

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**TRATAMIENTO AQUATERMOLÍTICO PARA EL MEJORAMIENTO DE
CRUDOS PESADOS UTILIZANDO ADITIVOS INNOVADORES.**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Jonathan G Retes U
Para optar al Título
De Ingeniero Químico

Caracas, 2012

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

TRATAMIENTO AQUATERMOLÍTICO PARA EL MEJORAMIENTO DE CRUDOS PESADOS UTILIZANDO ADITIVOS INNOVADORES.

Tutor Industrial: MSc. Yefrenck Castro.

Tutor Académico: PhD. Alfredo Vilorio.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Jonathan G Retes U
Para optar al Título
De Ingeniero Químico.

Caracas, 2012

Caracas, Noviembre de 2012

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

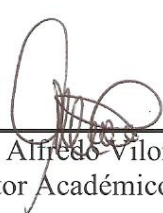
**“Tratamiento aquatermolítico para el mejoramiento de crudos pesados
utilizando aditivos innovadores”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que esto signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran **APROBADO**


Prof. Luis García
Jurado




Prof. José Sorrentino
Jurado


Prof. Alfredo Viloria
Tutor Académico


Ing. Yeffrenck Castro
Tutor Industrial

DEDICATORIA

Primero a dios por ser uno de mis guías en esta vida.

A mi familia: mi mamá, papá, hermana y abuela, que con su amor, cariño, apoyo y comprensión siempre han estado ahí, apoyándome en las buenas y en las malas, dándome ánimo y fuerza para luchar por lo que se quiere. Gracias por todo, los amo!

AGRADECIMIENTOS

Primeramente le doy gracias a dios, por haberme dado tanto a mí como a mi familia todos estos años de salud y vida.

A mi gran Universidad Central de Venezuela, por haberme dado la oportunidad de comenzar y culminar mis estudios, en esta, la casa que vence las sombras.

A PDVSA INTEVEP por haberme dado ese chance de culminar mi carrera como futuro ingeniero en sus instalaciones, en especial a toda las personas que me ayudaron en la realización de este proyecto: Yefrenck Castro, Nelson Rondón, Alida Veliz, Lorena Perez, Cala Miranda, Arturo Mendoza, Jesús Carrero, Darío Delfín, Juan Negrin y demás personas que me apoyaron. A mis amigos y compañeros de sala, en especial a los que compartimos esta ultima etapa: Luzmila, Pedro, Nestor, Anderson, Andrea, Yino, Xavier, Naylet, Keinny, Cristian. Por supuesto a mis amigos de la universidad: Suha, Karina, Simón, Jesary, Isis, Jailin, Carlos “el Bizarro”, Fernando, Ángel, Rossana, Carlos (Chance), Ybeth, Andreina, Myckol, Lessa, Alexandra. Gracias por todo su apoyo, aprendí mucho de ustedes. LO LOGRAMOS!

RETES U., JONATHAN G
TRATAMIENTO AQUATERMOLÍTICO PARA EL MEJORAMIENTO DE
CRUDOS PESADOS EMPLEADO ADITIVOS INNOVADORES

Tutor Académico: PhD Alfredo Vilorio. Tutor Industrial: MSc. Yefrenck Castro.
Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año
2012. 119 p.

Palabras claves: AQUATERMÓLISIS, LÍQUIDOS IÓNICOS,
CRUDOS PESADOS, MEJORAMIENTO DE CRUDOS.

Resumen. Con el objetivo de mejorar las propiedades fisicoquímicas del crudo pesado, se sintetizó un par de aditivos basados en líquidos iónicos. Para la síntesis de estos se realizaron dos reacciones fundamentales: reacción de cuaternización y la reacción de intercambio anión. Para la primera, reaccionaron el 1,2-dimetilimidazol y el 1-clorobutano obteniendo la sal cuaternaria el cloruro de 1-butil-2,3-dimetilimidazol. Para la segunda reacción formaron parte la sal cuaternaria con acetato de níquel y/o hierro obteniendo como producto final el líquido iónico acetato de 1-butil-2,3-dimetilimidazol con contraiones de níquel y hierro. Culminada esta síntesis, se realizaron pruebas en reactores por carga con un tiempo de reacción de 24 horas evaluando la compatibilidad entre el aditivo sintetizado y el crudo. Por último se aplicó el tratamiento aquatermolítico con líquidos iónicos a condiciones de inyección de vapor, obteniendo una reducción de viscosidad del 91 % (Ni) y 83% (Fe), reducción en el contenido de azufre (1%) y un 55% de reducción en el contenido de metales, concluyendo que el uso de aditivos metálicos catalizan la reacción aquatermolítica obteniendo un crudo de mayor gravedad API y menor viscosidad, el aditivo sintetizado con ion metálico de níquel fue el más eficiente.

INDICE

LISTA DE TABLAS	x
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS	xiii
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	3
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
1.2. OBJETIVOS	4
1.2.1. Objetivo General:	4
1.2.2. Objetivos Específicos:.....	4
1.3. ANTECEDENTES	5
CAPITULO II MARCO TEÓRICO	10
2.1. Conceptos Básicos	10
2.1.1. Yacimiento	10
2.1.2. Pozo.....	10
2.1.3. Gravedad API.....	10
2.2. Características Crudos Extrapesados	11
2.2.1. Faja Petrolífera del Orinoco.....	11
2.3. Técnicas de recuperación de crudos	12
2.3.1. Recuperación Primaria.....	12
2.3.2. Recuperación Mejorada	13
2.3.3. Métodos de recuperación térmicos	14
2.3.4. Inyección Alternativa de Vapor (IAV)	14
2.3.5. Inyección Continua de Vapor (ICV).....	15
2.3.6. Segregación Gravitacional Asistido por Vapor (SAGD).....	16
2.3.7. Combustión En sitio.....	18
2.4. Conjunto de reacciones de Aquatermólisis.....	21
2.4.1. Iniciación de aquatermólisis	22
2.4.2. Polimerización Ácida.....	23
2.4.3. Reacción con el agua	23
2.4.4. Reacción de desplazamiento agua-gas (WGSR).....	23
2.4.5. Catálisis.....	24
2.5. Uso de catalizadores en la aquatermólisis	25
2.6. Líquidos Iónicos	27

2.6.1.	Propiedades físico- químicas de los líquidos iónicos	28
2.7.	Síntesis de líquidos iónicos.....	30
2.7.1.	Reacción de cuaternización.....	31
2.7.2.	Reacción de intercambio anión	32
CAPITULO III MARCO METODOLÓGICO		35
3.1.	Síntesis del Líquido iónico	36
3.2.	Caracterización de líquidos iónicos	40
3.2.1.	Densidad	40
3.2.2.	Viscosidad.....	40
3.2.3.	Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	41
3.2.4.	Espectrometría de masas (EM)	42
3.2.5.	Espectroscopía de infrarrojo (IR).....	43
3.3.	Evaluación de crudos pesados con aditivos sintetizados	44
3.3.1.	Compatibilidad de líquidos iónicos con crudos pesados	44
3.3.2.	Evaluación de aditivos a condiciones de inyección de vapor	45
3.4.	Separación de los componentes de la reacción aquatermolítica	45
3.4.1.	Extracción de gases.....	45
3.4.2.	Extracción de arena.....	46
3.4.3.	Extracción de disolventes/aditivos del crudo.....	47
3.5.	Caracterización de muestras de crudo, arena, agua antes y después de la reacción aquatermolítica	48
3.5.1.	Viscosidad.....	48
3.5.2.	Gravedad API.....	48
3.5.3.	Análisis SARA.....	48
3.5.4.	Contenido de azufre y metales	49
3.5.5.	Destilación Simulada	50
3.5.6.	Análisis de Gases	51
3.5.7.	Análisis de Arenas	51
CAPITULO IV RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS		53
4.1.	Caracterización de líquidos iónicos	53
4.1.1.	Espectros de Infrarrojos (IR)	53
4.1.2.	Espectros Resonancia magnética nuclear de carbono 13.....	56
4.1.3.	Espectro de masa.....	59
4.1.4.	Viscosidad del líquido iónico.....	62
4.1.5.	Densidad de líquidos iónico.....	63

4.1.6.	Compatibilidad entre líquidos iónicos y crudo pesado	64
4.1.7.	Balance de materia en la síntesis de Líquido iónico	65
4.2.	Caracterización inicial de crudo	67
4.3.	Agua empleada para el tratamiento aquatermolítico	68
4.4.	Tratamiento aquatermolítico empleando líquidos iónicos.....	68
4.4.1.	Viscosidad.....	69
4.4.2.	Contenido de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos (SARA)..	71
4.4.3.	Porcentaje de Azufre	73
4.4.4.	Análisis de Gases	74
4.4.5.	Contenido de metales en el crudo	76
4.4.6.	Gravedad API.....	77
4.4.7.	Destilación Simulada	78
4.4.8.	Análisis de Arena.....	79
4.5.	Balance de materia.....	81
4.5.1.	Tratamiento aquatermolítico con líquidos iónicos.....	81
4.5.2.	Balance de materia respecto al azufre presente en la reacción	82
CAPITULO V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		84
5.1.	Conclusiones.....	84
5.2.	Recomendaciones:	85
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		86
ANEXOS		90

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Leyenda de aditivos a emplear	45
Tabla 2 Longitud de onda y grupos funcionales	54
Tabla 3 Longitud de onda y grupos funcionales líquido iónico	56
Tabla 4 Compuestos presentes en la sal cuaternaria.....	61
Tabla 5 Compuestos presentes en el líquido iónico con ión metálico níquel.....	61
Tabla 6 Compuestos presentes en el líquido iónico con ion metálico hierro	61
Tabla 7 Viscosidad y reducción de viscosidad en pruebas de compatibilidad.....	64
Tabla 8 Balance de materia para la síntesis de líquidos iónicos.....	66
Tabla 9 Rendimiento de las reacciones de síntesis de líquidos iónicos.....	67
Tabla 10 Caracterización del crudo original.....	67
Tabla 11 Contenido de iones presentes en el agua de inyección.....	68
Tabla 12 Viscosidad obtenida a través del tratamiento aquatermolítico empleando líquidos iónicos.....	69
Tabla 13 Contenido de gases a condiciones de inyección de vapor	74
Tabla 14 Algunos minerales y su formula química.....	79
Tabla 15 Contenido de minerales presentes en la arena de yacimiento	80
Tabla 16 Balance de materia de la reacción aquatermolítica con líquidos iónicos	81
Tabla 17 Balance de materia para el azufre antes de la reacción aquatermolítica	82
Tabla 18 Balance de materia para el azufre al final de la reacción aquatermolítica	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Bloques de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO)	12
Figura 2 Proceso de Inyección Alterna de Vapor	15
Figura 3 Proceso de Inyección Continua de Vapor	16
Figura 4 Segregación Gravitacional Asistida por Vapor	17
Figura 5 Proceso de Combustión en sitio	19
Figura 6 Proceso de Combustión en reverso	19
Figura 7 Proceso de Combustión húmeda	20
Figura 8 Ventana de las reacciones aquatermolítica	21
Figura 9 Conjunto de reacciones de aquatermolisis	22
Figura 10 Cationes empleados para la síntesis de líquidos iónicos	28
Figura 11 Aniones empleados para la síntesis de líquidos iónicos	28
Figura 12 Metodología empleada para el desarrollo de la TEG	35
Figura 13 Diagrama de bloques para la síntesis de líquidos iónicos	37
Figura 14 Diagrama de bloques de reacción de intercambio anión	38
Figura 15 Operaciones involucradas en el proceso de síntesis de líquido iónico	39
Figura 16 Equipo empleado para medir la densidad	40
Figura 17 Equipo empleado para medir la viscosidad del crudo pesado	41
Figura 18 Equipo empleado para la resonancia magnética nuclear	42
Figura 19 Equipo empleado para la espectrometría de masas	43
Figura 20 Equipo empleado para la espectroscopia de infrarrojo	43
Figura 21 Reactor empleado para la síntesis y evaluación de líquidos iónicos	44
Figura 22 Trampa de humedad empleado para la eliminación del agua presente en la muestra gaseosa	46
Figura 23 Equipo empleado para la extracción Soxhlet	47
Figura 24 Equipo empleado para la separación de líquidos	48
Figura 25 Equipo empleado para la realización del análisis SARA	49
Figura 26 Equipo empleado para la medición del porcentaje de azufre y contenido de metales en el crudo	50
Figura 27 Equipo empleado para la cromatografía de gases	51
Figura 28 Equipo empleado para el análisis de arenas	52

Figura 29 Espectro de infrarrojo del Cloruro 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BMMIMCl).....	53
Figura 30 Espectro de infrarrojo del Acetato de 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BMMIM OAc) (Ni)	55
Figura 31 Espectro de infrarrojo del Acetato de 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BMMIM OAc) (Fe)	55
Figura 32 Resonancia magnética nuclear de carbono 13 del Cloruro 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BMMIMCl).....	57
Figura 33 Resonancia magnética nuclear de Carbono 13 del Acetato 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BMMIMOAc) (Ni)	58
Figura 34 Resonancia magnética nuclear de Carbono 13 del Acetato 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BMMIMOAc) (Fe)	58
Figura 35 Espectro de Masas del Cloruro 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BMMIMCl).....	59
Figura 36 Espectro de Masas del Acetato de 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BMMIM OAc)(Ni).....	60
Figura 37 Espectro de Masas del Acetato de 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BMMIM OAc)(Fe).....	60
Figura 38 Viscosidad de los líquidos iónicos en función de la temperatura	62
Figura 39 Densidad de los líquidos iónicos sintetizados en función de la temperatura	63
Figura 40 Gravedad API prueba de compatibilidad	65
Figura 41 Diagrama de bloques síntesis de líquidos iónicos.....	66
Figura 42 Reacción entre molécula de agua, ion metálico con el crudo	70
Figura 43 Composición del crudo a condiciones de inyección de vapor	71
Figura 44 Porcentaje de azufre a condiciones de inyección de vapor	73
Figura 45 Contenido de metales a condiciones de inyección de vapor	76
Figura 46 Ejemplo de compuestos porfirínicos.....	77
Figura 47 Gravedad API obtenida a condiciones de inyección de vapor	78
Figura 48 Destilación simulada obtenida a condiciones de inyección de vapor	78
Figura 49 Diagrama de bloques de la reacción aquatermolítica con líquidos iónicos	81

LISTA DE ABREVIATURAS

API: Instituto Americano de Petróleo (American Petroleum Institute).

ASTM: Estandares Americanos para métodos de medición (American Standards for the Test Methods).

[BMIM][AlCl₄]: tetracloruro de aluminio de 1-butil-3-metilimidazol.

BMMIM Cl: Cloruro de 1-Butil-2,3-Dimetilimidazol.

BMMIM OAc: Acetato de 1-Butil-2,3-Dimetilimidazol.

CO₂: Dióxido de carbono

CO: Monóxido de carbono

COFCAW: Combinación de combustión convencional más inyección de agua.

CRMN: Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13

EM: Espectrometría de Masas.

EMIM: Etil metil imidazol.

EOR: Recuperación Mejorada de Crudo (Enhanced Oil Recovery)

[(Et)₃NH][AlCl₄]: Tetracloruro de aluminio de Trietil Amonio.

[(Et)₃NH][AlCl₄]-Ni⁺²: Tetracloruro de aluminio de Trietil Amonio con iones de níquel.

[(Et)₃NH][AlCl₄]-Fe⁺²: Tetracloruro de aluminio de Trietil Amonio con iones de hierro.

[(Et)₃NH][AlCl₄]-Cu⁺: Tetracloruro de aluminio de Trietil Amonio con iones de cobre.

FPO: Faja Petrolífera del Orinoco.

H₂O: Agua.

H₂S: Sulfuro de Hidrogeno.

H₂: Hidrogeno.

H/C: Relación Hidrogeno/Carbono.

HCl: Ácido Clorhídrico.

HBr: Ácido Bromhídrico.

HI: Ácido Yodhídrico.

IR: Espectroscopia de Infrarrojo.

IAV: Inyección Alterna de Vapor.

ICV: Inyección Continua de Vapor.

LI: Líquido Iónico.

POES: Petróleo Original En Sitio.

SAGD: Segregación Gravitacional Asistida por Vapor.

SARA: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos.

TBP: Punto de ebullición verdadero (True Boiling Point).

WGSR: Reacción de Desplazamiento Agua-Gas (Water-Gas Shift Reaction).

INTRODUCCIÓN

A nivel mundial, las reservas más grandes de crudos pesados y extrapesados se encuentran en Venezuela, específicamente en la Faja Petrolífera del Orinoco. En este reservorio se han realizado estudios de tecnologías, en la cual se puedan explotar los yacimientos de este tipo de crudos de manera eficiente. Una alternativa sería el mejoramiento a fondo de pozo, este consiste en mejorar las propiedades fisicoquímicas del crudo, la más importante reducir la viscosidad para que este pueda ser transportado hacia la superficie. La inyección de vapor es una de las tecnologías más empleada en la recuperación de este tipo de crudos, internamente se dan un conjunto de reacciones que se denominan aquatermolisis. Esta se da por la descomposición de los componentes presentes en el crudo pesados y extrapesado a través de reacciones químicas producidas por el contacto con el vapor de agua (Hyne, 1986). Estas reacciones se pueden catalizar empleando distintos aditivos como catalizadores heterogéneos y homogéneos con iones metálicos, donantes de hidrogeno y los mismos minerales contenidos en la arena del yacimiento. Dentro de los catalizadores homogéneos se encuentran los líquidos iónicos, estos están constituidos por un catión orgánico y un anión inorgánico, generalmente este último es el que posee el ion metálico, son muy viscosos y actualmente se están empleando como sustitutos de los solventes tradicionales.

PDVSA-INTEVEP realiza investigaciones con el fin de encontrar un aditivo que catalice de manera efectiva la reacción aquatermolítica que se da en la inyección de vapor, con la finalidad de mejorar las propiedades fisicoquímicas del crudo directamente en el yacimiento. En base a lo anterior, este trabajo especial de grado se sintetizará aditivos basados en líquidos iónicos, en el cual se evaluarán junto con el crudo pesado a condiciones de baja severidad (baja temperatura y presión respecto al proceso de catálisis) la reacción aquatermolítica. Por lo que en el capítulo 1 se describirá el planteamiento del problema, objetivos generales, específicos y los antecedentes. En el capítulo 2, se detallará los conceptos teóricos básicos necesarios

para la comprensión del tema. En el capítulo 3 se describirá el marco metodológico empleado para la síntesis de líquidos iónicos y evaluación de estos con crudos pesados. En el capítulo 4 se mostrarán los resultados y análisis de resultados obtenidos de la parte experimental, caracterizando los líquidos iónicos a través de espectroscopía de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear de carbono 13 (CRMN) y espectrometría de masas (EM). La evaluación de estos aditivos con crudo pesado se realizará a condiciones de yacimiento e inyección de vapor, obteniendo viscosidad, SARA, porcentaje de azufre, porcentaje de metales, gravedad API y destilación simulada. En el capítulo 5 se mostrarán las conclusiones y recomendaciones obtenidas a través de los análisis de resultados. Por último, se mostrará las referencias bibliográficas que fueron consultadas para el desarrollo de esta tesis especial de grado.

CAPITULO I FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los crudos pesados son aquellos que poseen mucha dificultad de movimiento en el yacimiento debido a su alta viscosidad, además poseen altas concentraciones de metales, azufre, lo que implica más esfuerzo para su extracción del yacimiento. Con la gran demanda, los altos precios del petróleo, la declinación en la producción de la mayoría de los yacimientos de crudos livianos, la atención de la industria petrolera en muchos lugares del mundo se está desplazando hacia la explotación del crudos pesados. Si bien este es menos valioso debido a que es más difícil de producir y refinar que los crudos livianos, promete desempeñar un rol muy importante en el futuro para la industria petrolera por lo que se han desarrollado tecnologías que permitan aumentar su movilidad y producción. Alrededor del 70% del crudo existente en el mundo es crudo pesado y extrapesado siendo las mayores reservas de este tipo ubicada en Venezuela (Brady y col, 2006).

La Faja Petrolífera del Orinoco es la fuente de reservas de crudos pesados y extrapesados más grande en el mundo, contiene alrededor de 1360 millones de barriles de petróleo original en sitio (POES), por lo que se han cuantificado alrededor 297,5 mil millones de barriles de crudo pesado (PDVSA, 2012). Existen varios métodos para la recuperación de crudos pesados uno de ellos es la producción de crudo pesado a altas temperatura como la inyección alterna de vapor (IAV), inyección continua de vapor (ICV), segregación gravitacional asistida por vapor (SAGD). Estas últimas son métodos de recuperación mejorada, en donde se dan reacciones denominadas aquatermólisis. Estas reacciones se dan a baja severidad en donde ocurre la descomposición de los componentes presentes en el crudo pesado y extrapesado a través de reacciones químicas producidas por el contacto con el vapor de agua, produciendo la ruptura de enlace carbono-heteroatomo, lo que conlleva a una reducción en la viscosidad y además de la generación de varios gases como el sulfuro de hidrogeno (Clark y Hyne, 1984).

PDVSA-INTEVEP está en la búsqueda de desarrollar nuevos aditivos que sirvan como catalizadores de la reacción de aquatermólisis a fondo de pozo. Los líquidos iónicos son una alternativa para cumplir con este propósito, estos aditivos están

constituidos principalmente por iones, poseen un catión orgánico y un anión poliatómico. A nivel industrial los líquidos iónicos se han destacado debido a que poseen una amplia gama de aplicaciones, además sus propiedades físico-químicas tales como la presión de vapor y la estabilidad térmica ofrecen muchas ventajas potenciales, la más importante es trabajar de forma respetuosa con el medio ambiente. Sin embargo, los tipos de líquidos iónicos empleados en la recuperación mejorada de crudo han sido estudiados escasamente, es por ello que para este Trabajo Especial de Grado se realizará un mejoramiento en sitio del crudo pesado basándose principalmente en las reacciones de aquatermolisis empleando como aditivo innovador los líquidos iónicos con el fin de aumentar la gravedad API, el contenido de saturados y aromáticos, reducir la viscosidad, resinas y asfáltenos presentes en el crudo.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo General:

- Estudiar y evaluar los aditivos catalíticos basados en líquidos iónicos que sean capaces de realizar un mejoramiento en sitio a través de un tratamiento aquatermolítico empleado a crudos pesados.

1.2.2. Objetivos Específicos:

- Sintetizar aditivos basados en líquidos iónicos básicos para el mejoramiento en sitio de crudos pesados, según investigaciones realizadas a nivel internacional.
- Evaluar y estudiar la factibilidad técnica mediante pruebas estáticas del uso de líquidos iónicos en métodos de recuperación mejorada a condiciones de inyección de vapor.
- Realizar caracterizaciones de las propiedades fisicoquímicas del crudo y de todos los componentes implicados en las reacciones como resultado del tratamiento aquatermolítico.
- Realizar un balance de materia global del sistema de reacción.

1.3. ANTECEDENTES

P.D. Clark y J.B. Hyne (1984) examinaron dos muestras de crudos obtenidas de los pozos de Lagunillas y Athabasca ubicadas en Venezuela y Canadá respectivamente. Evaluaron el comportamiento de las reacciones químicas que se da entre el vapor de agua y los componentes organosulfurados presentes en el crudo pesado (Aquatermólisis). Ambas muestras fueron puestas a prueba en distintos tipos de reactores (Reactor autoclave y tubos de cuarzo), en donde analizaron la producción de gases, las posibles fuentes de sulfuro de hidrogeno y monóxido de carbono, los modelos de los compuestos organosulfurados, las vías de reacción de aquatermólisis y los roles del monóxido de carbono y de la reacción de intercambio agua-gas (WGSR). Concluyeron que la producción de gases se debe a la interacción tanto física como química entre el vapor de agua y el crudo pesado. El hidrogeno proveniente de la molécula de agua es beneficioso ya que favorece las reacciones de desulfuración, lo que conlleva a un mejoramiento del crudo pesado y la producción de dióxido de carbono esta asociado a la reacción entre el vapor de agua, los minerales presentes en el yacimiento y a la reacción de intercambio agua-gas.

Fan Hong-fu, Yi Zhang and Yujuan Li (2004) Emplearon muestras de los pozos Liahoe (China), las cuales fueron añadidas con cierta cantidad de agua y arena como por ejemplo caolinitas y montmorillonita. Con este sistema evaluaron los efectos catalíticos de las arenas presentes en el yacimiento, la cantidad de agua, temperatura y tiempo de reacción sobre la viscosidad y el peso molecular promedio en la reacción de aquatermólisis de crudos pesados a través de la inyección de vapor. El efecto de la cantidad de agua fue evaluado a 240°C por 48 horas, obteniendo que cuando no hay agua en el sistema, la viscosidad y el peso molecular promedio no sufrieron cambios, lo que demuestra que no hubo reacción de aquatermólisis. Al agregarle un 10% en masa de agua al sistema, observaron que hubo una reducción de la viscosidad del 13,7%. Aumentando el porcentaje de agua en un 30%, la tasa de reducción no es la misma, debido a que el agua empieza a ser un reactante más en la reacción. Al

evaluar el efecto del tiempo de reacción, observaron una variación de la viscosidad y el peso molecular disminuía a medida que aumentaba el tiempo de reacción, es decir, fueron probados a 12, 18, 24, 36 horas. Después de 36 horas de reacción, obtuvieron leves reducciones, lo que les indicó que la reacción de aquatermólisis finalizó a las 36 horas. El efecto de la temperatura fue evaluado en un rango de 160 a 280°C, obteniendo reducción de viscosidad y peso molecular promedio de un 25,8% y 14,3 % respectivamente. El efecto de las arenas de yacimiento sobre la viscosidad es positivo, ya que al agregarle un 10 % en peso de arenas al sistema, se obtuvo una reducción de viscosidad del 37%, además el contenido de saturados y aromáticos se incrementó en un 26,5 % y 29,3 % respectivamente, mientras que los contenidos de resinas y asfáltenos disminuyeron en un 33,8% y un 6,2% respectivamente.

S. Jiang, X. Liu, Y. Liu y L. Zhong (2005) con las muestras obtenidas de los campos de crudos pesados Liahoe y Shengli (China) llevaron a cabo experimentos de laboratorio, en los cuales emplearon un reactor de 500 mL equipado con agitador magnético, chaqueta de calentamiento y un controlador de temperatura. Realizaron experimentos de Aquatermólisis, mezclando las muestras de crudo con catalizadores y donantes de hidrogeno a diferentes temperaturas (160°C-260°C) y tiempos de reacción (24-240 horas). El crudo resultante fue analizado en términos de reducción de viscosidad, SARA, efectos catalíticos de los metales de transición empleados y los efectos sinérgicos entre el catalizador y el donante de hidrogeno. Como metal de transición emplearon el hierro Fe (II) con lo cual obtuvieron un incremento de la relación H/C, saturados, aromáticos y un decremento del contenido de resinas, asfáltenos y de sulfuros. Al mismo tiempo aplicaron junto a este sistema, la tetralina como donante de hidrogeno obteniendo una reducción de viscosidad del 87%, así como también aumentando el porcentaje de saturados, aromáticos y reduciendo en mayor proporción la cantidad de resinas y asfáltenos.

H.R. Nares, P.Schacht-Hernandez, M.A. Ramirez-Garnica, y M.C Cabrera-Reyes (2007). Estudiaron el comportamiento del líquido iónico con ciertas

concentración de metales de transición en dos tipos de reactores: por carga y mezcla completa, empleando muestras de crudo pesado obtenidas del Golfo de México con las siguientes características: 13.5° API, viscosidad de 15416 cSt a 288 K y un contenido de sulfuro del 5.2% en peso. En el reactor por carga, las concentraciones de los metales de transición empleadas en el líquido iónico fueron las siguientes: hierro 12.4 %, molibdeno 0.8 %, tungsteno 0.5% y fósforo 0.4 % en peso. Evaluaron el comportamiento del líquido iónico a distintos tiempos de reacción (24, 48 y 72 horas), de los cuales el mejoramiento más efectivo fue a las 72 horas obteniendo un crudo de 22° API, reducción de viscosidad hasta 84.3 cSt a 288K, contenido de sulfuro de 2.6 % en peso. La composición del líquido iónico en el reactor de mezcla completa fue la siguiente: hierro 11.9%, molibdeno 1.9%, tungsteno 1.0 % en peso, obteniendo como resultado un crudo con 20.2°API, reducción de viscosidad hasta 124 cSt, y un porcentaje de desulfuración del 46%. Además realizaron la curva TBP (True Boiling Point) del crudo obtenida dando como resultado un aumento de la cantidad de destilado desde 46 hasta 71.5% en volumen. Estos resultados les permitieron concluir que el líquido iónico posee una alta actividad catalítica. A medida que se incrementa del tiempo de reacción aumenta la gravedad API, reduce la viscosidad y contaminantes tales como los metales, sulfuros, resinas y asfaltenos presentes en el crudo.

Fan Hong-fu, Li Zhong-bao, Liang Tao (2007) estudiaron los efectos de los líquidos iónicos en la viscosidad, composición de hidrocarburos y el peso molecular promedio de los crudos pesados, para ello emplearon una muestra del pozo Liahoe (China), el cual tiene una viscosidad de 420 mPa-s con un peso molecular promedio de 584 g/mol. El líquido iónico sintetizado fue $[(Et)_3NH][AlCl_4]$ y emplearon muestras de los pozos Liahoe (China). Evaluando el efecto del líquido iónico en la viscosidad, utilizaron cierta cantidad de crudo pesado con líquido iónico en un reactor autoclave a cierta temperatura (90°C), obteniendo una reducción del 44% de la viscosidad. El líquido iónico sintetizado fue modificado agregándole un ión metálico de Ni^{+2} , Fe^{+2} y Cu^{+} formando los siguientes líquidos iónicos: $[(Et)_3NH][AlCl_4]-Ni^{+2}$,

$[(Et)_3NH][AlCl_4]-Fe^{+2}$ y $[(Et)_3NH][AlCl_4]-Cu^{+}$, obteniendo una reducción de viscosidad de 64.76%, 61.43% y 62.62 % respectivamente. El contenido de saturados, aromáticos, resinas se incrementaron mientras que el de asfáltenos se redujo aplicando tanto el líquido iónico sintetizado como el líquido iónico modificado. El peso molecular promedio se redujo de 584 a 453 y decremento aun más con la aplicación del LI modificado hasta obtener 385. A través de estos resultados los autores llegaron a la conclusión que el líquido iónico modificado con el ión metálico (Ni^{+2}) es más efectivo lo que incrementó los efectos catalíticos y llevando así a un mejoramiento del crudo pesado.

