática se trasvasa la muestra.
- ✓ Por último se procede a realizar la limpieza de los equipos utilizados.

Tabla 3.4. Composición de la Solución Enzimática

COMPONENTES	PORCENTAJE (%)
Base B	3
Cosurfactante A	2
Surfactante B	15
Enzima acuosa	10
Diesel	70

3.2.3.2. Caracterización y/o Estudio de las Propiedades Físico-química de las Muestras de Crudo.

La caracterización de las muestras es uno de los factores más importantes para el cumplimiento de los objetivos, debido a que con ella se observa los cambios generados en los crudos antes y después de las pruebas. La caracterización de las mismas consistió en recolectar varias muestras en diferentes viales, estas muestras fueron enviadas al Departamento de Química Analítica PDVSA-Intevep para realizar distintos estudios como lo fueron:

- ❖ Destilación Simulada.
- ❖ SARA.
- ❖ Viscosidad.
- ❖ Densidad.
- ❖ Gravedad API.
- ❖ Componentes presentes en el crudo.
- ❖ Diámetro de Gotas.

Destilación Simulada

La cromatografía en fase gaseosa es un método de separación donde las moléculas se reparten entre una fase estacionaria, constituida por un disolvente y una fase móvil

gaseosa, la cual se conoce como gas portador. Se realizó la destilación simulada mediante la Norma **ASTM D-7169**.

Muy extendida en todos los laboratorios de análisis orgánico, la cromatografía tiene un poder de separación muy elevado. Se define por analogía con la destilación, por el número de platos teóricos de la columna. El número varía de 10^2 para las columnas empaquetadas a 10^5 para las columnas capilares de cien metros de longitud. Por la columna esta pasando constantemente gas portador (helio, hidrogeno, argón, nitrógeno) el producto a separar es inyectado en la cabeza de la columna donde se vaporiza y es arrastrado por el gas portador. En columnas de relleno el volumen de orden de un microlitro, en columnas capilares, un divisor de flujo instalado en la cabeza de la columna solo permite arrastrar dentro de la misma una pequeña fracción del volumen inyectado del orden de un %. Los diferentes componentes migran a lo largo de la columna con una sucesión de equilibrios entre la fase estacionaria y la fase móvil y quedan retenidos en función de su afinidad por la fase estacionaria y de su temperatura de vaporización. (Ver Figura 3.5.)

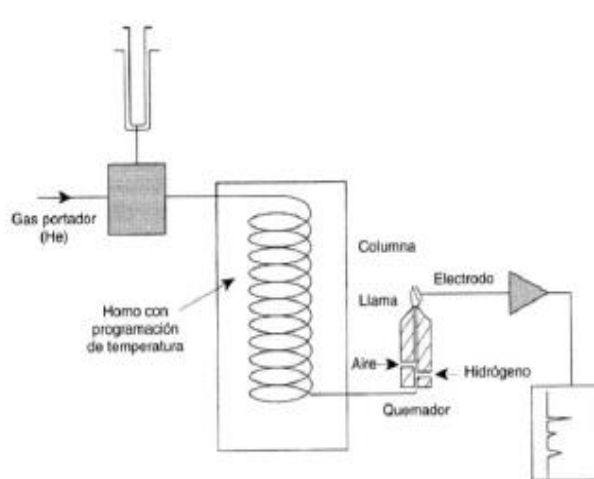


Figura 3.5. Esquema Conceptual de un Cromatografo para Destilación Simulada.

Análisis SARA

El SARA es un análisis que se utiliza para expresar el contenido de compuestos orgánicos presentes en el crudo, según su siglas, estos compuestos se clasifican en Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos. Usando la Norma **IP-143 Determinación de asfaltenos en petróleo crudo y productos del petróleo (heptano insoluble)**, a través del análisis SARA de las muestras.

Procedimiento para la determinación del SARA:

El procedimiento consiste en:

- ✓ El desasfaltado del crudo, para ello, se dispone en reflujo, una mezcla de crudo y n-heptano ($n-C_7$) a temperatura de 60°C por una hora.
- ✓ Seguidamente la mezcla ($n-C_7$ -crudo) es filtrada a través de un filtro Whatman 42.
- ✓ Los asfaltenos retenidos son lavados y sometidos a una extracción Soxhlet, utilizando el filtro anterior (maltenos+ nC_7).
- ✓ Posteriormente, el residuo es sometido a una extracción Soxhlet con cloroformo ($CHCl_3$) y el filtrado obtenido (fracción de asfaltenos) es concentrado en un rotoevaporador a 40°C y 474 mbar. La solución (maltenos+ nC_7) es concentrada en un rotoevaporador a 40°C y 335 mbar para continuar con la separación de los máltenos en las fracciones de Saturados, Aromáticos y Resinas en una columna cromatográfica empacada con cobre coloidal, sílica gel y alúmina.
- ✓ Continuando para eludir los compuestos saturados fue adicionado gradualmente $n-C_7$ (fase móvil) a la columna.
- ✓ Los compuestos aromáticos son separados con una solución 70% diclorometano-30% metanol.
- ✓ Las resinas son obtenidas con la adición de una solución 60% tolueno-40% metanol.

- ✓ Cada una de las fracciones es concentrada en un rotoevaporador a 40°C y presión de vacío.
- ✓ La distribución SARA se calculó como el porcentaje de cada fracción, incluyendo los asfáltenos, respecto al peso original de la muestra.

Medición de Viscosidad de las Muestras de Crudo

Para la medición de la viscosidad se utiliza un viscosímetro rotacional, aplicando la Norma **ASTM D 2196**.

Se utiliza un viscosímetro rotacional llamado HAAKE Rotovisco RV30 (Ver Figura 3.6) que consta de un cabezal de medición M5, un recipiente para regular la temperatura, y un soporte, además de varios equipos de recolección de muestra (sistema copa/rotor) que para efectos de esta investigación sólo se hará uso del SV1 para el crudo.

El Cabezal de medición M5 está comprendido por el motor, taco generador, resorte, transductor del par y amplificador. Está conectado a la unidad central RV30 mediante un cable multipolar unido a la base. El viscosímetro también está provisto de un recipiente de atemperación cuya misión es calentar la muestra (entre -30 y 100 °C) y además centrar el vaso de medición. El recipiente de atemperación posee dos conexiones a las que puede acoplarse un termostato de circulación.



Figura 3.6. Viscosímetro HAAKE Rotovisco RV30.

El equipo de medición SV se emplea preferentemente para la medición de líquidos de alta viscosidad y pastas como por ejemplo grasas, crudos pesados y cremas de alcances de cizalla bajos hasta medios. También son cilindros coaxiales que constan del recipiente de medición SV y de dos rotores distintos (SV1 y SV2)(Figura 3.7).



Figura 3.7. Equipo de medición SV1.

En la siguiente tabla se presentan las características del equipo de medición SV:

Tabla 3.5. Características del equipo de medición MV

Rotor	Radio r_i (mm)	10,1
	Altura h (mm)	61,4
	Anular (mm)	1,45
Cilindro Externo	Radio interno r_a (mm)	11,55
	Relación de radio r_a/r_i	1,14
	Volumen de llenado V (mL)	12
	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	(-30;100)

En la siguiente figura se muestra el sistema copa/rotor

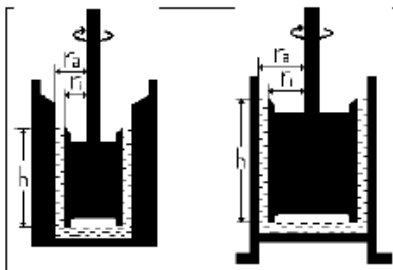


Figura 3.8. Esquema de los sistemas copa/rotor SV1 Y MV1 respectivamente.

El HAAKE Rotovisco RV30 cuenta con un software que permite fijar los parámetros necesarios o requeridos para llevar a cabo las mediciones, tales como, la selección de los sistemas copa/rotor, la temperatura de la prueba, el rango de tasa de corte con la cual se determina el esfuerzo de corte y a partir de ambos parámetros se obtiene la viscosidad. El software también proporciona la posibilidad de identificar el reporte de los resultados y almacenar los mismos.

El programa está diseñado para realizar las mediciones en la cantidad de segmentos deseada por el usuario. Para este caso se realizan las mediciones en dos segmentos.

Procedimiento para la determinación de Viscosidad:

El procedimiento consiste en:

- ✓ Se procede a pesar 12 g de crudo en los equipos de recolección de muestra para los sistemas SV1.
- ✓ Calentar los mismos durante un periodo de media hora en el termostato de circulación para que alcancen la temperatura a la cual se determinaran la viscosidad de las muestras. También los rotores deben ser calentados.
- ✓ Transcurrido los 30 min se enrosca el rotor a la base del cabezal de medición.

- ✓ Introducir el recolector de muestra dentro del recipiente de calentamiento hasta que el rotor quede sumergido completamente en la muestra.
- ✓ Fijar el recolector de muestra a la parte inferior del recipiente de calentamiento mediante una tapa con rosca.
- ✓ Ingresar al software del viscosímetro, identificar la muestra, seleccionar el sistema a utilizar y la temperatura del proceso.
- ✓ Iniciar el proceso de medición para que determine la viscosidad de la muestra y reportar los resultados.

Medición de la Densidad

Para realizar esta medida se utiliza el densímetro DMA 4500 (ver Figura 3.9), éste funciona para la medición de la densidad, densidad relativa y gravedad API, está compuesto de una celda de medición hecha de vidrio borosilicato, por lo cual, posee facilidad para operar con temperaturas de 0 hasta más de 90 °C, pantalla LC de cristal líquido y una ventanilla para la celda de medición. La técnica se basa en que un tubo encorvado como un diapasón oscilante es circulado constantemente por el líquido. Como medida para la densidad se utiliza la frecuencia del tubo oscilante cuya frecuencia propia es una función de la densidad del líquido a medir. Las oscilaciones son excitadas y exploradas por vía electromagnética y procesadas para mostrar el valor resultante de la densidad de la muestra en estudio. El procedimiento establecido para la realización de este método está referido en la Norma **ASTM D 5002**.



Figura 3.9. Densímetro DMA 4500.

Procedimiento para la determinación de la Densidad:

El procedimiento consiste en:

- ✓ Establecer la condición de temperatura a la cual se desea la medición, para el caso en estudio esta temperatura fue en un rango de 50 y 61 °C.
- ✓ Comprobar que la celda se encuentre limpia y seca, con el fin de obtener resultados precisos.
- ✓ Homogeneizar la muestra verificando que se encuentre libre de burbujas de aire y posteriormente medir 1,5 ml aproximadamente.
- ✓ Introducir en la celda usando una jeringa hipodérmica. Para un correcto llenado, la celda de medición puede ser observada a través de la ventanilla situada en la parte delantera del DMA.
- ✓ Cuando la temperatura se ha equilibrado y es válida, el valor de densidad aparecerá en la pantalla del equipo.

Determinación de la Gravedad API

La gravedad específica es la comparación de la densidad de una sustancia con la densidad de otra que se toma como referencia a 15 °C ó 60F. Este término tiene el mismo significado que gravedad API, solo que se encuentran en unidades diferentes. Existe una ecuación empírica de conversión de gravedad específica a gravedad API muy utilizada (Ecuación 2.1.) y mencionada en el capítulo anterior.

El valor de gravedad específica se obtiene al realizar las medidas de densidad usando el equipo descrito en la sección anterior. Para obtener un valor correcto se emplea para realizar este ensayo el crudo que se encuentra totalmente libre de agua.

Determinación de Componentes Presentes en el Crudo

Por medio de la técnica de espectroscopia de emisión atómica con fuente de plasma (ICP-AES) se determinaron los elementos en el crudo. La técnica de espectroscopia de emisión atómica con fuente de plasma (ICP-AES) posee un gran número de aplicaciones dado su carácter multi-elemental, permitiendo el análisis de casi todos los elementos químicos en diversas muestras, limitada únicamente por la necesidad de emplear muestras en estado líquido. Así esta técnica presta un servicio indiscutible para el análisis de cualquier muestra en este estado (aguas naturales, de vertido, residuales o marinas) o aquellas muestras sólidas cuyo procedimiento de disolución cuantitativa sea posible. La Norma **STQA-IT-210** es la aplicada para la determinación de los componentes presentes en el crudo.

La espectroscopia de emisión atómica se basa en la introducción de la muestra a analizar en forma líquida hacia un plasma de argón creado mediante un generador de radiofrecuencia. La energía del plasma permite la excitación de los electrones de todos los elementos constituyentes de la muestra. Tras decaer a su estado fundamental, la energía adicional que poseen los electrones en estado excitado es emitida en forma de radiación electromagnética en la zona ultravioleta/visible del espectro. Las longitudes de onda de esta radiación son características del elemento cuyos electrones han sido excitados, produciéndose el denominado espectro de emisión. Además la intensidad de estas radiaciones es directamente proporcional a la concentración del elemento en la muestra, por lo que su medida permite la determinación cuantitativa de la cantidad de elemento, previa a la calibración del equipo. Dado que todos los elementos presentes en la muestra sufren dicho proceso de excitación electrónica, es preciso llevar a cabo la separación de las distintas radiaciones de los elementos mediante un sistema óptico de alta resolución, basado en una red de difracción.

Determinación del Diámetro de Gotas

El equipo que fue utilizado para determinar el tamaño promedio de partículas y la distribución del tamaño de partícula es el Mastersizer marca Malvern Instruments (Ver Figura 3.10), el mismo consta de una unidad de medida óptica, una celda de muestra y el sistema computarizado con su respectivo software. El Mastersizer utiliza el principio de difracción de rayos láser. El principio de funcionamiento del mismo se describe a continuación.

La unidad de medida óptica produce un haz de luz monocromático el cual ilumina las partículas usando la celda de muestra apropiada. La luz incidente es difractada por las partículas iluminadas para generar un modelo estacionario de difracción independiente del movimiento de las partículas. Debido a que las partículas entran y salen del área iluminada, el desarrollo del modelo de difracción refleja la distribución de tamaño instantánea en esta área.

Un lente de transformada Fourier enfoca el patrón de difracción hacia un detector foto eléctrico multi-elemento, el cual produce una señal análoga proporcional a la intensidad de luz incidente. Este detector está directamente conectado a un computador (sistema computarizado) el cual lee el patrón de difracción y ejecuta digitalmente las integraciones necesarias.

Habiendo medido un patrón de difracción, el computador usa un análisis no lineal de mínimos cuadrados para encontrar la distribución de tamaño de partículas para así proveer el modelo de difracción más apropiado.



Figura 3.10. Analizador de Partículas Malvern Instruments Mastersizer.

Este analizador de tamaño y distribución de partículas arroja 4 tipos de diámetros, para efecto de este trabajo se reporta el $D[4,3]$, debido a que representa el diámetro promedio de gotas basado en el volumen individual de cada gota. El $D[4,3]$ es el valor que mejor representa la tendencia central del conjunto de gotas, el cual es determinado estadísticamente a través de una distribución normal de la población de gotas. La determinación de diámetro de gotas se estableció solo para medir la emulsión O/W.

Procedimiento para la determinación de Diámetro de Gotas:

El procedimiento consiste en:

- ✓ Encender el equipo y el computador, luego verificar que tanto la celda como el lente estén limpios.
- ✓ Homogeneizar la emulsión mediante agitación manual, posteriormente tomar una porción de la misma y disolver en una pequeña cantidad del dispersante correspondiente (Agua Destilada).

- ✓ Colocar el nivel moderado de velocidad de agitación, con la finalidad de evitar la producción de burbujas de aire.
- ✓ Iniciar el software o programa de medición y verificar tanto la potencia como la alineación del láser.
- ✓ Comenzar la secuencia de medición y adicionar lentamente en el tanque de dispersión la muestra diluida, hasta verificar que se alcanza el nivel ideal de oscurecimiento (15 a 20%).
- ✓ Una vez alcanzado el nivel de oscurecimiento adecuado, indicar al equipo que realice la medida y al finalizar la misma registrar el resultado.

3.2.4. Metodología Experimental para la Realización de las Pruebas.

En esta sección se describe el procedimiento experimental que se debe realizar para acondicionar los reactores. Se detalla la metodología llevada a cabo para realizar el proceso de absorción y de aquatermólisis a las condiciones de temperatura y presión requeridas.

3.2.4.1. Procedimiento Experimental para Determinar Capacidad de Absorción de Secuestrantes Líquidos.

El procedimiento a describir se rige por la Norma **PDVSA-PI-01-01-07**, la cual consiste en:

- ✓ Tomar una medida de 5ml del aditivo a evaluar en un cilindro graduado.
- ✓ Seguidamente colocarlo en el vaso del reactor autoclaves.
- ✓ Continuando se procede a cerrar colocándole la tapa del reactor de tal manera que quede bien sellado, por lo cual, se debe apretar los 6 tornillos que se encuentran en la tapa, para ello los tornillos deben ser apretados de manera diametralmente opuesto el uno del otro (ver Figura 3.11)

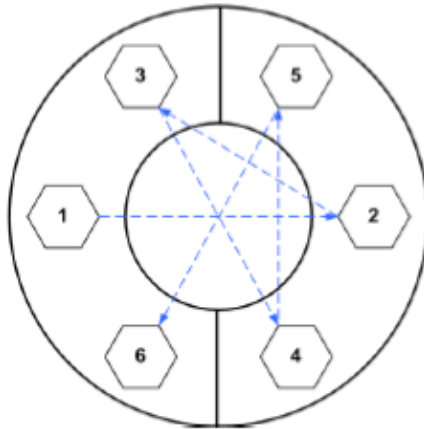


Figura 3.11. Orden de ajuste de los tornillos

- ✓ Luego se debe probar si existe fuga en el reactor, de tal manera que se debe presurizar el mismo con gas Nitrógeno (N_2), por lo cual primero se pasa gas Nitrógeno de baja presión (80 psi) con las válvulas abiertas durante 30 segundos, esto es para realizar un desairado en el reactor.
- ✓ Después se procede a cerrar por completo la válvula de salida V-04 mientras que válvula de entrada V-03 se cierra parcialmente.
- ✓ Por consecuente, el siguiente paso es presurizar el reactor con Nitrógeno de alta presión (1500 psi) hasta alcanzar una presión de 200 psi, ya alcanzada la presión requerida se cierra por completo la válvula de entrada V-03.
- ✓ Luego se observa si el reactor presenta fuga, por lo cual se coloca en un envase con agua y por unos minutos se deja sumergido verificando que no salgan burbujas por ningún lado.
- ✓ Verificar que la válvula de salida V-04 del reactor debe estar abierta cuando el autoclave ya esté conectado a la línea de computo(Figura 3.12), la cual registra en una computadora las presiones internas en el reactor.
- ✓ Seguidamente se despresuriza el reactor abriendo la válvula de entrada V-03 del autoclave, ya despresurizado se cierra.
- ✓ Luego se coloca la manta de calentamiento E-01 por debajo del reactor, al mismo se le coloca una termocupla para indicar la temperatura a la que se encuentra.

- ✓ Se encienden los controladores de temperatura hasta alcanzar la temperatura de la prueba la cual es 60°C, una vez alcanzada la temperatura dejar estabilizar el sistema de tal manera que se reduzca las fluctuaciones de las temperaturas.
- ✓ Luego se procede a conectar la línea de suministro de H₂S V-01 a la válvula de entrada de gas del autoclave V-03.
- ✓ Se inyecta gas y se presuriza el reactor hasta alcanzar una presión de 120 psi, una vez presurizado el reactor, interrumpir el suministro de gas y cerrar la válvula de entrada del autoclave y la de suministro de H₂S.
- ✓ No obstante, se reporta la primera presión que indica el manómetro digital e inmediatamente se despresuriza el sistema abriendo la válvula V-02 para que el gas agrio que queda fuera del autoclave sea neutralizado en un envase que contiene NaOH.
- ✓ Para finalizar se deja realizar la prueba durante las 24 horas establecidas, ya pasada las 24 horas se reporta la presión que indica el manómetro digital.

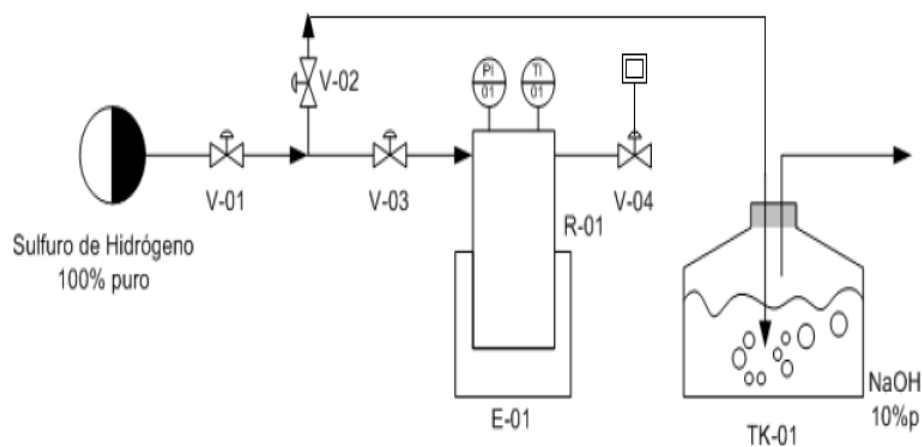


Figura 3.12. Diagrama de prueba de Capacidad de Absorción de H₂S.

3.2.4.1.1. Materiales y Equipos

A continuación se presentan los materiales y equipos utilizados para la realización de la prueba mencionada anteriormente:

- ❖ Reactor autoclave.
- ❖ Manómetro.
- ❖ Termocupla.
- ❖ Controladores de Temperatura.
- ❖ Manta de Calentamiento.
- ❖ Sistema de Registro.
- ❖ Válvulas.
- ❖ Sulfuro de Hidrógeno (H_2S).

Reactor autoclave

Está constituido por un vaso y una tapa, la cual a su vez está constituida por los siguientes accesorios. Una válvula de entrada y una válvula de salida de gases para mantener la presión de operación, un manómetro, un disco de ruptura, el cual es un dispositivo de seguridad que evita que alcance presiones mayores a las cuales puede registrar el manómetro y protege la integridad del reactor, un agitador al cual se acopla un eje con aspas para mantener la homogeneidad del medio de ensayo, un termopozo, a través del cual se introduce una termocupla que mide la temperatura y un burbujeador que permite ingresar los gases al reactor hasta el seno del líquido (Figura 3.13). La tapa se sujeta al vaso del reactor mediante dos mordazas y una camisa de seguridad.



Figura 3.13. Reactor autoclave de capacidad de 100 ml.

Manómetro.

Es un instrumento de medida de la presión en fluidos (líquidos y gases) en circuitos cerrados. Lo que realmente hacen es comparar la presión atmosférica (la de afuera, la atmósfera) con la de dentro del circuito por donde circula el fluido. Todos los manómetros de presión tienen un elemento que cambia alguna propiedad cuando son sometidos a la presión. Este cambio se manifiesta en una escala o pantalla calibrada directamente en las unidades de presión correspondientes. La aguja nos mide la presión en el interior del circuito (Figura 3.14).



Figura 3.14. Manómetro.

Termocupla.

Es un transductor formado por la unión de dos metales distintos que produce una diferencia de potencial muy pequeña (del orden de los mili-voltios) que es función de

la diferencia de temperatura entre uno de los extremos denominados punto caliente o de medida y el otro punto frio o de referencia (Figura 3.15).



Figura 3.15. Termocupla.

Controlador de temperatura

Es un instrumento usado para el control de la temperatura. El controlador de temperatura tiene una entrada procedente de un sensor de temperatura y tiene una salida que está conectada a un elemento de control tal como la manta de calentamiento (Figura 3.16).



Figura 3.16. Controlador de Temperatura.

Manta de Calentamiento

Son equipos que se utilizan para transferir calor de forma segura y uniforme a distintos recipientes de base redonda como los reactores. Estas mantas están

fabricadas de acero inoxidable y acero CR con recubrimiento de pintura electrostática, el elemento calefactor está recubierto por fibra de vidrio de alta resistencia térmica (Figura 3.17).



Figura 3.17. Manta de Calentamiento.

Sistema de Registro

Está constituido por una línea que está conectado a un manómetro digital y el cual a su vez está conectado a una computadora, la cual mediante un programa establecido lleva el registro de las presiones por cada segundo hasta finalizar la prueba.

Válvulas

Es un dispositivo o accesorio con el cual se puede iniciar, detener o regular la circulación (paso) de líquidos o gases mediante una pieza movable que abre, cierra u obstruye en forma parcial uno o más orificios o conductos.

Sulfuro de Hidrógeno (H₂S)

El sulfuro de hidrógeno es un gas incoloro, inflamable, con olor típico de compuestos azufrados tipo mercaptanos y perceptible en concentraciones de 0,002 mg/l. Sin embargo en concentraciones mayores de 500 ppm afecta la capacidad de percepción del nervio olfativo y con ello impide su detección a través de este sentido, haciéndolo más peligroso. Es muy tóxico, por lo que una exposición prolongada a este gas puede generar efectos adversos para la salud.

3.2.4.1.2. Cálculo de Capacidad de Absorción para Secuestrantes Líquidos

Para determinar la capacidad de absorción de los secuestrantes líquidos de H_2S se requiere de una ecuación que esta expresada en unidades de $lbH_2S/ lbsec.$, y esta formulada de la siguiente manera:

$$M = \frac{\text{Masa } (H_2S)}{\text{Masa } (sec)} \quad (\text{Ecuación 3.2.})$$

Donde:

Masa (sec): Masa del Secuestrante (lbs)

Mientras que la masa H_2S absorbida por el secuestrante líquido se determina mediante la aplicación de la siguiente ecuación:

$$MH_2S = \frac{V}{R} * \left(\frac{Po}{To} * \frac{Pf}{Tf} \right) * PMH_2S * F \quad (\text{Ecuación 3.3.})$$

Siendo:

MH_2S : Masa del sulfuro de hidrógeno absorbido por el secuestrante (lbs).

V: Volumen del H_2S inyectado en L.

R: Constante Universal de Gases ($0,0821 \text{ atm} * \text{L} / (\text{K} * \text{mol})$).

Po: Presión inicial del gas (atm).

Pf: Presión final del gas (atm).

To: Temperatura inicial (K).

Tf: Temperatura final (K).

PMH_2S : Peso Molecular del sulfuro de hidrógeno (g/mol).

F: Factor de corrección (0,0022 lbs/g).

3.2.4.2. Procedimiento Experimental para Pruebas de Generación de H_2S (Aquatermólisis).

El procedimiento a describir consiste en determinar la cantidad de H_2S generado mediante la variación de porcentajes de agua. Para este caso, en las pruebas de

generación de H_2S , la masa total de la muestra es constante (100 g) y está conformada por la masa del Crudo (g) más la masa del agua de formación (g), por consiguiente, lo que varia es la proporción de agua con respecto a la proporción de crudo. Las proporciones crudo-agua a trabajar son (95:5, 90:10, 85:15, 80:20 y 75:25) y esto se aplica tanto para Crudo Bare como para Crudo Melones.

Para la realización de esta prueba se lleva a cabo el siguiente procedimiento:

- ✓ Se toma el reactor autoclave y en él se pesa crudo y después se pesa el agua de formación, siendo una masa total de 100 g, la variación dependerá del porcentaje a evaluar.
- ✓ Seguidamente se coloca la tapa del reactor y se procede a cerrarla de la misma forma que las pruebas de capacidad de absorción, ajustando los tornillos diametralmente opuesto.
- ✓ Continuando se verifica si existe fuga en el reactor, para ello se presuriza el reactor con gas Nitrógeno (N_2), pasando nitrógeno a baja presión (80 psi) durante 30 segundos y manteniendo las válvulas abiertas, esto es para hacer un desairado.
- ✓ Después se cierra la válvula de salida y se presuriza con nitrógeno a alta presión (1500 psi) hasta alcanzar una presión de aproximadamente 700 psi, ya alcanzada la presión se cierra la válvula de entrada.
- ✓ Luego el reactor se introduce en un recipiente con agua, de tal manera que se verifica que no salgan burbujas por ningún lado y así se comprueba que el reactor está completamente cerrado.
- ✓ No obstante, el reactor se despresuriza y posteriormente se le inyecta gas metano (CH_4) el cual forma parte del proceso de aquatermólisis en presiones que varían dependiendo del corte de agua a evaluar.
- ✓ Ya preparado el reactor se procede a colocarlo en una manta de calentamiento que está conectada al controlador de temperatura.
- ✓ Para continuar se coloca la termocupla en el reactor, de tal manera que indicara la temperatura a la cual se encuentra la reacción.

- ✓ Luego se encienden los controladores de temperatura, los cuales alcanzaron la temperatura establecida (280°C).
- ✓ Continuando se reporta la presión del reactor cuando alcance la temperatura y se deja el equipo encendido hasta que finalice el tiempo establecido, los cuales fueron 24 y 96 horas.
- ✓ Después de transcurrido el tiempo se apaga los controladores y se reporta la presión final, en ese mismo instante se realiza la toma de la muestra mediante el uso de tubos colorimétricos y se reporta la cantidad de H₂S generado.
- ✓ Por último después de disminuir la temperatura se procede con el desmontaje, recolección de la muestra y limpieza de los equipos. Las muestras recolectadas son enviadas a química analítica para el estudio de sus propiedades físico-química.

3.2.4.2.1. Toma de Muestra con tubos colorimétricos

La toma de muestra con tubos colorimétricos requiere de una serie de pasos en donde establece las siguientes instrucciones:

- ✓ Se procede a romper los extremos de los tubos colorimétricos empleados para determinar H₂S, utilizando el quebrador de puntas de tubos que tiene la bomba GASTEC.
- ✓ Seguidamente se debe corroborar que la bomba está alineada de tal manera que no se observe el eje.
- ✓ No obstante se debe introducir el tubo colorimétrico en la entrada de la bomba, se alinea la marca guía (línea roja) de la placa posterior y la marca guía del asa.
- ✓ Se coloca el extremo libre del tubo colorimétrico en el sistema de medición y se absorbe el gas presente haciendo succión con la bomba, para ello el asa posee marca guía en donde 50 significa media embolada de la bomba, por lo cual el valor obtenido en el tubo colorimétrico debe ser multiplicado por

2, mientras que 100 significa una embolada completa y el valor obtenido en el tubo colorimétrico es su valor correspondiente.

- ✓ Una vez culminada la succión se debe esperar que transcurra el tiempo de muestreo estimado, el cual finaliza con el indicador de fin de flujo del asa.
- ✓ Finalmente se extrae el tubo colorimétrico y se procede a reportar los resultados de la prueba.

3.2.4.2.2. Materiales y equipos

A continuación se presentan los materiales y equipos utilizados para la realización de la prueba mencionada anteriormente:

- ❖ Reactor autoclave de 300 ml de capacidad.
- ❖ Manómetro.
- ❖ Termocupla.
- ❖ Controladores de temperatura.
- ❖ Manta de calentamiento.
- ❖ Válvulas.
- ❖ Sistema de medición.
- ❖ Bomba GASTEC.
- ❖ Tubos colorimétricos.

SISTEMA DE MEDICIÓN

Es un sistema creado en PDVSA-INTEVEP, con la finalidad de obtener una medición más precisa de H_2S evitando pérdidas de gas en el sistema. Está constituido por mangueras de alta presión, soporte universal y un recipiente cilíndrico el cual reduce su área y la tapa es un tapón de goma con un orificio circular en el medio adaptado para la entrada del tubo colorimétrico (Ver Figura 3.18).



Figura 3.18. Sistema de Medición.

BOMBA GASTEC

Es un bomba de muestreo de gases modelo GV-110 que tiene como función recolectar con precisión un volumen de muestra para un tubo colorimétrico. Las posiciones de carrera completa (100 ml) y media carrera (50 ml) están marcadas por una línea roja en el eje de la bomba, y el asa se bloquea con precisión en tales posiciones. Cuando la toma de la muestra es realizada con media carrera se debe multiplicar su valor por 2 para obtener el valor real de la medida (Ver Figura 3.19).



Figura 3.19. Bomba GASTEC Modelo GV-110

TUBOS COLORÍMETRICOS

Son tubos de vidrio relleno de un material poroso (sólido granulado como gel de sílice u óxido de aluminio) impregnado de una sustancia química reactiva que da una mancha de una determinada coloración, la longitud de la mancha producida marca la concentración de contaminantes según el volumen de gas que ha circulado.

Es una herramienta que se utiliza para la medición y sondeo de gases y vapores, estos tubos permiten cuantificar rápida y económicamente una variedad de compuestos a través de una reacción química que se da específicamente con el compuesto a identificar, el cual produce un color característico que brinda una aproximación de la cantidad de compuesto existente en la medición (Figura 3.20).



Figura 3.20. Tubos Colorimétricos.

3.2.4.3. Procedimiento Experimental para Pruebas de Generación de H₂S con Crudo Aditivado

El procedimiento a describir consiste en determinar la disminución de H₂S generado mediante la aplicación de aditivos formulados en PDVSA-Intevep, los cuales fueron previamente seleccionados después de determinar la capacidad de absorción que poseen.

La mezcla del aditivo con el crudo genera un crudo aditivado, el mismo fue sometido a condiciones de temperatura, presión y tiempo establecido en el proceso de aquatermólisis, con un contenido de agua determinado en el proceso de generación del gas sulfuro de hidrógeno. La proporción utilizada es 80% crudo y 20% de agua, debido a que representa la saturación de agua presente en los yacimientos.

Establecida la proporción óptima se procede a realizar la prueba en la cual:

- ✓ Se toma el vaso del reactor autoclave y en él se pesa los 80 g de crudo.
- ✓ Seguidamente se le añade una cantidad en ml de aditivo y se procede a agitar manualmente hasta obtener una mezcla homogénea entre el aditivo y el crudo.
- ✓ Continuando se procede a pesar los 20g de agua de formación logrando así completar el sistema.

- ✓ No obstante, se coloca la tapa del reactor y se procede a cerrarla de la misma forma que las pruebas anteriores, ajustando los tornillos diametralmente opuesto.
- ✓ Luego se verifica si existe fuga en el reactor, para ello se presuriza el reactor con gas Nitrógeno (N_2), pasando nitrógeno a baja presión (80 psi) durante 30 segundos y manteniendo las válvulas abiertas, esto es para hacer un desairado.
- ✓ Después se cierra la válvula de salida y se presuriza con nitrógeno a alta presión (1500 psi) hasta alcanzar una presión de aproximadamente 700 psi, ya alcanzada la presión se cierra la válvula de entrada.
- ✓ Por consiguiente, el reactor se introduce en un recipiente con agua, de tal manera que se verifica que no salgan burbujas por ningún lado y así se comprueba que el reactor está completamente cerrado.
- ✓ Luego el reactor se despresuriza y posteriormente se le inyecta gas metano (CH_4).
- ✓ Ya preparado el reactor se procede a colocarlo en una manta de calentamiento.
- ✓ Siguiendo se coloca la termocupla en el reactor.
- ✓ Después se enciende los controladores de temperatura, los cuales deben alcanzar la temperatura establecida ($280^{\circ}C$).
- ✓ Continuando se reporta la presión del reactor cuando alcance la temperatura y se deja el equipo encendido hasta que finalice el tiempo establecido, los cuales fueron 24 y 96 horas.
- ✓ Después de transcurrido el tiempo, se apaga los controladores y se reporta la presión final, en ese mismo instante se realiza la toma de la muestra mediante el uso de tubos colorimétricos y se reporta la cantidad de H_2S generado.
- ✓ Por último después de disminuir la temperatura se procede con el desmontaje, recolección de la muestra y limpieza de los equipos. Las muestras recolectadas son enviadas a química analítica para el estudio de sus propiedades físico-química al igual que la prueba anterior.

3.2.4.3.1. Materiales y equipos

A continuación se presentan los materiales y equipos utilizados para la realización de la prueba mencionada anteriormente:

- ❖ Reactor autoclave de 300 ml de capacidad.
- ❖ Manómetro.
- ❖ Termocupla.
- ❖ Controladores de temperatura.
- ❖ Manta de calentamiento.
- ❖ Válvulas.
- ❖ Sistema de medición.
- ❖ Bomba GASTEC.
- ❖ Tubos colorimétricos.

3.2.4.4. Procedimiento Experimental para Pruebas de Generación de H₂S con Crudo tratado con ECE

El procedimiento a describir consiste en determinar la disminución de H₂S generado mediante la implementación de enzimas producidas en PDVSA-Intevep. Para la realización de esta prueba se llevó a cabo una serie de pasos los cuales consisten en:

- ✓ Tomar el vaso del reactor autoclave y en él se pesa los 100 g de la Emulsión Enzimática, para este caso no es necesario pesar agua de formación ya que la misma está incorporada en la solución enzimática y en la emulsión.
- ✓ No obstante, se coloca la tapa del reactor y se procede a cerrarla de la misma forma que las pruebas anteriores, ajustando los tornillos diametralmente opuesto.
- ✓ Luego se verifica si existe fuga en el reactor, para ello se presuriza el reactor con gas Nitrógeno (N₂), pasando nitrógeno a baja presión (80 psi) durante 30 segundos y manteniendo las válvulas abiertas, esto es para hacer un desairado.

- ✓ Después se cierra la válvula de salida y se presuriza con nitrógeno a alta presión (1500 psi) hasta alcanzar una presión de aproximadamente 700 psi, ya alcanzada la presión se cierra la válvula de entrada.
- ✓ Por consiguiente, el reactor se introduce en un recipiente con agua, de tal manera que se verifica que no salgan burbujas por ningún lado y así se comprueba que el reactor está completamente cerrado.
- ✓ Luego el reactor se despresuriza y posteriormente se le inyecta gas metano (CH_4).
- ✓ Ya preparado el reactor se procede a colocarlo en una manta de calentamiento.
- ✓ Siguiendo se coloca la termocupla en el reactor.
- ✓ Después se enciende los controladores de temperatura, los cuales deben alcanzar la temperatura establecida (280°C).
- ✓ Continuando se reporta la presión del reactor cuando esté alcance la temperatura y se deja el equipo encendido hasta que finalice el tiempo establecido, los cual fue de 24 horas.
- ✓ Después de transcurrido el tiempo, se apaga los controladores y se reporta la presión final, en ese mismo instante se realiza la toma de la muestra mediante el uso de tubos colorimétricos y se reporta la cantidad de H_2S generado.
- ✓ Por último después de disminuir la temperatura se procede con el desmontaje, recolección de la muestra y limpieza de los equipos. Las muestras recolectadas son enviadas a química analítica para el estudio de sus propiedades físico-química al igual que la prueba anterior.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en la realización de este trabajo especial de grado de acuerdo a la metodología descrita en el capítulo anterior.

4.1. Evaluación de los aditivos formulados en PDVSA-INTEVEP

En este trabajo se evaluaron algunos aditivos formulados en PDVSA-INTEVEP con utilización parcial de materia prima nacional, determinando su capacidad de absorción y comparados con aditivos comerciales a fin de examinar la eficiencia en mitigar y secuestrar el gas sulfuro de hidrógeno. Para ello, se empleó la Norma PDVSA N° PI-01-01-07 logrando así obtener el desempeño de las muestras. Esta norma hace mención que para la evaluación de los aditivos se establece un volumen de 5 ml de muestra y debe ser sometida a condiciones establecidas (Tabla 4.1) de manera tal, que se garantiza la confiabilidad en los resultados y las condiciones adecuadas para el tratamiento de las muestra.

Tabla 4.1. Condiciones para pruebas de Capacidad de Absorción en Líquidos

Temperatura (°C)	Tiempo (hrs)	Volumen (ml)	Presión (psi)
60	24	5	120

Con esta evaluación se tienen los resultados de la capacidad de absorción de cada aditivo, y estos posteriormente serán evaluados en condiciones de inyección de vapor en crudos extrapesados para evaluar su capacidad de mitigación de sulfuro de hidrógeno, e impacto en la composición del crudo. A continuación en la Tabla 4.2, se presentan los resultados obtenidos de los aditivos sometidos a las pruebas de capacidad de absorción.

Tabla 4.2. Capacidad de Absorción de los Aditivos.

Muestra	Cap. (lb H₂S /gal sec.)	Error
FX	0,49	0,05
LU-6	0,57	0,04
LU-7	0,44	0,09
LU-8	0,39	0,10
A8	0,50	0,02
Lodo Rojo	0,46	0,04
ECE	0,47	0,15
Aditivo Comercial	1,88	0,03

Los resultados de la capacidad de absorción indican que los aditivos formulados en PDVDSA-Intevep tienen capacidades de absorción entre 0,4-0,5 (lbH₂S/galsec), baja si se compara con la absorción obtenida por el aditivo comercial, sin embargo, esta tendencia de capacidad de absorción obtenida está en concordancia con las reportadas en la literatura para compuestos tipo amina y alcalonaminas, utilizados convencionalmente para el endulzamiento del gas, el cual está en el orden de 0,3 a 0,5 g lbH₂S/g sec, en donde la función amino genera la concentración de iones hidróxilos para neutralizar el H₂S generado y la función del grupo alcohol, facilita la disolución de compuestos en la matriz de la muestra. Los resultados reportados son el promedio obtenido de las pruebas realizadas por triplicado.

En el Gráfico 4.1, se observa la tendencia en los valores de capacidad de absorción de los aditivos evaluados, son muy similares entre sí, con excepción del aditivo comercial, que su capacidad de absorción es aproximadamente cuatro veces mayor. En cuanto al aspecto físico de las muestras posterior al proceso de absorción, se nota que el aditivo comercial formo una pasta blanca en el fondo del reactor, difícil de remover y manipular, (Figura 4.1), mientras que el resto de las muestras se mantiene

líquida, con un ligero cambio de color y la formación de una delgada capa de líquido de color marrón o negro (Ver Figura 4.2 hasta 4.4), del cual se infiere que es parte de los compuestos azufrados absorbidos, del tipo mercaptanos o sulfuros de hidrocarburos.

Considerando estos rangos de absorción se seleccionaron 5 muestras de las evaluadas para el estudio del proceso de inyección de vapores en presencia de aditivos químicos para los crudos Bare y Melones.

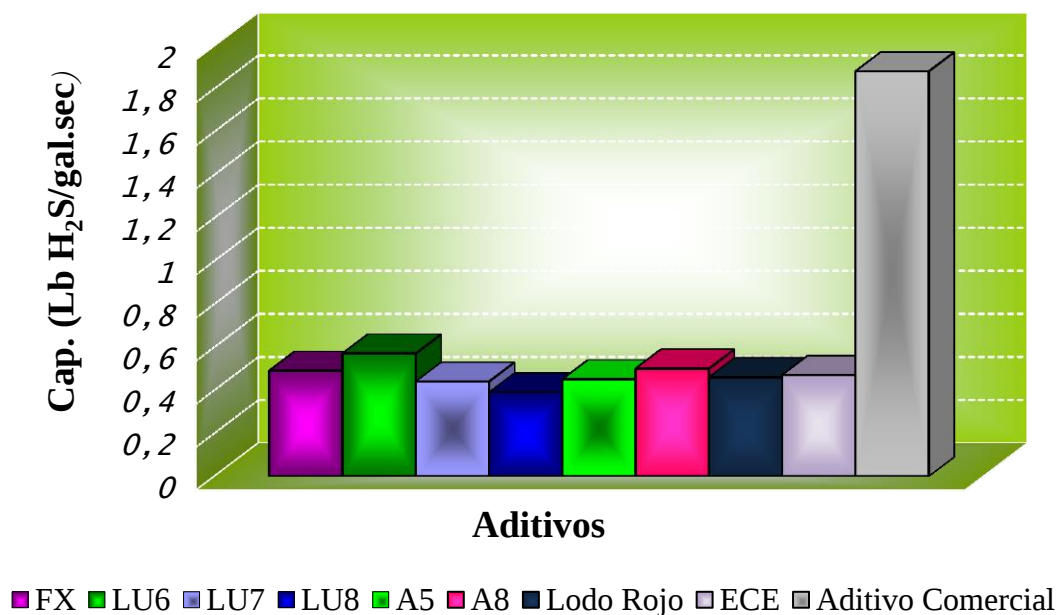


Gráfico 4.1. Capacidad de Absorción de los aditivos evaluados.

Después de realizar las pruebas de capacidad de absorción, las muestras obtenidas son recolectadas y almacenadas para observar el cambio que las mismas presentan al ser sometidas a condiciones y evaluación posterior al proceso de capacidad de absorción.



Figura 4.1. Muestra post-prueba de Capacidad de Absorción del Aditivo Comercial

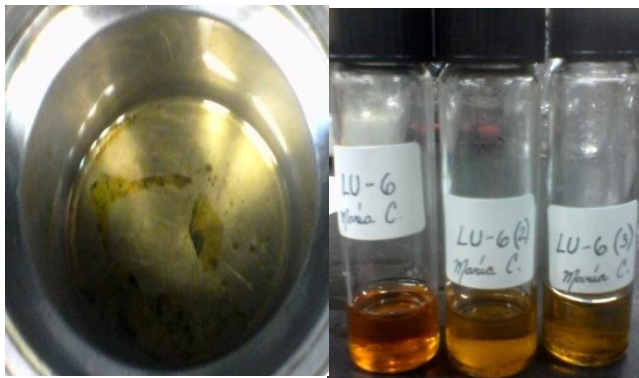


Figura 4.2. Muestra post-prueba de Capacidad de Absorción del Aditivo LU-6.



Figura 4.3. Muestra post-prueba de Capacidad de Absorción del Aditivo A8.



Figura 4.4. Muestra post-prueba de Capacidad de Absorción del Aditivo FX.

En el aditivo comercial, la formación de la pasta blanca gelatinosa, podría ser asociada con una polimerización o descomposición del producto, el cuál será posteriormente evaluado, la formación de la pasta podría acarrear problemas de posible taponamiento en el yacimiento o en las tuberías, así como cambiar las propiedades físicas del crudo tal como la viscosidad y la densidad.

Adicionalmente, se midió el pH de estos aditivos encontrándose que los formulados en INTEVEP son de naturaleza básica, el ECE es neutro, mientras que el aditivo comercial presenta un pH ácido. Por lo que se asume, que el proceso de absorción/eliminación de compuestos azufrados para el aditivo comercial no es mediante neutralización, se infiere que puede ocurrir una quimisorción o reacción química que genera un producto de reacción de aspecto polimérico, cuya composición y naturaleza deber ser analizada. Su solubilidad en agua refleja su polaridad, y probablemente esta condición favorece una disolución parcial de H_2S , ocurriendo entonces dos procesos una reacción química y una solubilización del ácido, favoreciendo de esta manera la capacidad de absorción observada. Bajos valores de pH pueden provocar la corrosión de las tuberías de producción y altos valores de pH pueden disminuir el desempeño de los aditivos. En la Tabla 4.3 se presentan los valores de pH correspondiente a cada aditivo. Mientras que en el gráfico 4.2 se presenta la comparación del pH de los aditivos evaluados.

Tabla 4.3. pH de los Aditivos.

Aditivos	pH
FX	8,460
LU-6	8,140
LU-7	8,203
LU-8	8,541
A5	8,485
A8	8,730
Lodo Rojo	8,325
ECE	7
Aditivo Comercial	4,537

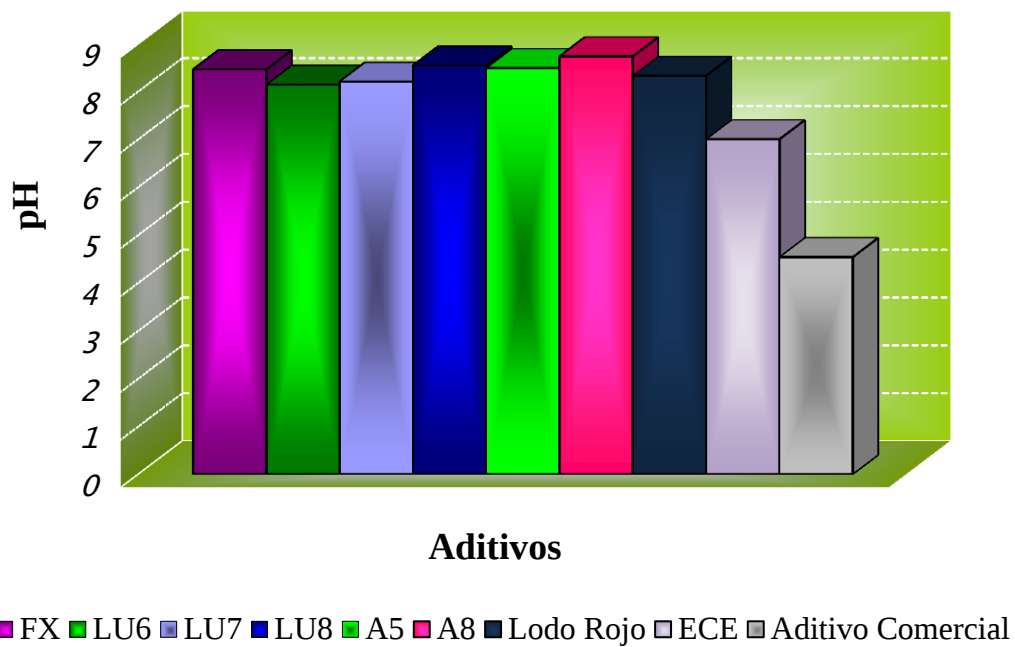


Gráfico 4.2. pH de los Aditivos.