Li Wei, Zhu Jian-hua y Qi Jian-hua (2007) prepararon el catalizador de nano níquel con metil-ciclohexano, agua, octanol y una micro emulsión AEO₉ con el fin de evaluar el comportamiento del mismo sobre la reducción de viscosidad del crudo pesado obtenido de los pozos Liahoe (China) a través de la reacción de aquatermólisis. Para ello emplearon un reactor por cargas de 500 mL, el cual fue cargado con 100 g de crudo extrapesado, 10 mL de la microemulsión de nano-níquel, 50 g de agua y en atmosfera de nitrógeno. Esta experiencia se trabajó a una temperatura de 280°C, una presión de 6.4 MPa por 24 horas. Una vez culminada la reacción, se enfrió el reactor a temperatura ambiente. Obteniendo como resultado una reducción de viscosidad desde 139800 mPa-s hasta 2400 mPa-s a 50°C. Además se vieron reducidos el contenido de azufre desde 0,45 hasta 0,23 %, resinas y asfáltenos en un 15,83% y 15,33% respectivamente. Lo que les permitió concluir que el catalizador preparado posee grandes efectos sinérgicos, dilución y emulsificación sobre la reacción aquatermolítica obteniendo así crudos de mayor valor comercial.

Fan Ze-xia, Wang Teng-fei, He Yu-hai (2009) evaluaron el comportamiento del liquido iónico tetracloruro de aluminio de 1-butil-3-metil imidazol [BMIM][AlCl₄] así como el contenido de sulfuros, agua, temperatura de reacción y metales de transición en el mejoramiento de crudos pesados. Se sintetizó el liquido iónico a partir del 1-metil-imidazol, este reaccionó con clorobutano hasta llegar al producto

deseado [BMIM][AlCl₄] que fue obtenido a través de la destilación al vacío. Se realizaron pruebas con distintas muestras de crudo pesado y el líquido iónico sintetizado, en las cuales se evaluó: la influencia en el contenido de azufre, la influencia del agua, temperatura y metales de transición en el mejoramiento. Para las pruebas antes mencionadas se emplearon distintas cantidades de líquido iónico (2-20%), un rango de temperatura de 50°C a 90°C, y un tiempo de reacción de 100 a 120 horas, manteniendo la presión constante (3,5MPa). Llegando a la conclusión que para favorecer el mejoramiento y aumentar la reducción de viscosidad empleando el líquido iónico sintetizado, el crudo debe poseer ciertas cantidades de azufre, esto con el fin de romper los enlaces carbono-azufre y así obtener un crudo menos viscoso, el crudo debe poseer menor al 10% en el contenido de agua, para que no se inactive el líquido iónico, el rango de temperatura de reacción está comprendido entre 65-85°C y los metales de transición como el naftenato de níquel aumenta más el porcentaje de reducción de viscosidad.

Xingang Li, Wenjun Sun, Guozhong Wu, Lin He, Hong Li y Hong Sui (2011) Emplearon el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazol para mejorar la recuperación de crudos pesados obtenido de los pozos de Alberta (Canadá) empleando distintos solventes. Para estas pruebas establecieron varios escenarios: crudo empleando como disolvente tolueno y líquido iónico, crudo con una mezcla de acetona-heptano y líquido iónico. Las condiciones para este par de escenarios a escala de laboratorio fueron las siguientes: 25°C, 450 rpm y un tiempo de mezclado de 30 minutos. A través de estos escenarios llegaron a obtener un 95% en la recuperación de crudo pesado y un alto rendimiento en la reutilización del líquido iónico obteniendo recobros mayores al 92% reutilizándolo al menos 10 veces. Además comprobaron que la acetona juega un papel importante en la recuperación ya que produce una disminución en la viscosidad del líquido iónico y mejora su solubilidad en el crudo con cierta proporción óptima, un exceso de acetona disminuiría la recuperación y mezclaría el líquido iónico con el crudo.

CAPITULO II MARCO TEÓRICO

En este capítulo se describirán los conceptos teóricos necesarios para soportar la ejecución, resultados y conclusiones de este trabajo especial de grado.

2.1. Conceptos Básicos

2.1.1. Yacimiento

Es unidad natural de producción, acumulación del petróleo en el subsuelo, que tiene límites definidos y es impermeable a los fluidos confinados. Un campo puede estar formado por uno o varios yacimientos. En Venezuela se han descubierto más de 8000 yacimientos; algunos son tan pequeños que sus reservas no pasan de varios centenares de metros cúbicos, mientras que otros son verdaderos depósitos gigantes, como por ejemplo el yacimiento campo costanero de bolívar (Martínez, 2002).

2.1.2. Pozo

Es un Hoyo que se perfora para buscar o poner a producir hidrocarburos. El sondeo se trabaja mecánicamente desde la superficie, para penetrar en los yacimientos. A medida que se avanza, se protege el pozo con tuberías de revestimiento. Los pozos generalmente fluyen por su propia fuerza, pero luego deben ser ayudados por un balancín u otro método de producción (Martínez, 2002).

2.1.3. Gravedad API

Es una forma particular de expresar la densidad de los crudos y sus derivados. Es una propiedad fundamental para la caracterización y comercialización del petróleo y sus productos.

La gravedad API se determina a partir de la siguiente ecuación:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{G.E\ 60^{\circ}F} - 131,5 \quad \text{Ec.1}$$

Se toma como base que la densidad del agua a 60°F es 1 g/cm³, por lo que la densidad de un crudo o derivado de éste sería igual a su gravedad específica (Schlumberger Oilfield Glossary, 2012).

2.2. Características Crudos Extrapesados

Todo crudo cuya densidad medida en términos de gravedad API es menor que 10 °API, es más pesado que el agua y su viscosidad libre de gas está por debajo de los 10000 cP a temperatura de yacimiento y a presión atmosférica. Posee además, un contenido aproximado de azufre de 3,5 %, y un contenido de metales de 488 ppm (V, Ni, entre otros). Debido a estas características el crudo pesado tiene problemas de movilidad tanto en el yacimiento como en la superficie (Brady y col, 2006).

Clasificación de crudo:

- Condensados >45°API
- Livianos 20-45 °API
- Pesados 10-20°API
- Extra-Pesados <10°API

Tanto los crudos pesados como los extrapesados se caracterizan entre otras cosas, por contener una elevada porción de fracciones de hidrocarburos de alto peso molecular y tener un mayor contenido de heteroátomos indeseables (S, N, O, entre otros).

2.2.1. Faja Petrolífera del Orinoco

La Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) es el mayor reservorio de crudos conocido en el mundo. Tiene un área geográfica de más de 55 mil kilómetros cuadrados y abarca los estados Monagas, Anzoátegui y Guárico. Se divide en cuatro grandes áreas de oeste a este: Boyacá, Junín, Ayacucho y Carabobo. Mantiene una producción de 838 mil barriles diarios y reservas probadas en 153 mil millones de barriles. Posee alrededor de 1360 mil millones de petróleo original en sitio (POES); sus reservas

recuperables estimadas se basan en un factor de recobro total de 20%, están en el orden de 297,5 mil millones de barriles, de los cuales se tenían oficializados 37 mil millones de barriles para 2005 y quedan por oficializar 235 mil millones de barriles (PDVSA, 2012).



Figura 1 Bloques de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO)
Fuente: Revista Mene (2010)

2.3. Técnicas de recuperación de crudos

Son aquellas técnicas que son aplicadas en los yacimientos para extraer la mayor cantidad de crudo presente en la formación, existen dos tipos distintos de recuperación de crudo las cuales se clasifican en (Salager, 2005):

- Recuperación Primaria.
- Recuperación Mejorada.

2.3.1. Recuperación Primaria

Es la primera técnica aplicada en campo y consiste en aprovechar la energía natural del yacimiento para desplazar el crudo hacia los pozos productores bajo el efecto del gradiente de presión existente entre el fondo del pozo y el seno del yacimiento. En muchos yacimientos profundos la presión es mayor que la presión hidrostática, lo que

hace que el crudo llegue a la superficie. La recuperación primaria tiene una duración variable, pero siempre se lleva a cabo, ya que permite obtener información sobre el comportamiento del yacimiento, las cuales son de primera importancia para la planificación de las venideras explotaciones.

Esta técnica culmina cuando la presión del yacimiento ha bajado demasiado, o cuando se están produciendo grandes cantidades de otros fluidos, como por ejemplo: gas y agua. El porcentaje de recuperación primaria del crudo en sitio esta en el orden del 10 al 15% pero puede ser tan bajo como un 5% en yacimiento sin gas disuelto o alcanzar un 20% (Salager, 2005).

2.3.2. Recuperación Mejorada

Después de la recuperación primaria, el yacimiento contiene todavía un 60-80% (promedio 72%) del crudo originalmente en sitio. Esto se debe a que la eficiencia de los métodos de recuperación primaria y secundaria está limitada por dos factores (Salager, 2005):

- A la escala de los poros, el crudo alcanza una saturación residual suficientemente baja para encontrarse en forma de glóbulos discontinuos, atrapados por las fuerzas capilares.
- A la escala del yacimiento existen ciertas zonas en las cuales el fluido inyectado durante la recuperación secundaria no penetra, por la baja permeabilidad de estas zonas, porque siguen caminos preferenciales, o porque la geometría de implantación de los pozos no es favorable.

Entre los métodos empleados se encuentran:

- Térmicos
- No térmicos

2.3.3. Métodos de recuperación térmicos

Los métodos de recuperación térmica tales como la inyección cíclica y continua de vapor, han demostrado ser los procesos de recuperación mejorada de mayor éxito en los últimos años. Aproximadamente un 60% de la producción diaria de EOR en USA, Canadá y Venezuela proviene principalmente de procesos de inyección de vapor. El objetivo básico en la aplicación de tales métodos es la reducción de la viscosidad del crudo con la finalidad de mejorar su movilidad, por lo cual son especialmente adecuados para crudos viscosos (5-15°API), aunque también se emplean para crudos livianos de 45 °API. Otros beneficios obtenidos con los métodos térmicos son: la reducción de la saturación del crudo residual a consecuencia de la expansión térmica, aumento de la eficiencia arial por efecto de la mejora en la razón movilidad, destilación con vapor, craqueo térmico (París, 2001).

2.3.4. Inyección Alterna de Vapor (IAV)

Fue descubierto por accidente en nuestro país en el año 1957, cuando la empresa Shell oil desarrollaba pruebas de inyección continua de vapor en el campo mene grande. Este método consiste en inyectar, en un determinado pozo un volumen preestablecido de vapor por un periodo que va de una a tres semanas. Después de la inyección, se cierra el pozo y se deja en remojo por unos días, con el propósito de permitir que el vapor caliente la formación productora y se disperse alrededor del pozo. Luego se abre nuevamente el pozo a producción hasta que el proceso deje de ser económicamente rentable.

Este método se aplica en yacimientos de crudos pesados para aumentar el recobro durante la fase de producción primaria. Durante este tiempo se ayuda a la energía natural del yacimiento porque el vapor reduce la viscosidad del petróleo, facilitando su movimiento a través de la formación y aumentando la producción de los pozos (París, 2001).

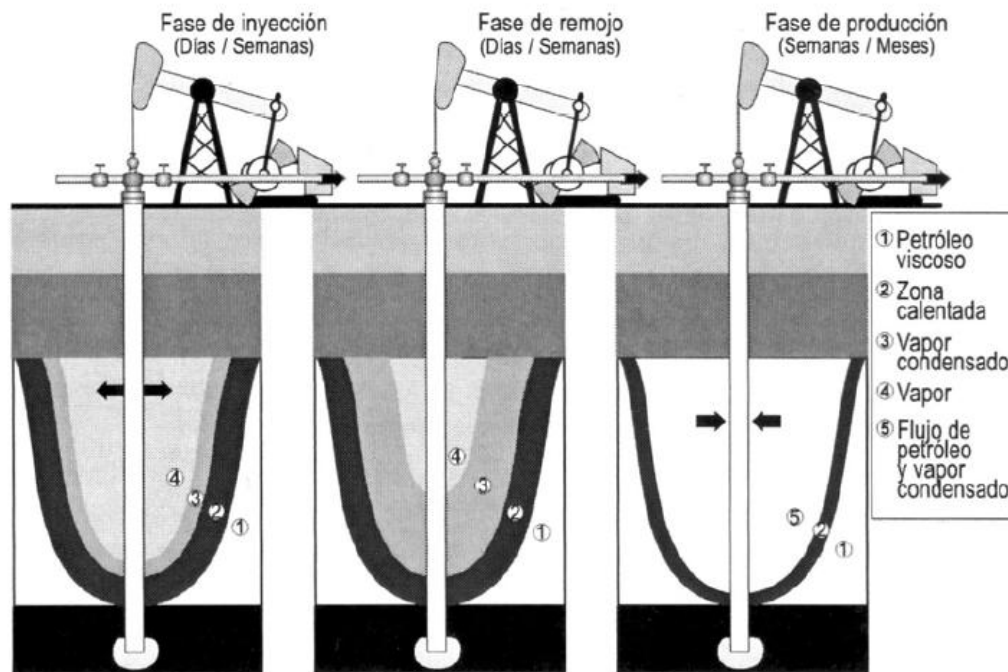


Figura 2 Proceso de Inyección Alterna de Vapor
Fuente: París, M (2001)

2.3.5. Inyección Continua de Vapor (ICV)

La inyección continua de vapor es un proceso por el cual se suministra calor al yacimiento para incrementar su temperatura y aumentar la energía necesaria para desplazar el crudo. El proceso consiste en lo siguiente, se cuenta con un pozo inyector y un pozo productor, desde el pozo inyector se le inyecta a la formación vapor que ha sido generado bien sea en superficie con equipos destinados a esta labor (generadores de vapor) o con el uso de generadores especiales en el hoyo, que mediante combustión calientan el agua suministrada y proveen el vapor para la técnica. Al llegar a la formación el vapor se mueve a través de los poros interconectados y en las zonas más cercanas al pozo el crudo se vaporiza y es empujado hacia adelante; parte del crudo no es removido, sin embargo el crudo remanente estará a mayor temperatura. A medida que avanza el frente de crudo también avanza el frente de vapor, parte del cual eventualmente se condensará debido a las pérdidas de calor hacia las formaciones adyacentes. El agua condensada se encontrará a la misma

temperatura del vapor y generará un banco de condensado caliente, que permite el empuje de parte del crudo a medida que se enfría y llega a la temperatura de yacimiento, permitiendo así la reducción de la viscosidad del crudo, lo que permite mejor flujo a través del aumento de la relación de movilidad, hacia los pozos productores (París, 2001).

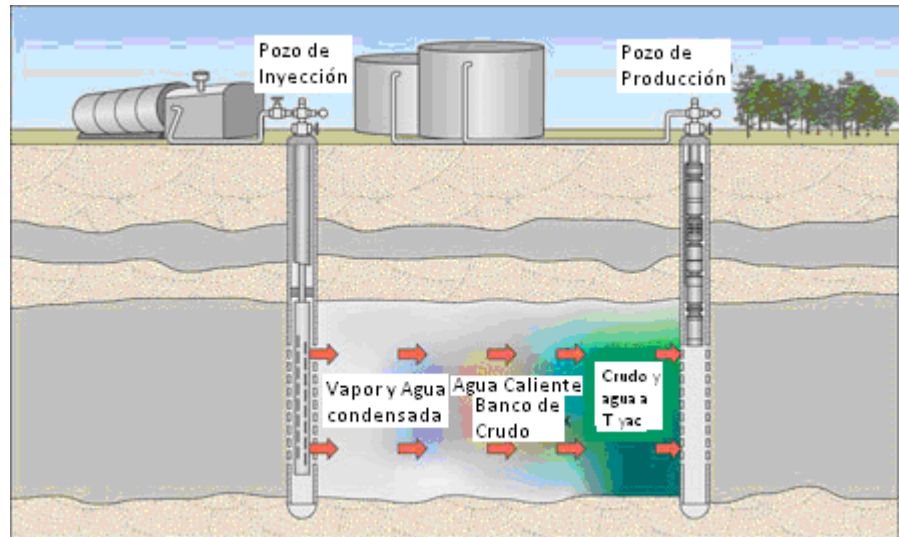


Figura 3 Proceso de Inyección Continua de Vapor
Fuente: Oilproduction (2009)

2.3.6. Segregación Gravitacional Asistido por Vapor (SAGD)

En el proceso SAGD, dos pozos horizontales paralelos son perforados en la formación, donde uno de ellos se encuentra entre 4 a 6 metros por encima del otro. En el pozo superior se inyecta vapor y en el pozo de abajo se acumula el petróleo caliente que drenó desde la formación productiva, junto con el agua de la condensación del vapor inyectado. La base del proceso es que al inyectar el vapor se forma una "cámara de vapor" que crece a lo alto de la vertical y horizontalmente en la formación. El calor del vapor reduce la viscosidad del crudo pesado, lo cual permite que fluya hacia la parte inferior del pozo. El vapor y los gases, ascienden debido a su baja densidad en comparación con el crudo pesado, asegurando que el

vapor no sea producido en el pozo inferior. Los gases liberados, que incluyen el metano, el dióxido de carbono, y por lo general algunos de sulfuro de hidrógeno, tienden a aumentar en la cámara de vapor, llenando el espacio vacío dejado por el petróleo y, hasta cierto punto, forman una manta aislante de calor por encima de la de vapor.

El flujo del petróleo y el agua van en contracorriente, impulsado por la gravedad de drenaje en la parte inferior del pozo. El agua condensada y el petróleo crudo son recuperados a la superficie por medio de algún sistema de levantamiento artificial como puede ser el sistema de cavidades progresivas (PCP) el cual tiene una excelente performance para el desplazamiento de fluidos de viscosidad con sólidos en suspensión, por lo que a partir del SAGD se puede producir entre el 70% al 80% del “oil in place” en reservorios adecuados (oilproduction, 2009).

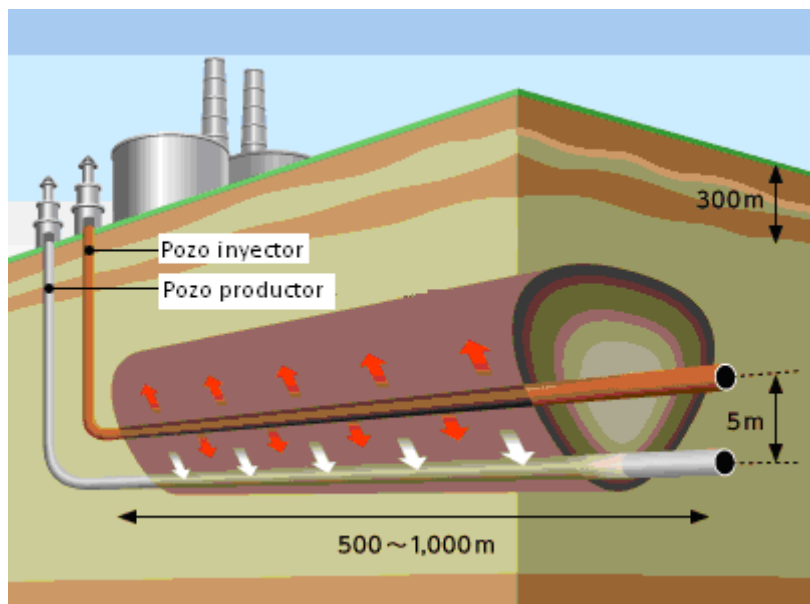


Figura 4 Segregación Gravitacional Asistida por Vapor
Fuente: www.japex.co.jp

2.3.7. Combustión En sitio

La combustión en sitio o invasión con fuego, es un método único debido a que una porción del crudo en el yacimiento, aproximadamente el 10%, se quema para generar el calor obteniendo una alta eficiencia térmica (París, 2001). Este método de recuperación mejorada involucra la inyección de un oxidante (aire) dentro del yacimiento, el cual agrega energía desplazante, genera calor y dióxido de carbono (Rivera, 2004).

Existen tres tipos de procesos de combustión en sitio. El primero se denomina combustión convencional o “hacia delante, debido a que la zona de combustión avanza en la misma dirección del flujo de fluidos. El segundo es denominado combustión en reverso o en “contracorriente”, en donde la zona de combustión se mueve en dirección opuesta a la del flujo de fluidos. El tercer tipo es la combustión húmeda, mejor conocida como el proceso COFCAW, en el cual se inyecta agua en forma alternada con el aire, creándose vapor que contribuye a una mejor utilización del calor y reduce los requerimientos de aire (París, 2001).

La ventaja del proceso de combustión convencional o hacia adelante es que la parte quemada del crudo genera menos cantidad de coque, dejando la arena limpia detrás del frente de combustión. Sin embargo tiene dos limitaciones: la primera; el crudo producido debe pasar a través de una región fría y si este es altamente viscosos, ocurrirá un bloqueo de líquidos, lo cual puede ocasionar la finalización del proceso; segundo, el calor almacenado fuera de la zona quemada no es utilizado eficientemente debido a que el aire inyectado no es capaz de transporta efectivamente el calor hacia adelante.

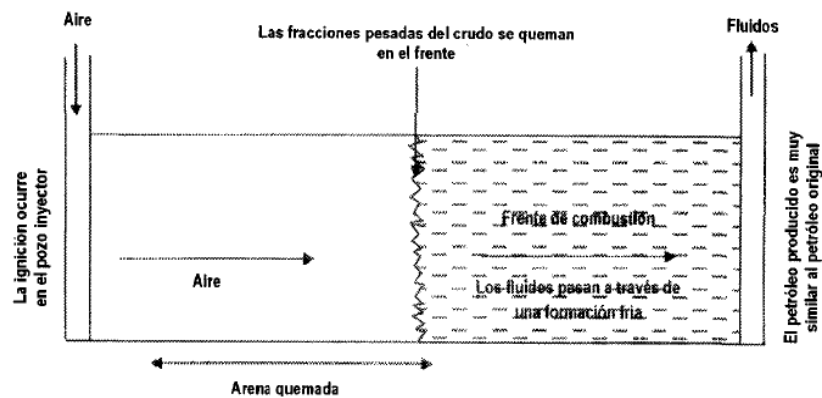


Figura 5 Proceso de Combustión en sitio
Fuente: París, M (2001)

Como se describió anteriormente este proceso la zona de combustión se mueve en contra de la corriente de aire. Los fluidos producidos deben fluir a través de las zonas de altas temperaturas (rango 500-700°F) hacia el pozo producto, dando como resultado un mejoramiento del crudo reflejándose en una reducción de la viscosidad. La combustión en reverso no es tan eficiente como la convencional, debido a que una fracción deseable del crudo se quema como combustible mientras que la fracción no deseable permanece en la región detrás del frente de combustión. Además, requiere el doble de la cantidad de aire que la combustión convencional.

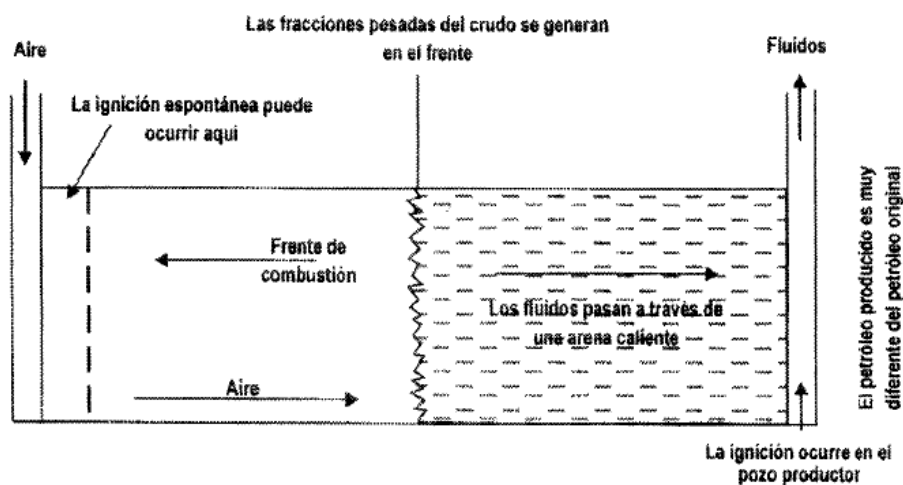


Figura 6 Proceso de Combustión en reverso
Fuente: París, M (2001)

La combustión húmeda también conocida como COFCAW (combinación de combustión convencional más inyección de agua) en el cual mas de la mitad del calor generado es a través del método de combustión convencional, cuando el agua se inyecta en el pozo inyector en una operación de combustión convencional, ya sea alternada o simultáneamente con el aire, se logra la recuperación del calor, ya que todo o parte del agua se vaporiza y pasa a través del frente de combustión, con lo que se transfiere el calor delante del frente.

Al reducir la viscosidad del crudo frío se extiende la zona del vapor o zona caliente a una distancia mayor delante del frente de combustión, lo que permite que el crudo se mueva y opere a menos presión y con menos combustible. La velocidad con la que se mueve la zona de combustión depende de la cantidad de crudo quemado y de la tasa de inyección del aire.

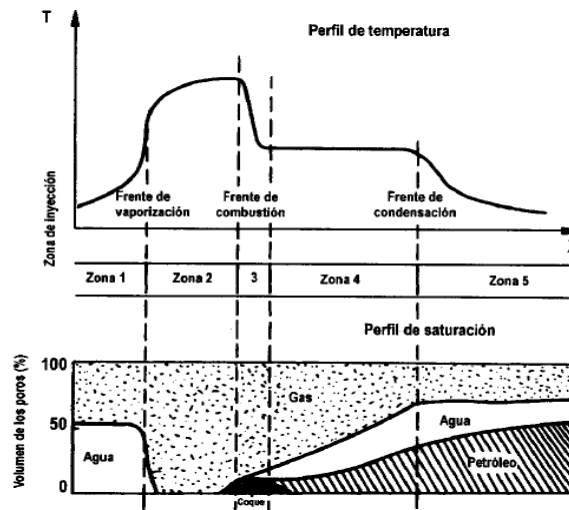


Figura 7 Proceso de Combustión húmeda
Fuente: París, M (2001)

2.4. Conjunto de reacciones de Aquatermólisis

La aquatermólisis significa la descomposición de los componentes presentes en el crudo pesado y extrapesado a través de reacciones químicas producidas por el contacto con el vapor de agua. Estas reacciones que se dan en el proceso aquatermolítico son numerosas y están relacionadas entre si de manera muy compleja. Además se producen en un amplio intervalo de temperatura en las cuales el crudo pesado o extrapesado es sometido a un estrés térmico. Dentro de este intervalo, específicamente existe un rango de temperatura relativamente estrecho en donde ocurren las reacciones de aquatermólisis.

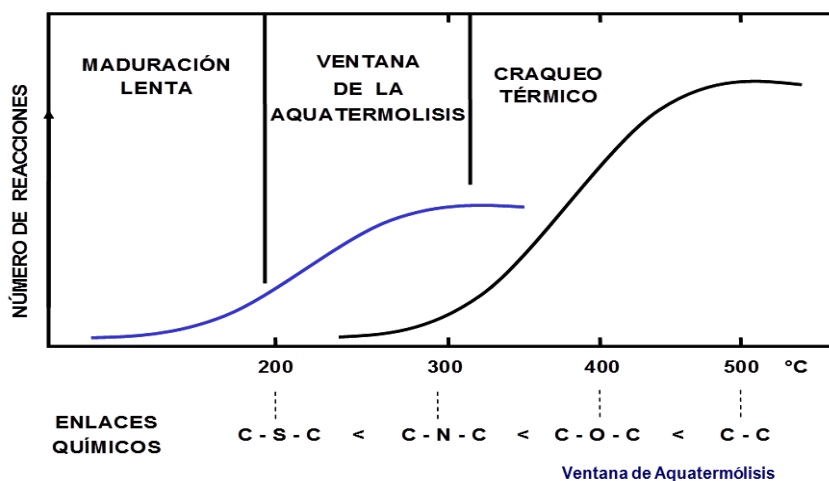


Figura 8 Ventana de las reacciones aquatermolítica
Fuente: Hyne, J (1986).

En la figura 8 se puede observar el amplio intervalo de temperatura en el que ocurre el rompimiento de los enlaces carbono-heteroatomos (heteroatomos: S, N, O). Por debajo de los 200°C ocurren reacciones químicas muy lentas que caracterizan a una lenta maduración de los yacimientos. A partir de los 200 °C hasta los 325°C comienza un aumento en las reacciones químicas características de aquatermólisis hasta llegar a un máximo, en el cual comienzan las reacciones de craqueo térmico.

Este rango de temperatura 200-325°C es importante debido a que en los compuestos organosulfurados del crudo pesado comienzan a reaccionar con el vapor de agua en la región de aquatermólisis produciendo fragmentos organosulfurados y gases como el sulfuro de hidrogeno (Hyne, 1986).