4.2. Caracterización de los Crudos

Para la caracterización de los crudos utilizados se emplearon técnicas analíticas capaces de evaluar las propiedades físico-químicas y la composición de los crudos Bare y Melones, objeto de este estudio.

La destilación simulada se realizó siguiendo la norma ASTM D-7169. En las Figuras 4.5 y 4.6 se presentan las curvas de destilación simulada, en donde se aprecia las características de poca volatilidad de los crudos evaluados, el 20% de la fracción más liviana del crudo Bare tiene un punto inicial de ebullición de 180 °C, mientras que para el crudo Melones es de 200 °C.

En las Tablas 4.4 y 4.5 se presentan los puntos de ebullición correspondiente a los crudos evaluados.

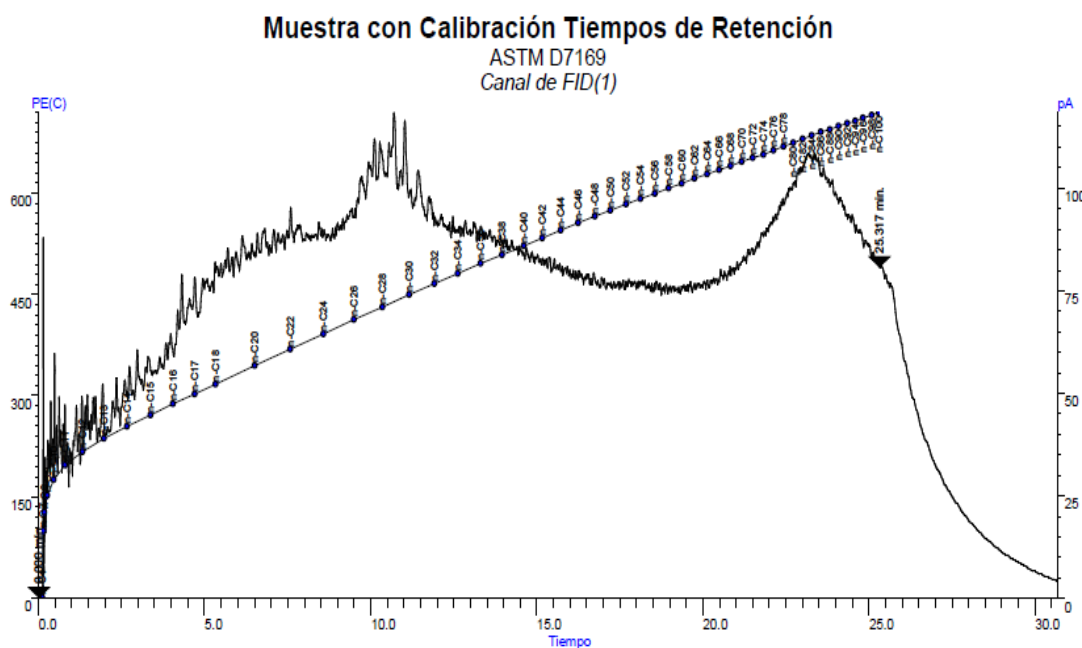


Figura 4.5. Curva de Destilación simulada del Crudo Bare.

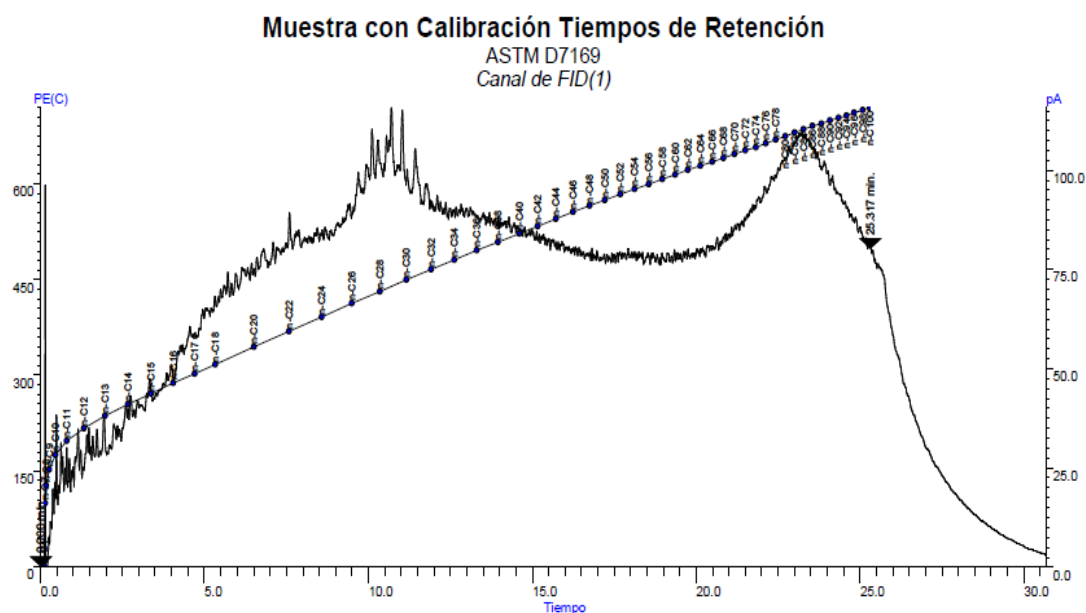


Figura 4.6. Curva de Destilación simulada del Crudo Melones.

Tabla 4.4. Punto de ebullición de los componentes del Crudo Bare.

Tabla Puntos Ebullición (%Off)
ASTM D7169
Canal de FID(1)

%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)
IBP	181.7	21.00	390.5	42.00	516.2	63.00	649.0
1.00	201.4	22.00	397.3	43.00	522.5	64.00	654.0
2.00	224.3	23.00	403.9	44.00	529.0	65.00	659.0
3.00	241.8	24.00	410.3	45.00	535.5	66.00	664.6
4.00	255.8	25.00	416.4	46.00	541.9	67.00	670.2
5.00	267.5	26.00	422.1	47.00	548.6	68.00	674.7
6.00	278.7	27.00	427.5	48.00	555.5	69.00	680.1
7.00	289.1	28.00	433.0	49.00	562.2	70.00	684.7
8.00	297.5	29.00	438.6	50.00	568.7	71.00	689.1
9.00	305.7	30.00	444.2	51.00	575.1	72.00	693.1
10.00	313.5	31.00	450.0	52.00	581.6	73.00	697.4
11.00	321.1	32.00	455.7	53.00	588.0	74.00	701.9
12.00	328.6	33.00	461.5	54.00	594.3	75.00	706.2
13.00	336.0	34.00	467.4	55.00	600.6	76.00	711.3
14.00	343.3	35.00	473.3	56.00	607.1	77.00	716.1
15.00	350.2	36.00	479.4	57.00	613.3		
16.00	357.0	37.00	485.7	58.00	619.7		
17.00	363.8	38.00	492.1	59.00	625.9		
18.00	370.5	39.00	498.3	60.00	631.7		
19.00	377.1	40.00	504.1	61.00	637.5		
20.00	383.9	41.00	510.1	62.00	643.3		

Tabla 4.5. Punto de ebullición de los componentes del Crudo Melones.

Tabla Puntos Ebullición (%Off)							
ASTM D7169							
Canal de FID(1)							
<u>%Off</u>	<u>PE(C)</u>	<u>%Off</u>	<u>PE(C)</u>	<u>%Off</u>	<u>PE(C)</u>	<u>%Off</u>	<u>PE(C)</u>
IBP	200.3	21.00	415.8	42.00	542.8	63.00	668.1
1.00	218.8	22.00	421.8	43.00	549.4	64.00	672.9
2.00	243.3	23.00	427.4	44.00	556.3	65.00	677.8
3.00	261.1	24.00	433.1	45.00	562.8	66.00	682.7
4.00	275.8	25.00	438.8	46.00	569.3	67.00	687.1
5.00	289.2	26.00	444.7	47.00	575.6	68.00	691.4
6.00	299.6	27.00	450.5	48.00	581.9	69.00	695.1
7.00	309.4	28.00	456.3	49.00	588.2	70.00	700.0
8.00	318.5	29.00	462.2	50.00	594.4	71.00	704.1
9.00	327.3	30.00	468.2	51.00	600.4	72.00	708.7
10.00	335.9	31.00	474.2	52.00	606.8	73.00	713.9
11.00	344.1	32.00	480.3	53.00	612.8	74.00	719.1
12.00	351.8	33.00	486.7	54.00	619.0		
13.00	359.5	34.00	493.1	55.00	625.0		
14.00	366.9	35.00	499.3	56.00	630.7		
15.00	374.0	36.00	505.1	57.00	636.3		
16.00	381.3	37.00	511.1	58.00	641.9		
17.00	388.4	38.00	517.3	59.00	647.5		
18.00	395.5	39.00	523.5	60.00	652.6		
19.00	402.6	40.00	530.0	61.00	657.2		
20.00	409.4	41.00	536.5	62.00	662.6		

La distribución porcentual de los puntos de ebullición son indicativos de fracciones no volátiles y es un reflejo de lo que sería el comportamiento de los crudos en las torres de destilación, a fin de predecir los rendimientos. Siendo los datos de puntos de ebullición un parámetro clave en la caracterización de las corrientes del petróleo. En los resultados obtenidos, se puede apreciar en ambos gráficos que existen componentes con punto de ebullición mayor de 600 °C y un tiempo de retención menor a 30 minutos.

Del mismo modo se realizaron las evaluaciones de contenido de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, metales presentes, viscosidad y densidad, donde se refleja la alta viscosidad del crudo a la temperatura de yacimiento, relacionado con su contenido de asfaltenos. En la Tabla 4.6 se resumen los datos de caracterización del Crudo Bare y del Crudo Melones, las cuales definen sus propiedades.

Tabla 4.6. Propiedades Físicas-Químicas del Crudo Bare y Melones.

ANÁLISIS		CRUDO BARE		CRUDO MELONES	
SARA (% p/p)	Saturados	16± 2		17± 2	
	Aromáticos	34± 2		36± 2	
	Resinas	38± 2		33± 2	
	Asfáltenos	11± 2		12± 2	
Componentes presentes en el Crudo (mg/l)	Níquel	94,0		85,2	
	Vanadio	380,0		360,0	
	Hierro	4,66		2,42	
Viscosidad Dinámica (mPas) D: 20 1/s	Temperatura de Yacimiento (°C)	61°C	25717	55°C	4235
		60°C	30932	53°C	4636
		58°C	43938	50°C	5368
Densidad (g/cm ³)	Temperatura de Yacimiento y Superficie (°C)	61°C	0,9985	55°C	0,9782
		60°C	0,9994	53°C	0,9807
		58°C	1,0010	50°C	0,9823
		20°C	1,0145	20°C	1,0016
°API	Temperatura de Yacimiento y Superficie (°C)	61°C	8,19	55°C	10,64
		60°C	8,19	53°C	10,35
		58°C	8,16	50°C	10,27
		20°C	7,74	20°C	9,53

4.3. Pruebas de Generación de H₂S (Aquatermólisis)

Para estimar el comportamiento del crudo al ser sometido a procesos de inyección de vapor y evaluar las reacciones de aquatermólisis in-situ que tienen lugar en el crudo, se planteó utilizar un sistema libre de arena de yacimiento, de tal manera que se evitó el efecto catalítico que la presencia de esta produce en la generación de los gases agrios; agua de formación; crudo extra pesado y condiciones de inyección de vapor en periodos de tiempo de reacción de 24 y 96 horas, con una variación de porcentaje de agua entre 5 y 25%, de tal manera que se pueda apreciar los cambios efectuados en las propiedades de los crudos, una vez que los mismos se les aplique una estimulación térmica.

Se estableció una temperatura de 280°C porque está dentro de la ventana operacional para el proceso de aquatermólisis y debido a que las condiciones del yacimiento del campo Bare para la estimulación con vapor, así lo determinan.

No obstante, para estudiar el efecto del contenido de agua en la generación de H₂S se evaluaron porcentajes de agua comprendidos entre 5 y 25%. El contenido de agua en este proceso constituye, la fuente de hidrógeno para la reacción de aquatermólisis. Las condiciones de presión establecidas están entre 550-1200 psi y 500-1000 psi, que corresponden a las condiciones de yacimiento del crudo Bare y crudo Melones respectivamente.

Según Maity, Ancheyta & Marroquin (2001), en presencia de agua, la reacción química para una reacción de aquatermólisis es la siguiente:



La reacción de aquatermólisis en general involucra el rompimiento de los enlaces C-C, C-O y C-S de las moléculas que constituyen el petróleo, el rompimiento de estos enlaces requiere de temperaturas altas, ciertas condiciones de presión y catalizadores para alcanzar la energía térmica de rompimiento de estos enlaces en compuestos lineales y ciclícos-aromáticos contenidos en el crudo, convirtiendo estos compuestos a fracciones de menor peso molecular y componentes más livianos, como los saturados y aromáticos, favoreciendo de esta manera una reducción de la viscosidad del crudo. Sin embargo, también puede ocurrir un incremento de la viscosidad del crudo por la presencia de compuestos metálicos de carácter ácido, como el vanadio, provocando reacciones de polimerización ácida en el crudo. La ruptura del enlace C-S en los compuestos azufrados de menor peso molecular contenidos en el crudo produce H₂S, es por ello que se ha establecido en este estudio medir la cantidad de H₂S generada como una medida indirecta de las reacciones que están ocurriendo en el seno del crudo, bajo condiciones de inyección de vapor.

4.3.1. Efecto del tiempo y contenido de agua en la reacción de aquatermolisis.

Al estudiar el efecto de la variación del contenido de agua, a un tiempo de reacción de 24 horas, se aprecia que cantidad de H_2S generada por el crudo Bare (Tabla 4.7), es independiente de la cantidad de agua utilizada en el rango estudiado, (5-25%). El mismo comportamiento se observa para el crudo Melones, por lo que se infiere que los compuestos azufrados más reactivos presentes en la matriz del crudo, del tipo sulfuros y mercaptanos sufren un rompimiento de los enlaces C-S para generar una cantidad constante de H_2S , en las condiciones estudiadas, 280°C, 24 horas de reacción y ausencia de catalizador.

Tabla 4.7. Generación de H_2S obtenido a 24 horas y T: 280°C.

% de H_2O	Crudo	Po (psi)	Pf (psi)	ppm de H_2S
5	Bare	500	600	5000
	Melones	500	600	10000
10	Bare	550	700	5000
	Melones	600	750	10000
15	Bare	600	700	5000
	Melones	650	750	10000
20	Bare	600	800	5000
	Melones	600	800	10000
25	Bare	700	850	5000
	Melones	600	700	10000

Al evaluar el efecto del tiempo de reacción, se observa un incremento en la cantidad de gas ácido generado, indicativo que se favorece el rompimiento adicional de compuestos azufrados menos reactivos, como sulfuros y mercaptanos ramificados o cíclicos, generando en consecuencia concentraciones más altas del H_2S (Tabla 4.8). A manera de referencia se tiene que la energía requerida para romper un enlace C-S es de 65 Kcal/mol, mucho menor que el requerido para romper los enlace C-H de carbonos primarios el cuál es de 95 Kcal/mol es por ello que al ser el enlace C-S más lábil, la energía de enlace será la que determine la probabilidad de que se

produzca mayor cantidad de H_2S , producto de la escisión de estos enlaces y las reacciones sucesivas y consecutivas que tiene lugar en el seno del crudo, cuando se alcanza la energía para estos procesos de pirolisis.

Tabla 4.8. Generación de H_2S obtenido a 96 horas y T: 280°C

% de H_2O	Crudo	Po (psi)	Pf (psi)	ppm de H_2S
5	Bare	500	600	10000
	Melones	500	700	10000
10	Bare	600	800	10000
	Melones	600	800	20000
15	Bare	750	950	10000
	Melones	650	800	20000
20	Bare	600	800	10000
	Melones	500	700	20000
25	Bare	600	800	10000
	Melones	550	700	20000

En el gráfico 4.3 se resumen las tendencias observadas de la generación de H_2S para ambos crudos, correspondiente a los tiempos de reacción de 24 y 96 horas. Estas medidas fueron realizadas con tubos colorimétricos (Figura 4.7), manteniendo la temperatura del sistema a 280°C, aunque no son del todo precisas, ya que se estima que el error de medida de los tubos colorimétricos es de 20% se tienen los valores relativos al comparar la generación de gas bajo las mismas condiciones, a dos tiempos diferentes 24 y 96 horas.



Figura 4.7. ppm de H_2S de la muestra con un corte de H_2O de 20% a 96 horas del Crudo Melones.

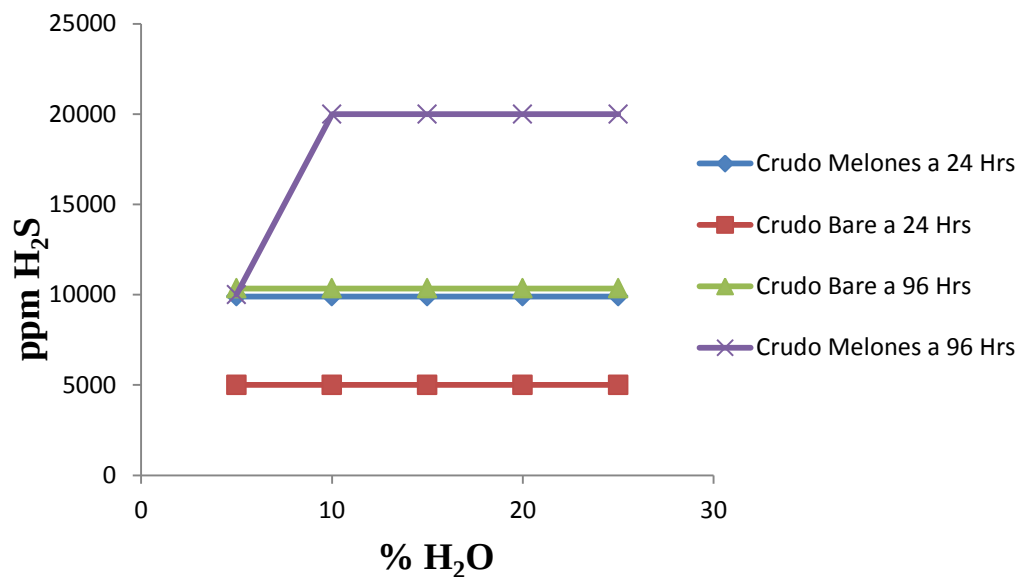


Gráfico 4.3. Generación de H₂S del crudo Bare y Melones

4.3.2. Caracterización de los crudos después del proceso de aquatermólisis.

La caracterización de los crudos utilizados consiste en evaluar las propiedades físico-químicas de los crudos, antes y después de someter a los mismos a las pruebas establecidas. Por consiguiente, después del proceso de aquatermólisis se procedió a realizar los estudios de las propiedades Físico-Químicas. Es importante resaltar que por razones de costos y limitaciones se realizaron los más resaltantes, entre ellos, se encuentran la viscosidad, la densidad, °API y el análisis SARA.

En las Tablas 4.9 y 4.10 se presentan las viscosidades a diferentes temperaturas de las muestras sometidas al proceso de aquatermólisis correspondiente al crudo Bare y Melones.

Tabla 4.9. Viscosidades de las muestras post-prueba de aquatermólisis del crudo Bare.

% de H ₂ O	Temperatura (°C)	Viscosidad (mPas)	
		Tiempo: 24 (hrs)	Tiempo: 96 (hrs)
5	58	7589	6846
	60	7222	6130
	61	6521	5845
10	58	10127	7252
	60	9642	6799
	61	8563	6474
15	58	11197	6837
	60	10458	5934
	61	8960	5651
20	58	6171	16719
	60	5845	12355
	61	5286	9299
25	58	10822	8300
	60	9534	7305
	61	8890	6777
Crudo Bare (virgen)	58	5368	
	60	4636	
	61	4235	

Tabla 4.10. Viscosidades de las muestras post-prueba de aquatermólisis, del crudo sin tratar del Crudo Melones.

% de H ₂ O	Temperatura (°C)	Viscosidad (mPas)	
		Tiempo: 24 (hrs)	Tiempo: 96 (hrs)
5	50	36418	36101
	53	25180	24540
	55	21067	20300
10	50	45434	27670
	53	33636	19605
	55	27983	16201
15	50	47704	31315
	53	35637	21777
	55	30760	19530
20	50	44521	34572
	53	31971	23243
	55	27225	19859
25	50	48938	42444
	53	39269	28497
	55	31173	23285
Crudo Melones (Virgen)	50	43938	
	53	30932	
	55	25717	

En lo que respecta a la viscosidad del crudo Bare se observa que hay una tendencia a que esta incremente en función del contenido de agua utilizado en el proceso de aquatermólisis (Gráfico 4.4 y 4.5), por lo que se infiere que está ocurriendo una descomposición térmica de los hidrocarburos presentes en el crudo a través de una reacción en cadena que involucra radicales libres y recombinaciones formándose compuestos de naturaleza más pesada. Igualmente, puede ocurrir una polimerización ácida, la cual induce a un aumento de la viscosidad, debido a que posiblemente las moléculas generadas con el rompimiento enlaces C-S y C-O se repolimerizan o condensan creando moléculas de mayor peso molecular (55). Se puede observar que para los tiempos de reacción de 24 y 96 horas el proceso de aquatermólisis aumenta la viscosidad, en un 166%.

La tendencia en el comportamiento de viscosidad del crudo Melones (Gráficos 4.6 y 4.7), posterior al proceso de aquatermólisis, es a incrementar la viscosidad pero en menor proporción al observado en el crudo Bare. La viscosidad aumenta a medida que incrementa la proporción de agua utilizada en el proceso de aquatermólisis, con la excepción del valor observado, cuando se utiliza 5% de agua, que presenta una disminución de 17%.

En lo que respecta al gráfico 4.6 se observa que el tiempo de reacción es un factor predominante ya que para 96 horas todas las muestras disminuyen su viscosidad en comparación con la del crudo sin tratar, esta observación pareciera contradictoria, pero las moléculas grandes que no han sufrido un craqueo más severo tienen más enlaces que pueden romperse, aumentando la probabilidad de que ocurran nuevos rompimientos y generando compuestos de menor peso molecular, se tiene una disminución de la viscosidad de hasta 37%, mientras que para 24 horas de reacción prevalece la descomposición térmica vía radicales y recombinación de estos, pues se observa que estas tienden a aumentar la viscosidad.

Las condiciones de los procesos térmicos debe ser una combinación entre el tiempo de reacción y temperatura, las cuales son variables que determinan la conversión y las características de los productos terminados. A pesar de que el agua es la fuente de generación de hidrógeno, bajo las condiciones de inyección de vapor que se realizaron en este estudio, no se observa un cambio apreciable de la viscosidad del crudo en función del contenido de agua.

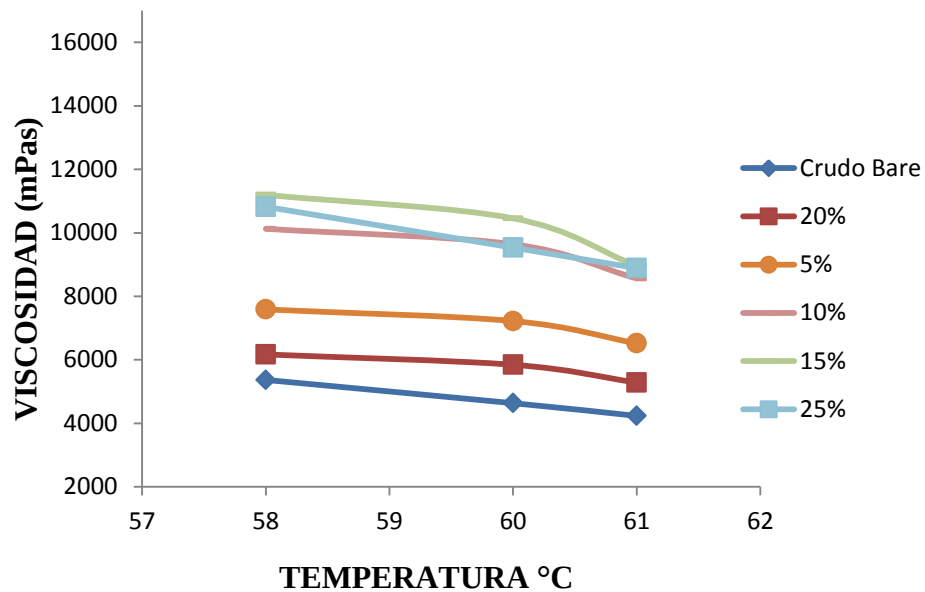


Grafico 4.4. Viscosidades de las muestras post-pruebas a 24 horas y del crudo sin tratar del Crudo Bare.

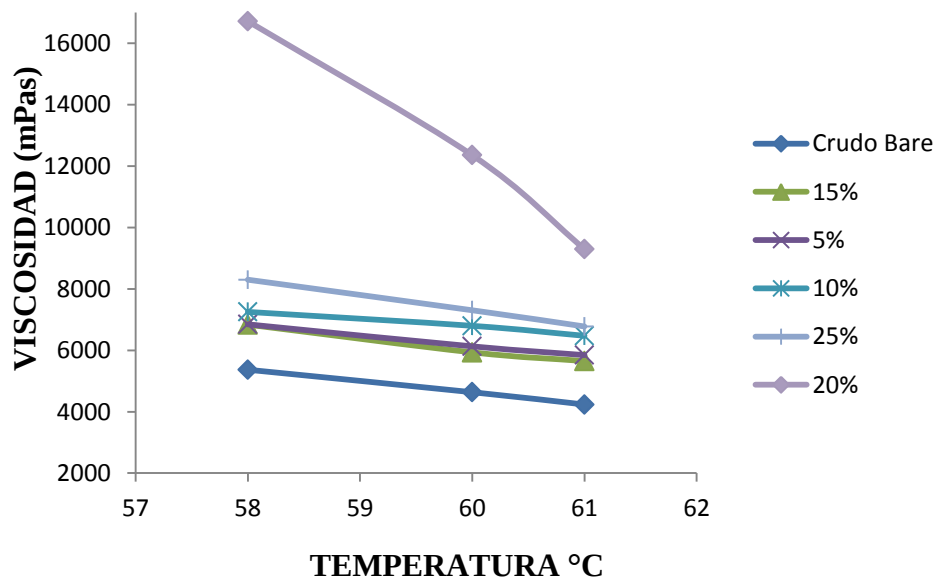


Grafico 4.5. Viscosidades de las muestras post-prueba a 96 horas y del crudo sin tratar del Crudo Bare.

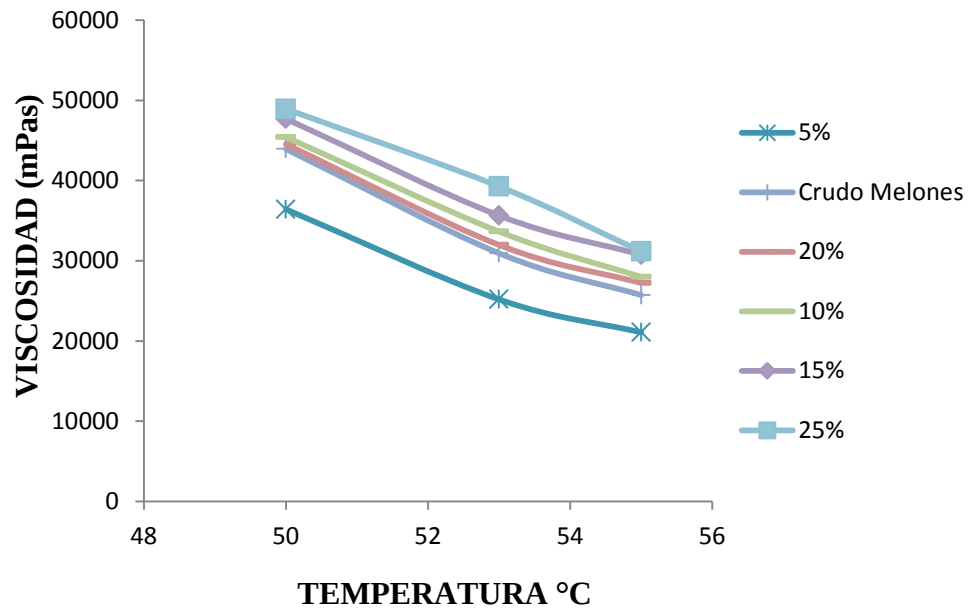


Grafico 4.6. Viscosidades de las muestras post-prueba a 24 horas y del crudo sin tratar del Crudo Melones.

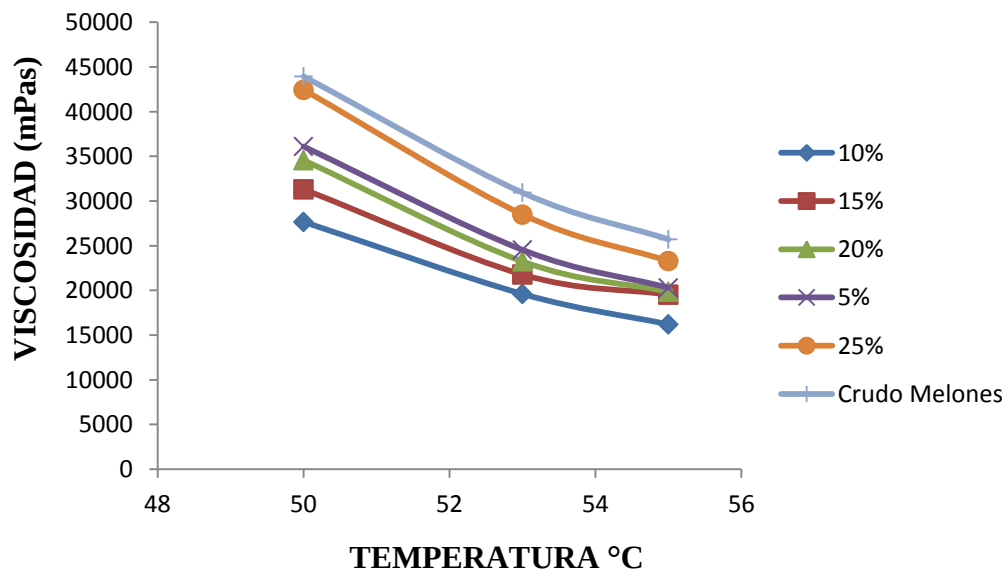


Grafico 4.7. Viscosidades de las muestras post-prueba a 96 horas y del crudo sin tratar del Crudo Melones.

Los resultados de densidad para el crudo Bare posterior al proceso de aquatermolisis (Gráficos 4.8 y 4.9) muestran una ligera tendencia a incrementar a medida que la proporción de agua varía influyendo en consecuencia en la fluidez y la gravedad API del crudo. Con respecto a los resultados obtenidos para el crudo Melones (Gráficos 4.10 y 4.11), se puede observar que para un tiempo de 24 horas, la menor densidad corresponde a un corte de agua de 20%, mientras que para un tiempo de reacción de 96 horas la menor densidad corresponde a un corte de agua de 5%, no obstante, al comparar las densidades con respecto a la temperatura en la mayoría de los casos, la densidad tiende a disminuir y aumenta en función de la cantidad de agua añadida.

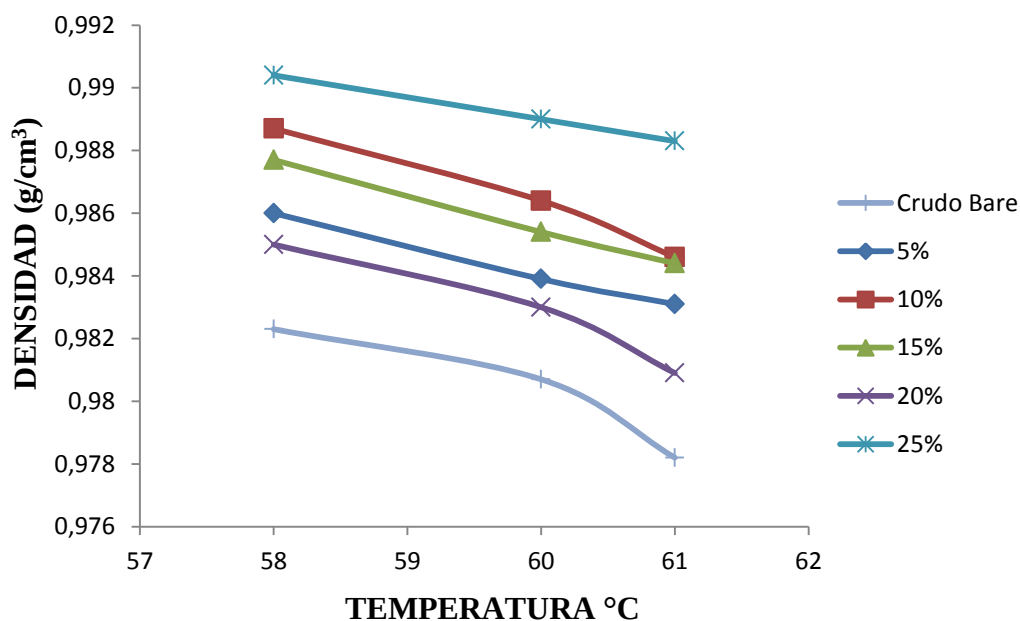


Grafico 4.8. Densidad de las muestras post-prueba a 24 horas y del crudo sin tratar del Crudo Bare.

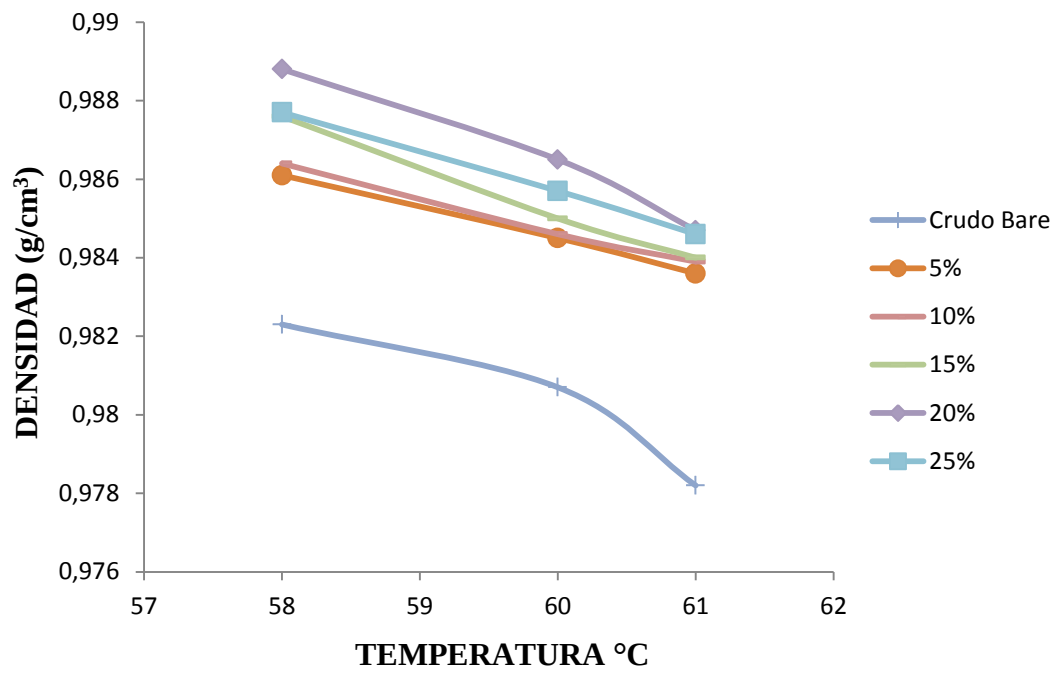


Grafico 4.9. Densidad de las muestras post-prueba a 96 horas y del crudo sin tratar del Crudo Bare.

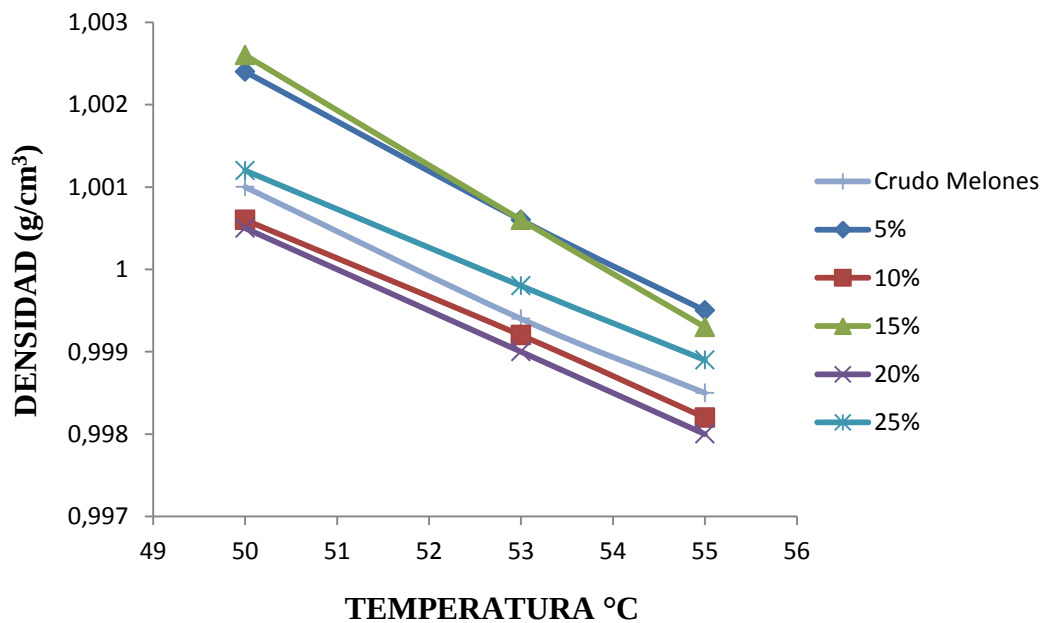


Grafico 4.10. Densidad de las muestras post-prueba a 24 horas y del crudo sin tratar del Crudo Melones.

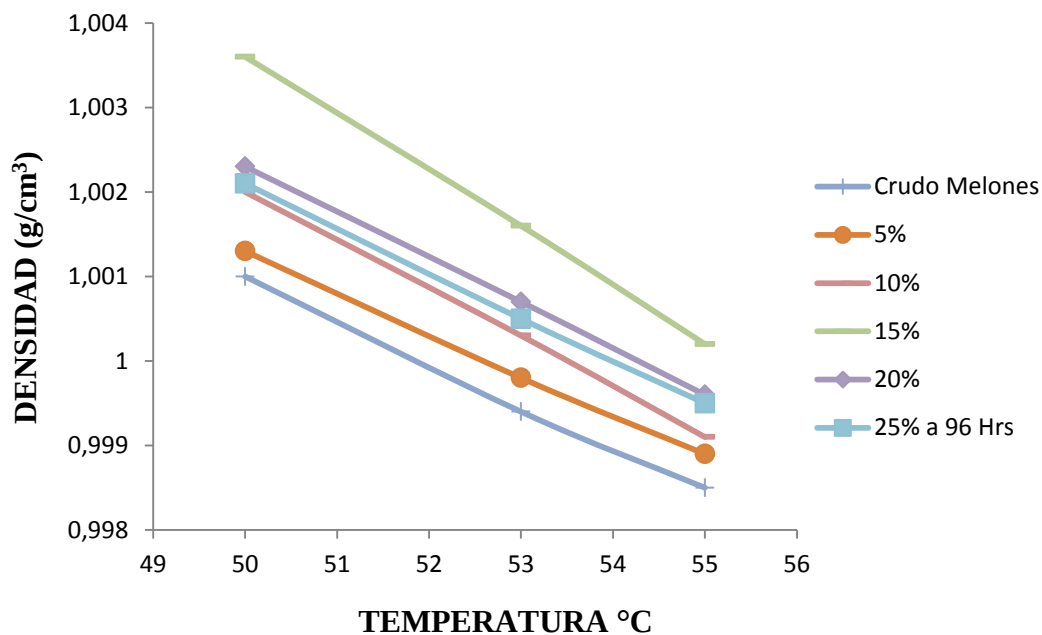


Grafico 4.11. Densidad de las muestras post-prueba a 96 horas y del crudo sin tratar del Crudo Melones.

En la Tabla 4.11 se presenta las densidades del agua a diferente temperatura, las cuales fueron utilizadas para determinar la gravedad API de las muestras, mientras que en las Tablas 4.12 y 4.13 se presentan los valores de gravedad API de las diferentes muestras obtenidas después del proceso de aquatermólisis correspondiente al crudo Bare y Melones. Se puede apreciar un leve incremento de la gravedad API con respecto a la temperatura de las muestras obtenidas después del proceso de aquatermólisis. Sin embargo, al realizar la comparación con respecto al crudo sin tratar se observa que para el crudo Bare todas las muestras tienden a disminuir la gravedad API (ver gráficos 4.10 y 4.11), en lo que respecta al crudo Melones a un tiempo de reacción de 24 horas existen muestras que después del proceso de aquatermólisis tienden a aumentar la gravedad API (ver gráfico 4.13) mientras que para un tiempo de reacción de 96 horas todas las muestras tienden a disminuir la gravedad API (ver gráfico 4.14).

Tabla 4.11. Densidad del agua a diferentes temperaturas.

Temperatura °C	Densidad (g/cm ³)
61	0,9826
60	0,9831
58	0,9842
55	0,9857
53	0,9866
50	0,9880
20	0,9983

Tabla 4.12. °API de las muestras post-prueba y del crudo sin tratar del Crudo Bare.

% de H ₂ O	Temperatura (°C)	Gravedad API	
		Tiempo: 24 (hrs)	Tiempo: 96 (hrs)
5	58	9,74	9,73
	60	9,88	9,80
	61	9,93	9,86
10	58	9,36	9,68
	60	9,53	9,78
	61	9,71	9,81
15	58	9,50	9,51
	60	9,67	9,73
	61	9,74	9,80
20	58	9,89	9,34
	60	10,01	9,51
	61	10,25	9,70
25	58	9,11	9,50
	60	9,16	9,63
	61	9,18	9,71
Crudo Bare (Virgen)	58	10,27	
	60	10,35	
	61	10,64	

Tabla 4.13. °API de las muestras post-prueba y del crudo sin tratar del Crudo Melones.

% de H ₂ O	Temperatura (°C)	Densidad (g/cm ³)	
		Tiempo: 24 (hrs)	Tiempo: 96 (hrs)
5	50	7,97	8,12
	53	8,02	8,13
	55	8,05	8,13
10	50	8,22	8,02
	53	8,22	8,06
	55	8,23	8,10
15	50	7,94	7,80
	53	8,02	7,88
	55	8,07	7,95
20	50	8,23	7,98
	53	8,24	8,01
	55	8,26	8,03
25	50	8,13	8,01
	53	8,13	8,03
	55	8,13	8,05
Crudo Melones (Virgen)	50	8,16	
	53	8,19	
	55	8,19	

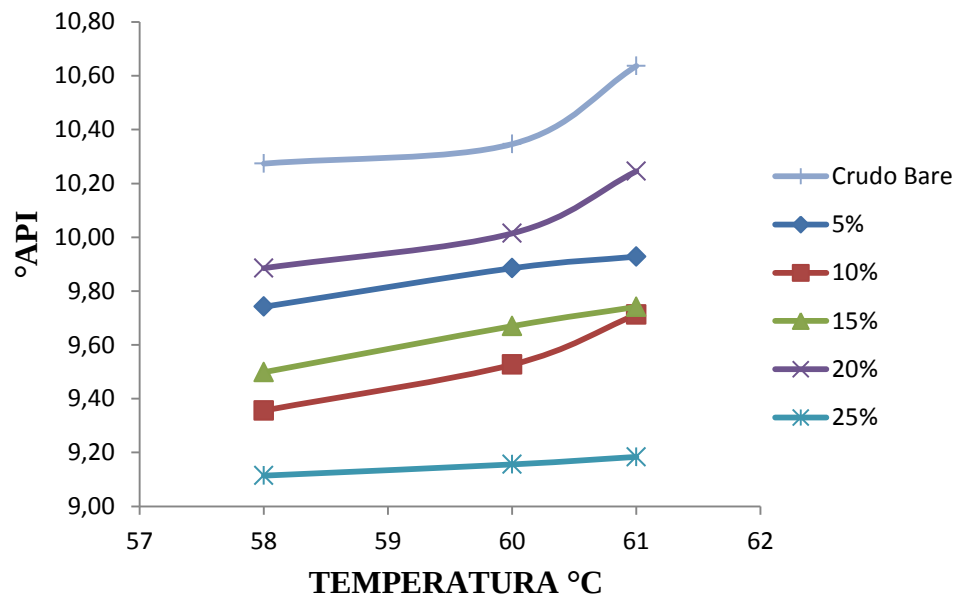


Grafico 4.12. °API de las muestras post-pruebas a 24 horas y del crudo sin tratar del Crudo Bare.

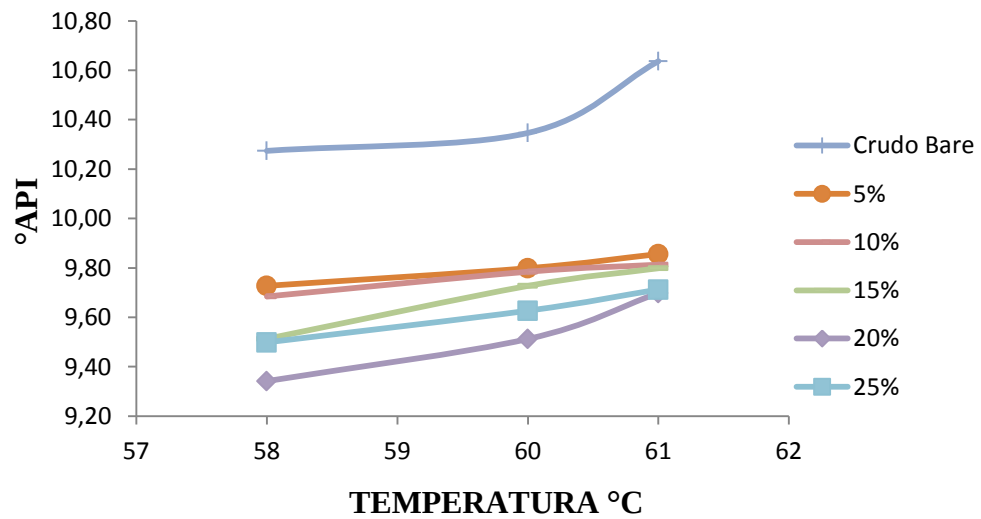


Grafico 4.13. °API de las muestras post-pruebas a 96 horas y del crudo sin tratar del Crudo Bare.