2.4.1. Iniciación de aquatermólisis

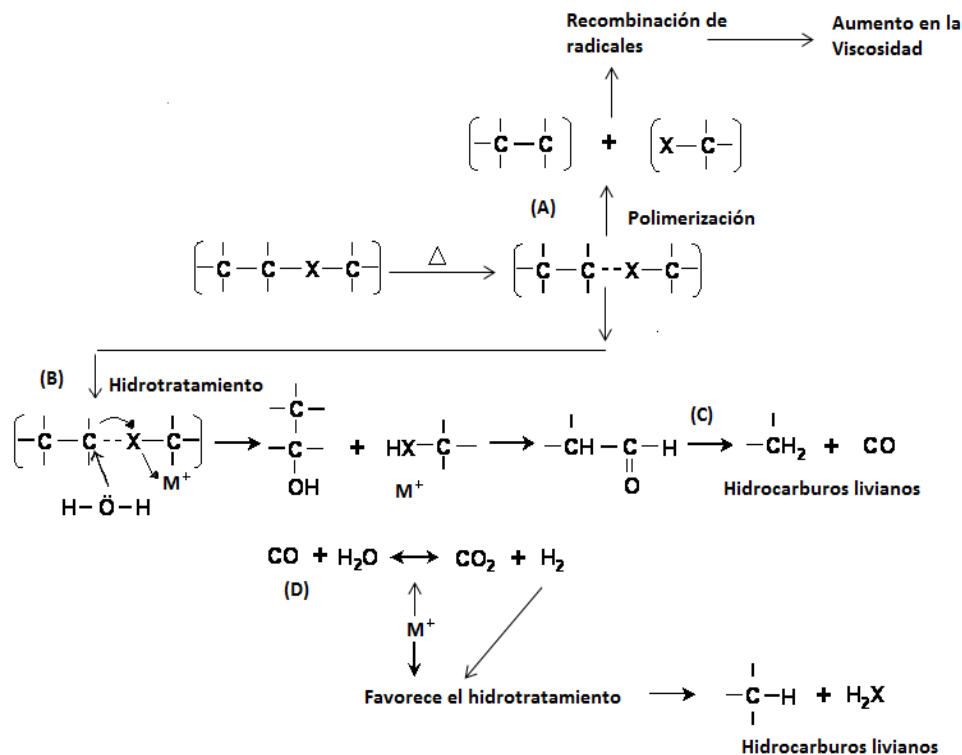


Figura 9 Conjunto de reacciones de aquatermólisis
Fuente: Ovalles, C (2001).

En la figura 9 se puede observar el conjunto de reacciones que componen la aquatermólisis. Los componentes presentes en el crudo pesado/extrapesoado al aplicar calor, genera especies reactivas como los compuestos organosulfurados, de los cuales puede ocurrir dos reacciones: polimerizar o reaccionar con vapor de agua para producir fragmentos de hidrocarburos más pequeños que pueden participar en una serie de reacciones esenciales en el proceso aquatermolítico. 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.

2.4.2. Polimerización Ácida

Como se dijo anteriormente la polimerización ácida conduce a un aumento en la viscosidad. Esta reacción es altamente dependiente de la estructura molecular específica del crudo. La generación de grandes cantidades de dióxido de carbono (provenientes de los carbonatos de la fase mineral) pueden ayudar a aumentar la reacción de polimerización ácida. Ciertas sales presentes en el crudo pueden hidrolizarse y producir condiciones ácidas como por ejemplo el 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 y así invertir el aumento de la viscosidad (Hyne, 1986).

2.4.3. Reacción con el agua

La reacción inicial entre el vapor de agua a altas temperaturas con los compuestos organosulfurados, los cuales son los componentes más sensibles del crudo pesado generan el rompimiento del enlace carbono-heteroátomo (este caso carbono-azufre), lo que implica la formación de gases como el sulfuro de hidrógeno.

El rompimiento del enlace mencionado anteriormente contrarresta el efecto negativo sobre la viscosidad en la etapa de la polimerización, mediante una reducción del peso molecular promedio y cambiando la forma de la molécula. Una característica fundamental de este conjunto de reacciones es la producción de productos intermedios, como los alcoholes o aldehídos formados a través de un reordenamiento. Este último se descarbonila produciendo monóxido de carbono, que posteriormente participará en la reacción de desplazamiento agua-gas (WGSR) (Hyne, 1986).

2.4.4. Reacción de desplazamiento agua-gas (WGSR)

Esta reacción es de gran importancia en la recuperación de crudos pesados a través de inyección de vapor, ya que por cada molécula de monóxido de carbono obtenido de la descarbonilación reacciona con una molécula de vapor de agua a altas temperaturas para producir una molécula de dióxido de carbono e hidrógeno.



La reacción anterior se encuentra en equilibrio, pero a condiciones de aquatermolisis éste se desplaza hacia los productos, es decir favorece la producción de dióxido de carbono e hidrogeno. Además es catalizada por una gran variedad de compuestos presentes en el yacimiento e iones metálicos provenientes de aditivos.

La liberación de dióxido de carbono proviene de varias fuentes como la reacción de desplazamiento agua-gas (WGSR) o la emisión de los carbonatos presentes en los minerales del yacimiento. La producción de grandes cantidades de dióxido de carbono tiende acidificar las condiciones de la reacción aquatermolítica generando así reacciones de polimerización acida. Aunado a esto, las grandes cantidades de dióxido de carbono puede limitar la reacción de desplazamiento agua-gas (WGSR) desplazando el equilibrio hacia la izquierda, lo que reduciría la producción de hidrogeno.

La producción de hidrogeno proveniente de la reacción de desplazamiento agua-gas, es de gran importancia ya que reduce la viscosidad y promueve las reacciones de hidrotratamiento (hidrodesulfuración) removiendo así el contenido de azufre en el crudo (Hyne, 1986).

Antes de nombrar los distintos catalizadores empleados para la reacción aquatermolítica, se definirá los siguientes conceptos:

2.4.5. Catálisis

Se llama catálisis al fenómeno que consiste en el aumento de la velocidad de las reacciones químicas, mediante sustancias que reciben el nombre de catalizadores. Este no modifica el estado de equilibrio de las reacciones reversibles, por lo que la constante K de la reacción es la misma en presencia, que en ausencia de los catalizadores. La causa del aumento de la velocidad de reacción es la capacidad del catalizador para disminuir la energía de activación de la reacción, que es el obstáculo

para que esta se realice y, por consiguiente, la causa que transcurra con lentitud. La catálisis puede ser homogénea y heterogénea (Gutiérrez, G, 1985).

2.4.5.1. Catálisis Homogénea

La catálisis es homogénea cuando el catalizador y las sustancias que intervienen en la reacción se encuentran en la misma fase. Esta clase de catálisis se produce generalmente en disolución y consiste en la formación de productos intermedios entre las sustancias reaccionantes y el catalizador, de modo que después de la cadena de reacciones, el catalizador queda en condiciones de empezar un proceso nuevo (Gutiérrez, G, 1985).

2.4.5.2. Catálisis Heterogénea

La catálisis heterogénea es el área del conocimiento que trata del estudio de fenómenos fisicoquímicos que ocurren cuando un catalizador actúa sobre otras sustancias (reactantes) que se le aproximan a su campo de fuerzas superficiales externas, afectando en ella su velocidad (actividad) y dirección de transformación en los diferentes productos viables termodinámicamente. El catalizador empleado en este tipo de catálisis se encuentra en una fase diferente a la de los reactantes y productos (Caballero, L, 2002).

2.5. Uso de catalizadores en la aquatermolisis

Los catalizadores tienen un papel fundamental en el conjunto de reacciones de aquatermolisis. Primeramente como se observa en la figura 9 intervienen en la ruptura del enlace carbono-heteroátomo, y además favorece las reacciones de hidrotratamiento que se dan posterior a la reacción de desplazamiento agua-gas.

Los tipos de catalizadores empleados en la reacción aquatermolítica son los siguientes: los minerales, catalizadores sólidos (catálisis heterogénea) y donantes de hidrogeno.

- **Minerales:** los minerales presentes en el yacimiento pueden formar parte de la reacción aquatermolítica a las condiciones de inyección de vapor. El cuarzo, feldespato, silicato, alúmina, siderita, entre otros son los minerales que se encuentran en el yacimiento. Al ser empleados junto con iones metálicos, los minerales sirven como soporte del catalizador aumentando así la actividad catalítica. Empleando solo los minerales en la reacción aquatermolítica se obtiene una reducción de viscosidad del 25% y empleando estos con iones metálicos la reducción de viscosidad del crudo llega a un 76% confirmando lo anteriormente dicho (Maity y Col, 2010).
- **Catalizadores heterogéneos:** se han empleado metales y sales de metales de transición en la reacción aquatermolítica, estos interactúan fuertemente con los compuestos presentes en el crudo acelerando la reacción de aquatermolisis y la reacción de desplazamiento agua-gas (WGSR) en donde efectivamente remueven una gran cantidad de los compuestos sulfurados, generando una considerable reducción de viscosidad, aumento de saturados, aromáticos, relación hidrógeno-carbono y decremento en resinas y asfaltenos. Los metales más empleados son los siguientes: níquel, molibdeno, hierro, entre otros (Maity y Col, 2010).
- **Catalizadores Homogéneos:** como se describió en los antecedentes de esta tesis especial de grado, se han empleado catalizadores homogéneos, empleando microemulsiones de metales de transición o líquidos iónicos con el fin de acelerar las reacciones de aquatermolisis y de desplazamiento agua-gas, mejorando así las propiedades físico-químicas del crudo.
- **Donadores de hidrógeno:** estos compuestos se basan en ceder hidrógeno al sistema de reacción de aquatermolisis en donde reaccionan con los compuestos presentes en el crudo (hidrogenación, hidrodesulfuración),

formando reactivos intermedios y mejorando la viscosidad, relación hidrogeno-carbono, reducción en la formación de coque. Los donadores de hidrogeno mas empleados son: ciclo hexano, metil ciclohexano, tetralina, etc (Maity y Col, 2010).

2.6. Líquidos Iónicos

Los líquidos iónicos son sales orgánicas, las cuales a temperaturas menores a 100°C son líquidos. Posee una presión de vapor muy baja, altos puntos de ebullición y su polaridad puede variar en un amplio rango dependiendo de la naturaleza del catión y del anión. En numerosos casos son utilizados como solventes (Khan y col, 2009).

Con la gran capacidad de modificación de las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos ha dado lugar a una gran variedad de aplicaciones como catalizadores tanto en síntesis orgánica como inorgánica, biocatálisis y polimerizaciones. Además, en la última década ha habido un creciente impulso en el uso de los líquidos iónicos como disolventes en la industria de proceso. Así, su elevado poder solvente y la capacidad de ajustar fácilmente su hidrofobicidad ha hecho posible su empleo como disolventes en procesos de extracción líquido-líquido tradicionales y en absorción de gases. Debido a lo anterior hay que destacar su empleo en la extracción de metales, moléculas orgánicas y biomoléculas, desulfuración de combustibles, extracciones líquido iónico/dióxido de carbono supercrítico y separación de gases (García y col, 2010).

Respecto a su composición química, de forma general, están constituidos por cationes orgánicos y aniones poliatómicos (sales inorgánicas), son muy asimétricos y voluminosos, unidos por fuerzas atractivas más débiles que las sales iónicas convencionales.

La mayor parte de los cationes tienen naturaleza aromática con átomos de nitrógeno en el anillo y heterociclos nitrogenados, de los cuales destacan N-alquilpiridinio, tetraalquilamonio, N,N'-dialquilimidazolio y tetraalquilfosfonio.

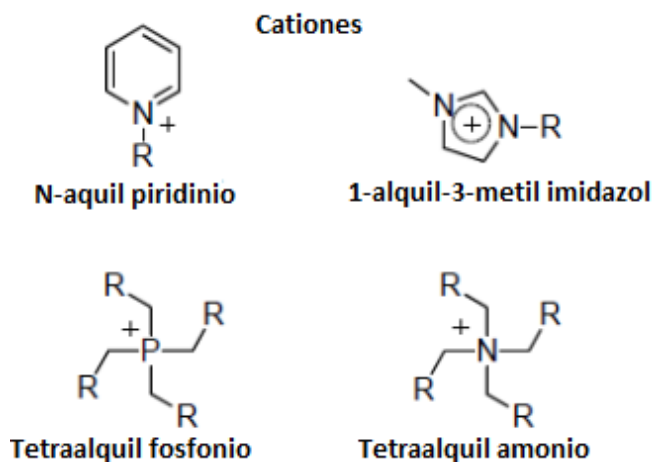


Figura 10 Cationes empleados para la síntesis de líquidos iónicos
Fuente: Wasserschied y Welton (2002)

Mientras que los aniones suelen estar constituidos por diferentes elementos químicos, como son hexafluorofosfato, tri flato, trifluoroacetato, tetrafluoroborato y triflimida.

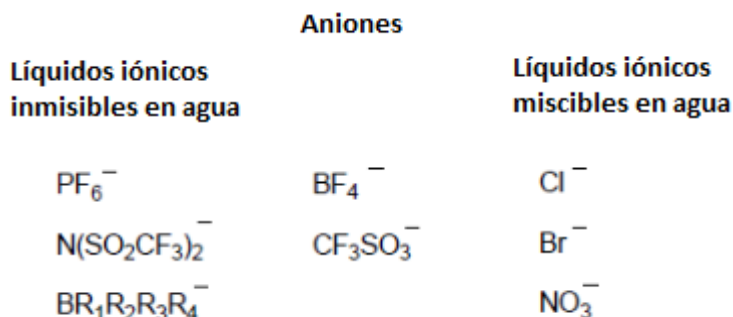


Figura 11 Aniones empleados para la síntesis de líquidos iónicos
Fuente: Wasserschied y Welton (2002)

2.6.1. Propiedades físico- químicas de los líquidos iónicos

- **Baja presión de vapor**

A diferencia de las sales fundidas, presentan una débil interacción coulombica entre iones, que limita la formación de pares iónicos necesarios para que se

produzca la volatilización de las sales, por lo que tienen una presión de vapor relativamente baja. Esta es la ventaja más importante ya que los hace fácilmente manejables, al no evaporarse, lo que los convierte en atractivos sustitutos de los tradicionales disolventes orgánicos volátiles (García y col, 2010).

- **Amplio intervalo de estabilidad térmica**

El límite superior de temperatura se encuentra entre 350°C y 400°C dependiendo siempre de la naturaleza de los iones que conforman el líquido iónico (García y col, 2010).

- **Bajo punto de fusión**

Normalmente por debajo de la temperatura ambiente, pudiendo en algunos casos ser de -100°C. Depende en gran medida del tamaño del líquido iónico, de su simetría, de su carga y de la distribución de la misma. Así, al aumentar el tamaño del ion disminuye el punto de fusión. Mientras que un incremento en la simetría, supone un aumento del punto de fusión ya que permite un mayor empaquetamiento del mismo. Respecto a la carga se puede decir, de forma general, que la existencia de puentes de hidrogeno y la deslocalización incrementan el punto de fusión (García y col, 2010).

- **La conductividad y la electroquímica**

La conductividad es una propiedad interesante en los líquidos iónicos, ya que puede jugar el papel de disolventes y electrolitos en las reacciones electroquímicas. Los líquidos iónicos presentan amplia gama de conductividades que abarcan desde 0.1 a 20 mS cm⁻¹.

En general las conductividades más altas se encontraron para los líquidos iónicos basados en imidazol en comparación con las de amonio. Muchos factores pueden afectar su conductividad, tales como la viscosidad, densidad, tamaño del ion, entre otras. En cuanto a la parte electroquímica, se encuentra típicamente

en el rango 4.5 a 5 V, que es similar o ligeramente mayor que la encontrada en los disolventes orgánicos convencionales, pero más grande que la de electrolitos acuosos. El reto aun para diseñar un líquido iónico con una amplia ventana electroquímica junto con buena conductividad eléctrica (Olivier y col, 2010).

- **Elevado poder de disolución:**

Los líquidos iónicos son considerados como disolventes polares, debido poseen una polaridad similar a los alcoholes de cadena corta. Por lo tanto, pueden ser utilizados en multitud de aplicaciones pues solvatan un amplio número de especies, tanto orgánicas e inorgánicas.

La solubilidad de los líquidos iónicos en los disolventes depende de la constante dieléctrica del disolvente, cuando esta es mayor a 6, exceptuando el caso del agua, el disolvente orgánico suele ser miscible con el líquido iónico (García y col, 2010).

- **Viscosidad elevada**

Desde el aspecto de ingeniería, la viscosidad del líquido iónico puede afectar las propiedades de transporte, tales como la difusión y puede ser un problema en las aplicaciones prácticas de catalizadores. Desempeña un papel importante en la agitación, operaciones de mezcla y bombeo. La viscosidad de los líquidos iónicos es relativamente alta en comparación con disolventes convencionales, de uno a tres órdenes de magnitud mayor. Para una variedad de ILS ha sido informado que van desde 66 hasta 1110 cP a 20-25 °C (Olivier y col, 2010).

2.7. Síntesis de líquidos iónicos

Para sintetizar el líquido iónico es necesario cumplir dos pasos fundamentales según Wasserscheid y Welton que a continuación se describe:

2.7.1. Reacción de cuaternización

La formación de la sal cuaternaria se puede llevar a cabo a través de la alquilación. La reacción de alquilación consiste en polisustituir una amina o fosfina hasta convertirlo en una sal cuaternaria mediante el uso de un haluro de alquilo.

La alquilación posee ciertas ventajas:

- Gran variedad de haluros de alquilo.
- Las condiciones de reacción son razonablemente bajas.
- La sal cuaternaria se puede convertir en otro compuesto con un simple intercambio aniónico.

Los reactivos más comunes de partida suelen ser las siguientes aminas: 1-metilimidazol, pirinida, isoquinolina, trialquilamina, así como también las fosfinas. Los haluros de alquilo más empleados para la reacción de cuaternización son los siguientes: cloroalcanos, bromoalcanos, yodoalcanos.

Cuanto mayor es el haluro, mejor grupo saliente resulta, y por lo tanto más apacibles son las condiciones de reacción. En cuanto a las cadenas alquílicas, hacen decrecer la reactividad cuanto mayor es su longitud.

- Con un cloroalcano será necesaria la agitación durante 2-3 días a unos 80°C para la completa cuaternización.
- Con un bromoalcano necesitaría tan solo 24 horas y unos 50°C.
- Con un yodoalcano puede completarse a temperatura ambiente, pero son necesarias ciertas precauciones ya que el producto de yodo formado suele ser fotosensible. Por otra parte la atmosfera de reacción debe ser inerte para evitar la intrusión de agua u oxígeno que puede aportar cierta coloración indeseada al producto final.



Ec.3

El equipo ideal para la preparación de las sales cuaternarias es un reactor por cargas. Debido a que este mantiene protegido de la humedad a los componentes de la reacción, ya que algunas veces los productos de la reacción son higroscópicos. La reacción puede llevarse a cabo sin el uso de un disolvente, debido a que los reactivos de partida son líquidos y mutuamente miscibles, mientras que los productos de sal de haluros generalmente son inmiscibles con los materiales de partida.

En el caso de emplear disolventes en la reacción, muchos ejemplos incluyen el mismo haluro de alquilo, el tricloroetano, etanoato de etilo y el tolueno. Las sales cuaternarias son generalmente más densas que los disolventes, por lo que se puede eliminar el exceso de materiales de partida con el uso de estos. El disolvente es eliminado del producto de la reacción mediante calentamiento a presión de vacío. Esta etapa es muy delicada, debido a que un sobrecalentamiento puede resultar en la inversión de la reacción de cuaternización.

La sal cuaternaria generalmente es sólida a temperatura ambiente, aunque la sal de 1-metil-3-octilimidazolio permanece como aceite viscoso a temperatura ambiente. La formación de cristales puede tardar un tiempo en ocurrir, sin embargo, hay muchas sales que permanecen como aceites, incluso cuando se formaron con buena pureza. La purificación de las sales sólidas se consigue mediante la recrystalización. En los casos que las sales son aceites, es recomendable lavarlo con un disolvente inmiscible.

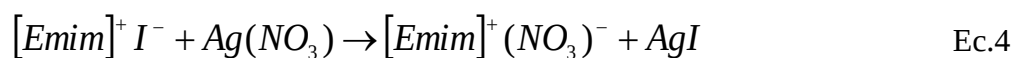
2.7.2. Reacción de intercambio anión

Para la formación de líquidos iónicos es necesario tratar la sal cuaternaria con sales inorgánicas para generar intercambio de aniones. La reacción de intercambio de aniones se obtiene a través a través de la metátesis de aniones.

2.7.2.1. Metátesis de aniones

Las primeras reacciones de metátesis de aniones fueron reportadas por Wilkes y Zaworotko en el año 1992. Sus pruebas se basaron en la reacción entre yoduro de etil metilimidazolio con una serie de sales de plata (AgNO_3 , AgNO_2 , AgBF_4 , $\text{Ag}[\text{CO}_2\text{CH}_3]$, y Ag_2SO_4) en una solución de metanol. La baja solubilidad del yoduro de plata en el disolvente les permitió separarlo por filtración y la eliminación del disolvente mediante una evaporación rotativa, permitiéndole obtener un líquido iónico miscible en agua con un alto rendimiento y pureza.

En particular, muchos de los [EMIM] basados en sales son sólido a temperatura ambiente, facilitando la purificación, que se puede lograr mediante una recristalización. En muchas aplicaciones, cuando se requiere de un producto que es líquido a temperatura ambiente, la mayoría de los investigadores emplean ahora los cationes con alquilo-sustituyentes de una longitud de cadena de cuatro o más, lo que resulta en una reducción considerable en el punto de fusión. El objetivo principal de todas las reacciones de intercambio anión es la formación del líquido iónico deseado no contaminado con cationes o aniones no deseados, una tarea que es más fácil para líquidos iónicos inmiscibles con agua.



La preparación de líquidos iónicos inmiscibles con agua consiste en preparar una solución acuosa de una sal de haluro del catión deseado. El intercambio de aniones se lleva a cabo bien sea con el ácido del anión apropiado, con una sal inorgánica o una sal de amonio. Cuando esté disponible el ácido, la reacción se ve favorecida, ya que libera HCl , HBr , HI como subproducto que puede ser fácilmente extraído del producto final mediante lavado con agua. Estas reacciones se llevarán a cabo con enfriamiento de la sal de haluro en un baño de hielo, como la reacción de metátesis es a menudo exotérmica. En los casos en que el ácido no esté disponible, puede ser

sustituido por el metal alcalino o sales de amonio puede ser sin mayores problemas. Cuando se utilizan los ácidos, el lavado debe continuarse hasta que las aguas del lavado sean neutras, ya que puede provocar la descomposición del líquido iónico con el tiempo. Cuando se emplean el metal alcalino o sales de amonio, es conveniente verificar la presencia de aniones de haluro en las soluciones de lavado, por ejemplo por medio de pruebas con una solución de nitrato de plata. La alta viscosidad de algunos líquidos iónicos hace lavado más difícil, aunque la presencia de agua da como resultado una reducción considerable en la viscosidad.

La preparación de líquidos iónicos miscibles en agua puede ser un proceso más exigente, debido a la compleja separación de las sales deseadas y no deseadas. El uso de sales de plata descritos anteriormente permite la preparación de muchas sales de muy alta pureza, pero es muy costoso para su uso a gran escala. Como resultado, se han desarrollado un número de alternativas que emplean sales más baratas para la reacción de metátesis. El método más común para llevar a cabo el intercambio en solución acuosa, ya sea con el ácido libre del anión apropiado, la sal de amonio, o una sal de metal alcalino.

CAPITULO III MARCO METODOLÓGICO

En este capítulo se describirá la metodología empleada para el desarrollo de esta tesis especial de grado orientado hacia el desarrollo de aditivos innovadores que permitirán el mejoramiento del crudo pesado en sitio.

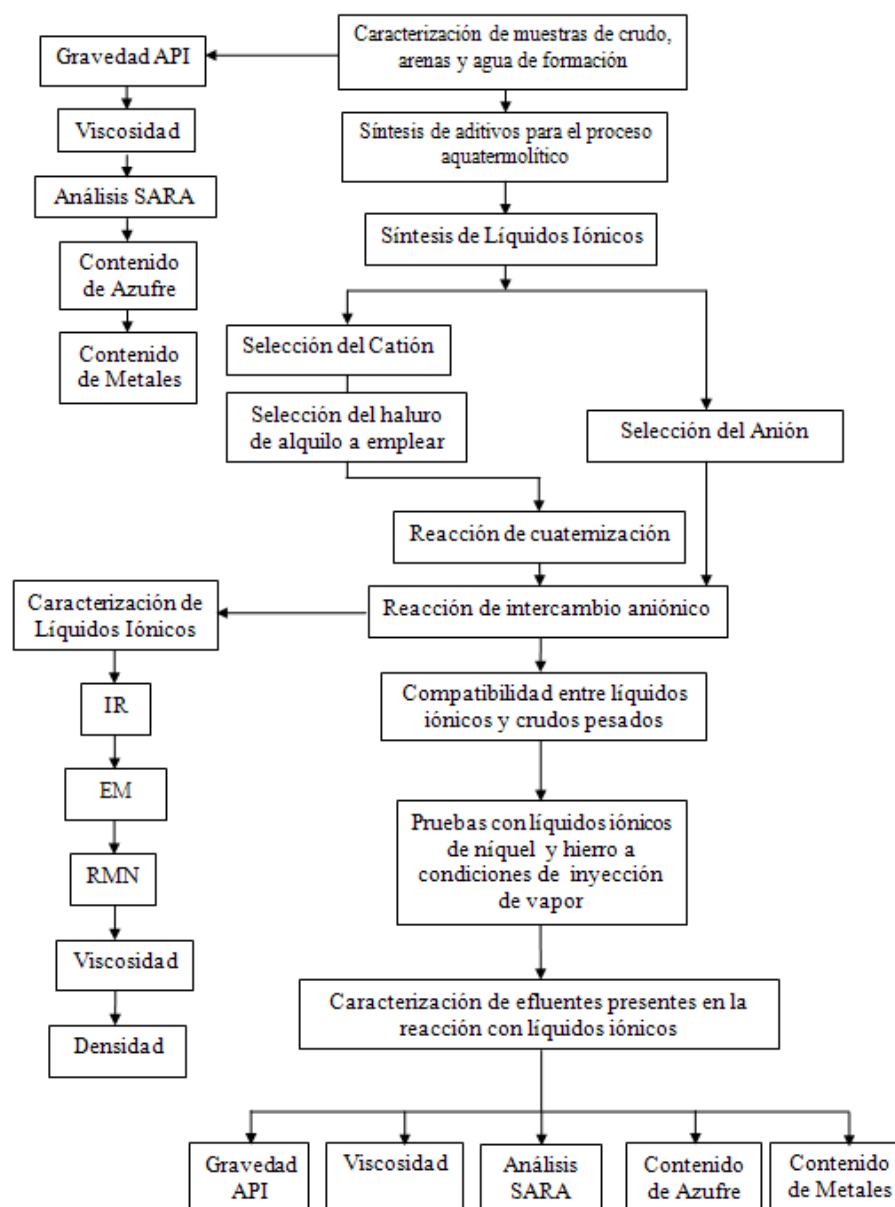


Figura 12 Metodología empleada para el desarrollo de la TEG

En la figura 12 se puede apreciar la metodología general empleada para esta tesis especial de grado descrita a continuación:

- Caracterización de muestra de crudo, agua y agua mediante la aplicación de métodos analíticos para la determinación de la gravedad API, viscosidad, contenido SARA, contenido de metales y porcentaje de azufre.
- Revisión bibliográfica de la síntesis de varios líquidos iónicos.
- Desarrollo de metodología de síntesis para el desarrollo del líquido iónico a emplear.
- Selección de sal orgánica (catión) y haluro de alquilo para la reacción de cuaternización.
- Selección de la sal inorgánica (anión) para la reacción de intercambio anión.
- Caracterización de los líquidos iónicos sintetizados a través de: resonancia magnética nuclear, espectroscopia de infrarrojo, espectrometría de masas, densidad, viscosidad y compatibilidad con crudos pesados.
- Tratamiento aquatermolítico empleando líquidos iónicos con el crudo pesado a condiciones de inyección de vapor.
- Caracterización de los componentes de la reacción aquatermolítica a través de gravedad API, viscosidad, análisis SARA, porcentaje de azufre, contenido de metales y destilación simulada.

3.1. Síntesis del Líquido iónico

Para sintetizar el líquido iónico, es necesario realizar dos pasos fundamentales, estos son: la reacción de cuaternización y la reacción de intercambio anión (Wasserschied y Welton, 2002).

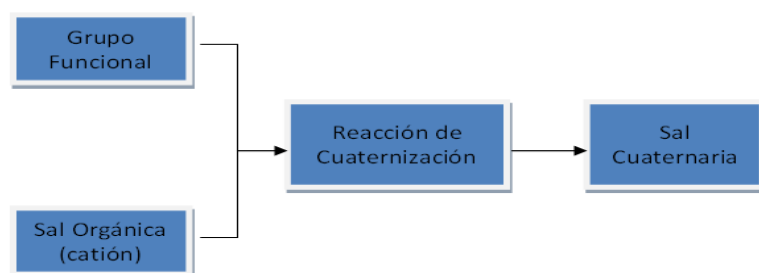
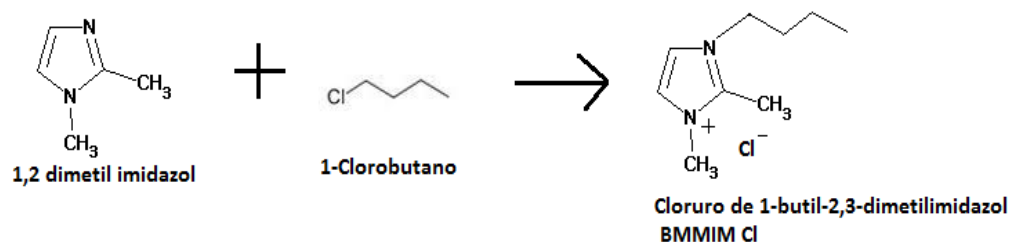


Figura 13 Diagrama de bloques para la síntesis de líquidos iónicos

En el figura 13 se puede apreciar que al mezclar una sal orgánica con un grupo funcional (ácido o haluro de alquilo) genera la reacción de cuaternización, ésta produce una sal cuaternaria.