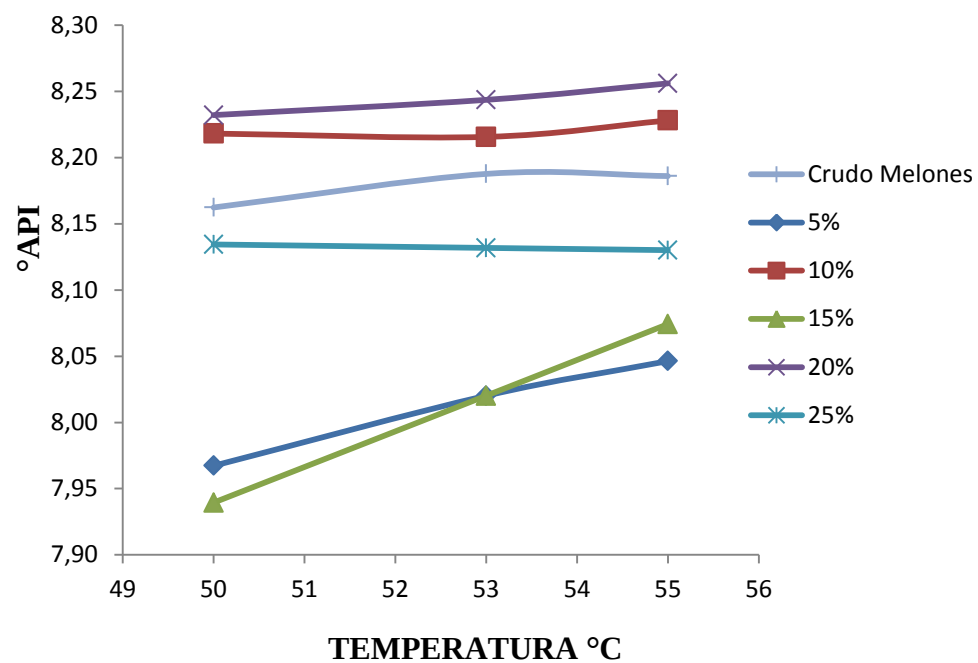


Grafico 4.14. °API de las muestras post-pruebas a 24 horas y del crudo sin tratar del Crudo Melones.

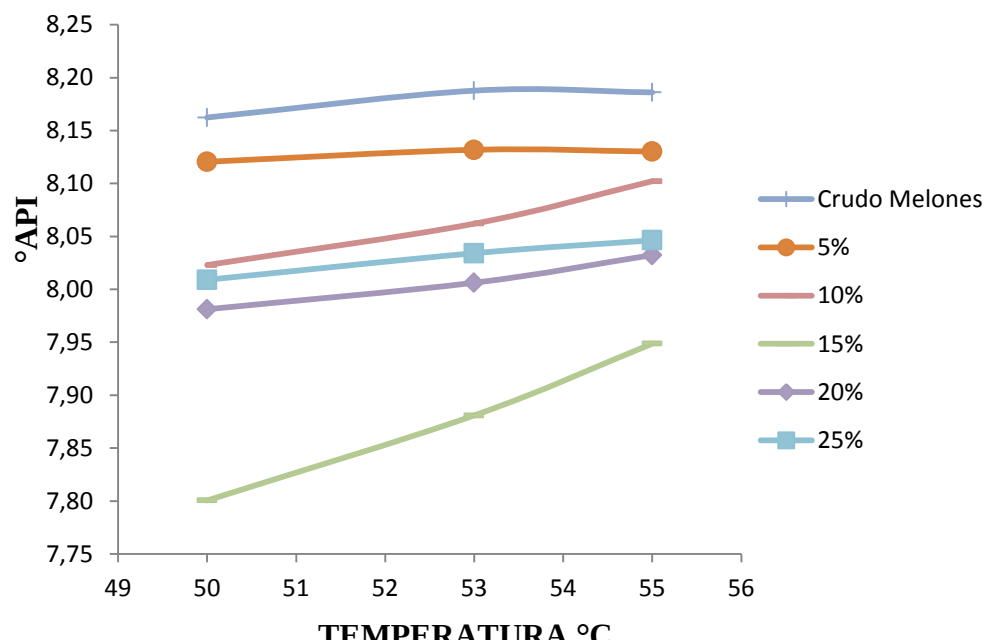


Grafico 4.15. °API de las muestras post-pruebas a 96 horas y del crudo sin tratar del Crudo Melones.

En resumen, las propiedades físicas como la gravedad API y la densidad dan información importante sobre el comportamiento de fluidez de las muestras y son indicadores del leve mejoramiento o conversión que se ha alcanzado en el crudo Melones, mientras que para el crudo Bare se obtiene que el proceso de aquatermolisis no lo favorece y produce un desmejoramiento en sus propiedades, debido a las reacciones de polimerización y condensación que forman compuestos de mayor peso molecular.

Los resultados de las propiedades físicas de las muestras de los crudos después de un proceso de aquatermolisis a diferentes proporciones de agua y tiempos de 24 y 96 horas en comparación con su respectivo crudo virgen, evidencian solo ligeramente variaciones composicionales de los crudos evaluados, notándose, por ejemplo incremento en la cantidad de saturados y aromáticos, y leve disminución del contenido de asfaltenos y resinas en el orden de 10 a 11% , el vapor de agua por sí solo no contribuye apreciablemente a la generación de compuestos o fracciones de menor peso molecular, sin embargo estos cambios son indicativos que los asfaltenos y resinas, sufren reacciones de conversión o reformación. .

En las tablas 4.14 y 4.15 se presentan el análisis SARA de las muestras de crudo después del proceso de aquatermolisis, evidenciando poco cambio composicional, ya que los valores de asfaltenos y resinas son muy similares si se comparan con el crudo virgen o sin tratamiento.

Tabla 4.14. SARA de las muestras post-pruebas y del crudo sin tratar del Crudo Bare.

% de H ₂ O	Análisis SARA	% (± 2)	
		Tiempo: 24 (hrs)	Tiempo: 96 (hrs)
5	Saturados	18,04	18,68
	Aromáticos	37,47	38,15
	Resinas	33,31	31,63
	Asfáltenos	11,18	11,54
10	Saturados	17,80	16,36
	Aromáticos	38,09	38,22
	Resinas	33,13	34,45
	Asfáltenos	10,98	10,96
15	Saturados	15,75	20,31
	Aromáticos	37,18	36,20
	Resinas	34,98	32,12
	Asfáltenos	12,09	11,37
20	Saturados	16,10	16,78
	Aromáticos	37,82	39,19
	Resinas	34,06	32,39
	Asfáltenos	12,02	11,65
25	Saturados	16,27	16,46
	Aromáticos	37,78	38,66
	Resinas	33,64	32,40
	Asfáltenos	12,31	12,48
Crudo Bare	Saturados	17,59	
	Resinas	36,10	
	Aromáticos	33,86	
	Asfaltenos	12,44	

Tabla 4.15. SARA de las muestras post-pruebas y del crudo sin tratar del Crudo Melones.

% de H ₂ O	Análisis SARA	% (± 2)	
		Tiempo: 24 (hrs)	Tiempo: 96 (hrs)
5	Saturados	16,35	14,82
	Aromáticos	37,25	38,20
	Resinas	36,24	36,52
	Asfáltenos	10,16	10,47
10	Saturados	15,02	14,67
	Aromáticos	38,02	38,19
	Resinas	35,72	36,67
	Asfáltenos	11,25	10,47
15	Saturados	12,71	12,81
	Aromáticos	36,13	37,82
	Resinas	39,72	38,25
	Asfáltenos	11,44	11,12
20	Saturados	13,11	12,59
	Aromáticos	39,33	37,04
	Resinas	35,81	38,86
	Asfáltenos	11,75	11,50
25	Saturados	12,65	12,53
	Aromáticos	36,41	36,83
	Resinas	38,53	39,42
	Asfáltenos	12,41	11,22
Crudo Melones	Saturados	16,21	
	Resinas	34,21	
	Aromáticos	38,32	
	Asfaltenos	11,25	

Los gráficos (ver gráficos 4.16 al 4.19) representan las fracción de saturados, Aromáticos, Resina y Asfaltenos.

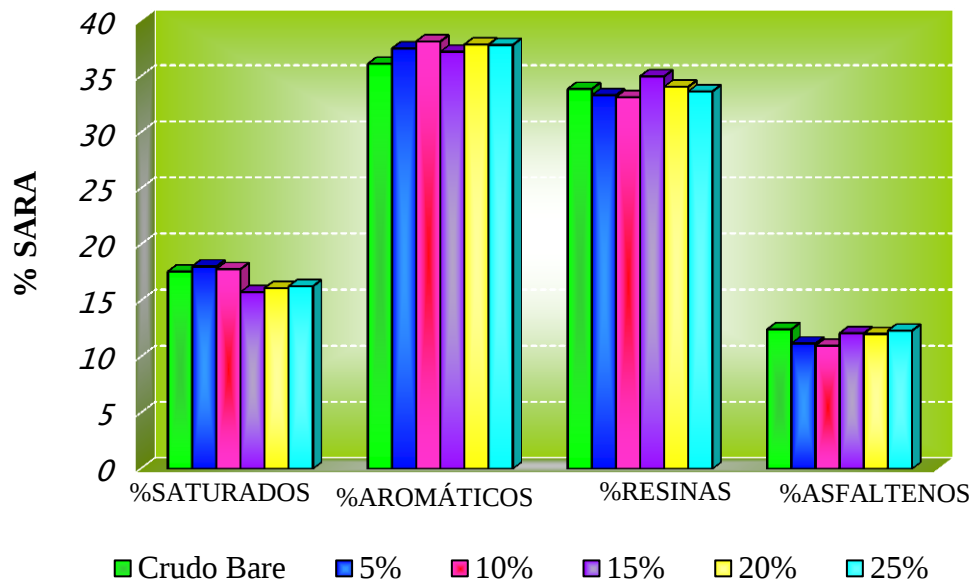


Grafico 4.16. SARA de las muestras post-pruebas a 24 horas y del crudo sin tratar del Crudo Bare.

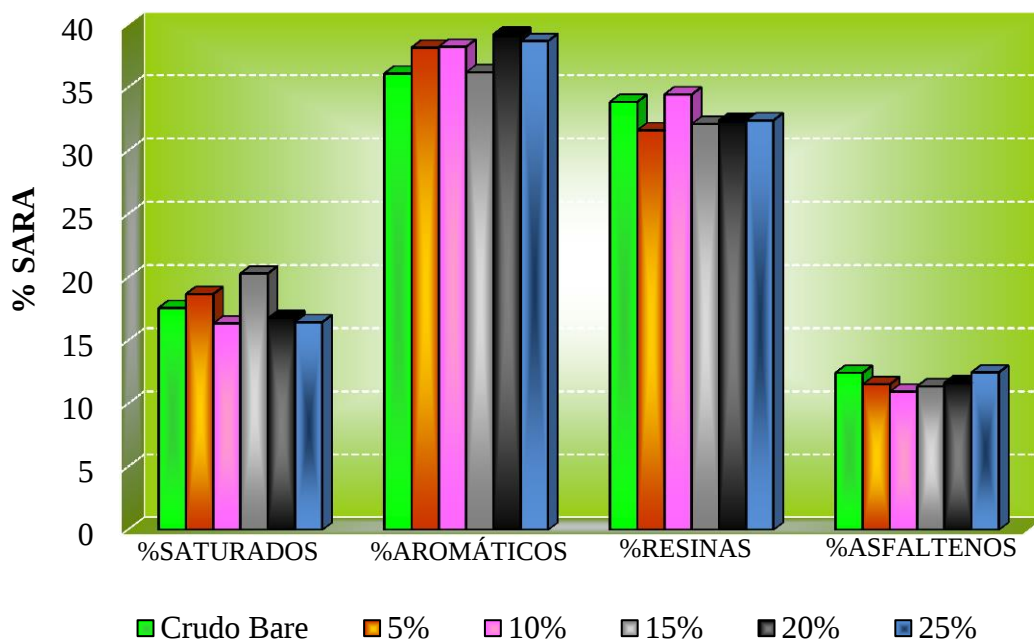


Grafico 4.17. SARA de las muestras post-pruebas a 96 horas y del crudo sin tratar del Crudo Bare.

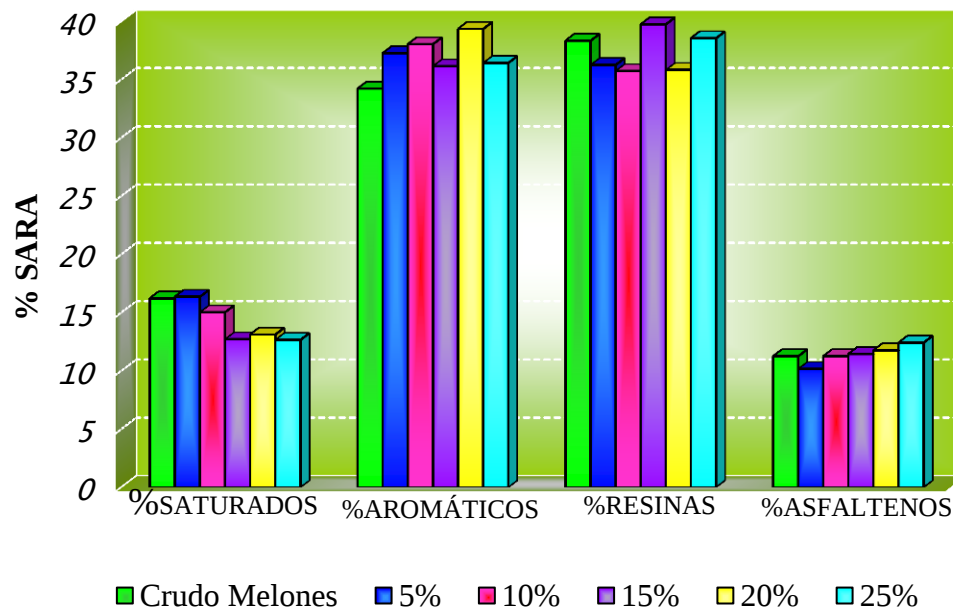


Grafico 4.18. SARA de las muestras post-pruebas a 24 horas y del crudo sin tratar del Crudo Melones.

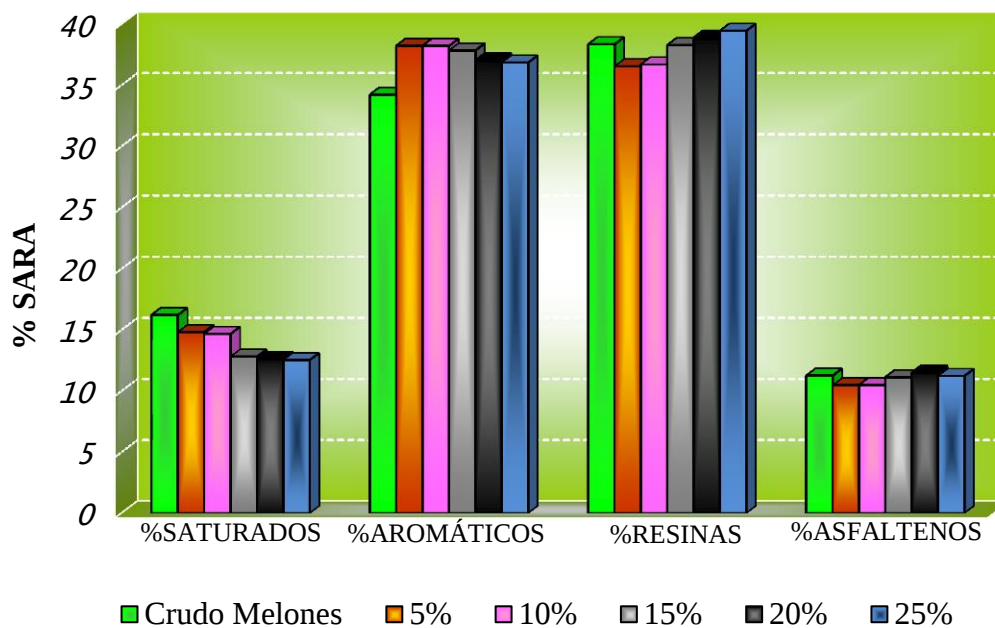


Grafico 4.19. SARA de las muestras post-pruebas a 96 horas y del crudo sin tratar del Crudo Melones.

4.4. Pruebas de Aquatermólisis con Crudos Aditivados

La necesidad de mitigar sulfuro de hidrógeno conlleva a la realización de pruebas que permitan adicionar aditivos en el proceso de inyección de vapor, de tal manera que al ocurrir las reacciones de aquatermólisis in situ, el aditivo sea capaz de reducir la generación de H_2S y mejorar las condiciones de movilidad del crudo en el yacimiento. Para ello, se planteó utilizar un sistema libre de arena de yacimiento; agua de formación; crudo extra pesado y condiciones de inyección de vapor en periodos de tiempo de reacción de 24 y 96 horas, con el fin de evaluar la generación del sulfuro de hidrógeno y los cambios efectuados en las propiedades de los crudos, una vez que a los mismos se les aplique una estimulación térmica.

Para optimizar el proceso de mitigación, se estableció una muestra de referencia con un corte de agua de 20%, que es la que mejor representó el comportamiento de los crudos en el yacimiento (Tabla 4.16).

Tabla 4.16. Condiciones operacionales para el proceso de mitigación de H_2S .

Crudo	gr de Crudo	gr de H_2O	Temperatura °C	Tiempo (Hrs)
Bare	80	20	280	24-96
Melones	80	20	280	24-96

Se seleccionaron los aditivos a ser evaluados en el proceso de aquatermólisis (Tabla 4.17) con la finalidad de identificar el impacto y eficiencia de estos en la mitigación de H_2S y su estabilidad térmica a altas temperaturas (280°C).

Tabla 4.17. Aditivos seleccionados para la mitigación de H_2S .

ADITIVO SELECCIONADO	
A8	
ENZIMA	
FX	
LODO ROJO	Fase continua agua
	Fase continua aceite
LU6	
Aditivo Comercial (AC)	

Al estudiar el efecto de la incorporación de aditivos a la muestra de crudo y someterla a un proceso de inyección de vapor, en un tiempo de reacción de 24 horas, se aprecia, que la mitigación del H_2S generado en el crudo Bare en presencia de los diferentes aditivos varía entre 36 y 68%, mientras que para el crudo Melones varía entre 30 y 50%.(ver Tabla 4.18), se infiere que después de que los compuestos azufrados más reactivos presentes en la matriz del crudo (tipo sulfuros y mercaptanos) sufren un rompimiento de los enlaces C-S, debido a que se encuentra dentro de la ventana del proceso de aquatermolisis. Durante éste fenómeno se liberan moléculas con azufre, las cuales reaccionan con el hidrógeno que contiene el vapor de agua para generar H_2S , en éste momento el aditivo agregado reacciona y secuestra el sulfuro de hidrógeno que se genera.

Tabla 4.18. Generación de H_2S de muestras aditivadas a 24 horas.

Aditivos	Crudo	Po (psi)	Pf (psi)	ppm de H_2S
A8	Bare	700	900	1600
	Melones	600	800	5000
FX	Bare	600	900	2000
	Melones	650	850	6000
LU-6	Bare	800	900	1600
	Melones	600	900	5000
Lodo Rojo Base Aceite	Bare	700	850	3200
	Melones	700	850	7000
Lodo Rojo Base Agua	Bare	800	900	2800
	Melones	700	900	6000
Aditivo Comercial(AC)	Bare	750	900	1600
	Melones	650	750	5000

Al analizar los resultados de generación del gas; sulfuro de Hidrógeno, y comparar con el obtenido en el Crudo Bare 20%, a 24 horas de reacción y bajo las mismas condiciones, se tiene que los aditivos A8, LU6, y AC se comportan de la misma manera, es decir en presencia del aditivo la concentración baja de 5000 ppm a 1600 ppm de H_2S , esto representa una reducción de 68% para estos tres aditivos, mientras

que para el aditivo FX se produce una reducción del contenido de gas de 60%, 44% para el lodo rojo base agua y 36% para el Lodo rojo base aceite. La misma tendencia se observa a 24 horas para el crudo Melones, la concentración de H_2S se reduce en un 50% en presencia de los aditivos A8, LU6 y AC y en 40% para los otros dos aditivos. El análisis de los resultados a 96 horas demuestra un mejor desempeño del aditivo comercial supera al resto con una reducción de gas en un 72%, mientras que el A8 y LU6 presentan una reducción del 50%. Para un tiempo de 96 horas, el aditivo comercial (AC) es el más eficiente (Tabla 4.19), en reducir la concentración de H_2S , se infiere que por un mecanismo de quimisorción o reacción química, no obstante este producto comercial tiene la desventaja que forma, como un polímero, producto de la reacción con H_2S , observado en la evaluación de la capacidad de absorción que tienen aspecto de una pasta o polímero, que se presume se forma aquí también en la reacción de aquatermólisis y afectaría en consecuencia las propiedades del crudo. En conclusión, de los aditivos evaluados el LU6 por su desempeño, podría ser reformulado para incrementar su eficiencia como mitigador de H_2S , así como el estudio de las reacciones químicas que ocurren en el proceso de acuatermólisis podría indudablemente facilitar la comprensión del mecanismo de acción de estos aditivos, no obstante está fuera del alcance del presente estudio.

Tabla 4.19. Generación de H_2S de muestras aditivadas a 96 horas.

Aditivos	Crudo	Po (psi)	Pf (psi)	ppm de H_2S
A8	Bare	600	900	5000
	Melones	500	900	6000
LU-6	Bare	600	800	5000
	Melones	600	900	10000
Aditivo Comercial	Bare	700	1000	2800
	Melones	600	800	5000

En los gráficos 4.20 y 4.21 se aprecia la disminución del sulfuro de hidrógeno que se obtiene al incorporar los aditivos en el proceso de inyección de vapor, correspondiente a un tiempo de reacción de 24 horas, observándose que a pesar de que el aditivo comercial obtuvo una capacidad de absorción cuatro veces mayor que

los aditivos formulados en PDVSA-INTEVEP, su capacidad como mitigador de H_2S es similar a algunos aditivos formulados.

En los gráficos 4.22 y 4.23 se aprecia la disminución del sulfuro de hidrógeno correspondiente a un tiempo de 96 horas.

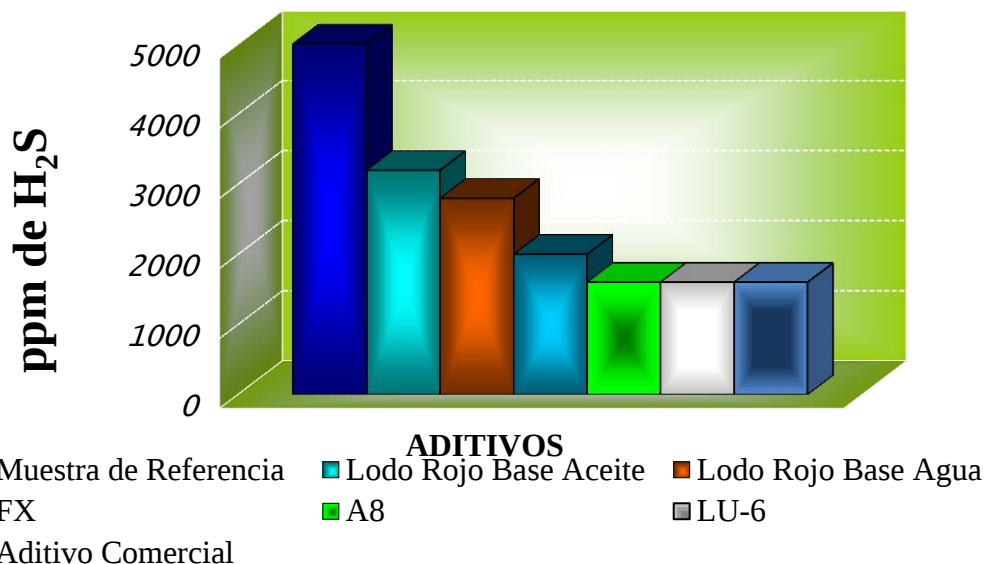


Grafico 4.20. Generación de H_2S de muestras aditivadas y de referencia a 24 horas del Crudo Bare.