Ec.5

En ecuación 5 se puede observar de manera más detallada la reacción de cuaternización. El procedimiento experimental que se describirá a continuación, se siguió en base a la revisión de varios procedimientos de síntesis de líquidos iónicos. Para la reacción de cuaternización éste es el procedimiento de acuerdo (Wasserschied y Welton, 2002):

- Se empleó 1,2-dimetilimidazol como sal orgánica y como haluro de alquilo el 1-clorobutano.
- Se mezcló el 1,2-dimetilimidazol con 1-clorobutano en un reactor autoclave, el cual estará conectado a una chaqueta de calentamiento.

- Las condiciones de la reacción de cuaternización son las siguientes
 - Temperatura 75-80°C.
 - Presión: 0,5 MPa Atmósfera de nitrógeno.
 - Tiempo de reacción: 72 horas.
- Culminada la reacción se enfrió el reactor a temperatura ambiente.
- Extracción y lavado del producto de reacción empleando diclorometano.
- La sal cuaternaria (Cloruro de 1-butil-2,3-dimetilimidazol) es filtrada al vacío.
- La sal cuaternaria es colocada en el horno para su secado.

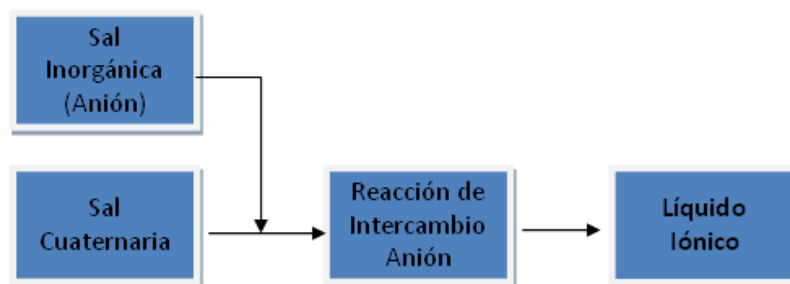
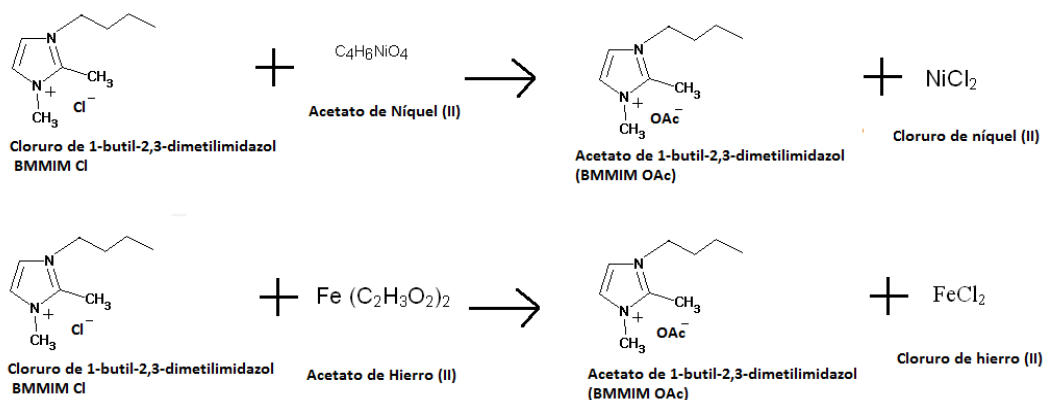


Figura 14 Diagrama de bloques de reacción de intercambio anión

Posteriormente como se puede apreciar en la figura 14, la sal cuaternaria se mezcla con una sal inorgánica (anión) para dar lugar a la reacción de intercambio anión produciendo el líquido iónico.



Ec.6 y 7

En la ecuación 6 se puede apreciar de manera más detallada la reacción de intercambio anión, la cual se realizó en el mismo reactor, siguiendo el procedimiento de acuerdo a la revisión de varias síntesis (Ambika y Chauhan, 2011):

- La sal cuaternaria (BMMIM Cl) y la sal inorgánica (acetato de hierro, acetato de níquel) fueron mezcladas en un reactor empleando como disolvente diclorometano.
- Las condiciones de la reacción de intercambio anión son las siguientes:
 - Temperatura 40°C.
 - Presión: 0,5 MPa Atmósfera de nitrógeno.
 - Tiempo de reacción: 24 horas.
- Se enfrió el reactor a temperatura ambiente.
- Se filtró la solución obtenida, para eliminar el cloruro de níquel y/o cloruro de hierro formado, que se encuentra en estado sólido.
- La solución fue colocada en el rotavapor para separar el disolvente del líquido iónico formado, quedando como producto final el acetato de 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BMMIM OAc).

En la figura 15 se puede apreciar de manera resumida las operaciones empleadas para la síntesis de líquidos iónicos.

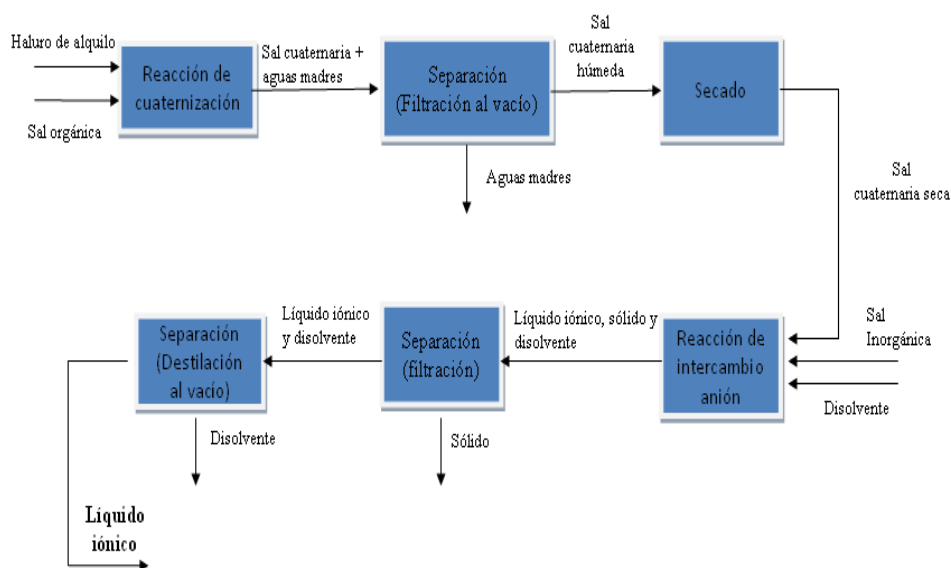


Figura 15 Operaciones involucradas en el proceso de síntesis de líquido iónico

3.2. Caracterización de líquidos iónicos

El líquido iónico se caracterizó con el fin de obtener su densidad, temperatura de ebullición, viscosidad y demás pruebas analíticas, a través de técnicas como la cromatografía de gases, reología, resonancia magnética nuclear, espectroscopía de infrarrojo, espectrometría de masa, entre otras.

3.2.1. Densidad

Para la determinación de la densidad del aditivo se empleará un densímetro. Esta prueba se basa en la prueba ASTM D4052-11, la cual consiste en medir la densidad de los líquidos fundándose en el principio de Arquímedes. Están formados por varillas de vidrio hueco que presentan un ensanchamiento en la parte inferior y un lastre. Al sumergirlas en un líquido flotan, cumpliéndose que el peso del volumen de líquido desalojado es igual al peso de todo el aparato, por tanto, se hundirán más o menos según sea la densidad del líquido.



Figura 16 Equipo empleado para medir la densidad

3.2.2. Viscosidad

Para medir la viscosidad del líquido iónico y del crudo pesado se empleará un reómetro. Éste utiliza fluidos que no pueden definirse con un único valor de viscosidad, por lo que se requieren de más parámetros de los que puede proporcionar

un viscosímetro. El reómetro empleado para este análisis es marca Anton Paar Physica MCR301 como se puede apreciar en la figura 9 (www.anton-paar.com).



Figura 17 Equipo empleado para medir la viscosidad del crudo pesado

3.2.3. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear está basada en la medición de absorción radiación de radiofrecuencia por un núcleo en un campo magnético fuerte. La absorción de la radiación hace que el spin nuclear se alinee o gire en dirección de mayor energía. Luego de absorber energía los núcleos reemitirán radiación RF y volverán al estado de energía más bajo.

La energía de una transición de resonancia magnética nuclear depende de la fuerza del campo magnético, un factor de proporcionalidad para cada núcleo llamado relación magnetogyric. El entorno local alrededor del núcleo en una molécula perturbará levemente el campo magnético local ejercido sobre el núcleo y afectará su energía exacta de transición. Esta dependencia de la energía de transición en la posición de un átomo, en particular en una molécula, hace que la espectroscopia NMR sea de mucha utilidad para determinar la estructura de moléculas (hiq.aga.cl).



Figura 18 Equipo empleado para la resonancia magnética nuclear

3.2.4. Espectrometría de masas (EM)

La espectrometría de masas utiliza el movimiento de iones en campos eléctricos y magnéticos para clasificarlos de acuerdo a su relación masa-carga. De esta manera la espectrometría de masas es una técnica analítica por medio de la cual las sustancias químicas se identifican separando los iones gaseosos en campos eléctricos y magnéticos. Los instrumentos usados en estos estudios se llaman espectrómetros de masas bajo el principio que los iones pueden ser desviados a campos eléctricos y magnéticos. El dispositivo que realiza esta operación y utiliza medios eléctricos para detectar los iones clasificados se lo conoce como espectrómetro de masas.

La espectrometría de masas brinda información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición atómica y molecular de materiales inorgánicos y orgánicos (hiq.aga.cl).



Figura 19 Equipo empleado para la espectrometría de masas

3.2.5. Espectroscopía de infrarrojo (IR)

La espectroscopía infrarroja es la medición de la longitud de onda e intensidad de la absorción de luz media infrarroja de una muestra. Infrarroja media tiene la energía suficiente para excitar vibraciones moleculares a niveles de energía más altos. La longitud de onda de las bandas de absorción infrarroja es típica de específicos enlaces químicos y la mayor utilidad de la espectroscopia infrarroja se encuentra en la identificación de moléculas orgánicas y organometálicas. La alta selectividad del método hace posible la estimación de un analito en una matriz compleja. Este método implica el análisis de los movimientos de torsión, rotatorios y de vibración de los átomos en una molécula (hiq.aga.cl).



Figura 20 Equipo empleado para la espectroscopia de infrarrojo

3.3. Evaluación de crudos pesados con aditivos sintetizados

El equipo que se utilizó para esta experiencia fue un reactor por cargas marca Parr con un volumen de 450 mL, soporta una temperatura y presión máxima de 350 °C y 21 MPa. Además posee una chaqueta térmica con su respectivo controlador de temperatura como se puede apreciar en la figura 32:



Figura 21 Reactor empleado para la síntesis y evaluación de líquidos iónicos

3.3.1. Compatibilidad de líquidos iónicos con crudos pesados

- Se realizó varias pruebas las cuales consiste en hacer un barrido de la cantidad de líquido iónico a emplear con el crudo pesado. Esto con el fin de evaluar la compatibilidad entre fluidos visualizando una recuperación de líquido iónico. El barrido será en proporción másica de 1:120; 1:60 y 1:30 de líquido iónico en relación a la cantidad de crudo pesado empleado (Ver Anexo).
- Estas pruebas fueron realizadas a condiciones de yacimiento y a condiciones de vapor con cada líquido iónico sintetizado.

3.3.2. Evaluación de aditivos a condiciones de inyección de vapor

Esta evaluación se realizó a una temperatura de inyección de vapor (247°C), presión de 3,49 MPa con un tiempo de reacción de 24 horas.

- Con la finalidad de obtener la cantidad de componentes formados a través de la reacción aquatermolítica, se mezclará en un reactor crudo, agua y arena.
- Las cantidades de crudo, agua, arena y líquido iónico serán colocados en el reactor para obtener un mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas del crudo empleado.

Hay que tomar en cuenta que las condiciones de inyección de vapor que se están empleando experimentalmente, son las mismas a las empleadas en el pozo como tal.

A continuación se presentará una tabla, la cual contiene los aditivos a evaluar en esta experiencia:

Tabla 1 Leyenda de aditivos a emplear

Aditivo	Descripción
Ni (A)	Líquido iónico con iones metálicos de níquel empleando una relación 1:120
Ni (B)	Líquido iónico con iones metálicos de níquel empleando una relación 1:60
Ni (C)	Líquido iónico con iones metálicos de níquel empleando una relación 1:30
Fe (A)	Líquido iónico con iones metálicos de hierro empleando una relación 1:120
Fe (B)	Líquido iónico con iones metálicos de hierro empleando una relación 1:60
Fe (C)	Líquido iónico con iones metálicos de hierro empleando una relación 1:30

3.4. Separación de los componentes de la reacción aquatermolítica

3.4.1. Extracción de gases

Para este método se empleará una trampa de gases, la cual tiene como objetivo principal eliminar el agua, aceite y compuestos orgánicos presentes en el gas

producido. Esta trampa en su parte interna contiene tamices moleculares que permiten adsorber los contaminantes obteniendo un gas seco. Este procedimiento se realiza antes de analizar la muestra gaseosa como medida de seguridad para el equipo aguas abajo (cromatógrafo de gases).

La trampa de gases estará conectada mediante una manguera al reactor, posteriormente se conectará otra manguera que tendrá una separación en T, una parte de esta muestra ira a un tubo colorimétrico, y el resto se almacenará en una bolsa de recolección de gases.



Figura 22 Trampa de humedad empleado para la eliminación del agua presente en la muestra gaseosa

3.4.2. Extracción de arena

Una vez extraído los gases y el agua, se aplicará el método de extracción SOXHLET, el cual consiste básicamente en el lavado sucesivo de una mezcla solida con un determinado solvente, que va lavando o extrayendo de la mezcla, los componentes más solubles. En este caso, se separará la arena del crudo empleando como solvente diclorometano. El sistema está conformado por los siguientes equipos: condensador, matraz de fondo redondo, una manta de calentamiento, un dedal y el cuerpo soxhlet.

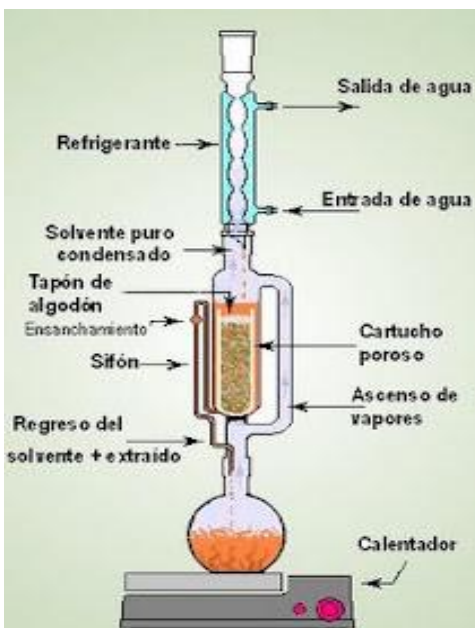


Figura 23 Equipo empleado para la extracción Soxhlet

3.4.3. Extracción de disolventes/aditivos del crudo

Con la finalidad de extraer disolventes y aditivos del crudo, se empleará un equipo que a través del método de la destilación. El rotavapor consiste básicamente en un motor eléctrico que produce el giro de un tubo con un ajuste esmerilado al que se acopla un matraz de fondo redondo que contiene la mezcla a separar. Dicho matraz se sumergirá parcialmente en un baño de agua, manteniendo el giro.

Acoplado al sistema, se encuentra un refrigerante por el que circula un líquido, por lo general agua, lo que produce la condensación del disolvente que se recoge en un colector. El conjunto constituye un sistema cerrado conectado a una bomba de vacío.



Figura 24 Equipo empleado para la separación de líquidos

3.5. Caracterización de muestras de crudo, arena, agua antes y después de la reacción aquatermolítica

3.5.1. Viscosidad

Para determinar la viscosidad del crudo se empleará un reómetro. Esta técnica fue descrita en el punto 3.2.2.

3.5.2. Gravedad API

Para obtener la gravedad API del crudo se empleó un densímetro, esta técnica fue descrita en el punto 3.2.1.

3.5.3. Análisis SARA

Se realizó bajo la técnica de HPLC (cromatografía líquida de alta presión). Ésta se emplea para el aislamiento purificación y separación de compuestos y consta básicamente de una bomba, un controlador de eventos, columnas, válvulas y detectores. La muestra eluye a una presión determinada. En la separación de

compuesto el nivel de eficiencia esta principalmente determinado por la selección de la fase estacionaria y la fase móvil. Los saturados, aromáticos, resinas son compuestos que poseen diferente radio de migración en un relleno determinado (gel de silica) con una fase móvil definida (n-hexano) (Norma AE0207, PDVSA).



Figura 25 Equipo empleado para la realización del análisis SARA

3.5.4. Contenido de azufre y metales

Para determinar el contenido de azufre y metales presentes en el crudo, es llevado a cabo aplicando la norma ASTM D2622-10. Ésta proporciona una medición rápida y precisa del total de azufre y metales tales como el vanadio y níquel en el petróleo y los productos derivados con un mínimo de preparación de la muestra. El tiempo de análisis típico es de 2 minutos por muestra.

La muestra es colocada en un haz de rayos X, y la intensidad del pico de azufre es medida a 0,5373 nm. La intensidad de fondo es medida a una longitud de onda recomendada de 0.5190 nm (0.5437 nm para un tubo de destino Rh) se resta a partir de la intensidad del pico. La tasa neta resultante es comparada con una curva de calibración previamente preparada o ecuación para obtener la concentración de azufre en mg / kg o % en masa.



Figura 26 Equipo empleado para la medición del porcentaje de azufre y contenido de metales en el crudo

3.5.5. Destilación Simulada

Para las pruebas de destilación simulada se tomara como referencia la norma ASTM D2887-08. La cual consiste en determinar el intervalo de punto de ebullición por destilación simulada empleando cromatografía de gases. Un capilar abierto es empleado en la columna de cromatografía de gases para eluir los componentes de la muestra de hidrocarburos con el fin de aumentar su punto de ebullición. La temperatura de la columna se elevó a una velocidad lineal reproducible y el área bajo el cromatograma es registrado durante todo el análisis. Los puntos de ebullición son asignados al eje del tiempo de la curva de calibración obtenida bajo las mismas condiciones cromatográficas mediante el análisis de una mezcla conocida de hidrocarburos que cubre el rango de ebullición esperado en la muestra. A partir de estos datos, el rango de punto de ebullición se puede obtener .

3.5.6. Análisis de Gases

Para la determinación de los componentes gaseosos presentes en las muestras de crudo se empleara el método UOP 539-97, el cual emplea un cromatógrafo de gases en la que utiliza como muestras: gas de refinería, de procesos de refinación o de fuentes naturales. Los gases no condensables, sulfuro de hidrogeno, C_1 hasta C_5 son reportados individualmente, mientras que los hidrocarburos C_{6+} son reportados como un solo compuesto. En este método el oxígeno no se separa del argón y los resultados obtenidos para el sulfuro de hidrogeno, si esta presente en la muestra, puede no ser cuantitativo en algunos analizadores. Este método posee un rendimiento cuantitativo del 0.1-99.9 en porcentaje molar para un solo componente o para un compuesto, a excepción del sulfuro de hidrogeno que posee un rendimiento entre 0,1 y 25 en porcentaje molar.



Figura 27 Equipo empleado para la cromatografía de gases

3.5.7. Análisis de Arenas

Se realizó bajo la técnica de difracción de rayos X, este método en emplea la radiación monocromática y una muestra en polvo registrando la información de las reflexiones mediante una traza de tinta sobre una cinta de papel o mediante el

recuento electrónico que es almacenado en un ordenador. La muestra finamente pulverizada se extiende en un porta vidrio y se aglomera. El porta vidrio gira según la trayectoria del haz de rayos X al mismo tiempo que el detector gira a su alrededor para captar las señales de los haces difractados. El detector no registra todas las reflexiones a la vez en una película sino que mantiene una orden para recibir por separado cada máximo de difracción (Besoain, 1985).



Figura 28 Equipo empleado para el análisis de arenas

CAPITULO IV RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se describen los resultados obtenidos, así como a sus respectivos análisis que permitieron lograr los objetivos planteados al inicio de este trabajo especial de grado.

4.1. Caracterización de líquidos iónicos

4.1.1. Espectros de Infrarrojos (IR)

De acuerdo a lo planteado en el capítulo 3, se sintetizó el líquido iónico acetato de 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BMMIM OAc), mezclando simplemente a una temperatura de 40°C el catión cloruro de 1-butil-2,3-dimetilimidazol con el anión inorgánico acetato de níquel y hierro. Una vez finalizada la síntesis de los líquidos iónicos se caracterizó a través de los siguientes métodos analíticos: espectroscopia de infrarrojo (IR), Resonancia magnética de carbono-13 (CRMN) y espectrometría de masas (EM) obteniendo los siguientes resultados:

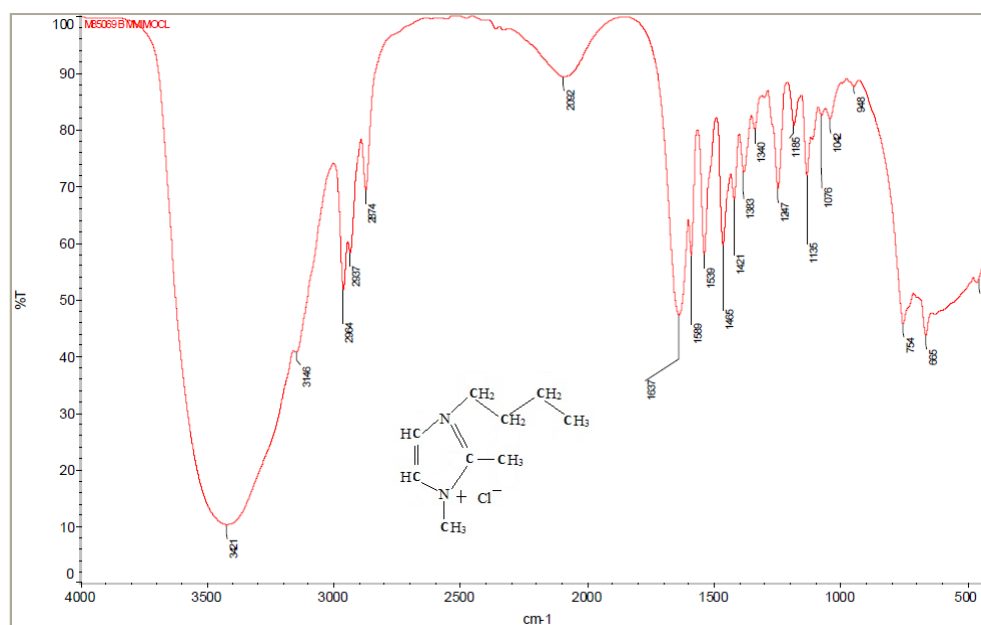


Figura 29 Espectro de infrarrojo del Cloruro 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BMMIMCl)

En la figura 29 se puede observar el espectro de infrarrojo para la sal cuaternaria, cloruro de 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BMMIM Cl) y su formula. Este al compararlo con el espectro de infrarrojo teórico (Ver Anexo), coinciden 7 picos, los cuales se pueden apreciar en la siguiente tabla:

Tabla 2 Longitud de onda y grupos funcionales

BMMIM Cl (Cm-1)	Grupo Funcional
2962	Alcano
2875	Alcano
1636	Alqueno
1588	Anillo aromático
1466	Alcano
1250	Amina
1136	Alcohol/eter
755	Anillo aromático

La Tabla 2 muestra la coincidencia de la longitud de onda y el grupo funcional presente en la sal cuaternaria, lo que indicaría que se sintetizó de manera correcta. También se puede apreciar algunos picos extras en el espectro debido a los reactivos que no reaccionaron, en este caso se menciona los picos del 1,2-dimetilimidazol y los del 1-clorobutano.

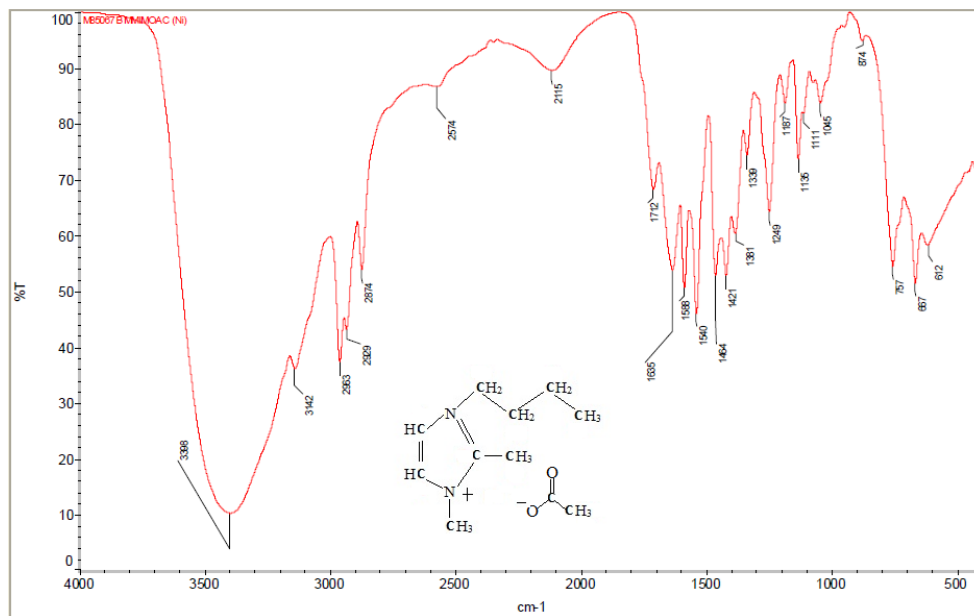


Figura 30 Espectro de infrarrojo del Acetato de 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BMMIM OAc) (Ni)

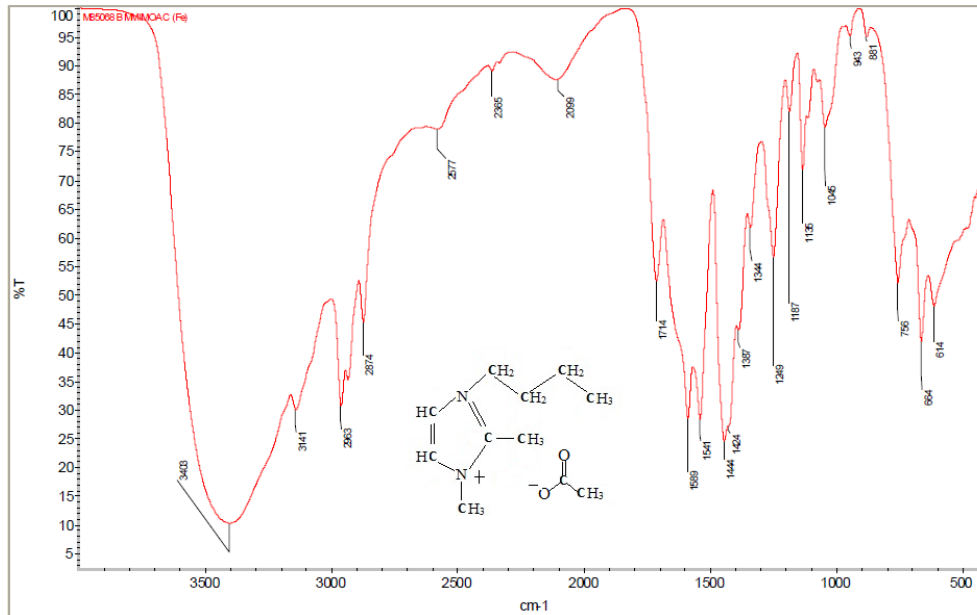


Figura 31 Espectro de infrarrojo del Acetato de 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BMMIM OAc) (Fe)

En las figuras 30 y 31 se aprecia el espectro de infrarrojo y formula para el acetato de 1-butyl-2,3-dimetilimidazol. Estas poseen la misma tendencia de curva, pero difieren en varios picos debido a que el líquido iónico fue obtenido de dos sales con distinto metal de transición (níquel y hierro), también se puede apreciar algunos desplazamientos de bandas debido a la presencia de estos metales. Al realizar la comparación con el espectro teórico coinciden pocos picos, esto es debido a que el espectro teórico fue sintetizado a partir de acetato de plata, esto se puede apreciar en la Tabla 3:

Tabla 3 Longitud de onda y grupos funcionales líquido iónico

BMMIM OAc (Cm-1)	Grupo Funcional
1636	Alqueno
1577	Anillo aromático
1469	Alcano
1387	Alcano
1182	Amina

Además, se encuentran picos pertenecientes a reactivos que no reaccionaron como por ejemplo el acetato de níquel y/o hierro, diclorometano, cloruro de 1-butyl-2,3-dimetilimidazol y trazas de producto secundario (cloruro de níquel y de hierro)

4.1.2. Espectros Resonancia magnética nuclear de carbono 13

Para confirmar la presencia de carbonos presentes tanto en la sal cuaternaria y en el líquido iónico se realizó la resonancia magnética nuclear de carbono-13 ($^{13}\text{CRMN}$)

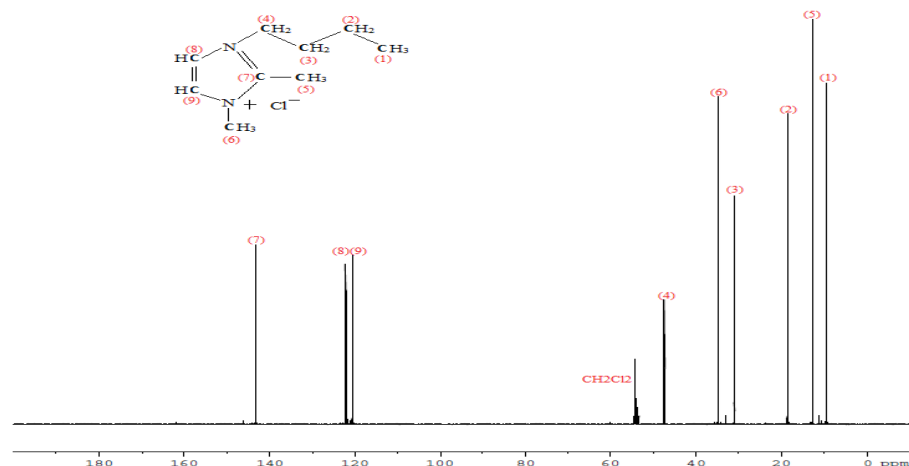


Figura 32 Resonancia magnética nuclear de carbono 13 del Cloruro 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BMMIMCl)

En la figura 32 se puede observar que las primeras señales de derecha a izquierda son de alta intensidad lo que indica la presencia de 3 carbonos CH_3 estos se encuentran en los picos 9, 11 y 35 ppm. Encontramos 3 carbonos CH_2 de mediana intensidad, los cuales poseen los siguientes picos 19, 30 y 48 ppm. Considerando que este último se encuentra desplazado más a la izquierda debido a que está unido a una cadena aromática. A medida que se desplaza de derecha a izquierda, se encuentra dos carbonos CH que tienen como picos 119 y 122 ppm. Estos se encuentran muy a la izquierda debido a que forman parte de la cadena aromática, por último se ubicó un solo carbono, este se encuentra en el pico 143 ppm debido a que está unido a dos moléculas de nitrógeno. También se puede observar que están presentes picos del solvente empleado para esta técnica (diclorometano), algunas impurezas de reactivos que no reaccionaron y leves desplazamientos. Además hay que tomar en cuenta que este método es cualitativo, por lo que solo se basa en la identificación de los carbonos presentes en los compuestos.