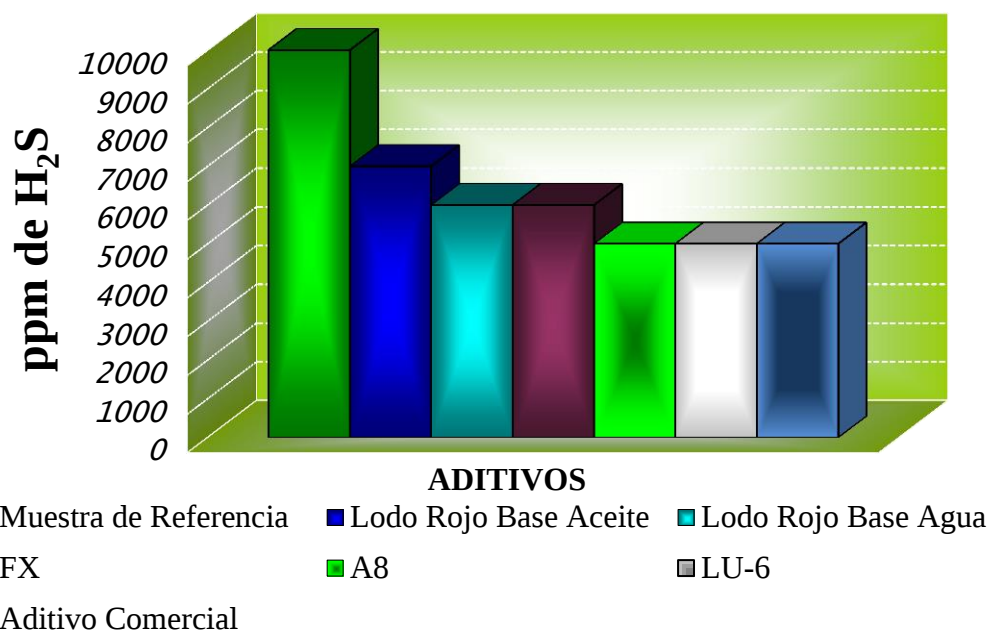


Grafico 4.21. Generación de H₂S de muestras aditivadas y de referencia a 24 horas del Crudo Melones.

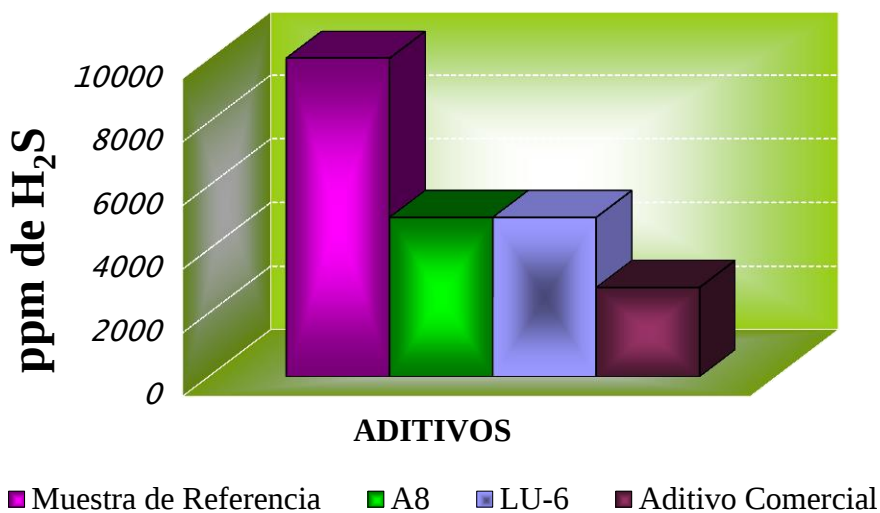


Gráfico 4.22. Generación de H₂S de muestras aditivadas y de referencia a 96 horas del Crudo Bare.

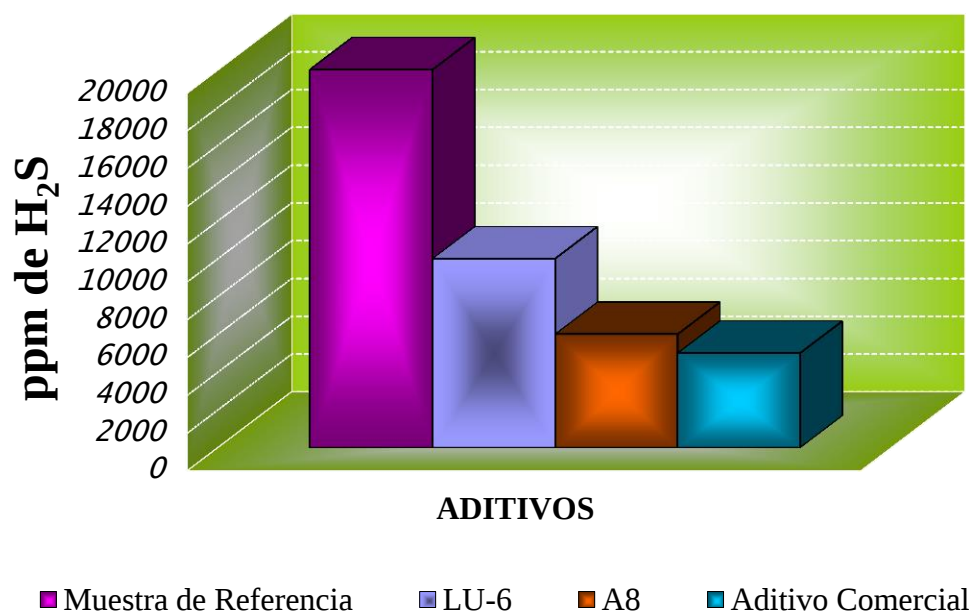


Grafico 4.23. Generación de H₂S de muestras aditivadas y de referencia a 96 horas del Crudo Melones.

En los gráficos obtenidos (Gráfico 4.19 al 4.23) se puede observar la disminución que presentan las muestras con crudo aditivado en comparación a la muestra de referencia, esta disminución la tienen los crudos evaluados para Bare y Melones, por lo cual, se establece, que la incorporación del aditivos en el proceso de inyección de vapor reduce desde un 50 hasta un 75% la generación de H₂S.

4.4.1 Aplicación de un Extracto Celular Enzimático

El uso de un sistema no convencional para el tratamiento de compuestos azufrados del crudo y su subsecuente implicación en la disminución del gas H₂S, es una de las opciones que se pretende explorar en este trabajo de investigación, a través del uso de un Extracto Celular Enzimático (ECE), cuya función principal es catalizar las reacciones de rompimiento selectivo de enlaces C-S de compuestos azufrados contenidos en el crudo. El mecanismo de acción de estas enzimas, se refiere en estudios previos y se ha reportado en la literatura como la ruta 4S en el cuál una molécula de dibenzotiofeno, tomado como modelo de los compuestos azufrados. es

convertida a 2- Hidroxibifenilo y agua. El ECE es soluble en agua, por ello se utiliza a través de la formación de una emulsión para facilitar el contacto efectivo de la enzima con el crudo y poder solubilizar los compuestos azufrados en el crudo, en consecuencia, si se logra disminuir estos compuestos azufrados, al someter el crudo al proceso de aquatermolisis, es de esperar que la generación de H_2S disminuya apreciablemente y se observe un mejoramiento de las propiedades del crudo. En este sentido, se formularon emulsiones en proporciones (50:50; 60:40 y 70:30) con el objetivo de visualizar cuál de las proporciones mantenía una emulsión semi-estable. De las proporciones mencionada, la proporción 70:30 fue la óptima, ya que la misma presento una condición semi-estable y además es la que contiene mayor porcentaje de crudo, por lo cual, fue la seleccionada. En la Tabla 4.20 se presenta los resultados obtenidos al realizar el seguimiento de la emulsión con el transcurrir del tiempo.

Tabla 4.20. Estudios realizados a la Emulsión O/W con respecto al tiempo.

Análisis	Día 0	Día 1	Día 3	Día 6	Día 9	Día 15
Diámetro de Gotas [4,3] μm	40,42	-----	-----	45,25	-----	47,382
pH	8,996	8,997	9,084	9,216	9,018	9,072

Se procedió a mezclar la emulsión con la solución enzimática en una proporción (90:10), previo al proceso de aquatermolisis. La reacción ocurre en intervalos cortos de tiempo y está favorecida cuando hay un área interfacial grande de contacto. Una vez formada la emulsión, esta es sometida a condiciones de inyección de vapor, para que ocurra aparentemente el proceso de aquatermolisis. En la Tabla 4.21 se encuentran los resultados obtenidos de las pruebas de mitigación de H_2S para un tiempo de reacción de 24 horas, para el crudo Melones.

Tabla 4.21. Generación de H_2S de la emulsión muestra enzimática a 24 horas.

Emulsión	Po (psi)	Pf (psi)	Ppm H_2S
Emulsión O/W (70:30)	600	800	3200
Emulsión + ECE (90:10)	800	900	2400

En la Tabla 4.21 se puede apreciar los resultados de generación de H_2S para las condiciones indicadas, evidenciado, que hay una disminución de 76% para la relación crudo: agua 90/10 y en comparación con el sistema de 20% de agua del crudo Melones.

Los valores de generación de gas en presencia del ECE, representan una disminución de 25% al compararlo con un sistema igual en ausencia de ECE, y en comparación con la muestra de crudo original, se tiene que para una condición de 20% de agua y tiempo de reacción de 24 horas se genera en el crudo melones 10.000 ppm de H_2S , mientras que en presencia de ECE la reducción es de 76% H_2S y 68% de reducción de gas para las condiciones indicadas en la tabla, resultando una notable reducción de gas, en consecuencia, se infiere que este extracto es eficiente en eliminar compuestos azufrados en el crudo e indirectamente impacta en la mitigación del gas que se produce y por lo tanto constituye una alternativa tecnológica no convencional para el tratamiento de crudo, antes de ser sometido al proceso de inyección de vapor, mediante inyección previa de ECE. En el gráfico 4.24 se puede apreciar que el uso del ECE para reducir los compuestos organosulfurados presente en el crudo, permiten reducir la generación de H_2S , en 76%.

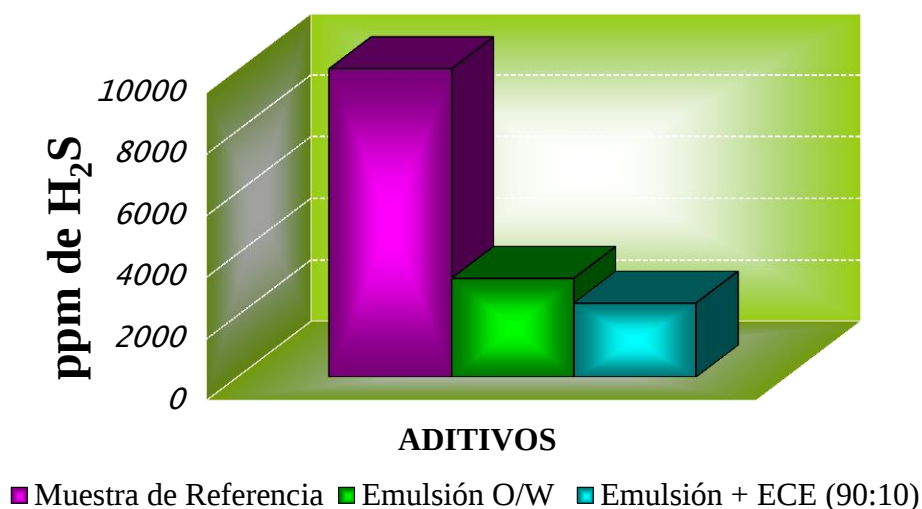


Grafico 4.24. Generación de H_2S de la emulsión y la muestra enzimática a 24 horas del Crudo Melones

4.4.2. Caracterización de los Crudos Aditivados post-pruebas de Aquatermólisis

La caracterización de los crudos tratados consistió en evaluar las propiedades físico-químicas de las muestras obtenidas, de tal manera que se pueda evaluar como impactan en los procesos de producción de los crudos al implementar aditivos en el proceso de inyección de vapor.

La primera propiedad evaluada es la viscosidad, la cual es de suma importancia, en especial para este tipo de pruebas, ya que la disminución de la viscosidad puede ser ocasionada por tres posibles causas:

1. Disminución por el proceso térmico.
2. Disminución por dilución de los aditivos.
3. Disminución por la implementación del proceso térmico + la adición de los aditivos.

Se realizó la medición de la viscosidad a las muestras obtenidas después del proceso de inyección de vapor y adicionalmente se realizó la medición de las muestras con aditivo sin someterlos a procesos térmicos, con la finalidad de apreciar la posible causa de la disminución. En la Tabla 4.22 y 4.23 se presentan las viscosidades de las muestras obtenidas después del proceso de inyección de vapor correspondiente al crudo Bare y crudo Melones.

Tabla 4.22. Viscosidades de las muestras aditivadas post-pruebas, muestras de referencia del Crudo Bare.

Aditivo	Temperatura (°C)	Viscosidad (mPas)	
		Tiempo: 24 (hrs)	Tiempo: 96 (hrs)
A8	58	3603	2900
	60	3071	2524
	61	2781	2233
LU-6	58	3394	2220
	60	3076	1912
	61	2719	1712
Aditivo Comercial	58	5554	3416
	60	4837	2806
	61	4178	2551
FX	58	2710	_____
	60	2429	_____
	61	2238	_____
Lodo Rojo Base Aceite	58	4060	_____
	60	3443	_____
	61	3156	_____
Lodo Rojo Base Agua	58	4890	_____
	60	4163	_____
	61	3760	_____
Muestra de referencia	58	6171	16719
	60	5845	12355
	61	5286	9299
Crudo Bare (Crudo Virgen)	58	5368	
	60	4636	
	61	4235	

Tabla 4.23. Viscosidades de las muestras aditivadas post-pruebas, muestras de referencia del Crudo Melones.

Aditivo	Temperatura (°C)	Viscosidad (mPas)	
		Tiempo: 24 (hrs)	Tiempo: 96 (hrs)
A8	50	17955	13668
	53	12333	9138
	55	9841	7315
LU-6	50	17502	9480
	53	13226	6592
	55	10473	6146
Aditivo Comercial	50	37810	25020
	53	26558	16628
	55	21665	13051
FX	50	18409	_____
	53	14231	_____
	55	11509	_____
Lodo Rojo Base Aceite	50	23441	_____
	53	16108	_____
	55	12194	_____
Lodo Rojo Base Agua	50	27513	_____
	53	17857	_____
	55	15066	_____
Emulsión O/W 70:30	50	29464	_____
	53	19683	_____
	55	16173	_____
Emulsión + ECE 90:10	50	5624	_____
	53	3792	_____
	55	3685	_____
Muestra de referencia	50	44521	34572
	53	31971	23243
	55	27225	19859
Crudo Melones (Crudo Virgen)	50	43938	
	53	30932	
	55	25717	

Es importante resaltar que los aditivos FX, Lodo Rojo Base Aceite y Lodo Rojo Base Agua no se evaluaron a 96 horas porque solo se escogieron las muestras más prospectivas en vista que fueron las que generaron menor cantidad de H_2S , para el caso de la emulsión se evaluó la misma a 24 horas, ya que representa el blanco para el ECE el cual se evaluó solamente a 24 horas porque, reacciona en el momento que establece contacto con el crudo y al aumentar la temperatura tiende a degradarse.

En lo que respecta a la viscosidad para ambos crudos a un tiempo de reacción de 24 horas se observa que para los aditivos formulados en PDVSA-INTEVEP hay una tendencia a que ésta disminuya, mientras que en el aditivo comercial para el crudo Bare, la tendencia es diferente, pues tiende a aumentar cuando es incorporado el aditivo en el proceso de aquatermólisis (Gráfico 4.25 y 4.26), por lo que se infiere que está ocurriendo una polimerización o descomposición del aditivo, lo cual genera una pasta que al disolverse en el crudo aumenta la viscosidad del mismo.

La tendencia en el comportamiento de viscosidad de ambos crudos a un tiempo de reacción de 96 horas y cuando le es incorporado un aditivo (Gráfico 4.27 y 4.28), es de disminuir la viscosidad en mayor proporción que el observado en un tiempo de reacción de 24 horas. La viscosidad disminuye en función del tiempo, lo cual infiere que el tiempo de reacción es un factor predominante para la mejora de esta propiedad al incorporarse un aditivo.

Se observa con los resultados que las condiciones que impactan el proceso de aquatermólisis al implementar aditivos debe ser una combinación entre el tiempo de reacción y temperatura, debido a que los aditivos tiende a reducir su eficiencia como mitigadores de H_2S en función del tiempo, pero a su vez los mismos tienden a mejorar la viscosidad de los crudos.

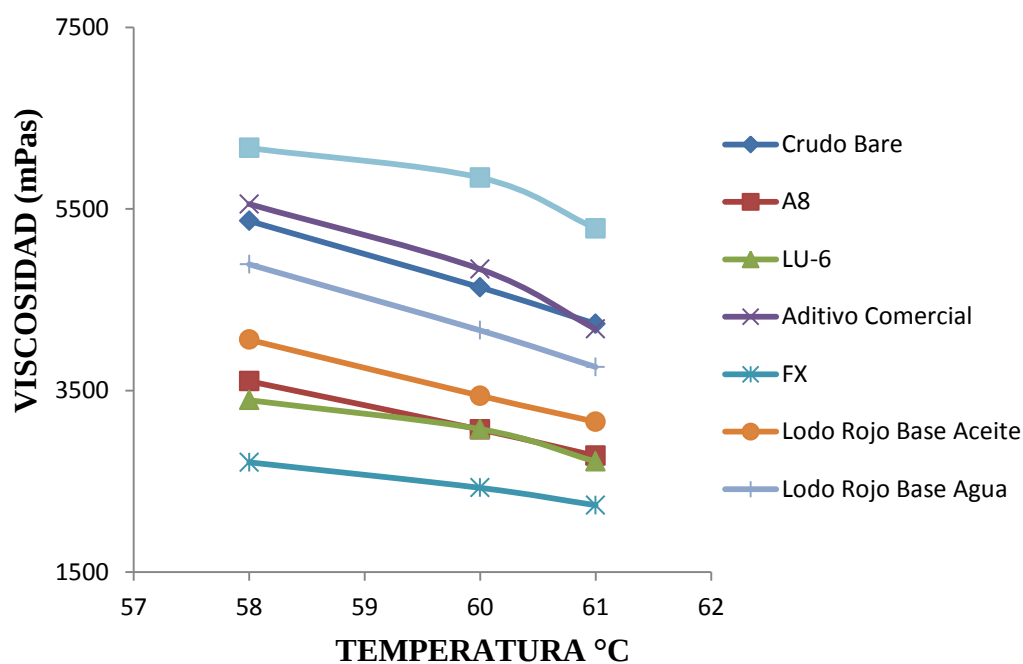


Grafico 4.25. Viscosidades de muestras aditivadas post-pruebas a 24 horas, muestra de referencia y del crudo sin tratar del Crudo Bare.

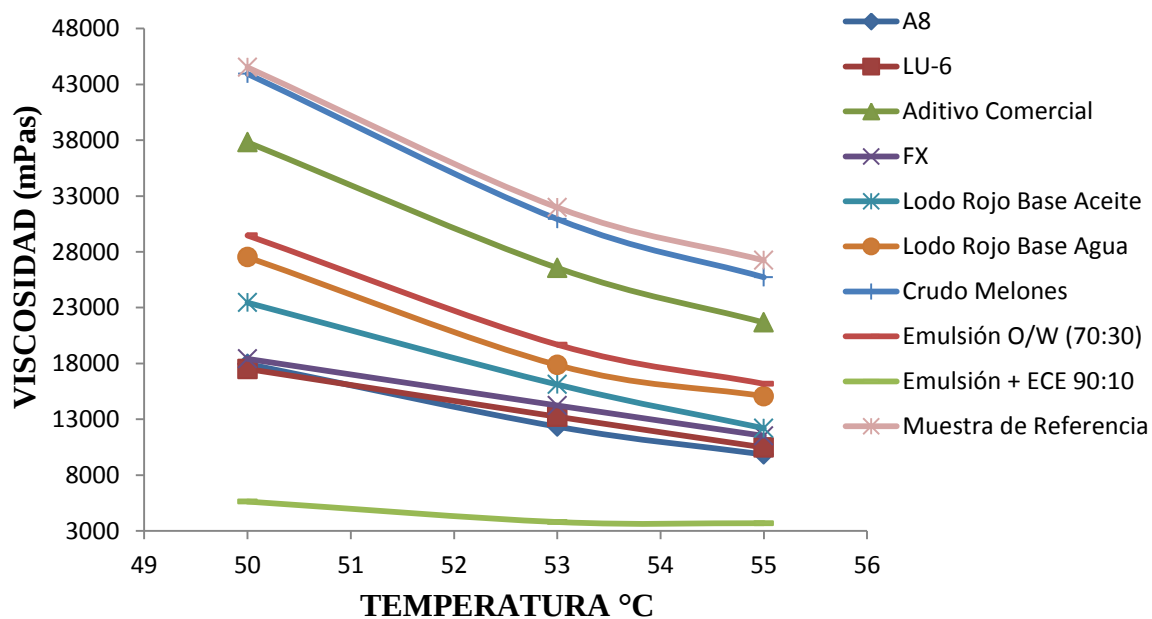


Grafico 4.26. Viscosidades de las muestras aditivadas post-pruebas a 24 horas, muestra de referencia y del crudo sin tratar del Crudo Melones.

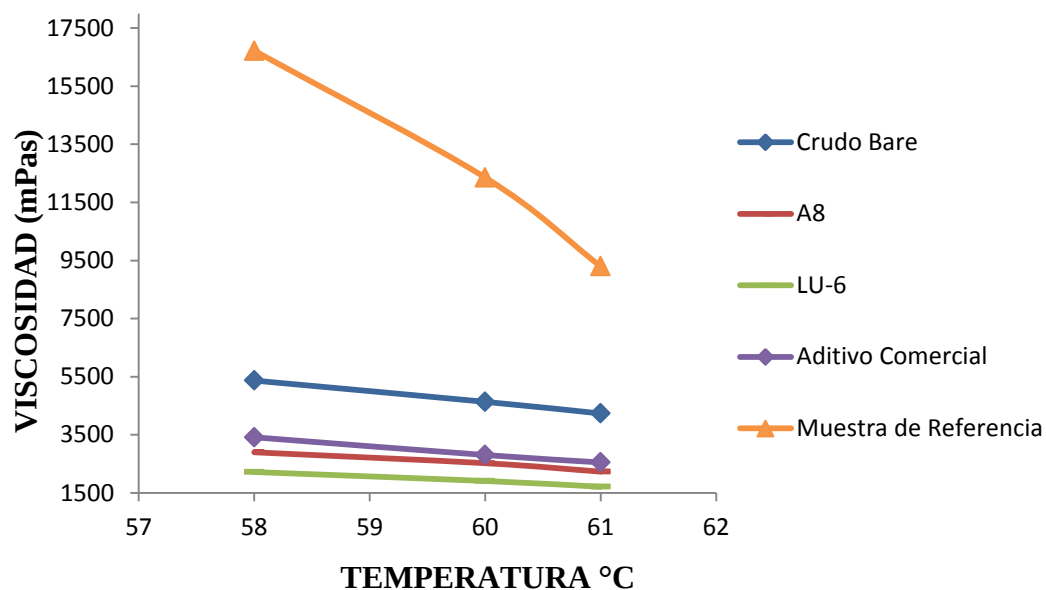


Grafico 4.27. Viscosidades de las muestras aditivadas post-pruebas a 96 horas, muestra de referencia y del crudo sin tratar del Crudo Bare.

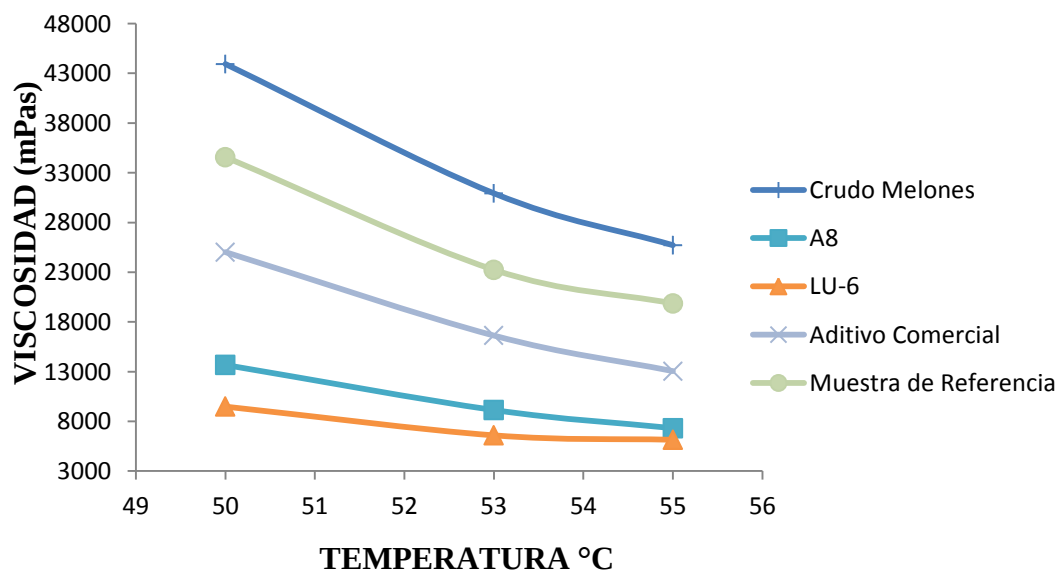


Grafico 4.28. Viscosidades de muestras aditivadas post-pruebas a 96 horas, muestra de referencia y del crudo sin tratar del Crudo Melones.