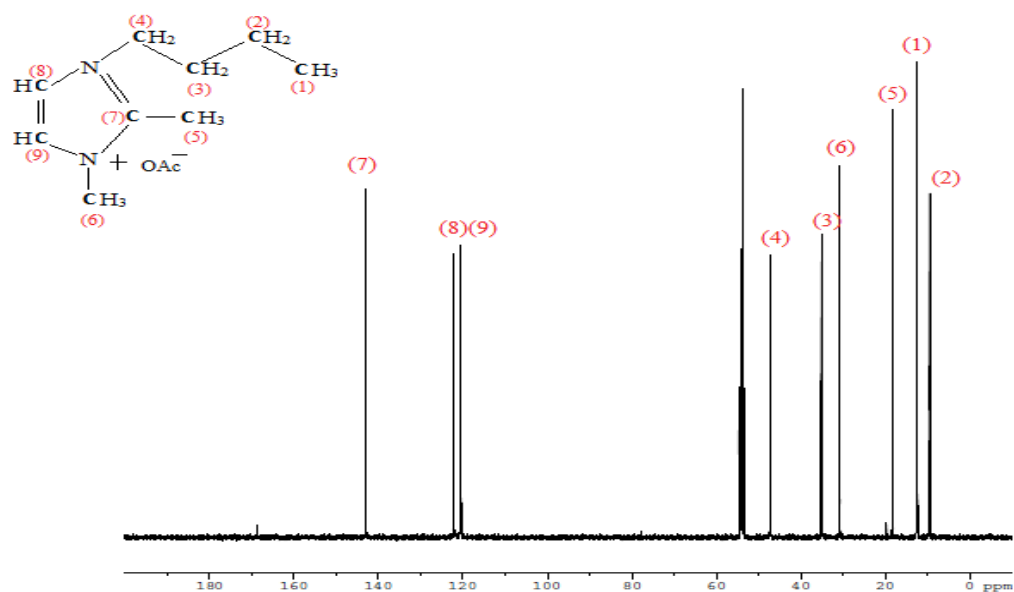


Figura 33 Resonancia magnética nuclear de Carbono 13 del Acetato 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BMMIMOAc) (Ni)

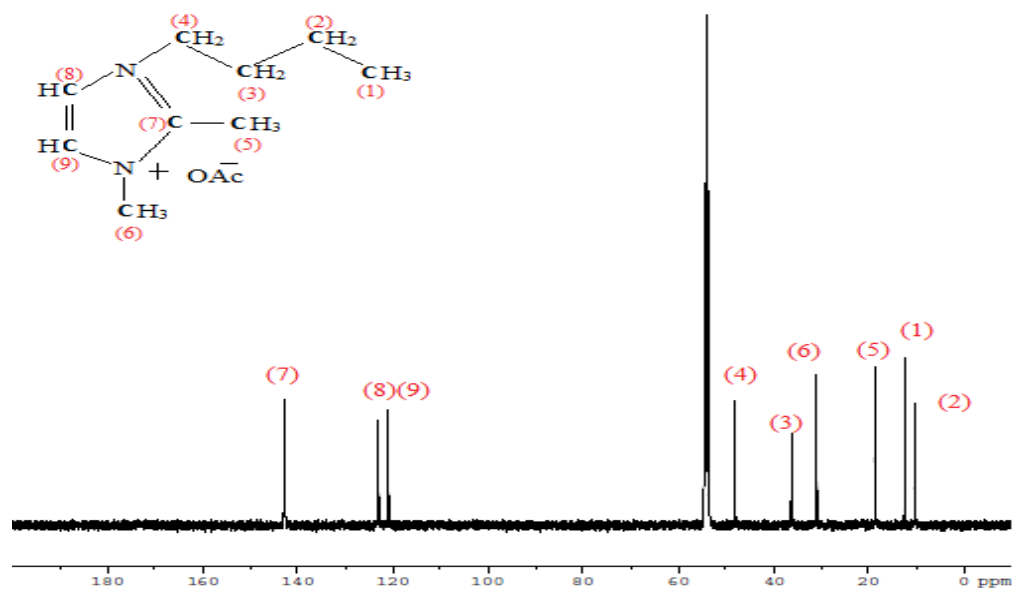


Figura 34 Resonancia magnética nuclear de Carbono 13 del Acetato 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BMMIMOAc) (Fe)

En las figuras 33 y 34 se aprecia la resonancia magnética de carbono 13 para el Acetato de 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BMMIM OAc (Ni y Fe)). De la misma manera se puede observar la presencia de los 9 carbonos presentes en la molécula del acetato 1-butil-2,3-dimetilimidazol. Hay que tomar en cuenta que la presencia de las pequeñas señales, se debe a la presencia de los metales presentes en el aditivo, al igual que la presencia de pequeñas trazas de reactivos que no reaccionaron.

4.1.3. Espectro de masa

Para terminar de confirmar la síntesis del líquido iónico, se realizó la espectrometría de masas, con el fin de determinar la masa molecular del aditivo. Para ello se obtuvo lo siguiente:

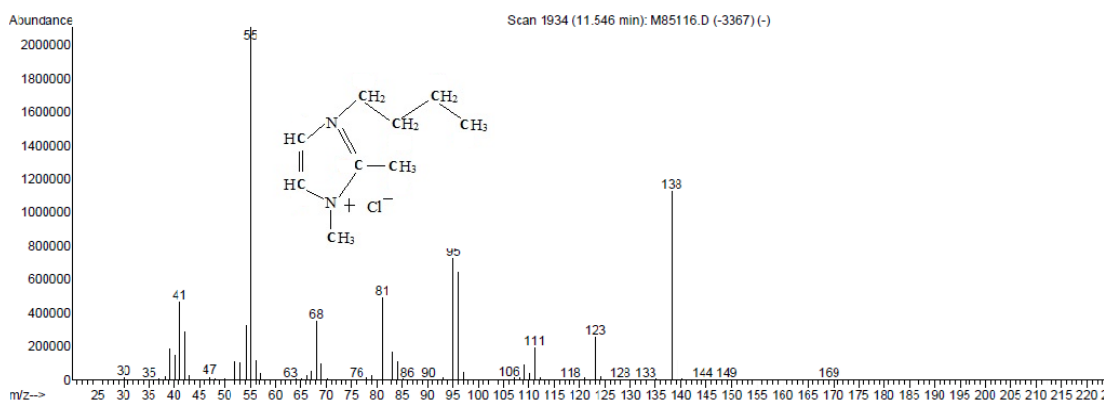


Figura 35 Espectro de Masas del Cloruro 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BMMIMCl)

En la Figura 35 se puede observar varios picos de mayor y menor intensidad, lo que representa la masa molecular del aditivo sintetizado, con la diferencia que es fragmentado. La masa molecular de la sal cuaternaria es de 188,5 g/mol, pero esta técnica no reconoce el contra ión Cloro debido a que está unido al catión a través de un enlace iónico, por lo que solo se ve la estructura del catión quedando con una masa molecular de 153 g/mol. Al fragmentar el CH_3 de la cadena butilo, el catión tiene un masa molecular de 139 g/mol, al eliminar los 3 CH_2 del catión este llega a 96 g/mol,

que es la masa molecular del 1,2-dimetilimidazol. Este último compuesto se fragmenta, es decir, restando las masas moleculares de los dos radicales metilos, quedando con 69 g/mol.

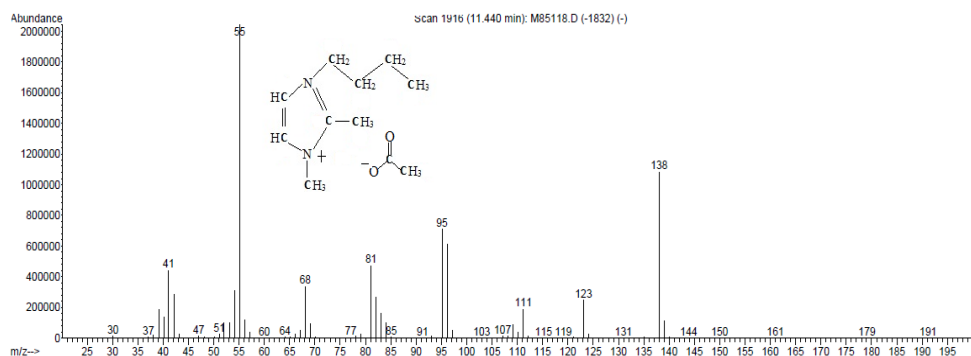


Figura 36 Espectro de Masas del Acetato de 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BMMIM OAc)(Ni)

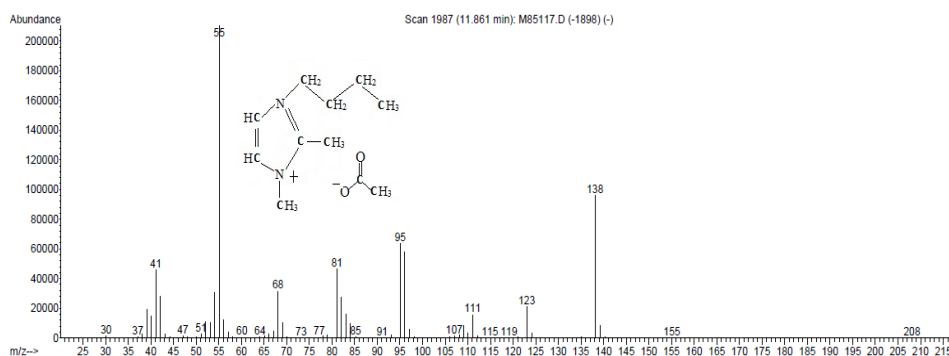


Figura 37 Espectro de Masas del Acetato de 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BMMIM OAc)(Fe)

En las figuras 36 y 37 se puede apreciar la fragmentación del líquido iónico sintetizado. De igual manera el acetato no es detectado debido a que está unido al catión mediante un enlace iónico, por lo que solo se puede apreciar el catión del aditivo.

A continuación se presentara una serie de tablas en donde se puede apreciar el porcentaje de los compuestos presentes en la sal cuaternaria y en los líquidos iónicos:

Tabla 4 Compuestos presentes en la sal cuaternaria

Compuesto	Porcentaje (%±1)
1-Clorobutano	11,83
1,2-Dimetilimidazol	10,43
BMMIM Cl	77,73

Tabla 5 Compuestos presentes en el líquido iónico con ión metálico níquel

Compuesto	Porcentaje (%±1)
Acetato	1,45
1-Clorobutano	7,2
1,2-Dimetilimidazol	8,88
BMMIM Oac	79,5
BMMIM Cl	2,98

Tabla 6 Compuestos presentes en el líquido iónico con ion metálico hierro

Compuesto	Porcentaje (%±1)
Acetato	12,84
1,2-Dimetilimidazol	11,68
BMMIM Oac	75,47

En la tabla 4 se puede apreciar el porcentaje de los compuestos presentes en la sal cuaternaria, donde se resalta la presencia mayoritaria de cloruro 1-butil-2,3-dimetilimidazol, además como se nombró en el punto 4.1.1, la presencia de reactivos que no reaccionaron en pequeñas proporciones. En las tablas 5 y 6 de igual manera se observa la presencia de un 79,5% y 75,47% de los líquidos iónicos sintetizados, esto indica que ambas reacciones de intercambio anión no fueron completas por lo que también hay presencia de reactivos que no reaccionaron y están presentes en pequeños porcentajes. Siendo la reacción con mayor conversión acetato de 1-butil-2,3-dimetilimidazol con iones metálicos de níquel.

Culminada la caracterización se procedió a las mediciones de densidad y viscosidad del aditivo sintetizado obteniendo los siguientes resultados:

4.1.4. Viscosidad del líquido iónico

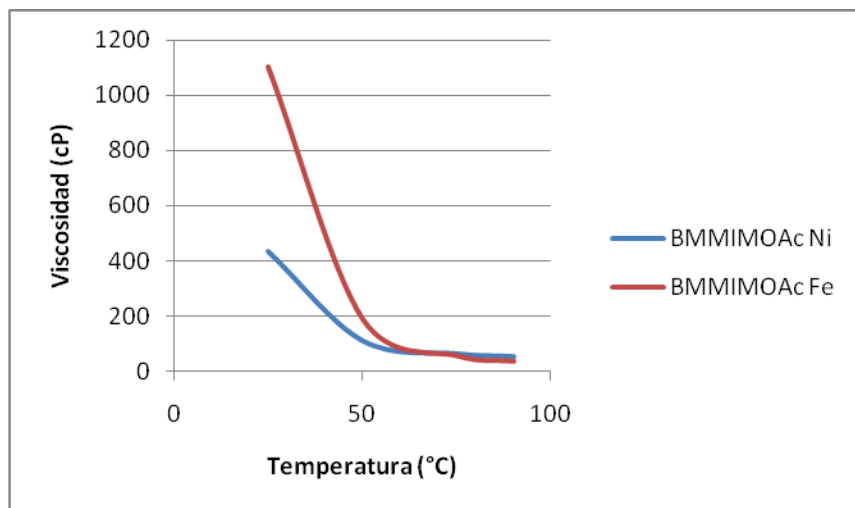


Figura 38 Viscosidad de los líquidos iónicos en función de la temperatura

En la figura 38 se puede apreciar la variación de la viscosidad del líquido iónico con el aumento de la temperatura. Estos valores obtenidos se aproximaron al comportamiento de una recta, en donde la pendiente de ésta es el valor de esta propiedad. La viscosidad del líquido iónico varía ampliamente dependiendo del catión y del anión empleado. Generalmente la viscosidad aumenta con el tamaño de los cationes, y en particular al aumentar la longitud de la cadena alquilo. Además, la viscosidad está determinada por las fuerzas de van de Waals y los enlaces de hidrogeno. Al sustituir la cadena alquilo por el grupo funcional hidroxilo, la viscosidad del líquido se incrementaría aumentando así el enlace de hidrogeno (Qurratu y Saaïd, 2011). De manera general la viscosidad de los líquidos iónicos decrece a medida que se incrementa la temperatura. La presencia de pequeñas cantidades de agua e impurezas pueden afectar esta propiedad de los líquidos iónicos.

4.1.5. Densidad de líquidos iónico

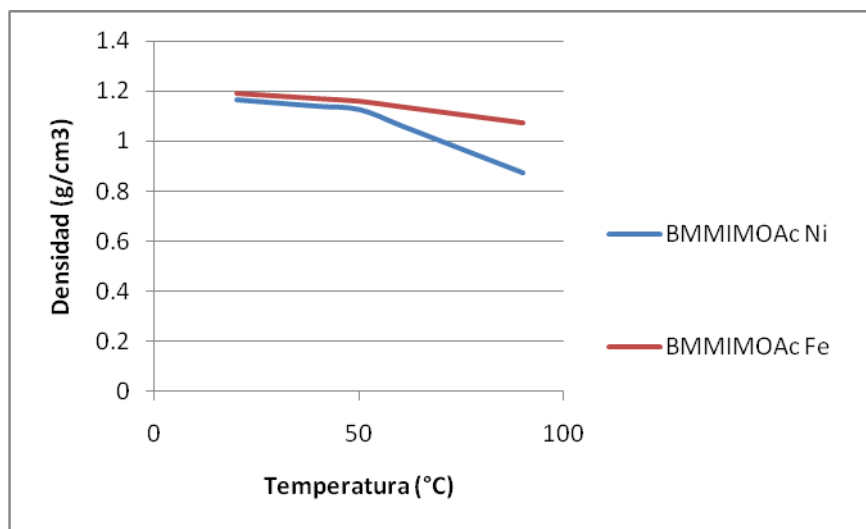


Figura 39 Densidad de los líquidos iónicos sintetizados en función de la temperatura

En la figura 39 se puede apreciar que a medida que aumenta la temperatura disminuye la densidad del líquido iónico. Para ser más específicos, la densidad del BMMIM OAc (Fe) fue sintetizado con el acetato de hierro, el cual presenta un decremento leve de la densidad debido a que ión metálico hierro es más pesado que el ion metálico níquel. La curva obtenida en la figura 39 al igual que en otras propiedades físicas, las impurezas pueden tener también un efecto significativo en la densidad de los líquidos iónicos.

Generalmente los líquidos iónicos son más densos que el agua y sus densidades dependen fuertemente del tamaño del anillo, de la longitud de la cadena alquilo en el catión, en la simetría de iones y de las fuerzas de interacción entre el catión y el anión. Los líquidos iónicos con anillo aromático, en general, presentan una mayor densidad que los líquidos iónicos con anillo de piridinio. Además, la densidad aumenta con simetría de los cationes. Los líquidos iónicos con cadenas más cortas de alquilo o cationes menos voluminosos tienen mayores densidades que los líquidos iónicos con cadenas más largas o cationes más voluminosos (Qurratu y Saaid, 2011). Con referencia a lo anterior, el catión empleado en esta síntesis de líquidos iónicos, el

1,2-dimetilimidazol, es un compuesto voluminoso, por lo que la densidad obtenida para ambos líquidos iónicos concuerda con la teoría.

4.1.6. Compatibilidad entre líquidos iónicos y crudo pesado

Con la finalidad de evaluar la solubilidad entre el líquido iónico y el crudo, se realizaron pruebas con un tiempo de reacción de 24 horas en reactores por cargas mezclando únicamente proporciones de ambos líquidos iónicos (A, B y C) con crudo pesado.

Tabla 7 Viscosidad y reducción de viscosidad en pruebas de compatibilidad

Condición		Inyección de vapor	
Líquido iónico	Viscosidad (50 °C) (Pa*s)	Reducción de Viscosidad (%)	
		(Pa*s)	
Crudo original	32,5	-	
Ni (A)	15,97	51	
Ni (B)	12,8	61	
Ni (C)	16,5	49	
Fe (A)	16,85	48	
Fe (B)	15,52	52	
Fe (C)	17,42	46	

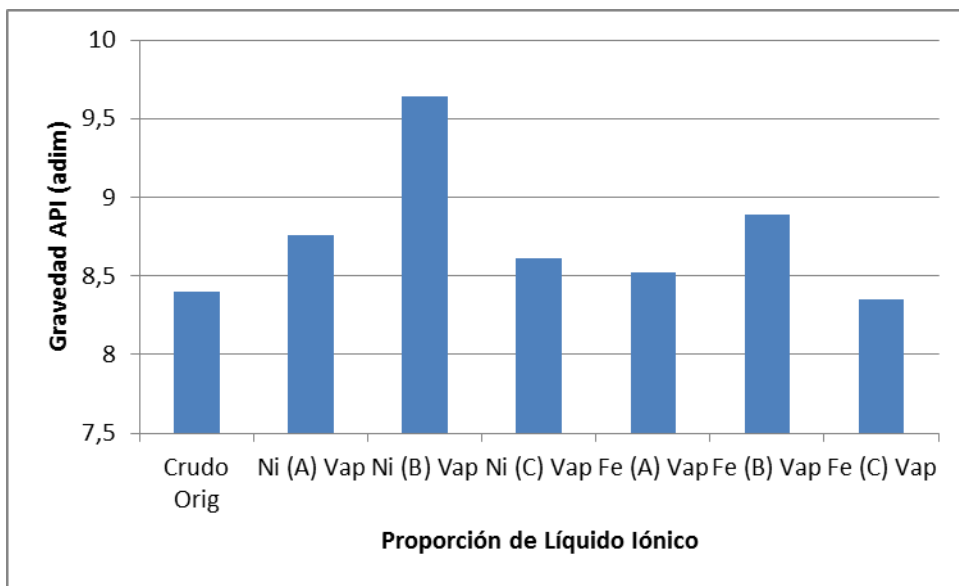


Figura 40 Gravedad API prueba de compatibilidad

En la tabla 7 y en la figura 40 se puede observar los resultados obtenidos a través de esta prueba de compatibilidad, se puede resaltar una reducción de viscosidad del 61% con el aditivo de níquel Ni (B) y 52% con el aditivo de hierro Fe (B). En lo que respecta a la gravedad API se puede observar que el aditivo que logra una proporción optima de níquel Ni (B) y el hierro Fe (B). Para visualizar los resultados completos de esta prueba VER ANEXOS.

4.1.7. Balance de materia en la síntesis de Líquido iónico

En la figura 41 se puede observar el diagrama de bloques del proceso de síntesis de líquidos iónicos.

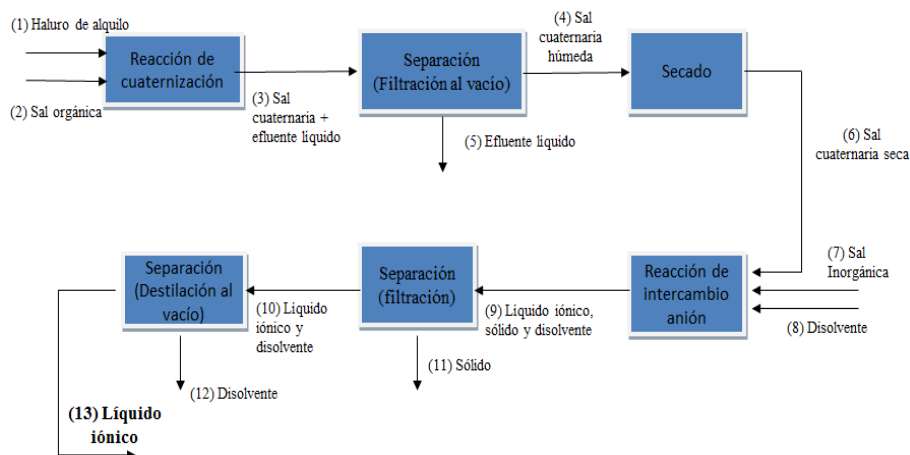


Figura 41 Diagrama de bloques síntesis de líquidos iónicos

En la tabla 8 se observa el balance de materia respectivo para la síntesis de líquidos iónicos.

Tabla 8 Balance de materia para la síntesis de líquidos iónicos

Corriente	1	2	3	4	5
Fase	Sólido	Líquido	Mezcla	Sólido	Líquido
Temperatura (°C)	25	25	77	27	15
Presión (MPa)	0,1	0,1	0,5 (N ₂)	0,1	vacío
Masa (g)	36,5	57,59	89,09	64,07	20,02
Corriente	6	7	8	9	10
Fase	Sólido	Sólido	Líquido	Mezcla	Mezcla
Temperatura (°C)	25	25	25	40	25
Presión (MPa)	0,1	0,1	0,1	0,5(N ₂)	0,1
Masa (g)	63,25	9,61	46,41	116,09	105,48
Corriente	11	12	13		
Fase	Líquido	Líquido	Líquido		
Temperatura (°C)	25	42	35		
Presión (MPa)	0,1	vacío	0,1		
Masa (g)	10,61	39,97	53,87		

El rendimiento de las reacciones de síntesis fue determinado a través de la siguiente ecuación:

$$\%rend : \frac{m_{exp}}{m_{Teórica}} \times 100\% \quad \text{Ec.10}$$

Tabla 9 Rendimiento de las reacciones de síntesis de líquidos iónicos

Rendimiento sal cuaternaria (%±0,67)	89,42
Rendimiento Intercambio aniónico (%±0,55)	40

En la tabla 9, se puede apreciar el rendimiento obtenido tanto para la sal cuaternaria como para la reacción de intercambio aniónico. En la reacción de cuaternización, para la obtención de la sal cuaternaria, el reactivo limitante es el 1,2-dimetilimidazol y en la reacción de intercambio de aniones, para la obtención de líquido iónico, el reactivo límite fue el acetato de níquel y/o hierro.

4.2. Caracterización inicial de crudo

A continuación se presenta una tabla la cual contiene la caracterización del crudo empleado en la parte experimental del trabajo especial de grado.

Tabla 10 Caracterización del crudo original

Saturados (%p/p)	7
Aromáticos (%p/p)	35
Resinas (%p/p)	47
Asfáltenos (%p/p)	11
Viscosidad (50°C)(Pa.s)	32,5
Gravedad API (Adim)	8,4
Azufre (%p/p)	3,5
Níquel (ppm)	95
Vanadio (ppm)	390

Como se puede apreciar en la tabla 10 debido a la viscosidad, gravedad API, contenido de azufre y de metales se empleará un crudo extrapesado proveniente de la Faja Petrolífera del Orinoco sector Ayacucho.

4.3. Agua empleada para el tratamiento aquatermolítico

El agua de inyección que se empleó para el tratamiento aquatermolítico contiene cierta cantidad de iones como se describirá a través de la siguiente tabla:

Tabla 11 Contenido de iones presentes en el agua de inyección

Ión	Formula Química	Concentración (g/l)
Sodio	Na^+	0,2464
Cloruro	Cl^-	0,0350
Bicarbonato	HCO_3^-	0,2759
Sulfato	SO_4^{-2}	0,1085
Carbonato	CO_3^{-2}	0,0840

La preparación de esta agua de inyección fue realizada siguiendo la norma API RP 45: *Recommended Practice for Analysis Of Oil-field Waters*.

4.4. Tratamiento aquatermolítico empleando líquidos iónicos

En esta serie de pruebas, se mezclaron cantidades proporcionadas de crudo, arena, agua de formación, gas metano y líquido iónico, con el fin de evaluar el comportamiento del aditivo sintetizado junto a la reacción aquatermolítica a las siguientes condiciones de reacción:

Condición de inyección de vapor:

- Temperatura: 247°C.
- Presión: 3,41 MPa (550 Psi)
- Tiempo de reacción: 24 horas.

Hay que tomar en cuenta que estas condiciones de inyección de vapor que se están empleando experimentalmente, son las mismas a las empleadas en el pozo como tal.

A continuación se presentan los resultados obtenidos:

4.4.1. Viscosidad

Una de las propiedades más importantes del crudo pesado y extrapesado es su viscosidad. Esta determina la facilidad con la que el fluido se mueve en el yacimiento y la manera con la que puede ser manejado y transportado a la superficie.

Tabla 12 Viscosidad obtenida a través del tratamiento aquatermolítico empleando líquidos iónicos

Condición	Inyección de vapor		
Líquido Iónico	Viscosidad (50 °C)	Reducción de Viscosidad respecto al Crudo Original	Reducción de Viscosidad respecto al Blanco
	(Pa*s)	(%)	(%)
Crudo original	32,5	-	-
Blanco	6,4	80	-
Ni (A)	7,5	77	-17,18
Ni (B)	5,9	82	7,81
Ni (C)	2,8	91	56,25
Fe (A)	10,8	67	-68,75
Fe (B)	7,5	77	-17,18
Fe (C)	5,6	83	12,5

En la tabla 12 se puede observar la viscosidad y la reducción de la misma obtenida para condición de inyección de vapor, se destaca que estas medidas fueron realizadas a 50°C para establecer una comparación con la viscosidad del crudo original y el blanco. Estos valores obtenidos se aproximaron al comportamiento de una recta, en donde la pendiente de ésta es el valor de la viscosidad. A estas condiciones se obtuvo la misma proporción óptima de líquido iónico para ambos metales, obteniendo una reducción de viscosidad del 91 % de níquel Ni (C) y 83 % para el hierro Fe (C) con respecto al crudo original. Además se puede observar aumento y reducción de

viscosidad respecto a la prueba blanco, donde se resalta que la proporción óptima es el níquel Ni(C) y el hierro Fe(C), obteniendo alrededor de un 56% y 12,5 % respectivamente. Se destaca que los valores negativos se deben a un aumento en la viscosidad con respecto al blanco.