Al observar la tendencia de disminución de la viscosidad de los crudos sometidos a aquatermólisis e incorporado el aditivo, permite inferir que la disminución de la viscosidad puede ser ocasionada por dilución del aditivo debido a que la formulación del aditivo tiene como base un diluyente. Posteriormente se realizó la medición de viscosidad de los crudos incorporando el aditivo, pero sin ser sometidos a procesos de aquatermólisis, a fin de determinar el efecto sólo de los aditivos en los valores de viscosidad (Tabla 4.24 y 4.25) y así comparar los resultados con las muestras sometidas al proceso térmico observando los cambios en los valores de viscosidad.

Tabla 4.24. Viscosidades de las muestras aditivadas y sin proceso térmico del Crudo Bare.

Aditivo	Temperatura (°C)	Viscosidad (mPas)
A8	58	3072
	60	2795
	61	2560
LU-6	58	2844
	60	2467
	61	2254
Aditivo Comercial	58	5013
	60	4602
	61	3799
FX	58	2963
	60	2851
	61	2685

Tabla 4.25. Viscosidades de las muestras aditivadas y sin proceso térmico del Crudo Melones.

Aditivo	Temperatura (°C)	Viscosidad (mPas)
A8	50	14298
	53	10654
	55	8360
LU-6	50	15421
	53	11655
	55	10307
Aditivo Comercial	50	24730
	53	19957
	55	17028
FX	50	18487
	53	11561
	55	8510

Al comparar la disminución de viscosidades de ambos crudos sometidos a procesos térmicos y sin proceso térmico, se concluye que para un tiempo de reacción de 24 horas la disminución de viscosidad es por dilución excepto para el aditivo FX diluido en el Crudo Bare, debido a que el 8% de su disminución corresponde al proceso térmico, por lo cual, la muestra con FX es por dilución complementada con el proceso térmico, con respecto al porcentaje de disminución para un tiempo de 96 horas, se observa que la disminución de viscosidad es por dilución complementada con el proceso térmico. Estas comparaciones dejan establecido que el proceso térmico surge efecto en función del tiempo.

Al evaluar la densidad de los crudos cuando a estos se le incorpora un aditivo es posible determinar el cambio físico que se genera en los crudos. En la Tabla 4.26 y 4.27 se presentan las densidades de las muestras aditivadas sometidas al proceso de aquatermólisis del Crudo Bare y Melones.

Tabla 4.26. Densidades de las muestras aditivadas post-pruebas, muestra de referencia del Crudo Bare.

Aditivo	Temperatura (°C)	Densidad (g/cm ³)	
		Tiempo: 24 (hrs)	Tiempo: 96 (hrs)
A8	58	0,9791	0,9798
	60	0,9780	0,9787
	61	0,9765	0,9768
LU-6	58	0,9801	0,9763
	60	0,9790	0,9752
	61	0,9770	0,9740
Aditivo Comercial	58	0,9860	0,9830
	60	0,9841	0,9818
	61	0,9825	0,9800
FX	58	0,9776	_____
	60	0,9765	_____
	61	0,9755	_____
Lodo Rojo Base Aceite	58	0,9810	_____
	60	0,9798	_____
	61	0,9778	_____
Lodo Rojo Base Agua	58	0,9821	_____
	60	0,9811	_____
	61	0,9795	_____
Muestra de referencia	58	0,9850	0,9888
	60	0,9830	0,9865
	61	0,9809	0,9847
Crudo Bare (Crudo Virgen)	58	0,9823	
	60	0,9807	
	61	0,9782	

Tabla 4.27. Densidades de las muestras aditivadas post-pruebas, muestra de referencia del Crudo Melones.

Aditivo	Temperatura (°C)	Densidad (g/cm ³)	
		Tiempo: 24 (hrs)	Tiempo: 96 (hrs)
A8	50	0,9935	0,9923
	53	0,9920	0,9908
	55	0,9910	0,9899
LU-6	50	0,9948	0,9895
	53	0,9931	0,9878
	55	0,9919	0,9867
Aditivo Comercial	50	1,0009	0,9978
	53	0,9994	0,9965
	55	0,9984	0,9955
FX	50	0,9948	_____
	53	0,9932	_____
	55	0,9922	_____
Lodo Rojo Base Aceite	50	0,9959	_____
	53	0,9942	_____
	55	0,9932	_____
Lodo Rojo Base Agua	50	0,9968	_____
	53	0,9951	_____
	55	0,9940	_____
Emulsión O/W 70:30	50	0,9973	_____
	53	0,9958	_____
	55	0,9948	_____
Emulsión + Enzima 90:10 (1000ppm)	50	0,9843	_____
	53	0,9829	_____
	55	0,9820	_____
Muestra de referencia	50	1,0005	1,0023
	53	0,9990	1,0007
	55	0,9980	0,9996
Crudo Melones (Crudo Virgen)	50	1,0010	
	53	0,9994	
	55	0,9985	

Al estudiar el comportamiento de la densidad en ambos crudos cuando es incorporado un aditivo al proceso, se observa que a un tiempo de reacción de 24 horas los aditivos formulados en PDVSA-INTEVEP favorecen los cambios en sus propiedades, al generar una disminución en densidad y en consecuencia un aumento de la gravedad API. En lo que respecta al aditivo comercial no se puede establecer la misma correspondencia que los aditivos evaluados, ya que el mismo genera cambios negativos en las propiedades de los crudos cuando estos son sometidos al proceso de aquatermólisis (Gráfico 4.29 y 4.30), se infiere que la pasta que se genera cuando el aditivo comercial es sometido a altas temperaturas provoca cambios desfavorables en el crudo y en consecuencia en el yacimiento.

Al incorporar un aditivo al proceso de aquatermólisis con un tiempo de reacción de 96 horas, se observa que el comportamiento de la densidad tiende a disminuir significativamente (Gráfico 4.31 y 4.32), tal disminución permite inferir la doble función de los aditivos formulados en PDVSA-INTEVEP, la primera como mitigador de H_2S y la segunda como diluyente de crudo.

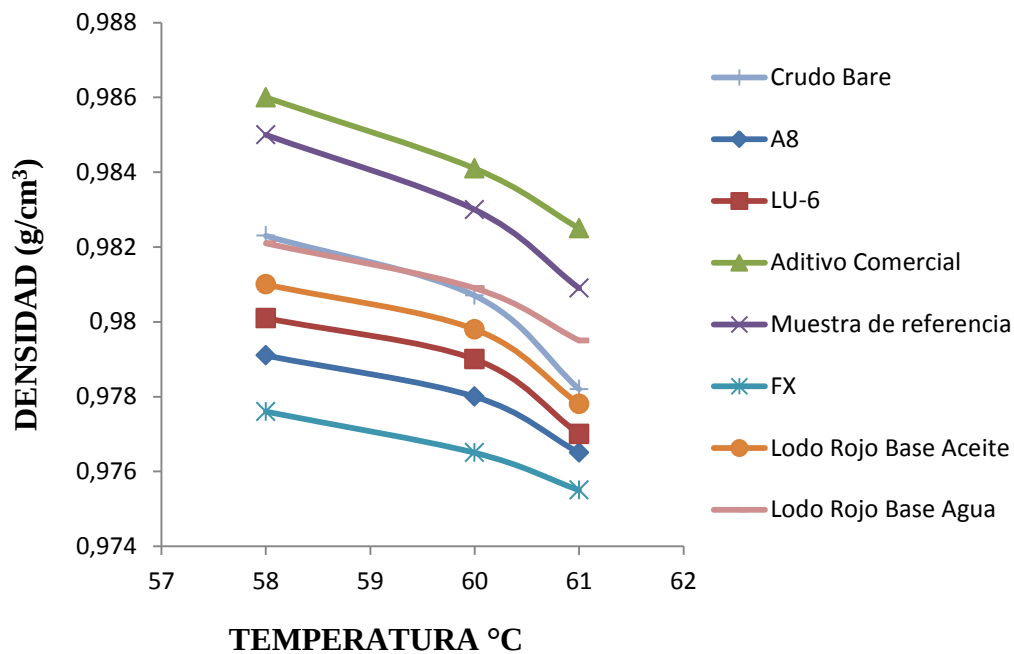


Grafico 4.29. Densidades de muestras aditivadas post-pruebas a 24 horas, muestra de referencia y del crudo sin tratar del Crudo Bare.

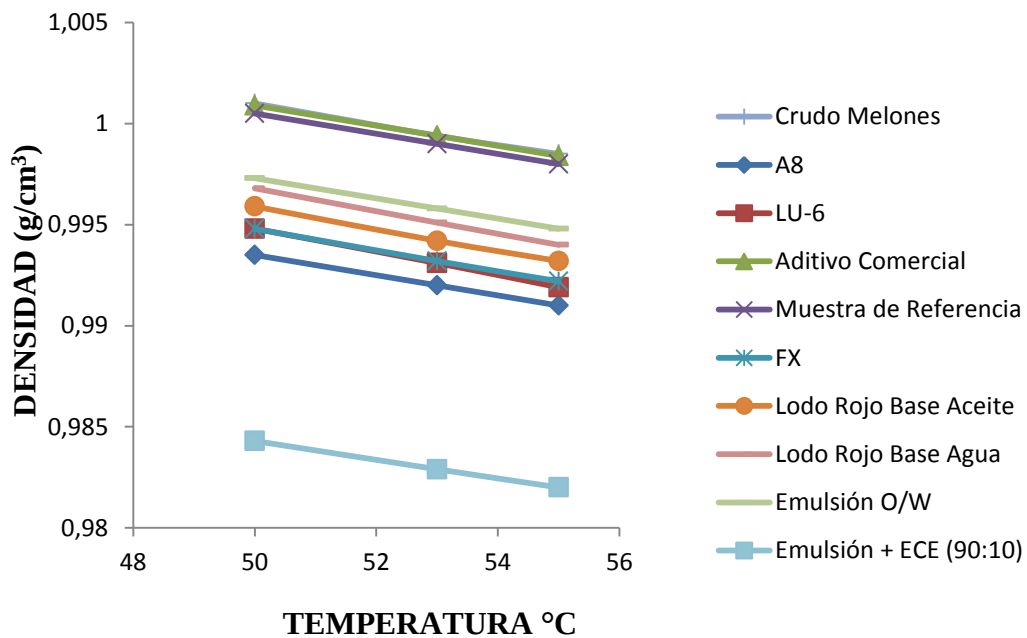


Grafico 4.30. Densidades de las muestras aditivadas post-pruebas a 24 horas, muestra de referencia y del crudo sin tratar del Crudo Melones.

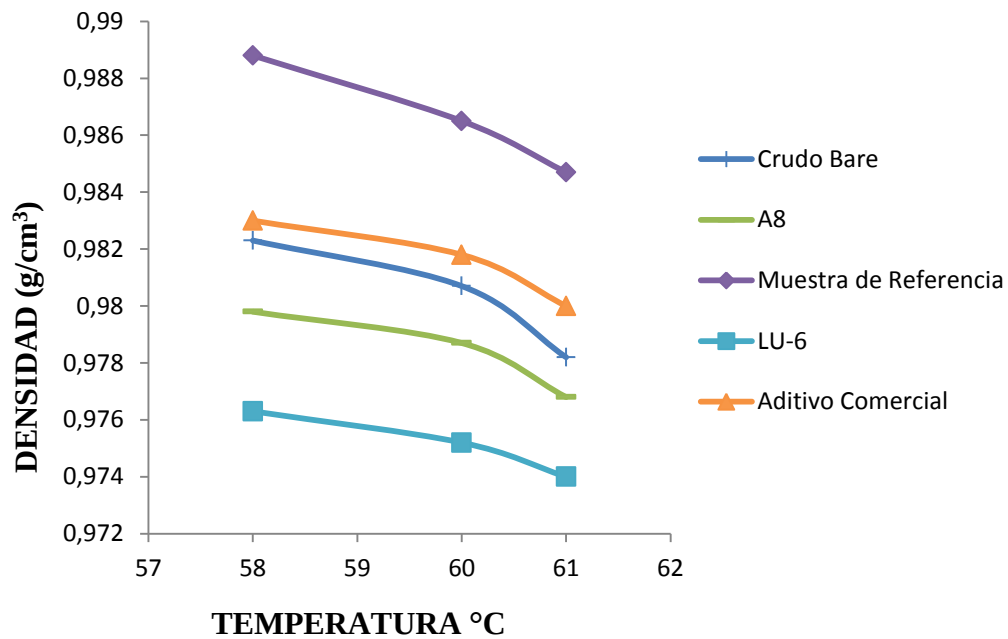


Grafico 4.31. Densidades de las muestras aditivadas post-pruebas a 96 horas, muestra de referencia y del crudo sin tratar del Crudo Bare.

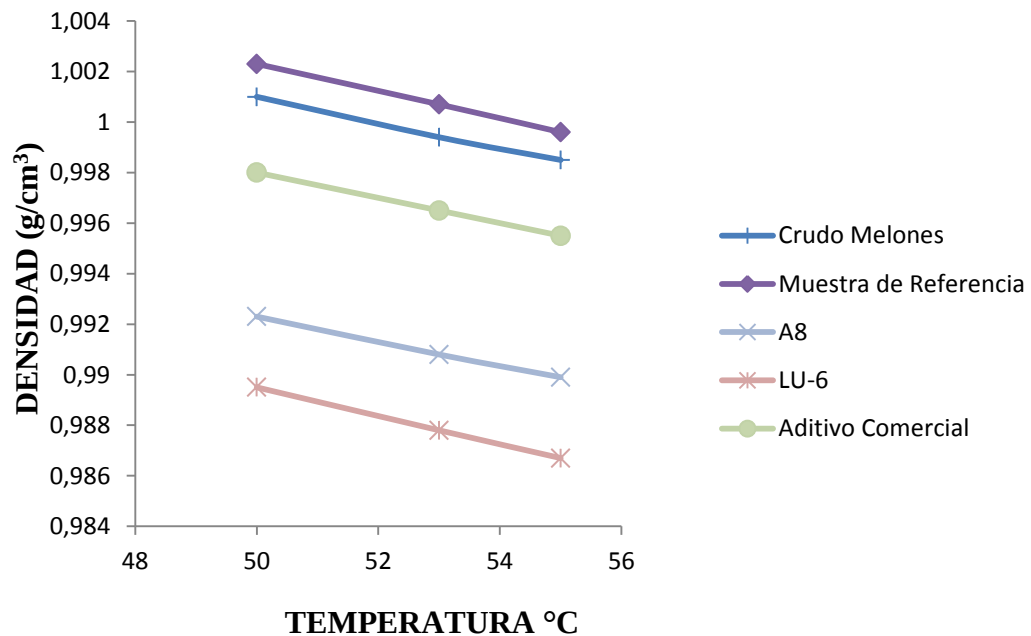


Grafico 4.32. Densidades de las muestras aditivadas post-pruebas a 96 horas, muestra de referencia y del crudo sin tratar del Crudo Melones.

En las Tablas 4.28 y 4.29 se presentan los valores de gravedad API correspondiente a Bare y Melones.

Tabla 4.28. °API de las muestras aditivadas post-pruebas, muestra de referencia del Crudo Bare.

Aditivo	Temperatura (°C)	°API	
		Tiempo: 24 (hrs)	Tiempo: 96 (hrs)
A8	58	10,74	10,64
	60	10,74	10,64
	61	10,88	10,84
LU-6	58	10,59	11,14
	60	10,59	11,15
	61	10,81	11,25
Aditivo Comercial	58	9,74	10,17
	60	9,86	10,19
	61	10,01	10,38
FX	58	10,96	_____
	60	10,96	_____
	61	11,03	_____
Lodo Rojo Base Aceite	58	10,46	_____
	60	10,48	_____
	61	10,69	_____
Lodo Rojo Base Agua	58	10,30	_____
	60	10,32	_____
	61	10,45	_____
Muestra de referencia	58	9,89	9,34
	60	10,01	9,51
	61	10,25	9,70
Crudo Bare (Crudo Virgen)	58	10,27	
	60	10,35	
	61	10,64	

Tabla 4.29. °API de las muestras aditivadas post-pruebas, muestra de referencia del Crudo Melones.

Aditivo	Temperatura (°C)	°API	
		Tiempo: 24 (hrs)	Tiempo: 96 (hrs)
A8	50	9,22	9,39
	53	9,23	9,40
	55	9,24	9,40
LU-6	50	9,03	9,79
	53	9,07	9,83
	55	9,12	9,86
Aditivo Comercial	50	8,18	8,58
	53	8,19	8,59
	55	8,20	8,61
FX	50	9,03	_____
	53	9,06	_____
	55	9,07	_____
Lodo Rojo Base Aceite	50	8,88	_____
	53	8,92	_____
	55	8,93	_____
Lodo Rojo Base Agua	50	8,75	_____
	53	8,79	_____
	55	8,82	_____
Emulsión O/W 70:30	50	8,68	_____
	53	8,69	_____
	55	8,71	_____
Emulsión + ECE 90:10 (1000ppm)	50	10,53	_____
	53	10,53	_____
	55	10,53	_____
Muestra de referencia	50	8,23	7,98
	53	8,24	8,01
	55	8,26	8,03
Crudo Melones (Crudo Virgen)	50	8,16	
	53	8,19	
	55	8,19	

Al observar los cambios en la gravedad API que reflejan los crudos para un tiempo de reacción de 24 horas (Gráficos 4.33 y 4.34) se aprecia que para el caso del crudo Bare se produce un aumento de aproximadamente 1°API y en referencia al crudo Melones el aumento es de 2°API. En los Gráficos 4.35 y 4.36 se aprecia los cambios de la gravedad API a 96 horas.

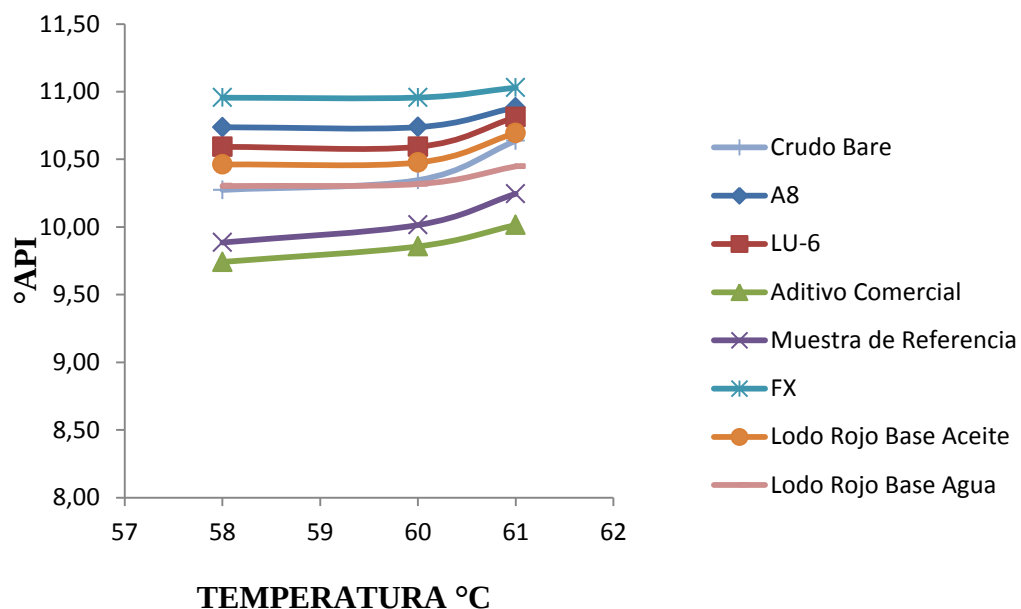


Grafico 4.33. °API de las muestras aditivadas, muestra de referencia post-pruebas a 24 horas y del crudo sin tratar del Crudo Bare.

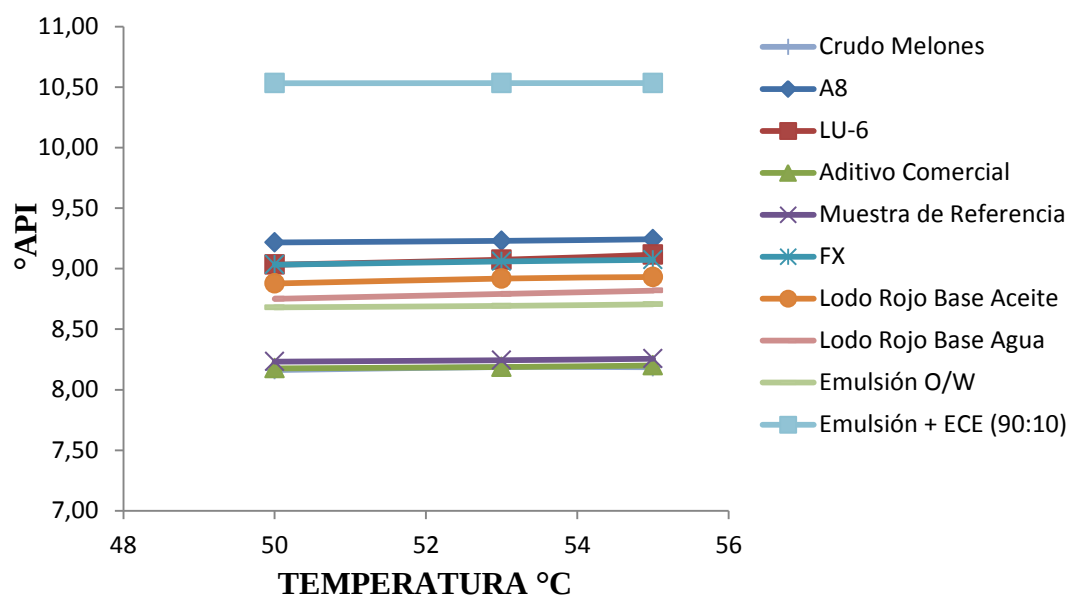


Grafico 4.34. °API de las muestras aditivadas, muestra de referencia post-pruebas a 24 horas y del crudo sin tratar del Crudo Melones.

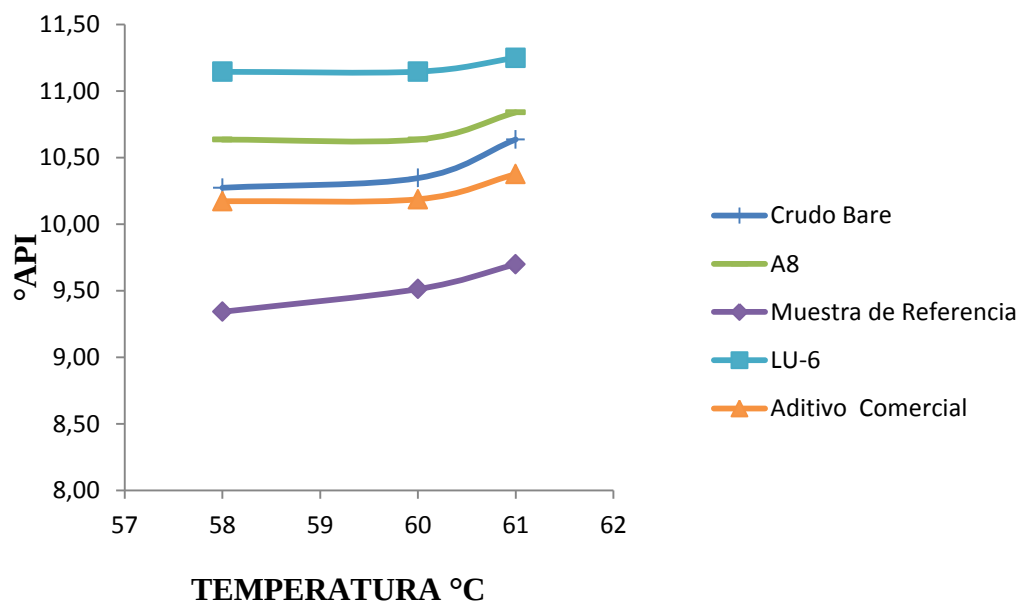


Grafico 4.35. °API de las muestras aditivadas, muestra de referencia post-pruebas a 96 horas y del crudo sin tratar del Crudo Bare.