Hay que destacar que para esta condición el contenido de agua y la actividad catalítica de estos iones metálicos presentes en el líquido iónico hace que las reacciones de aquatermolisis sean rápidas de acuerdo al siguiente esquema de reacción:

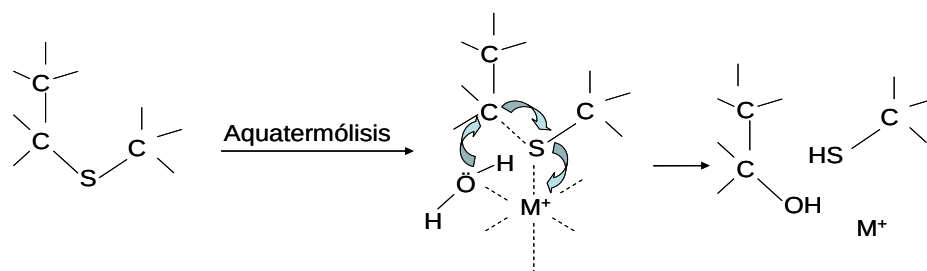


Figura 42 Reacción entre molécula de agua, ion metálico con el crudo
Fuente: Miranda, C (2006)

Una de las características importantes para la selección del catión y anión para la síntesis del líquido iónico, es su basicidad. Se sintetizó un líquido iónico básico con el fin de contrarrestar las reacciones de polimerización ácida y descarboxilación, para evitar así el aumento indeseado de la viscosidad. Los resultados obtenidos al compararlo con los obtenidos por Hyne y Clark, en lo que respecta a la viscosidad concuerdan debido a que estos autores llegan a la conclusión que a altas temperaturas o largos tiempos de aquatermolisis a temperaturas intermedias 240°C, las reacciones de ruptura de moléculas son dominantes por lo que la viscosidad decrece. Hay que resaltar que este comportamiento se verificó con los resultados obtenidos. Estos cambios de viscosidad se deben a cambios en la conformación molecular, lo que hace que la apertura y cierre de los enlaces de azufre presentes en especies de alto peso molecular se debe como resultado de un rearrreglo espacial de los asfaltenos y otras moléculas de cadena larga. La generación de condiciones básicas en la inyección de

vapor es deseable en los yacimiento ya que el crudo pesado/extrapesado es muy sensible a la polimerización acida durante la aquatermólisis.

4.4.2. Contenido de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos (SARA)

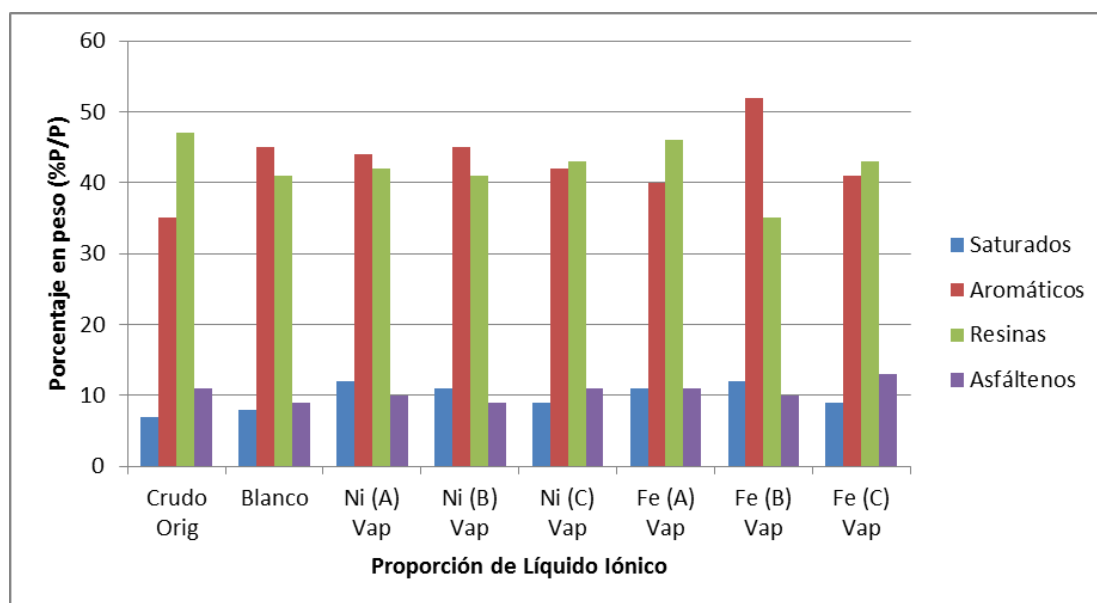


Figura 43 Composición del crudo a condiciones de inyección de vapor

En las figura 43 se muestran los resultados obtenidos para la composición del crudo obtenida a través del tratamiento aquatermolítico con líquidos iónicos. A las condiciones de reacción se observa un incremento leve en el contenido de saturados, un aumento en el contenido de aromáticos y resinas y un leve aumento en el contenido de asfáltenos, siendo la proporción más óptima para el aditivo con níquel Ni (B) y para el aditivo con hierro Fe (B). El resultado esperado para esta prueba, era un incremento considerable en el contenido de saturados y aromáticos y un decremento en el contenido de resinas y asfáltenos a medida que aumentaba la proporción líquido iónico/crudo. El incremento de saturados empleando la proporción hierro Fe(B) se presume que este aditivo, en particular, fue altamente reactivo para la

reacción de desplazamiento agua-gas (WGSR), lo que haya producido mayor producción en la fracción aromática.

Comparando estos resultados con los obtenidos por Hyne, no concuerdan debido a que se esperaba un aumento de saturados y una disminución de resinas y asfáltenos. Los factores que podrían afectar estos resultados pueden ser que el método de realización de SARA, el mezclado del crudo, arena, agua y líquido iónico o el contenido de metales que hizo que disminuyera la actividad catalítica de los aditivos. El resultado obtenido se debe a que la relación saturados/ asfáltenos está por debajo del punto de ruptura, los cuales son muy propensos a cambios importantes en la viscosidad generados a partir de cambios menores en la composición química. En consecuencia, el crudo pesado puede presentar una reducción deseable de viscosidad debido a pequeñas cantidades de productos de aquatermolisis producidos en sitio. Una inundación con un solvente miscible, puede elevar el contenido de saturado y disminuir notablemente la viscosidad del crudo producido (Hyne, 1986).

A través del tratamiento aquatermolítico la fracción de resinas se convierten en asfáltenos, la supresión de esta conversión en presencia de aditivos se refleja en un alto contenido de resinas (bajo contenido de asfáltenos), además esta fracción se puede convertir en saturados en presencia de aditivos antes nombrados (Hyne, 1986). La fracción aromática es la menos afectada por la aquatermolisis, debido a que hay pequeños cambios que hacen que las estructuras aromáticas sean menos reactivas a las temperaturas características en la ventana aquatermolisis. Hyne concluyó en sus estudios que el grado del cambio químico que puede ocurrir debido a la aquatermolisis puede estar limitado por la pequeña cantidad de crudo que es reactivo en la ventana aquatermolisis. Al emplear otros aditivos (iones metálicos) junto con el monóxido de carbono generado a través de la reacción aquatermolítica, puede generar una nueva especie química que afectará la viscosidad del crudo.

4.4.3. Porcentaje de Azufre

En la siguiente figura se puede observar el porcentaje de azufre obtenido mediante el tratamiento aquatermolítico con líquidos iónico para las muestras de crudo a condiciones de inyección de vapor.

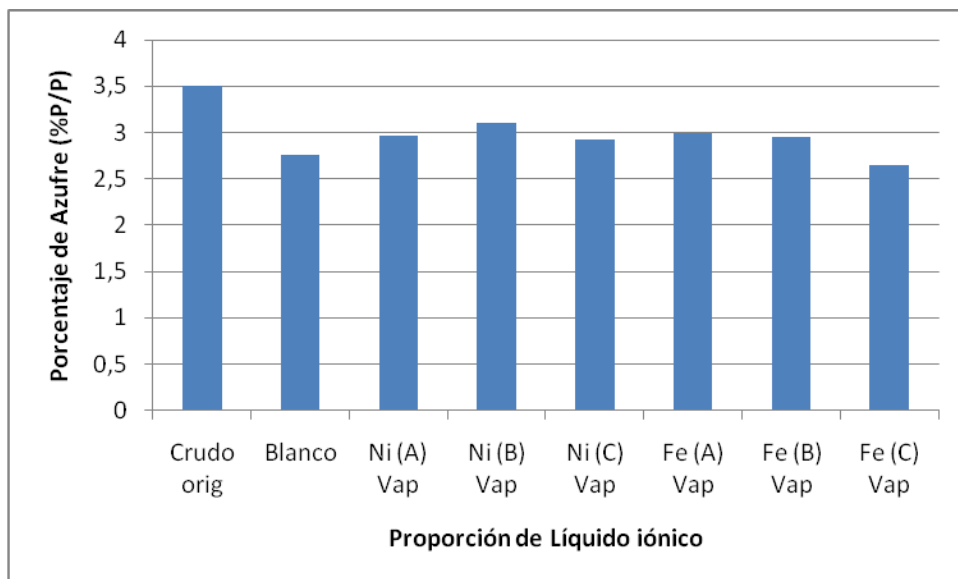
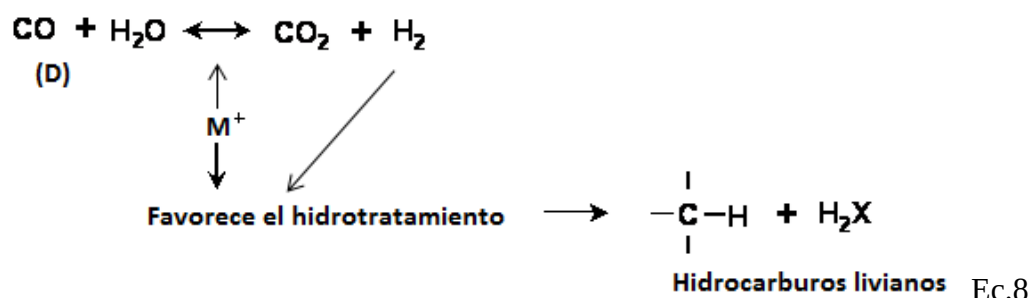


Figura 44 Porcentaje de azufre a condiciones de inyección de vapor

En la figura 44, se observa la disminución de porcentaje de azufre con respecto al crudo original empleando el aditivo con el ion metálico níquel más un leve incremento respecto al blanco empleando la proporción Ni (C). Con el aditivo con iones metálico de hierro la proporción óptima es Fe (C), cumpliendo la reducción respecto al crudo original y el blanco.

Estas reducciones respecto al crudo original se debe a la ruptura de los compuestos organosulfurados en presencia de vapor de agua, los iones metálicos debido a que en las reacciones de aquatermolisis, hay formación de varios compuestos intermedios, uno de ellos es el monóxido de carbono, este al reaccionar con el vapor de agua da como producto dióxido de carbono e hidrogeno (WGSR), parte de este hidrogeno

producido se consume en la reacción de hidrogenación y en la hidrodeshulfuración, por lo que se obtiene una disminución del porcentaje de azufre en las muestras.



4.4.4. Análisis de Gases

Para todas las muestras de crudo se procedió a tomar una muestra de gases como se explicó en el capítulo 3, con el objetivo principal de realizar análisis de gases a través de cromatografía de gases, obteniendo los siguientes resultados.

Tabla 13 Contenido de gases a condiciones de inyección de vapor

Condiciones de Inyección de Vapor							
	Blanco	Ni (A)	Ni (B)	Ni (C)	Fe (A)	Fe (B)	Fe (C)
Hidrogeno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dióxido de Carbono	4,14	7,13	6,86	8,60	5,99	5,62	8,18
C₆₊	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Metano	95,85	92,84	93,04	91,18	93,98	94,34	91,58
Etano	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Etileno	-	-	-	0,01	-	-	-
propano	-	-	-	-	-	-	0,01
n-Butano	-	-	-	0,01	-	-	0,03
T-2-buteno	-	-	0,01	0,02	-	-	0,01
1-buteno	-	0,02	0,06	0,15	0,01	0,02	-
Neopentano	-	-	-	-	-	-	0,16
Isobutileno	-	-	-	0,01	-	-	0,01
c-2-buteno	-	-	0,01	0,01	-	-	0,01
Concentración H₂S (ppm)	350	550	500	1400	500	400	1000

En la tabla 13 se puede observar la composición molar de compuestos presentes en la muestra de gases recolectada a la condición antes mencionada. El incremento de la composición molar del dióxido de carbono con respecto al blanco, indica que el monóxido de carbono reaccionó por completo con el vapor de agua para generar dióxido de carbono e hidrogeno (WGSR). A su vez, este hidrogeno reaccionó por completo con los compuestos organosulfurados presentes en el crudo generando sulfuro de hidrogeno, debido a esto es que no se aprecia la composición molar del hidrogeno. También se puede recalcar, el aumento de las concentraciones de sulfuro de hidrogeno con respecto al blanco, lo que es indicativo que el aditivo empleando la proporción Ni (C) y Fe (C) es el que genera más ruptura de enlaces carbono-azufre, generando así reducción del porcentaje de azufre en el crudo. La presencia de metano es indiferente ya que a través de este gas se simula tanto el tratamiento aquatermolítico a condiciones de inyección de vapor.

Al comenzar la reacción aquatermolítica, inicialmente hay una rápida liberación de dióxido de carbono de los minerales presentes en el yacimiento debido a su hidrólisis. Posteriormente, la producción de dióxido de carbono es mucho más lenta, la cual es atribuida a la aquatermolisis del crudo, en particular de los componentes organosulfurados y de los ácidos carboxílicos (Hyne, 1986).

Comparando los resultados obtenidos en lo que respecta al dióxido de carbono con los reportados por Hyne (1986), concuerdan ya que en sus estudios llega a la conclusión que el porcentaje de producción de CO_2 es altamente dependiente de la temperatura de acuerdo a la teoría cinética. La forma de las curvas concuerda con una cinética de primer orden, en donde la concentración y la reactividad del sustrato orgánico controlan la velocidad y el reactivo acuoso este presente en exceso. Por lo que la cantidad limitada del sustrato orgánico reactivo en el crudo pesado (compuestos organosulfurados) está indicada por la tendencia hacia un máximo en la producción de dióxido de carbono a altas temperaturas.

4.4.5. Contenido de metales en el crudo

El contenido metálico se emplea como indicador de la calidad del petróleo y además permite clasificarlo, cotizarlo y hacer una mejor planificación y aprovechamiento de sus fracciones. Por ello resulta importante para la industria petrolera conocer la proporción en la que se distribuyen los metales a niveles traza entre la fracción de asfáltenos y maltenos (Gusdanis y Col, 2012)

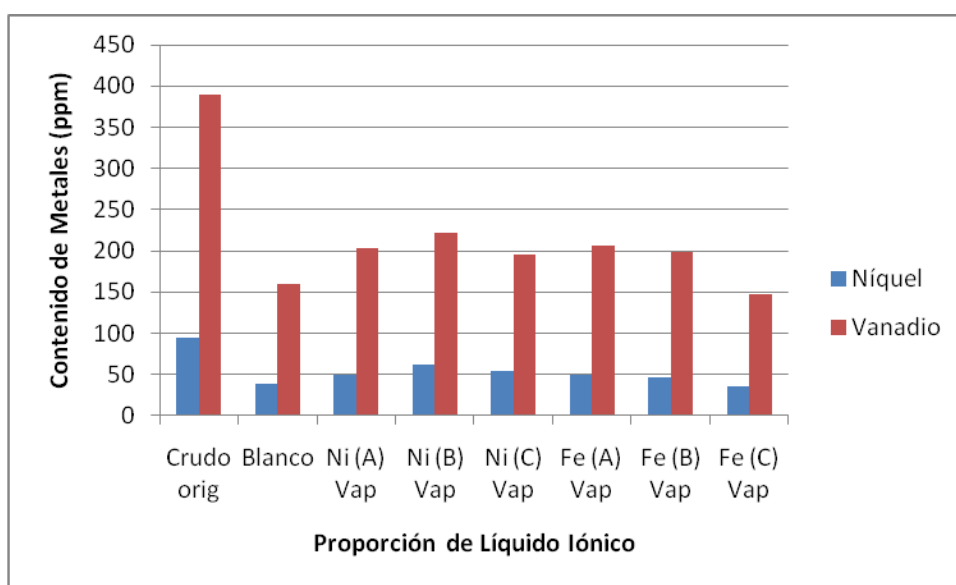


Figura 45 Contenido de metales a condiciones de inyección de vapor

Para la condición de reacción se obtuvo la proporción Ni (C) y Fe (C), tomando en cuenta que el aditivo con níquel disminuye el contenido de metales respecto al crudo original pero sufre un leve aumento respecto al blanco. El aditivo que cumple con la disminución de contenido de metales respecto al crudo original y el blanco es el hierro. Una de las causas debido al aumento leve tanto de vanadio como níquel respecto al blanco empleado el líquido iónico con ión metálico níquel puede deberse a que el crudo y el aditivo no se haya mezclado de manera correcta, lo que produjo menor contacto entre ellos generando los resultados obtenidos. Se presume que los metales que fueron extraídos del crudo se hayan impregnado en la arena del

yacimiento. Los metales pesados con el vanadio y el níquel se concentran en la fracción más polar o más pesada del crudo que, de acuerdo con Escobar y col (2007), es un indicativo que la mayor parte de estos elementos se encuentran en forma de compuestos porfirínicos. Este ultimo se encuentra en las fracciones asfálticas del crudo, Bonne y col (2001) determinaron que existe una desmetalización de las porfirinas a través de la hidrogenación en presencia de hidrogeno y sulfuro de hidrogeno, donde las estructuras vanadilporfirinicas mostraron grados de desmetalización respecto a las níquel porfirinas (Sánchez, 2010).

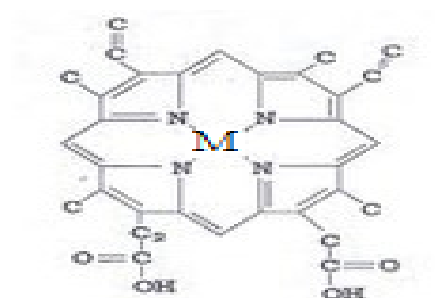


Figura 46 Ejemplo de compuestos porfirínicos

4.4.6. Gravedad API

En base a los resultados obtenidos de viscosidad, saturados, aromáticos, resinas, asfáltenos, contenido de azufre y metales, se obtuvieron los siguientes resultados para la gravedad API:

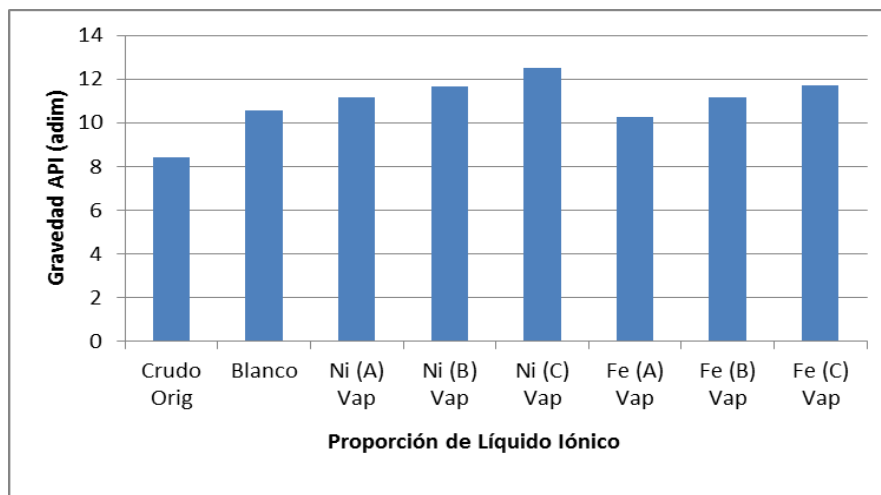


Figura 47 Gravedad API obtenida a condiciones de inyección de vapor

Se puede apreciar en las figuras 47, la gravedad API obtenida para cada muestra de crudo cumpliendo con las condiciones de reacción. A medida que aumenta la cantidad de líquido iónico en el sistema de reacción aquatermolítica, se evidencia el mejoramiento del crudo pesado con el aumento de la gravedad API, obteniendo una proporción óptima de Ni (C) y Fe (C).

4.4.7. Destilación Simulada

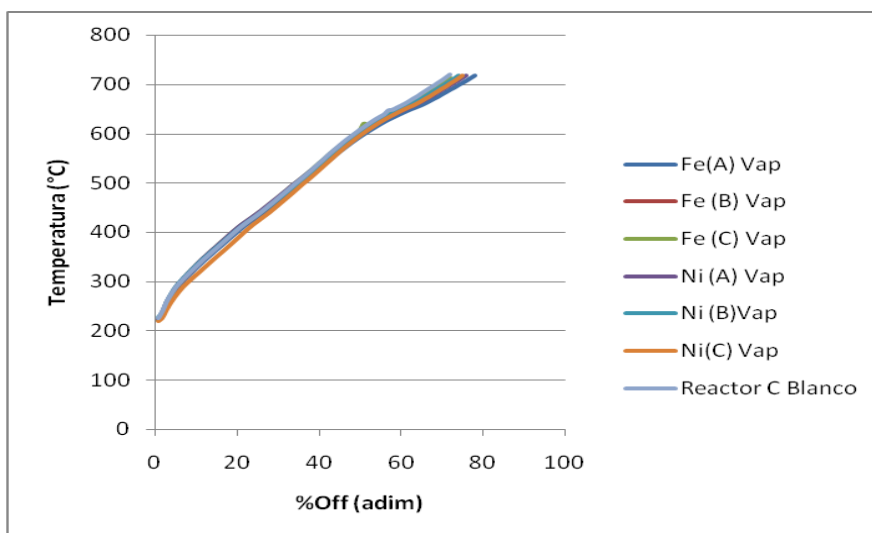


Figura 48 Destilación simulada obtenida a condiciones de inyección de vapor

En la figura 48 se puede observar la curva temperatura de ebullición Vs porcentaje de muestra, las muestras comienzan a vaporizar a los 230°C y a presión atmosférica. A medida que se fracciona el crudo pesado aumenta la temperatura hasta llegar a 720 °C, en donde alrededor del 70% de la muestra de crudo ha sido fraccionada. El rango de destilación de las muestras obtenidas se mantiene, esto también puede ser beneficioso aguas arriba del proceso si se visualiza en una prueba piloto. Vale resaltar que el líquido iónico podría recuperarse para realizarle pruebas de actividad catalítica y posteriormente reutilizarlo.

4.4.8. Análisis de Arena

Como se mencionó en los análisis de gases, una de las fuentes de dióxido de carbono es por la descarboxilación de los minerales de la arena que se discutirán en la siguiente tabla.

Tabla 14 Algunos minerales y su formula química

Mineral	Formula Química
Cuarzo	SiO ₂
Feldes. K	KAlSi ₃ O ₈
Calcita	CaCO ₃
Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂
Siderita	FeCO ₃
Pirita	FeS ₂

Tabla 15 Contenido de minerales presentes en la arena de yacimiento

Muestra	Cuarzo	Feldes. K	Calcita	Dolomita	Siderita	Pirita	Min arcilla
Arena inicial	87	6	1	-	-	-	6
Ni (A)	84	8	-	-	-	-	8
Ni (B)	93	-	-	-	-	-	7
Ni (C)	48	31	-	-	-	-	21
Fe (A)	87	6	1	-	-	-	6
Fe (B)	92	3	-	-	-	-	5
Fe (C)	85	12	-	-	-	1	2
Reactor Vap Blanco	89	6	-	-	-	-	5

Los resultados obtenidos muestran que la arena esta constituida en mayores proporciones por cuarzo y feldespato potásico. La presencia de estos trae consigo efectos catalíticos para la reacción aquatermolítica, produciendo así dióxido de carbono. Cuando el vapor es inyectado en el yacimiento, este puede reaccionar con la mayoría de los minerales y arcillas. La siguiente reacción muestra la reacción entre el feldespato y el vapor de agua:



Cuando se forma el H_4SiO_4 , el ión de aluminio Al^{3+} se inserta en la superficie del H_4SiO_4 produciendo un grupo hidroxilo que posee una gran acidez. El protón del ácido fue cedido por la disociación del agua y la adsorción en la superficie del Al^{3+} . El protón proveniente de la molécula del agua se combina con el enlace de oxígeno conectado con Si^{4+} lo que lleva a la formación del grupo hidroxilo, este libera el protón fácilmente y le da características de un ácido de Bronsted. Este tipo de condiciones ácidas son las que promueven las reacciones de descarboxilación tanto para los minerales como para la aquatermolisis (Hongfu, 2004).

4.5. Balance de materia

Se realizó el respectivo balance de materia para cada una de las experiencias presentes en esta Tesis Especial de Grado.

4.5.1. Tratamiento aquatermolítico con líquidos iónicos

En la figura 49 se aprecia el diagrama de bloques tratamiento aquatermolítico de crudos pesados usando líquidos iónicos. Hay que destacar a condiciones de inyección de vapor, el contenido de agua reaccionó por completo debido a las altas temperaturas.

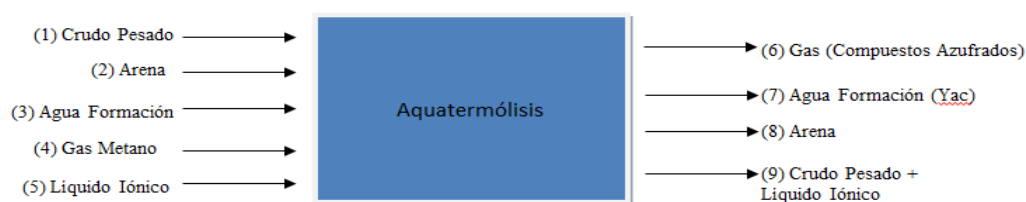


Figura 49 Diagrama de bloques de la reacción aquatermolítica con líquidos iónicos

En la tabla 16 se muestra el balance de masa para la reacción aquatermolítica con el aditivo sintetizado.

Tabla 16 Balance de materia de la reacción aquatermolítica con líquidos iónicos

Corriente	1	2	3	4	5
Fase	Líquido	Sólido	Líquido	Gas	Líquido
Temperatura (°C)	25	25	25	25	25
Presión (MPa)	0,1	0,1	0,1	1496163	0,1
Masa (g)	20	166	15	195,81	0,5/1/2
Corriente	6	7	8	9	
Fase	Gas	Líquido	Sólido	Líquido	
Temperatura (°C)	50/247	50/247	50/247	50/247	
Presión (MPa)	2,41/3,50	2,41/3,50	2,41/3,50	2,41/3,50	
Masa (g)	> a 195	10/0	183	2/N.A*	

4.5.2. Balance de materia respecto al azufre presente en la reacción

En la Tabla 17 y 18 se puede apreciar el azufre contenido antes y después de la reacción de aquatermolisis.

Tabla 17 Balance de materia para el azufre antes de la reacción aquatermolítica

Muestra	Gramos de Azufre en arena inicial (g)	Gramos Azufre en crudo inicial (g)	Gramos Azufre total inicial (g)
Yacimiento	0,2988	0,7	0,9988

Tabla 18 Balance de materia para el azufre al final de la reacción aquatermolítica

Muestra	Gramos de azufre en arena final(g)	Gramos de azufre en H ₂ S (g)	Gramos de Azufre crudo final (g)	Gramos de azufre final(g)
Reactor Vap Blanco	0,4935	0,0645	0,552	1,11
Ni (A)	0,3145	0,1014	0,594	1,01
Ni (B)	0,3359	0,0921	0,622	1,05
Ni (C)	0,358	0,2580	0,584	1,2
Fe (A)	0,2859	0,0921	0,6	0,978
Fe (B)	0,3163	0,0737	0,59	0,98
Fe (C)	0,4557	0,1843	0,53	1,17

Se puede observar que el azufre esta presente en todas las etapas de la reacción, primeramente esta presente en la arena del yacimiento y en el crudo original obteniendo el valor de la tabla 17 antes de la reacción. Posteriormente después de la reacción aquatermolítica, el azufre queda impregnado tanto en la arena del yacimiento como en el sulfuro de hidrogeno, esto se puede observar en la tabla 18, lo produce que la cantidad de azufre al final aumente debido a la presencia de este

ultimo gas. Las cantidades de azufre tanto al inicio como al final debieron ser las mismas, por lo que se puede atribuir a la apreciación del método analítico empleado o a errores de medición.

CAPITULO V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

- Mediante los métodos analíticos (IR, CRMN, EM) se confirma la síntesis del líquido iónico Acetato de 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BMMIM OAc).
- El uso de estos aditivos básicos favorece la catálisis de la reacción aquatermolítica y disminuyen las reacciones de polimerización ácida.
- La alta actividad catalítica de los metales de transición presente en los líquidos iónicos junto con la reacción aquatermolítica favorece la reducción de viscosidad del crudo.
- Las condiciones de inyección de vapor junto con el líquido iónico con iones de níquel son óptimas para el mejoramiento en sitio de crudos pesados debido a que se redujo en un 56% la viscosidad y generó un aumento en la gravedad API de 10,5 a 12,5 con respecto al blanco.
- El acetato de 1-butil-2,3-dimetilimidazol con iones de níquel es el más efectivo para las reacciones de aquatermolisis, ya que mejora las propiedades fisicoquímicas del crudo empleado.
- A través del balance de materia, análisis de gases y porcentaje de azufre en el crudo se puede observar como está implicado en casi todo el conjunto de reacciones de aquatermolisis.

5.2. Recomendaciones:

- Evaluar el comportamiento del líquido iónico en pruebas de desplazamiento con inyección de vapor, con la finalidad de comparar resultados de las pruebas tanto en dinámico como en estático.
- Proponer un procedimiento para la separación y reutilización del líquido iónico, con la finalidad de reducir los costos.
- Evaluar los líquidos iónicos en conjunto con otros aditivos y/o solventes (donantes de hidrogeno, histamina), para verificar su sinergia en la reacción aquatermolítica.
- Estudiar la factibilidad técnica de mejoramiento de crudos con líquidos iónicos a nivel de superficie.
- Emplear líquidos iónicos en otros métodos térmicos, tales como segregación gravitacional asistida por vapor o combustión en sitio, con la finalidad comparar cual de estos métodos es más efectiva la reacción aquatermolítica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ambika, P; Chauhan, S (2011). *Chemoselective epoxidation of substrate containing both electron rich and electron deficient olefins catalyzed by meso-tetraarylporphyrin iron (III) chlorides in imidazolium ionic liquids*. The New journal of chemistry.
- API Gravity (s.f). Obtenido el 17 de Julio de 2012, de <http://www.glossary.oilfield.slb.com/Display.cfm?Term=API%20gravity>
- Brady, R; Baker, A; Beshry, M; Brown, G (2006). *La importancia de petróleo pesado*. Oilfield review. 38-59.
- Besoain, E (1985). *Mineralogía de arcilla de suelos*. Instituto interamericano de cooperación para la agricultura, San jose, Costa Rica. 1189 pp.
- Bonne, R; Van Steenderen, P; Moulinjn , J (2001). *Hydrogenation of nickel tetraphenylporphyrin in absence of a catalyst. A kinetic study*. Applied catalysis A: General 206. 171-181. Elsevier Science.
- Caballero, L (2006). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Universidad Nacional de Colombia.
- Clark, P.; Hyne, J (1984). *Steam-oil chemical reactions: Mechanisms for the aquatermolysis of heavy oils*. AOSTRA Journal of Research. Vol 6, (39):29-39.
- Densímetros digitales (s.f). Obtenido el 11 de junio de 2012, de <http://www.gisiberica.com/dens%C3%ADmetros%20digitales/densímetros%20digitales.htm>
- Eliminación de disolventes a presión reducida. (s.f). obtenido el 12 de abril de 2012, de http://www.ugr.es/~quiorred/lab/oper_bas/dest_red.htm
- Escobar, M.; Da Silva, A.; Azuaje, V; Esteves, I.(2007). Rev Téc Ing Univ Zulia 30:391-400.
- Espectrometría de masas (s.f). obtenido el 27 de junio del 2012, de http://hiq.aga.cl/International/Web/LG/CL/likeIlgspgcl.nsf/DocByAlias/anal_mass

- Fan, H; Yi, Z; Li, Y (2004). *The catalytic effects of minerals on aquathermolysis of heavy oils*. Fuel N°83. Elsevier Science, (5): 2035–2039.
- Fan, Z; Wang, T; He, Y (2009). *Upgrading and viscosity reducing of heavy oils by [BMIM][AlCl₄] ionic liquid*. J Fuel Chem Technol, 37(6), 690-693
- Fan, H; Li, Z; Liang, T (2007). *Experimental study on using ionic liquids to upgrade heavy oil*. J Fuel Chem Technol, 35 (1), 32-35.
- Gary, J.; Handwerk, G. (1980). Refino de petroleo. 1ra Edición. Edit Reverté. 392 p.
- Gusdanis, C.; Rivas, E.; Sánchez, L.; Cáceres, A. (2012). *Estudio de recuperación de vanadio y níquel en un crudo pesado y en su fracción de asfáltenos y maltenos por ICP-OES*. Ciencia 20(1), 52-59. Maracaibo, Venezuela.
- Gutierrez, E (1985). *Química*. Editorial Reverté. España. 500 p.
- Hyne, J (1986). *A Synopsis of work on the chemical reactions between wáter (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation*. AOSTRA. Alberta, Canada.
- Jiang, S.; Liu, X.; Liu, Y.; Zhong, L (2005). *In situ upgrading heavy oils by aquathermolitic treatment under steam injection conditions*. Society of petroleum engineers N°91973. SPE international.
- Khan, S.; Hanelt, S.; Liebscher, J (2009). *Versatile synthesis of 1, 2, 3-triazolium-based Ionic Liquids*. University Humboldt.193-208
- Li, X.; Sun, W.; Wu, G.; He, L.; Li, H. y Sui, H. (2011). *Ionic liquid enhanced solvent extraction for bitumen recovery from oil sands*. Energy & Fuels, 25 (11), pp 5224–5231
- Li, W; Zhu, J; Qi, J (2007). *Application of nano-nickel catalyst in the viscosity reduction of Liaohe extra-heavy oil by aquathermolysis*. J Fuel Chem Technol, 35(2), 176–180.
- Maity, S.; Ancheyta, J.; Marroquín, G (2010). *Catalytic aquathermolysis used for viscosity reduction of heavy crude oils: a review*. Energy & Fuels (24), 2809-2816.

- Martínez, A. (2002). *Diccionario del petróleo venezolano*, El Nacional, Caracas.
- Miranda, C (2006). *Tratamiento aquatermolítico a fondo de pozo como método de recuperación mejorada de crudos pesados y extrapesados (CP/XP)*. Tesis de Grado. UCV. Facultad de Ingeniería, Escuela de petróleo.
- Nares, H.; Schacht, P.; Ramirez-Garnica, M.; Cabrera-Reyes, M (2007) *Upgrading heavy and extraheavy crude oil with ionic liquid*. Society of petroleum engineers N°108676. SPE international
- Nares, H.; Schacht, P.; Ramirez-Garnica, M.; Cabrera-Reyes, M (2007) *Heavy crude oil upgrading with transition metals*. Society of petroleum engineers N°107837. SPE international.
- Norma ASTM D1480-07. *Standard Test Method for density and relative density (specific gravity) of viscous materials by bingham pycnometer*.
- Norma ASTM D2622-20. *Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*.
- Norma ASTM D2887-08. *Standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography*.
- Norma ASTM D4052-11. *Standard test method for density, relative density, and API gravity of liquids by digital density meter*.
- Norma ASTM D5291-10. *Standard Test Methods for instrumental determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants*.
- Norma ASTM D7169-11. *Standard test method for boiling point distribution of samples with residues such as crude oil and atmospheric and vacuum residues by high temperature gas chromatography*.
- Norma PDVSA AE0207 STQA-IT-158 (2008). *Determinación del contenido de saturados, aromáticos y resinas en una muestra de maltenos mediante HPLC*.
- PDVSA. (s.f). Obtenido el 10 de abril de 2012, de www.pdvsa.com
- Qurratu, S.; Saaid, M (2011). *A review of ionic liquids used for upgrading of heavy oils*. 3rd CUTSE International Conference.

- Resonancia magnética nuclear (s.f). obtenido el 27 de junio del 2012, de http://hiq.aga.cl/International/Web/LG/CL/likeIlgspgcl.nsf/DocByAlias/anal_NMR
- Salager, J (2005). *Recuperación Mejorada de Petróleo*. Cuaderno FIRP S357-C. Universidad de los Andes.
- Sanchez, K (2010). *Evaluación de aditivos en el tratamiento aquatermolítico de crudo extrapesado como método de recuperación mejorada*. Tesis de Grado. UCV. Facultad de Ingeniería. Escuela de química.
- Wasserscheid, P; Welton, T (2002). *Ionic liquids in synthesis*. 2da edición. Wiley-VCH. 380 p.
- Wauquier, J (2004). *El refino del petróleo*. 1ra Edición. Díaz de santos. 462 p.

ANEXOS

Se presenta a continuación los resultados obtenidos de la compatibilidad de líquidos iónicos con crudos pesados.

Compatibilidad de líquidos iónicos con crudos pesados

Se realizaron pruebas en las cuales se hizo un barrido de líquido iónico manteniendo constante la cantidad de crudo, estas proporciones fueron fijadas según investigaciones internacionales. La finalidad de estas pruebas es evaluar la solubilidad entre fluidos visualizando una recuperación del líquido iónico. Al realizar las caracterizaciones del crudo obtenido de la reacción con el líquido iónico se obtuvieron los siguientes resultados:

Viscosidad

En la tabla A.1 se puede apreciar la viscosidad y el porcentaje de reducción de viscosidad que fue obtenida a través del barrido de líquido iónico, esta propiedad fue medida a 50°C y realizada a condiciones de yacimiento e inyección de vapor. Estos valores obtenidos se aproximaron al comportamiento de una recta, en donde la pendiente de ésta es el valor de la viscosidad. Para la primera condición se obtuvo una reducción de viscosidad del 49% para el aditivo con iones metálicos de níquel y 64% con iones metálico de hierro. A condiciones de inyección de vapor se obtuvo una reducción de viscosidad del 61% y 52% para el aditivo con níquel y hierro respectivamente.

Tabla A. 1 Viscosidad y porcentaje de reducción de viscosidad a ambas condiciones de reacción

Condición	Yacimiento		Inyección de vapor	
	Viscosidad (50 °C) (Pa*s)	Reducción de Viscosidad (%) (Pa*s)	Viscosidad (50 °C) (Pa*s)	Reducción de Viscosidad (%) (Pa*s)
Líquido Iónico				
Crudo original	32,5	-	32,5	-
Ni (A)	16,7	49	15,97	51
Ni (B)	17,15	47	12,8	61
Ni (C)	16,79	48	16,5	49
Fe (A)	11,78	64	16,85	48
Fe (B)	15,3	53	15,52	52
Fe (C)	15,54	52	17,42	46

Hay que destacar que empleando una cierta cantidad del aditivo siempre y cuando se cumplan las condiciones de reacción se obtendrá una reducción de viscosidad. Esto ocurrió debido a la capacidad de disolución del líquido iónico disminuye la viscosidad lo que lleva a una reducción de la misma. Los líquidos iónicos basados los cationes que contienen un núcleo aromático conjugado con un enlace π grande, lleva una fuerte interacción con los asfáltenos. Por lo tanto aumenta la solubilidad de estos en los líquidos iónicos debido a la molécula de azufre se polariza fácilmente. Los resultados obtenidos concuerdan con los reportados por Fan y Col (2007).

Contenido de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos (SARA)

En lo que respecta al contenido de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos presentes en las muestras de crudo se obtuvo lo siguiente:

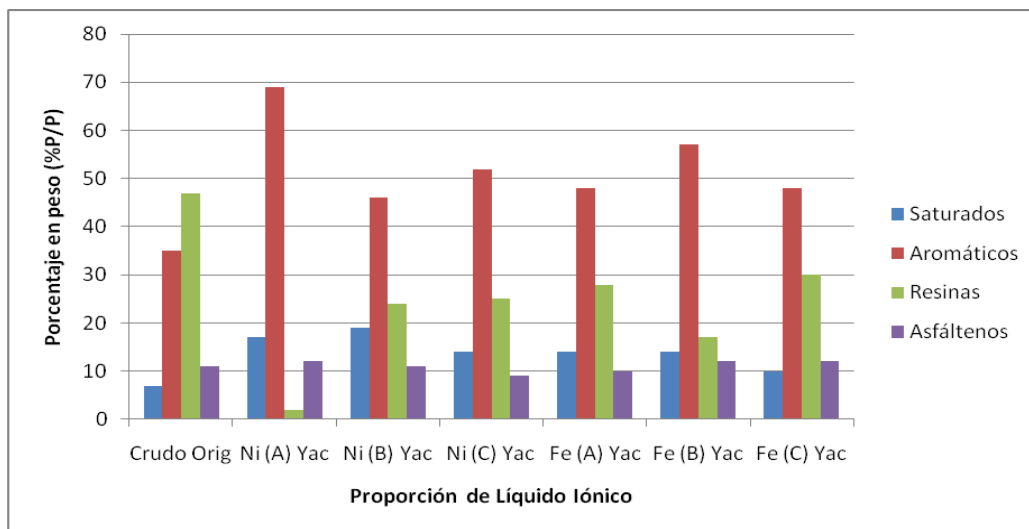


Figura A. 1 Composición de las muestras de crudo a condiciones de yacimiento

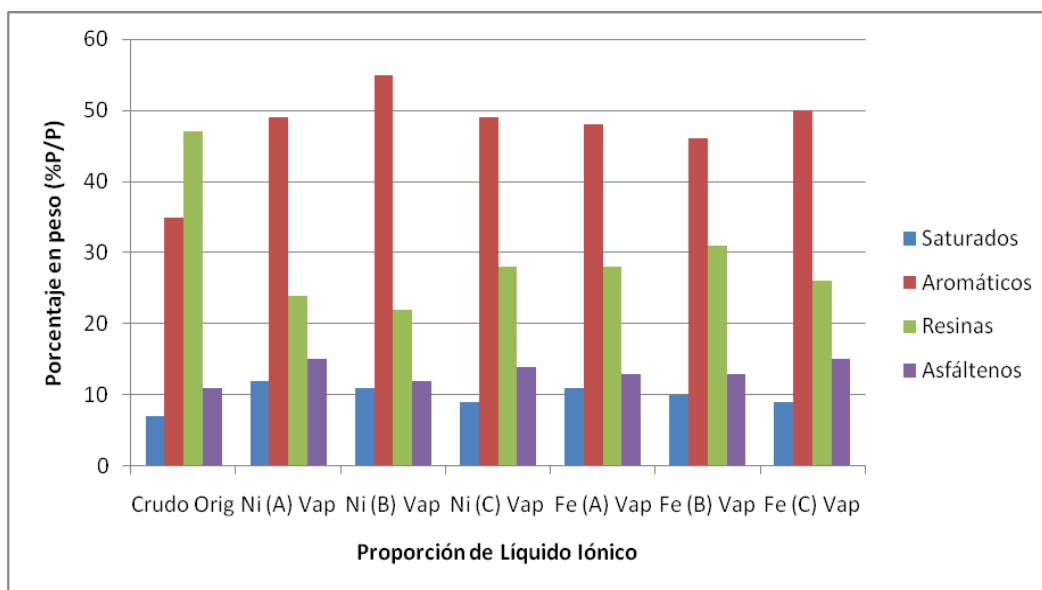


Figura A. 2 Composición de las muestras de crudo a condiciones de inyección de vapor

Se puede observar en las figuras A.1 y A.2 la composición del crudo pesado a condiciones de yacimiento e inyección de vapor. Para la primera condición la proporción óptima de líquido iónico empleando el ion metálico níquel Ni (A) y empleando el aditivo con el ion metálico hierro Fe (B), en donde se apreció un leve

incremento en el contenido de saturados, incremento considerable de aromáticos, una reducción de resinas y poca variación en las fracciones de asfáltenos.

Para la segunda condición la proporción Ni (B) de líquido iónico con níquel y Fe (C) del aditivo con hierro son las proporciones óptimas en donde se observa la poca variación de saturados, el incremento considerable de aromáticos, la disminución de las resinas y un leve aumento de asfáltenos. Este último se debe al contenido de metales presentes en el crudo, el cual pudo haber desactivado el catalizador por envenenamiento. Además cuando el líquido iónico al reaccionar con las resinas y los asfáltenos presentes en el crudo, las primeras se convierten en hidrocarburos livianos y en nuevos asfáltenos, y parte del asfálteno original también se convierte en hidrocarburo liviano y en nueva resina. Estas dos reacciones se muestran a continuación:

Resina $\longrightarrow$ Hidrocarburos livianos + Asfáltenos

Asfáltenos $\longrightarrow$ Hidrocarburos livianos + Resina

Sin embargo, los asfáltenos presentes en el crudo pesado contienen dos partes, una es el asfálteno que no participa en la reacción y la otra es el asfálteno obtenido de la resina (Fan y Col, 2007). El incremento de los saturados y aromáticos hace que disminuya la viscosidad, el caso opuesto pasa con los asfáltenos a medida que se incrementan en el crudo pesado hace que este sea más viscoso.

Porcentaje de Azufre

Junto a estas dos propiedades relevantes del crudo pesado se encuentra el porcentaje de azufre. Este se expresa como un tanto por ciento en peso de azufre y varía desde 0.1% hasta más de 5% (Gary y Handwerk, 1980). Los siguientes resultados muestran el porcentaje de azufre obtenido para cada muestra:

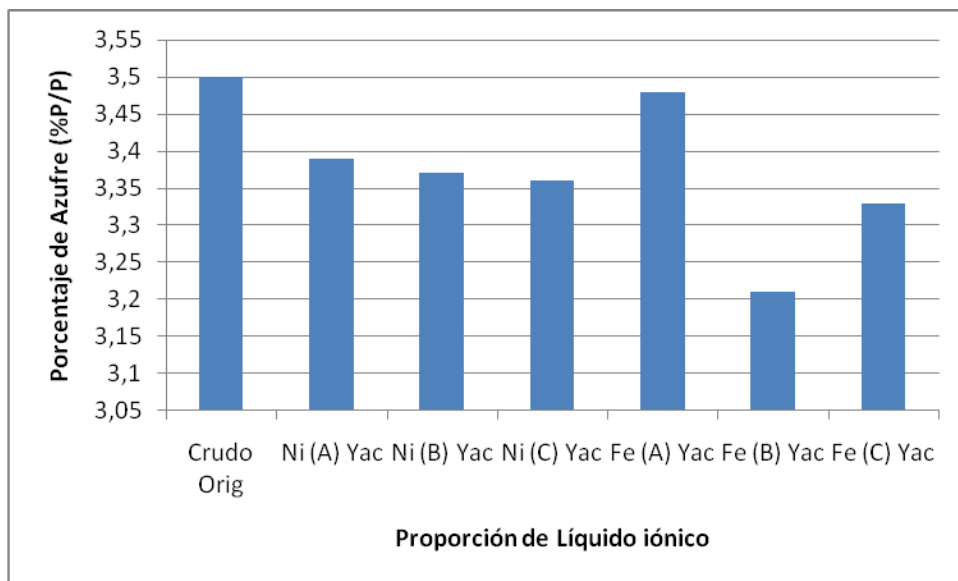


Figura A. 3 Porcentaje de azufre presente en las muestras de crudo a condiciones de yacimiento

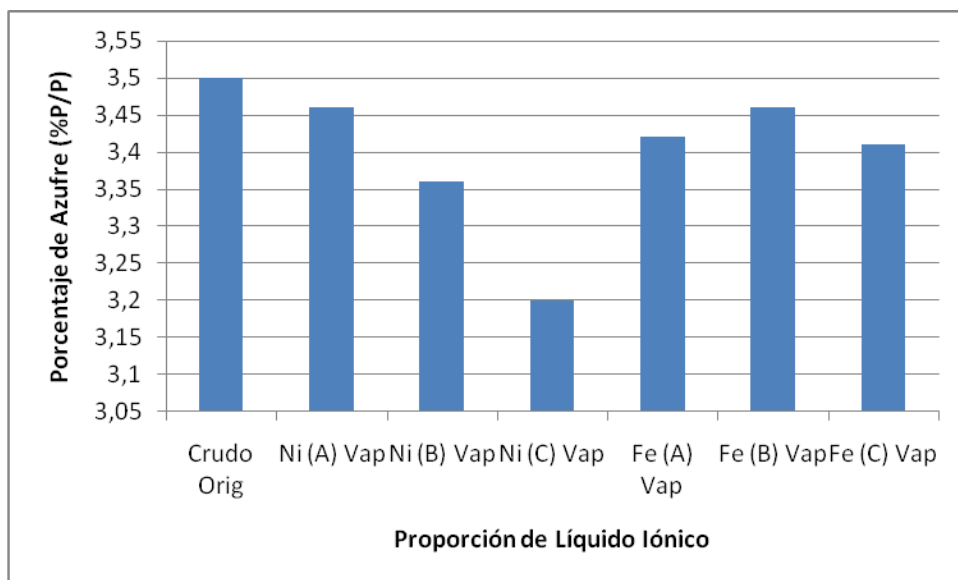


Figura A. 4 Porcentaje de azufre presente en las muestras de crudo a condiciones de inyección de vapor

En las figuras A.3 y A.4 se puede observar el porcentaje de azufre obtenido empleando los líquidos iónicos con iones metálicos níquel y hierro a condiciones de yacimiento e inyección de vapor. En el caso líquido iónico con el ion metálico níquel se aprecia una reducción del porcentaje de azufre a medida que aumenta la cantidad de acetato de 1-butil-2,3-dimetilimidazol. A condiciones de yacimiento la proporción

óptima para el aditivo con el ion metálico níquel es Ni (C) y con el ion metálico hierro Fe (B), con estas proporciones se obtuvo una reducción del 4 % y 8,2% de porcentaje de azufre respectivamente. A condiciones de inyección de vapor para ambos aditivos se obtuvo una proporción óptima Ni (C) y Fe (C) , en donde la reducción fue de 8,5% para el aditivo con níquel y 2,5% para el aditivo con hierro.

Hay que destacar que existen otros factores que influyen en la reducción del porcentaje de azufre. Uno de ellos es la energía de los diferentes enlaces presentes en el crudo, la energía de los enlaces carbono-oxígeno (C-O) y azufre-hidrogeno (S-H) son aproximadamente de 348 kJ/mol, mientras que la energía del enlace Carbono-azufre (C-S) es de 272 kJ/mol. Por lo que este ultimo enlace es débil y fácil de romper durante estas reacciones. Como la gravedad del electrón atómico del azufre es mayor a la del átomo de carbono, cuando el liquido iónico entra en contacto con el crudo pesado, el catión ataca los átomos de azufre mientras que el anión a los átomos de carbono, esto trae como consecuencia una nube de electrones alrededor del enlace carbono-azufre lo que reduciría la energía del enlace antes nombrado, por lo que el enlace carbono-azufre se puede descomponer mas fácilmente que otros enlaces presentes en el crudo (Fan y col, 2009). Otro factor a tomar en cuenta es el catión empleado para la síntesis del liquido iónico, el 1,2-dimetilimidazol, esta compuesto por un anillo aromático conjugado con un enlace π grande que conducen a la interacción más fuerte con el azufre. Por lo tanto, un alto contenido de azufre en el crudo es beneficioso para el mejoramiento y la reducción de la viscosidad (Qurratu y Saaid, 2011).

Contenido de metales en el crudo

Aunado al porcentaje de azufre en el crudo pesado, existe otro parámetro que es importante a destacar, el porcentaje de metales. Si bien este parámetro puede tener concentraciones relativamente bajas, son de considerable importancia. Las mínimas cantidades de metales tales como el hierro, el níquel y el vanadio puede afectar seriamente la actividad de los catalizadores (Gary y Handwerk, 1980).

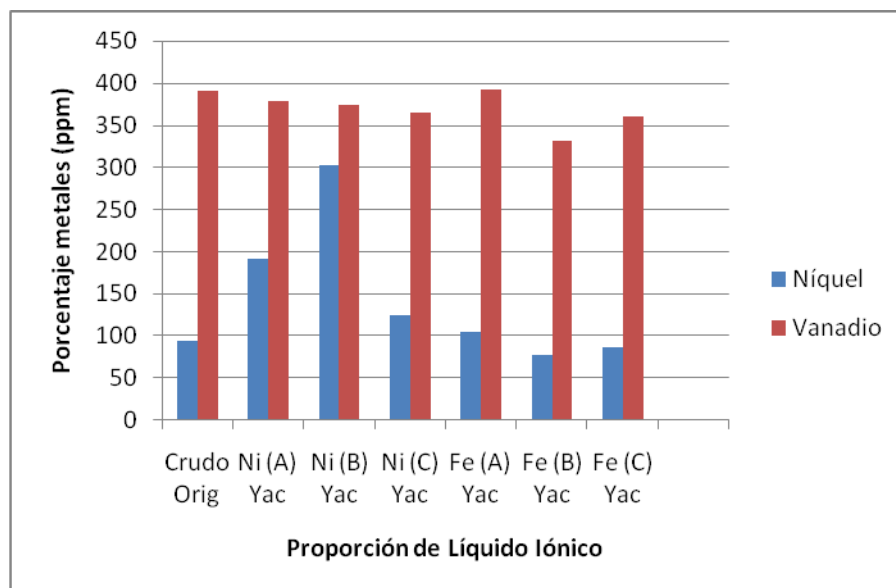


Figura A. 5 Porcentaje de metales presente en las muestras de crudo a condiciones de yacimiento

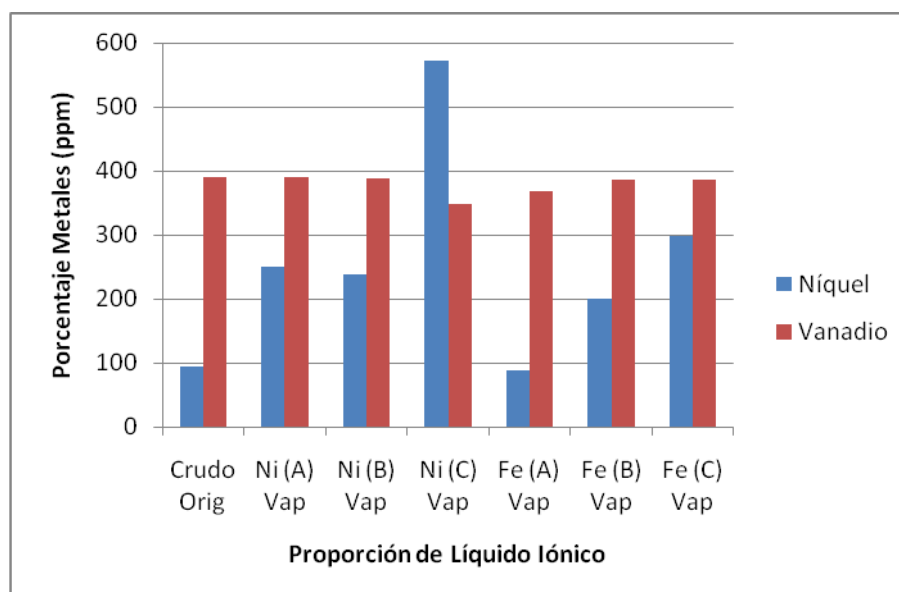


Figura A. 6 Porcentaje de metales presente en las muestras de crudo a condiciones de inyección de vapor

En las figuras A.5 y A.6 se observa que la proporción óptima para la disminución de ambos metales a condiciones de yacimiento es Fe (B) con el ion metálico hierro y con el ion metálico níquel ocurre una leve disminución del contenido de vanadio y aumento leve del contenido de níquel con la proporción Ni (C). A condiciones de

inyección de vapor, se incrementó notablemente el contenido de níquel, mientras que el contenido de vanadio se redujo levemente empleando la proporción Ni (C) del aditivo con el ion metálico níquel. Con el ion metálico hierro la proporción óptima es Fe (A), en la cual se observa una leve disminución en el contenido de ambos metales. Esto puede deberse a que el contenido de metales en el crudo original puede haber envenenado el aditivo. Lo que se esperaba experimentalmente una disminución del contenido de estos, a medida que se incrementaba la proporción líquido iónico-crudo.

Gravedad API

Como se ha observado en la caracterización del crudo obtenido de la reacción con el aditivo sintetizado, la viscosidad, la composición, contenido de azufre y metales están relacionados con la gravedad API del crudo, en las siguientes figuras A.7 y A.8 se pueden apreciar los resultados obtenidos:

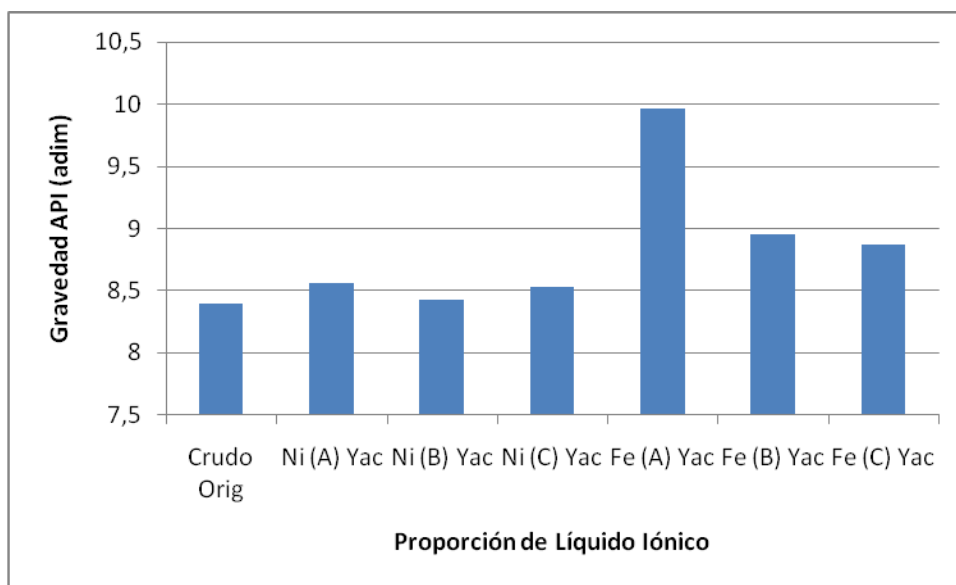


Figura A. 7 Gravedad API de las muestras de crudo a condiciones de yacimiento

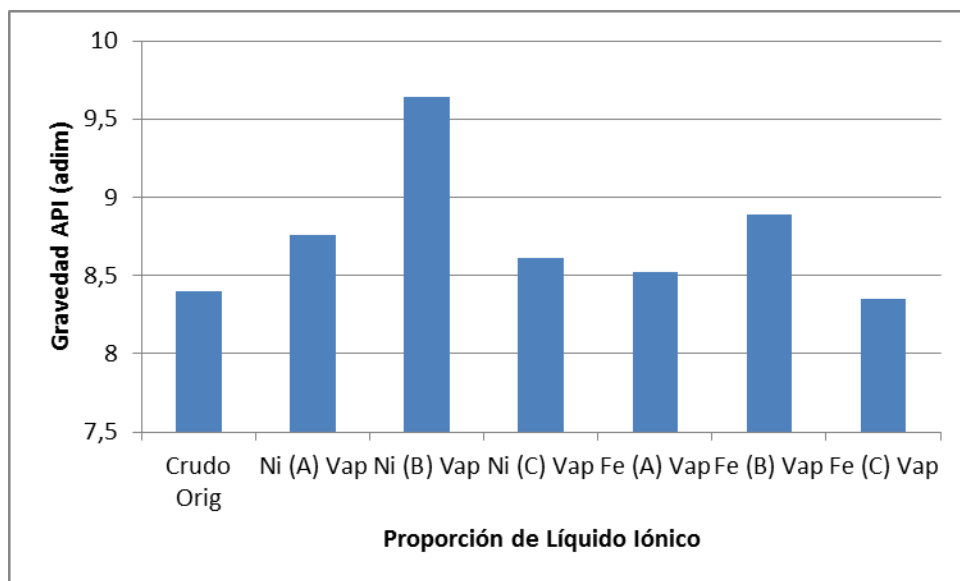


Figura A. 8 Gravedad API de las muestras de crudo a condiciones de inyección de vapor

Lo que demuestra que a bajas temperaturas la proporción de líquido iónico con iones metálicos de níquel y hierro genera un aumento en la gravedad API es Ni (A) y Fe (A) y para altas temperaturas la proporción óptima es Ni (B) y Fe (B), obteniendo así un crudo con una mayor gravedad API. Se puede decir que a condiciones de vapor la gravedad API aumenta debido a que el crudo sufre un cambio en su estructura química posiblemente a través del craqueo térmico.