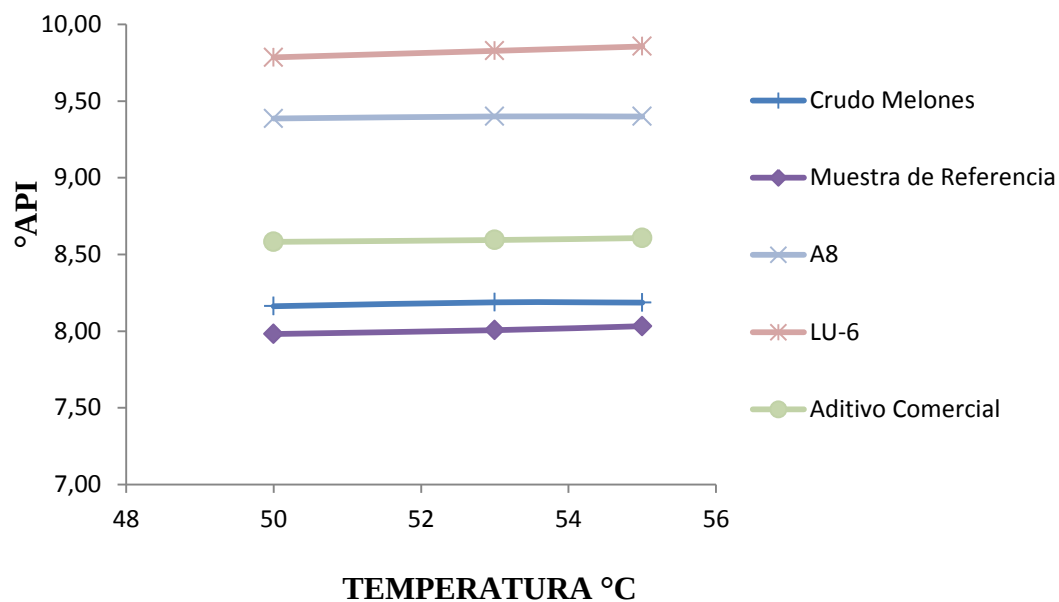


Grafico 4.36. °API de las muestras aditivadas, muestra de referencia post-pruebas a 96 horas y del crudo sin tratar del Crudo Melones.

Finalizando los estudios de las propiedades físicas-químicas del crudo aditivado sometidos a procesos de inyección de vapor encontramos la última propiedad a evaluar y esta es el análisis SARA, el cual es una propiedad química del crudo y en la misma se puede observar el % de saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos presentes en el mismo. Es de suma importancia resaltar que no se realizaron este análisis a todas las muestras debido a limitaciones en el laboratorio. Se seleccionó para los análisis aquellas muestras que se consideraron más óptimas en función de sus propiedades físico químicas y con mayor absorción de H_2S . En las Tablas 4.30 y 4.31 se presentan los resultados obtenidos del análisis correspondiente a las muestras con aditivos para un tiempo de reacción de 24 horas.

Tabla 4.30. SARA de las muestras aditivadas, muestras de referencias post-pruebas a 24 horas del Crudo Bare.

Aditivos	Análisis SARA	% (± 2)
		Tiempo: 24 (hrs)
Muestra Crudo Bare + LU-6	Saturados	18,51
	Aromáticos	40,03
	Resinas	31,12
	Asfáltenos	10,35
Muestra Crudo Bare + A8	Saturados	18,17
	Aromáticos	40,24
	Resinas	30,15
	Asfáltenos	11,44
Muestra Crudo Bare + ADITIVO COMERCIAL	Saturados	16,73
	Aromáticos	38,86
	Resinas	32,84
	Asfáltenos	11,56
Muestra de referencia	Saturados	16,10
	Aromáticos	37,82
	Resinas	34,06
	Asfaltenos	12,02
Crudo Bare (Crudo Virgen)	Saturados	17,59
	Aromáticos	36,10
	Resinas	33,86
	Asfaltenos	12,44

Tabla 4.31. SARA de las muestras aditivadas, muestras de referencias post-pruebas a 24 horas del Crudo Melones.

Aditivos	Análisis SARA	% (± 2)
		Tiempo: 24 (hrs)
Muestra Crudo Melones + A8	Saturados	14,69
	Aromáticos	39,27
	Resinas	34,79
	Asfáltenos	11,25
Muestra Crudo Melones + LU-6	Saturados	13,87
	Aromáticos	38,42
	Resinas	35,58
	Asfáltenos	12,14
Muestra Crudo Melones + ADITIVO COMERCIAL	Saturados	13,35
	Aromáticos	39,28
	Resinas	35,13
	Asfáltenos	12,25
Muestra Emulsión + ECE (90:10)	Saturados	11,98
	Aromáticos	36,08
	Resinas	42,34
	Asfáltenos	9,61
Muestra de referencia	Saturados	13,11
	Aromáticos	39,33
	Resinas	35,81
	Asfaltenos	11,75
Crudo Melones (Crudo Virgen)	Saturados	16,21
	Aromáticos	34,21
	Resinas	38,32
	Asfaltenos	11,25

Para apreciar mejor el comportamiento de estas muestras en el gráfico 4.37 y 4.38 se presenta la comparación de las muestras con aditivos, la muestra representativa y la muestra del crudo sin tratar.

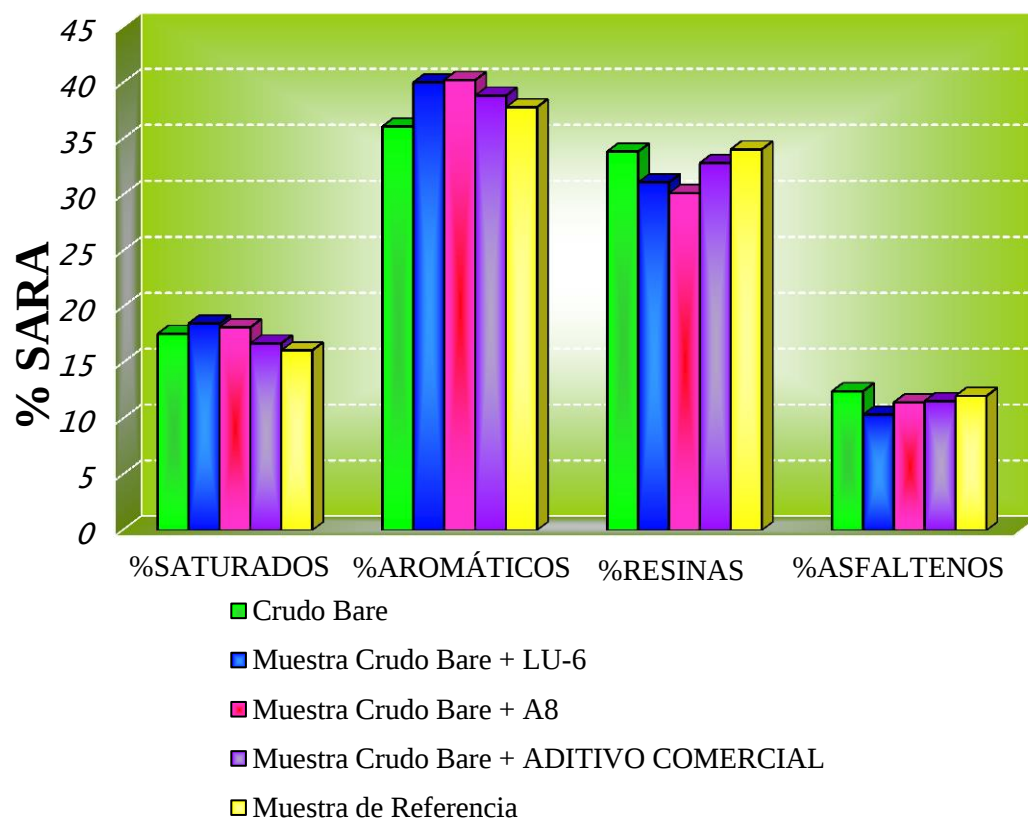


Grafico 4.37. SARA de las muestras aditivadas, muestras de referencias post-pruebas a 24 horas y del crudo sin tratar del Crudo Bare.

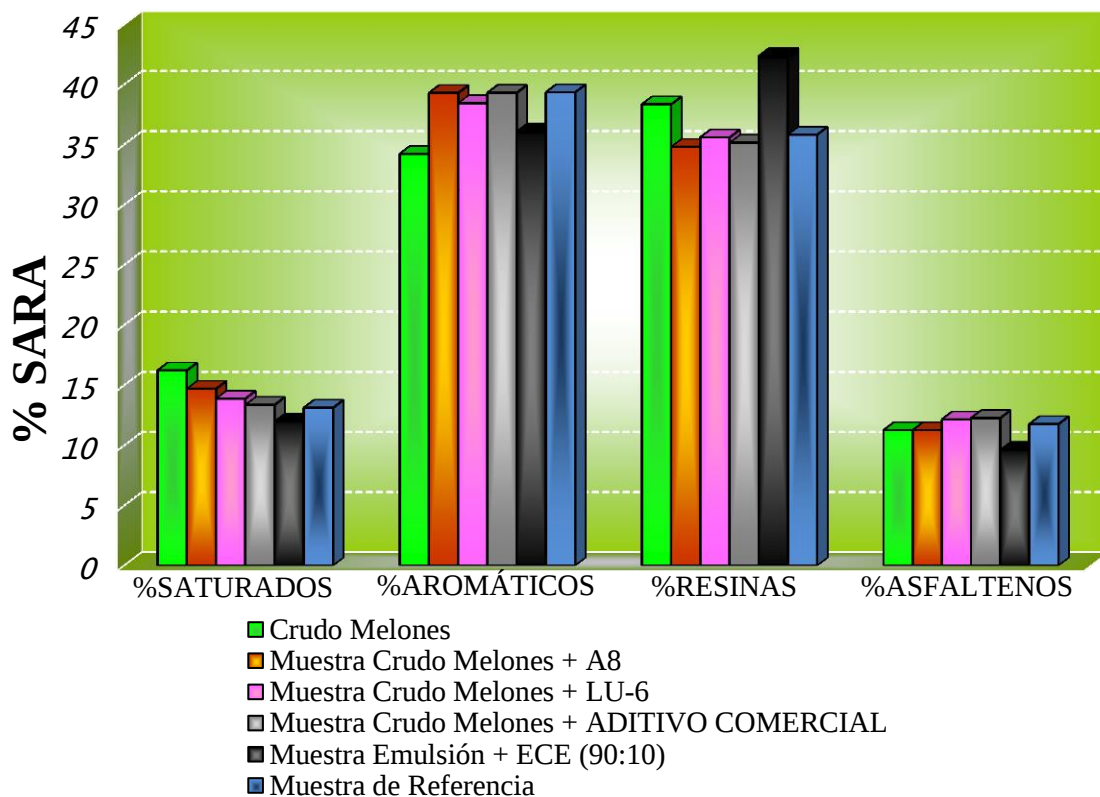


Grafico 4.38.SARA de las muestras aditivadas, muestras de referencias post-pruebas a 24 horas y del crudo sin tratar del Crudo Melones.

Al observar la tendencia de los gráficos 4.37 y 4.38, en cuanto a las variaciones del contenido de asfaltenos, se puede asumir de acuerdo al modelo de estructura molecular de un asfaleno que sufre una alteración de los parámetros termodinámicos como la temperatura, presión y factores exógenos, dilución al agregar aditivos que puedan mitigar el H_2S como es el caso de los aditivos en fase dispersa, ocurre que la estabilidad de los asfáltenos es afectada debido a su ambiente fisicoquímico.

En referencia al ECE se puede deducir que como se ha mencionado anteriormente el ECE tiene la capacidad de disminuir los compuestos organosulfurados por ruptura de los enlaces C-S y por lo tanto, los compuestos interconectados con el azufre forman otros compuestos de menor tamaño y peso molecular, se infiere que podrán ser resinas que actúan como agente peptizantes, es decir, se absorben rodeando a los agregados de asfáltenos, permitiendo un equilibrio molecular con el resto de los

componentes del crudo. Es por ello que para el caso del ECE, la notoria disminución de los asfáltenos, conlleva al aumento de las resinas.

CONCLUSIONES

1. La reacción de aquatermolisis incide en las propiedades de los crudos, una vez que estos son sometidos a procesos de inyección de vapor.
2. La implementación del proceso de inyección de vapor no siempre va producir mejoras en las propiedades físico-químicas del crudo, debido a que al ocurrir la reacción de aquatermolisis puede inferir una polimerización ácida y provocar aumento de la viscosidad.
3. El ECE utilizado en la fase experimental demostró la capacidad para catalizar reacciones químicas y reaccionando con los compuestos organosulfurados presente en el crudo, de tal manera, que reduce la generación H_2S .
4. El uso del ECE en los procesos de inyección de vapor puede aumentar la eficiencia de este proceso, debido a que el mismo reduce más del 50% la generación de H_2S y además aporta un notable mejoramiento en las propiedades físico-química del crudo.
5. Los aditivos formulados en PDVSA-INTEVEP y evaluados en este trabajo presentan estabilidad térmica bajo condiciones de baja severidad y son capaces de mitigar el H_2S , de tal manera, que presentan valores de mitigación igual que el aditivo comercial, por lo cual, su uso genera la ampliación de un horizonte económico.
6. El aditivo comercial evaluado en este trabajo presenta inestabilidad térmica y ocasiona el desmejoramiento de las propiedades físico-química de los crudos.
7. Los aditivos formulados en PDVSA-Intevep demostraron que no sólo son capaces de mitigar el H_2S , sino que también mejoran las propiedades físico-química de los crudos.

RECOMENDACIONES

1. Se recomienda realizar estudios complementarios como la composición del gas y el contenido de azufre con la finalidad de visualizar el cambio que ocurre en las propiedades de los crudos cuando se implementan los aditivos.
2. Las mayores concentraciones de H_2S se generan en tiempos mayores, por lo cual, se recomienda realizar estudio con aumento del tiempo, de tal manera, que se determine el tiempo donde ocurre la mayor concentración de H_2S .
3. Realizar estudios de contenidos de sulfatos y compuestos azufrados a las muestras de aguas obtenidas después del proceso de inyección de vapor.
4. Mejorar el sistema de medición de H_2S , con el objetivo de evitar pérdidas de vapor y poder realizar un balance de masas.
5. Realizar pruebas secuenciales de aumento de temperatura que permita establecer la relación que existe entre la generación de H_2S y la temperatura.
6. Implementar métodos de simulación que complementen los resultados obtenidos en los laboratorios y acompañen la fase experimental del proceso de aquatermólisis.
7. Optimizar las proporciones del ECE que genere la mayor disminución de H_2S y a su vez sea económicamente rentable.
8. Se recomienda para futuros análisis de los aditivos utilizados en el presente Trabajo Especial de Grado evaluar la composición química de los aditivos a fin de establecer un efecto en el análisis SARA.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Rangel-German, E.R.** *Thermal Simulation and Economic Evaluation of Heavy-oil Proiects*. s.l. : SPE No.104046, 2006. 1.
2. **T.M., Butler.** *Thermal Recovery of Oil and Bitumen*. Alberta, Canada : GravGrain Inc., 1997. 2.
3. La importancia del petróleo pesado. *Schlumberger*. [Online] Oilfield Review. Heavy Oil, 2006. <http://www.slb.com>. 3.
4. **García, Ing. Francisco Monter.** *Segregación Gravitacional asistida por Vapor, Proceso SAGD (Steam Assisted Gravity Drainage)*. México : s.n. 4.
5. Intranet- PDVSA. [Online] 5.
6. **Fátima, Ing. Saballo Mosqueda Andreina de.** *Optimización de calentadores de fondo con potencia variable en un modelo estocástico de yacimientos utilizando técnicas de diseño experimental*. s.l. : Universidad de Oriente. 6.
7. **González, Ing. Mariam Juliet Barrios.** *Evaluación de Factibilidad de implementación de la Inyección Alternada de Vapor de agua con gas en la Faja Petrolífera del Orinoco mediante el uso de un simulador numérico*. s.l. : Universidad de Oriente. 7.
8. **Zambrano, Ing. Adriana.** *Generalidades de la Faja Petrolífera del Orinoco Hugo Chávez Frías*. s.l. : Universidad Central de Venezuela. 8.
9. **Rizzo., Dr. Aniello.** *Química de los Procesos de Mejoramiento de Crudos Pesados, Extra-Pesados y Residuales*. 9.
10. **Dusseault, Maurice.** *Monitoreo de la Producción de Petróleo Viscoso*. Waterloo, en Ontario, Canadá : s.n., 2006. 10.
11. ¿Llegó el momento para la tecnología EOR? *Oilfield Review Winter*. [Online] 2010/2011. <http://www.slb.com>. 11.
12. **Frontado, Ing. Angelys Mará Nuñez.** *Evaluación del Proceso de Inyección Continua de Vapor (ICV) en el Yacimiento MFB-53, Arena U1,3 del Campo Bare, mediante Simulación Numérica*. Universidad de Oriente : s.n. 12.
13. Ingeniería de Yacimientos 3, Recuperación Térmica. [Online] 2010. <http://ingyacimientos3blogspot.com/2010/12/recuperación-térmica>. 13.

14. *A Viscosity-Temperature Correlation at Atmospheric Pressure for Gas-Free Oil.* **WB, Braden.** s.l. : Journal of Petroleum Technology, 1966. 14.
15. **Alvarado, D. and Banzér, C.** *Recuperación Térmica de Petróleo.* Caracas : A. Rincón, 2002. 15.
16. **Goicetty, Ing. José Luis Barrios.** *Estimación de la Formación de Sulfuro de Hidrógeno bajo Condiciones de Inyección de Vapor para la Faja Petrolífera del Orinoco.* Universidad de Oriente : s.n. 15.
17. **Tópicos Petroguía.** *La Faja del Orinoco: Energía para el Mundo.* s.l. : Los Barrosos Petroguía, C.A., 2008.
18. **SALAGER, Jean-Louis.** *Recuperación Mejorada del Petróleo.* Mérida : Cuaderno FIRP S357-C, 2005.
19. <http://industria-petrolera.blogspot.com>. *yacimientos-no-convencionales-parte-i.html*. [Online] 05 2009.
20. **J., Durán.** *Estudio de la Factibilidad de Aplicación de las Tecnologías por Calentamiento Térmicos Eléctricos en la Arena S5, T. Yacimiento Mm-412 del Campo Melones perteneciente a la Unidad Pesado Oeste del Distrito San Tomé.* Anzoategui : Trabajo de Grado del Departamento de Petróleo, 2006.
21. **Paris, M.** *Inyección de Agua y Gas en Yacimientos Petrolíferos, segunda edición.* Maracaibo; Venezuela : s.n., 2001.
22. **Prats, M.** *Thermal Recovery.* s.l. : Henry L. Doherty Series. Vol. 7. AIME, 1982.
23. **S., Alvarado D. y Banzer.** *Recuperación Térmica de Petróleo.* Maracaibo, Venezuela : s.n., 1993.
24. **Farouq Ali, S.M. And Meldau, R.F.** *Practical Heavy Oil Recovery Course.* [book auth.] Douglas A. Alvarado Carlos Banzér S. *Recuperación Térmica de Petróleo.* Caracas : Dr. Adafel C. Rincón Mora, 2002, p. 203.
25. **de Haan, H.J. and Van Lookeren, J.** *Early Results of the First Large Scale Steam Soak Project in the Tia Juana Field, Western Venezuela .* Venezuela : s.n.
26. **Allen, D. R.** *Physical Changes of Reservoir Properties Caused by Subsidence and Represuring Operations, Wilmintong Field, California.* Houston, Texas : SPE.
27. **Farouq Ali, S.M.** *Well Stimulation by Downhole Thermal Methods.* s.l. : Prod. Monthly.

28. **Leonard, J.** *Annual Production Report- Enhanced Oil Recovery*. s.l. : Oil&Gas Jour, 2002.
29. **Farouq Ali, S.M.** *Current Status of Steam Injection as a Heavy Oil Recovery Method*.
30. **Willman, B.T., Valleroy, V.V., Runberg, G.W., Comelius, A.J., Powers, L.W.** *Laboratory Studies of Oil Recovery by Steam Injection*. s.l. : Trans., AIME, Vol. 222, 6881.
31. **Farouq Ali, S.M.** *Oil Recovery by Steam Injection*. s.l. : Producers Publishing Company, Inc.
32. **Viloria, A., Parisi, S., Borges, L., Martínez, E., Rodríguez, R., Dos Ramos, A., De Brito, J. Y de Campos, R.G.** *Evaluación Experimental de la Generación de Sulfuro de Hidrogeno (H₂S) en diferentes Yacimientos Venezolanos Sometidos a la Inyección de Calor- Caracterización y Predicción de H₂S*. Maracaibo : Proc. I Simposio Internacional sobre Recuperación Mejorada de Crudo, INPELUZ.
33. **WB, Braden.** *A viscosity-Temperature Correlación at atmospheric pressure for Gas-Free Oil*. s.l. : Journal of Petroleum Technology.
34. Oilfield Review Autumm 2006 in Spanish. [Online] 2006. www.slb.com.
35. **Gottfried, B.S.** *A Mathematical Model of Thermal Oil Recovery in Linear Systems*. s.l. : SPE J, Sept 1965.
36. **Somerthon, W.H.** *Some Thermal Charaxteristics of Porous Rocks*. s.l. : Trans. AIME, 213, 1958.
37. **Jones, J.** *Cyclic Steam Reservoir Model for Viscous Oils, Pressure Depleted, Gravity Drainage Reservoirs*. Bakersfield : SPE California Regional Meeting, 1977.
38. **Maity, S., Ancheyta, J., & Marroquin, G.** *Catalytic Aquathermolysis used for Viscosity Reduction of Heavy Crudes Oils*. *Energy & Fuels*. 2001.
39. **katritzky, A. R. & Allin, M.** *Aquatermolysis: reaction of organic compounds with superheated water*. Florida. USA : s.n., 1995.
40. **Hyne.** 1986.
41. **Fan, H.F., Liu, J. & Zhong, L.G.** *Studies on the Synergetic Effects of Mineral and Steam on the Composition Changes of Heavy Oils*. s.l. : Energy & Fuels, 2001.

42. **McCain, W.***The Properties of Petroleum Fluids*. Tulsa, USA. : s.n., 1990.
43. **Barberii, E.***El pozo Ilustrado*. Caracas- Venezuela : s.n., 1998.
44. **Wauquier**. 2004.
45. **J., Salager.***Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para obtener las Propiedades deseadas. Estado del arte parte a. Introducción y Conceptos de Formulación fisicoquímica*. 1999.
46. **H, Rivas., et al.***On bitumen emulsions in water/ Sobre Emulsiones de Bitumen en Agua*. Caracas : PDVSA-Intevep, 2003.
47. **Kanicky, J.R., et al.***Surface Chemiztry in the Petroleum industry. In: Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*. New York : John Wiley & Sons., 2001.
48. **Rosen, M.***Surfactants and interfacial phenomena (3rd edition)*. New Jersey USA : s.n., 2004.
49. **Fomaguera, J., Gómez G.***Bioquimica: La ciencia de la Vida. . s.l. : EUNED, 2004.*
50. **L., Suárez.***Biotratamiento de Crudo Extrapesado Campo Carabobobo mediante Enzimas extracelulares de hongos mitospóricos filamentosos*. Caracas-Venezuela : s.n., 2007.
51. **G., Sánchez.***Capítulo II: La Célula. El Metabolismo celular. Enzimas*. 2002.
52. **M., Sosa.***Caracterización de la Enzima Glucosa Oxidasa (gox) (ec 1.1.3.4.) libre e inmovilizada en dos soportes (alginato de sodio y agarosa) para la producción de ácido glucónico*. Bogota : s.n., 2010.
53. **McGilvery, R.***Conceptos Bioquímicos*. Barcelona : s.n., 1977.
54. **Reyes, Deneb.***Desulfuración de Compuestos Organosulfurados a través del uso de un Extracto Celular en Fase Dispersa*. Merida : s.n., 2016.
55. **Mezger, Tomas.***The Reology Handbook*. 2011.
56. **Gambill, W.R.***You can Predict Heat Capacities*. s.l. : Chemical Engineering, June, 1957.