Destilación Simulada

Otro de los análisis que se le realizó a las muestras obtenidas de crudo, fue la destilación simulada, la cual consiste en elucidar el rango de puntos de ebullición de los componentes presentes en el crudo pesado a través de la cromatografía de gases.

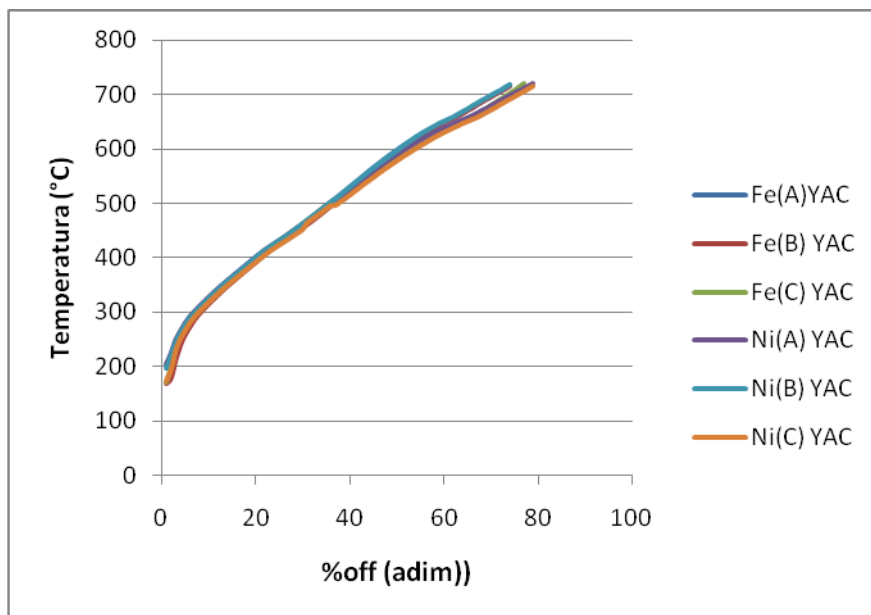


Figura A. 9 Destilación simulada a condiciones de yacimiento

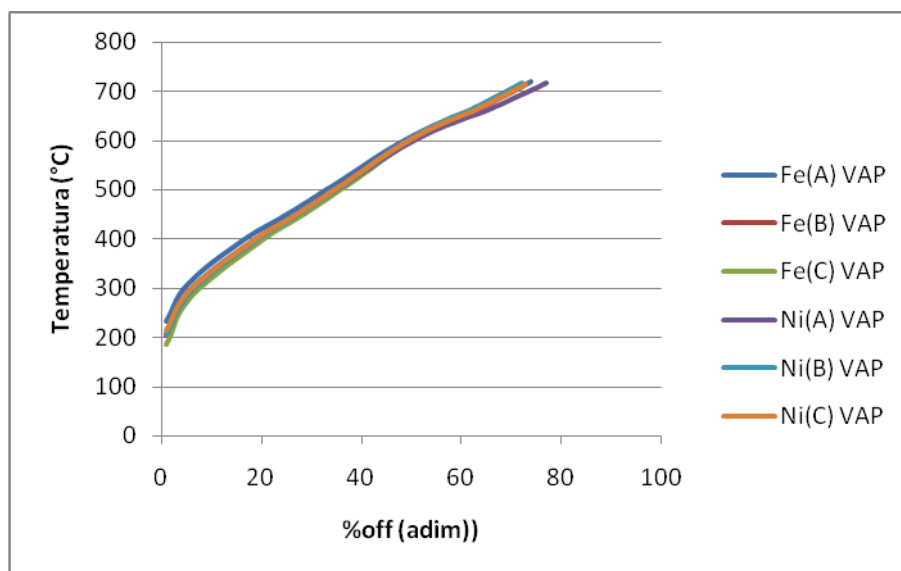


Figura A. 10 Destilación simulada a condiciones de inyección de vapor

En las figuras A.9 y A.10 se puede observar el comportamiento ascendente de la curva temperatura Vs porcentaje de muestra. A medida que se incrementa la temperatura de ebullición las fracciones presentes en el crudo comienzan a fraccionarse por encima de los 200°C y a presión atmosférica. Esto indica el comportamiento de las muestras de crudo obtenida a través de los experimento

cuando se le realice una destilación a nivel de superficie. Del total de las muestras, se obtuvo un promedio de 70% que se puede destilar, llegando a una temperatura máxima de 720°C.

El rango de destilación de las muestras obtenidas se mantiene a pesar que se hicieron a condiciones de yacimiento e inyección de vapor. Vale resaltar que el líquido iónico podría recuperarse para realizarle pruebas de actividad catalítica y posteriormente reutilizarlo.

Tratamiento aquatermolítico con líquidos iónicos a condiciones de yacimiento

A continuación se presenta los resultados obtenidos del tratamiento aquatermolítico con líquidos iónicos a las siguientes condiciones de yacimiento:

- Temperatura: 50°C.
- Presión: 2,41 MPa (350 Psi).

La finalidad de esta prueba es evaluar como opción las pruebas de tratamiento en frío sin estimulación de vapor empleando el líquido iónico como solvente.

Viscosidad

Tabla A. 2 Reducción de viscosidad a condiciones de yacimiento

Condición	Yacimiento	
	Viscosidad (50 °C)	Reducción de Viscosidad
Líquido Iónico	(Pa*s)	(%)
Crudo original	32,5	-
Blanco	19,6	40
Ni (A)	11,1	66
Ni (B)	13,8	58
Ni (C)	9,4	71
Fe (A)	7,7	76
Fe (B)	8,9	73
Fe (C)	6,3	81

En la tabla A.2 se puede observar la viscosidad y la reducción de la misma obtenida para condición de yacimiento, se destaca que estas medidas fueron realizadas a 50°C para establecer una comparación con la viscosidad del crudo original y el blanco. Estos valores obtenidos se aproximaron al comportamiento de una recta, en donde la pendiente de ésta es el valor de la viscosidad. Se puede apreciar que la mayor reducción de viscosidad se obtiene empleando la proporción Ni (C) y Fe (C) de los aditivos con níquel y con hierro, pasando de 32.4 Pa-s del crudo original a 9,4 y 6,3 Pa-s respectivamente, lo que se traduce en una reducción del 71 % y 81 %.

Contenido de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos

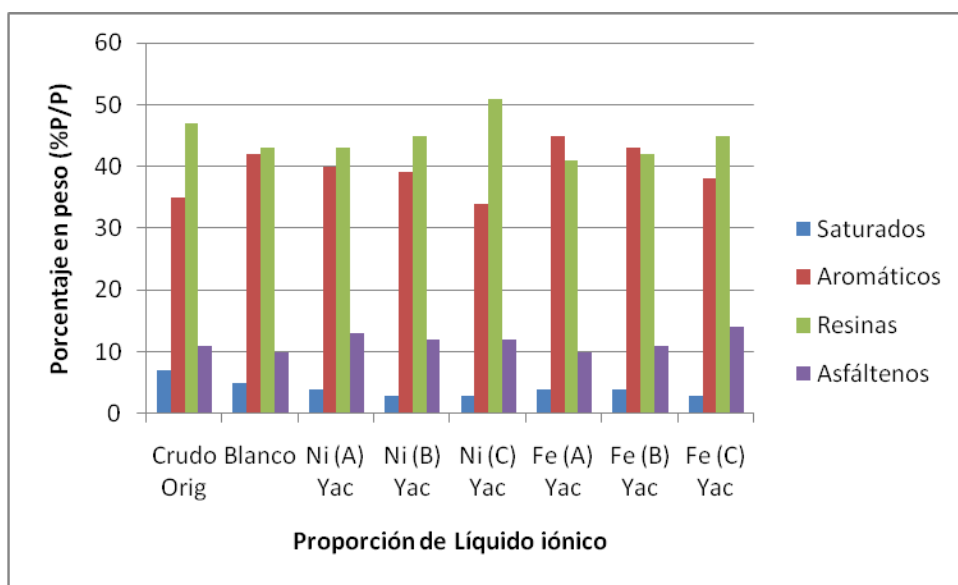


Figura A. 11 Contenido SARA a condiciones de yacimiento

En la figura A.11 se muestran los resultados obtenidos para la composición del crudo obtenida a través del tratamiento aquatermolítico con líquidos iónicos. A las condiciones de reacción se observa un decremento en el contenido de saturados, un aumento en el contenido de aromáticos y resinas y un leve aumento en el contenido

de asfáltenos, siendo la proporción más óptima Ni (A) y Fe (A) para ambos aditivos con iones metálico de níquel y hierro.

Porcentaje de azufre

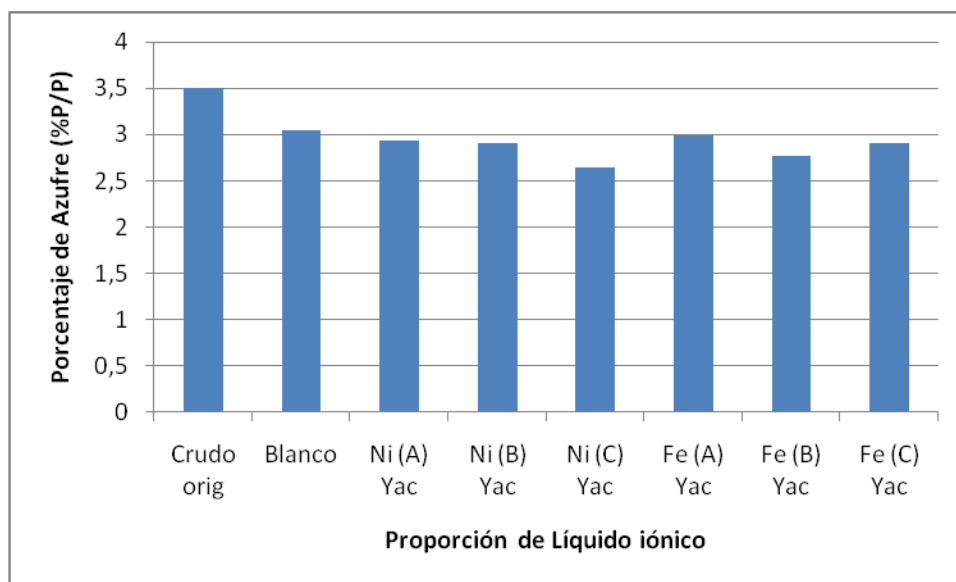


Figura A. 12 Porcentaje de azufre a condiciones de yacimiento

En la figura A.12 se puede observar que la proporción más óptima para la reducción de porcentaje de azufre es Ni (C) con el aditivo de níquel y Fe (B) con el aditivo de hierro.

Análisis de gases

Tabla A. 3Contenido de gases a condiciones de yacimiento

Condiciones de Yacimiento							
	Blanco	Ni (A)	Ni (B)	Ni (C)	Fe (A)	Fe (B)	Fe (C)
Dioxido de Carbono	6,53	0,29	0,14	0,05	0,18	0,04	0,2
C₆₊	0	0	0	0,01	0	0	0
Metano	93,45	99,7	99,85	99,93	99,81	99,9	99,79
etano	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
H₂S	0	0	0	0	0	0,05	0
Etileno	0,01	0	0	0	0	0	0

A condiciones de yacimiento se puede apreciar que aumentando la proporción líquido iónico/crudo presenta una disminución de la cantidad de dióxido de carbono con respecto al blanco, esto beneficia el mejoramiento, ya que no hay formación de reacciones de polimerización ácida, por lo que no aumenta de la viscosidad. Hay que destacar, que no hubo formación de H₂S, debido a que se trabajó a una temperatura de 50°C.

Contenido de metales

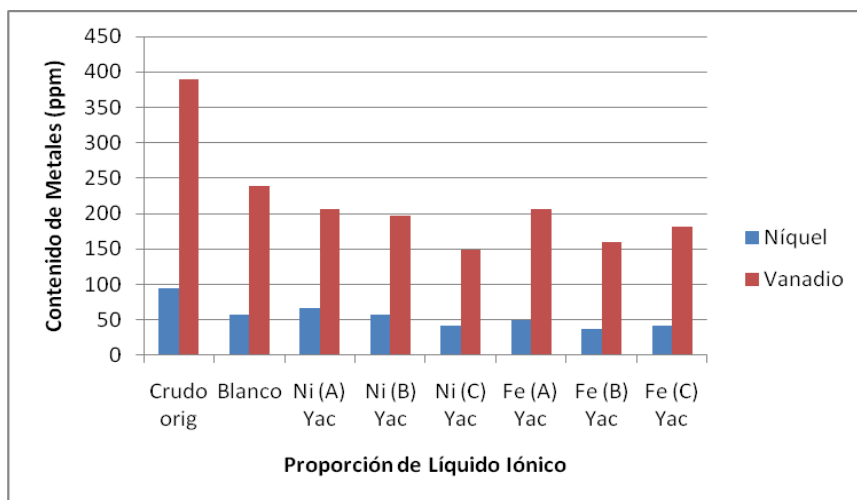


Figura A. 13 Contenido de metales a condiciones de yacimiento

En la figura A.13 se observa que la proporción óptima para la disminución del contenido de metales respecto al blanco y al crudo original es NI (C) para el aditivo con iones de níquel y Fe (B) para el aditivo con iones de hierro a condiciones de yacimiento.

Gravedad API

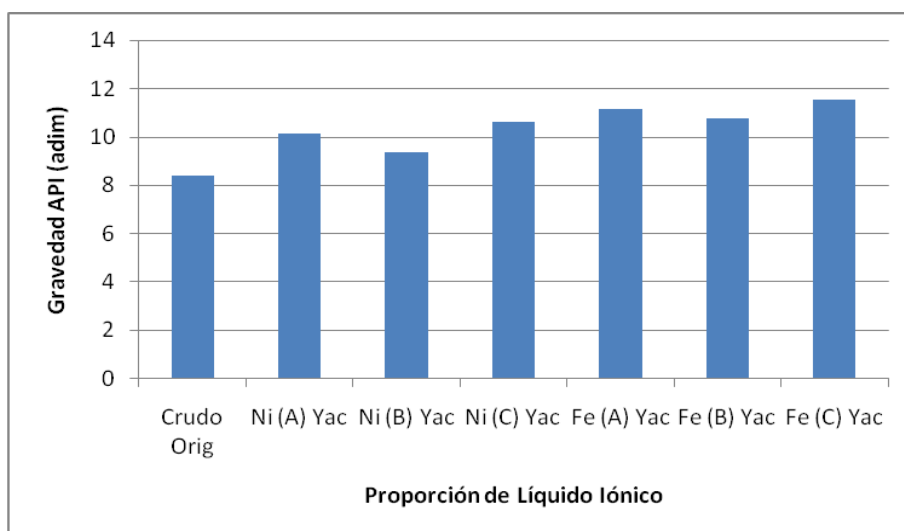


Figura A. 14 Gravedad API obtenida a condiciones de yacimiento

Se puede apreciar en las figuras A.14, la gravedad API obtenida para cada muestra de crudo cumpliendo con las condiciones de reacción. A medida que aumenta la cantidad de líquido iónico en el sistema de reacción aquatermolítica, se evidencia el mejoramiento del crudo pesado con el aumento de la gravedad API, obteniendo una proporción de Ni (C) y Fe (C) del líquido iónico para ambos metales.

Destilación Simulada

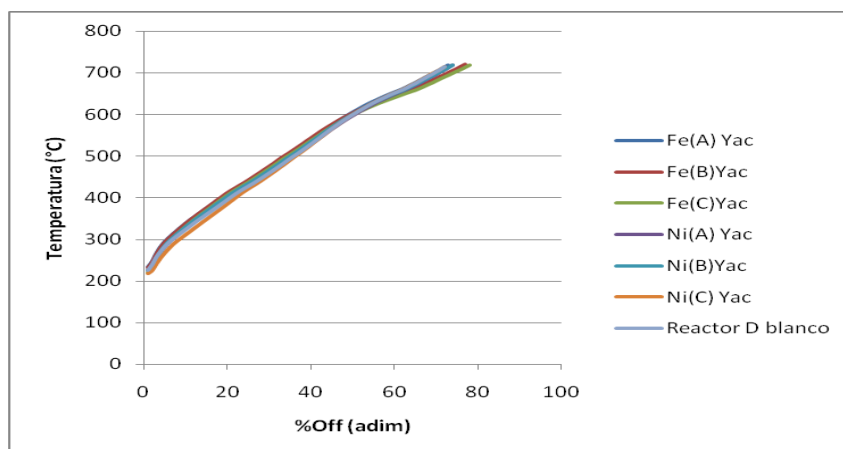


Figura A. 15 Destilación simulada a condiciones de yacimiento

En la figuras A.15 se puede observar la curva temperatura de ebullición Vs porcentaje de muestra, las muestras comienzan a vaporizar a los 230°C y a presión atmosférica. A medida que se fracciona el crudo pesado aumenta la temperatura hasta llegar a 720 °C, en donde alrededor del 70% de la muestra de crudo ha sido fraccionada. Vale resaltar que el líquido iónico podría recuperarse para realizarle pruebas de actividad catalítica y posteriormente reutilizarlo.

Análisis de Arenas

Tabla A. 4 Contenido de minerales presentes en la arena de yacimiento

Muestra	Cuarzo	Feldes. K	Calcita	Dolomita	Siderita	Pirita	Min arcilla
Arena inicial	87	6	1	-	-	-	6
Ni (A)	89	6	1	-	-	-	4
Ni (B)	88	6	-	-	-	-	6
Ni (C)	88	4	-	1	1	-	6
Fe (A)	90	4	-	-	-	-	6
Fe (B)	87	6	1	-	1	-	5
Fe (C)	90	4	-	-	2	-	4

Los resultados obtenidos muestran que la arena esta constituida en mayores proporciones por cuarzo y feldespato potásico. La presencia de estos trae consigo efectos catalíticos para la reacción aquatermolítica a fondo de pozo, produciendo así dióxido de carbono.

Tabla A. 5 Balance de materia respecto al azufre presente en la reacción

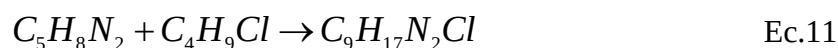
Muestra	Gramos de azufre en arena final(g)	Gramos de azufre en H ₂ S (g)	Gramos de Azufre crudo final (g)	Gramos de azufre final(g)
Reactor YAC Blanco	0,59	-	0,61	1,2
Ni (A)	0,442	-	0,588	1,03
Ni (B)	0,52	-	0,58	1,1
Ni (C)	0,52	-	0,53	1,05
Fe (A)	0,372	-	0,598	0,97
Fe (B)	0,606	-	0,554	1,16
Fe (C)	0,43	-	0,58	1,01

Se puede observar que el azufre esta presente en todas las etapas de la reacción, primeramente esta presente en la arena del yacimiento y en el crudo original obteniendo el valor de la tabla A.5 antes de la reacción. Posteriormente después de la reacción aquatermolítica, el azufre queda impregnado tanto en la arena del yacimiento como en el crudo. Además en la tabla18 se observa que a condiciones de yacimiento no hay presencia de sulfuro de hidrogeno debido a que la reacción fue a bajas temperaturas (50°C).

Balances de materia

A continuación se presentas los cálculos realizados para el balance de materia.

- Síntesis de líquido iónico**



Se da la reacción cuaternización entre el 1,2-dimetilimidazol con el 1-clorobutano para formar el cloruro de 1-butil-2,3-dimetilimidazol.

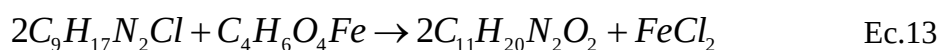
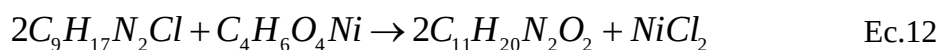
Se pesaron 36,5 gramos de 1,2-dimetilimidazol y 57,59 gramos de 1-clorobutano

$$Entrada = 36,5g + 57,59g = 94,09g$$

$$Salida = 94,09g - 5g = 89,09g$$

Se destaca que estos 5 gramos se perdieron en la extracción del reactor y en el trasvaso, obteniendo 89,09 gramos de la mezcla que contiene la sal cuaternaria (solida) más el efluente líquido.

Posteriormente se filtró al vacío, quedando 64,07 gramos de la sal cuaternaria y 20,02 gramos del efluente líquido que es desechado. La sal cuaternaria húmeda se colocó en una capsula e introducida al horno para que elimine parte de efluente líquido presente. Se pesó la muestra dando como resultado 63,25 gramos de sal cuaternaria seca.



En las ecuaciones 11 y 12 se muestra las reacciones de intercambio aniónico entre la sal cuaternaria y el acetato de níquel (II)/ acetato de hierro (II) dando como producto principal al acetato de 1-butil-2,3-dimetilimidazol más un subproducto, el cloruro de níquel y el cloruro de hierro.

La masa de cada compuesto antes de la reacción es la siguiente:

63,25 gramos de cloruro de 1-butil-2,3-dimetilimidazol, 9,61 gramos de Acetato de níquel y/o acetato de hierro y 46,41 gramos del disolvente empleado (diclorometano)

$$Entrada = 63,25g + 9,61g + 46,41g = 119,27g$$

$$Salida = 119,27g - 3,18g = 116,09g$$

Obteniendo 119,27 gramos de una mezcla líquido-sólido, además se destaca que hay pérdida de un 3,18 g en la extracción del reactor y en el transvaso hacia el recipiente.

Se filtró la mezcla retirando el material sólido, en este caso el cloruro de níquel y/o cloruro de hierro, obteniendo alrededor de 10,61 gramos de este sólido. En el matraz quedó aproximadamente 105 gramos de una mezcla líquido-líquido, es decir, disolvente y líquido iónico. Posteriormente se colocó en un balón dicha mezcla para separarlo al vacío empleado el rotavapor. Obteniendo una recuperación del disolvente de 39,97 gramos y 53,87 gramos del líquido iónico Acetato de 1-butil-2,3-dimetilimidazol (BMMIM OAc)

- **Compatibilidad entre líquidos iónicos y crudos pesados**

En esta prueba se mezclaron en el reactor por cargas crudo y líquido iónico, estableciendo una proporción de 1:120, 1:60 y 1:30. La determinación de la cantidad de crudo a emplear fue determinada en base a investigaciones internacionales. Se colocó en el reactor 60 gramos de crudo pesado y 0,5; 1; 2 gramos de cada líquido iónico sintetizado.

A continuación se presenta en la figura A.16 el diagrama de bloques para la evaluación de crudos pesados con líquidos iónicos.

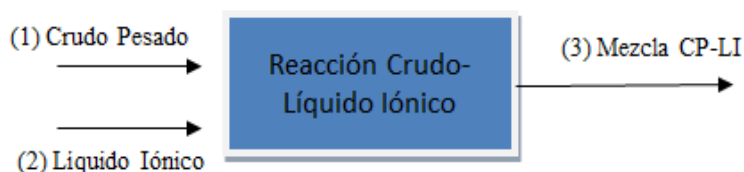


Figura A. 16 Diagrama de bloques de la reacción crudo-líquido iónico

En la tabla A.6 se puede observar el balance de materia para esta evaluación, en donde se destaca el barrido de líquido iónico con el crudo pesado

Tabla A. 6 Balance de materia global de la reacción crudo-líquido iónico

Corriente	1	2	3
Fase	Líquido	Líquido	Mezcla
Temperatura (°C)	25	25	50/247
Presión (MPa)	0,1	0,1	2,41/3,50
Masa (g)	60	0,5/1/2	59

Al culminar la reacción se perdieron alrededor de 4 gramos de la mezcla crudo-líquido iónico, debido a la extracción y trasvaso al recipiente de almacenamiento. Obteniendo aproximadamente 59 gramos de mezcla.

- **Tratamiento aquatermolítico con líquidos iónicos**

Para esta prueba se mezclaron las siguientes cantidades de compuestos en base a un conjunto de formulas que relacionaban la cantidad de crudo, arena, agua de formación y gas metano:

Crudo: 20 gramos.

Arena: 166 gramos.

Agua de formación: 15 gramos.

Gas metano: 195,81 gramos.

Líquido iónico: 0,5; 1; 2 gramos.

$$Entrada = 20g + 166g + 15g + 195,81g + (0,5;1;2)g = 398,81g$$

Al final de la reacción aquatermolítica se obtuvo lo siguiente:

Gases: Mayor a 195 gramos.

Solido: 183 gramos de una mezcla arena-crudo/LI.

Líquido: 2 gramos de agua de formación (prueba a condiciones de yacimiento).

- **Balance de materia respecto al azufre presente en el sistema de reacción aquatermolítica**

Para realizar este balance se tomo en cuenta el porcentaje en peso inicial del crudo original y el de la arena de yacimiento.

$$\%azufreinicial = 3,5\% + 0,18\% = 3,68\%(P / P)$$

Posterior a la reacción las concentraciones de sulfuro de hidrogeno presentes en las pruebas a condiciones de inyección de vapor fue la siguiente: 350 ppm= 0,035%P/P.

El contenido del gas se determina a través de la siguiente ecuación:

$$\% \frac{P}{P} = \frac{gSto}{gSol} \times 100\% \quad \text{Ec.14}$$

Se despeja los gramos del soluto:

$$gSto = \frac{gSol \times \% \frac{P}{P}}{100\%} \quad \text{Ec.15}$$

Mientras que la cantidad total de gas se calcula a través de:

$$PV = NRT \quad | \quad \text{Ec.16}$$

V: volumen de gas en condición de inyección (L).

P: presión de inyección (atm).

R: constante de los gases (atm-L/mol-K).

T: Temperatura de inyección (K)

N: moles de gas (mol).

$$N = \frac{PxV}{RxT}$$

Obteniendo:

$$N = \frac{14,7 \text{ atm} \times 20,3584 \text{ L}}{0,0821 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \times 298 \text{ K}} = 12,238 \text{ mol}$$

$$gsol = 12,238 \text{ mol} \times 16 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 195,80 \text{ g sol}$$

Calculando la cantidad de sulfuro de hidrogeno:

$$gSto = \frac{195,80 \text{ g} \times 0,035 \%}{100\%} = 0,06853 \text{ g sto (gramos de H}_2\text{S)}$$

De la misma forma se calcula la cantidad de azufre presente en la arena:

$$gSto = \frac{166 \text{ g} \times 0,63 \%}{100\%} = 1,0458 \text{ g sto (gramos de azufre en arena)}$$

De manera que el contenido de azufre al final de la reaccion aquatermolítica para este caso es de

$$\text{gramos azufre final} = 1,0458 \text{ g} + 0,06853 \text{ g} = 1,11433 \text{ g}$$

Este cálculo tipo se repitió para las demás muestras.

- **Algunas propiedades de los compuestos empleados**

A continuación se presentan las longitudes de ondas teóricas de la sal cuaternaria como del líquido iónico, así como también sus propiedades fisicoquímicas.

Tabla A. 7 Longitud de onda teórico de la sal cuaternaria y líquido iónico

BMMIMCL (Cm ⁻¹)	BMIM OAC (Cm ⁻¹)
3481	3155
2962	3100
2875	2884
2111	1682
1636	1636
1588	1577
1466	1469
1250	1387
1136	1182
755	

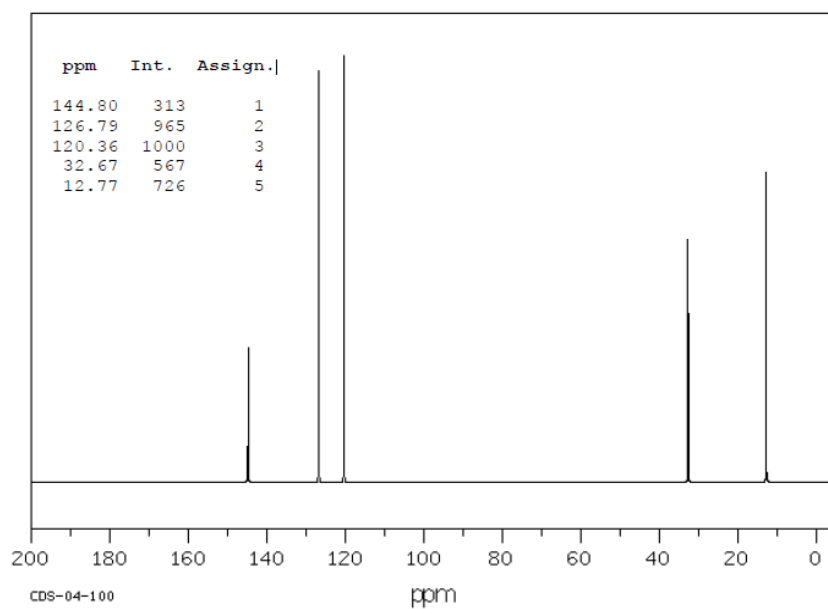


Figura A. 17 Resonancia magnética nuclear de carbono 13 para el 1,2-dimetilimidazol

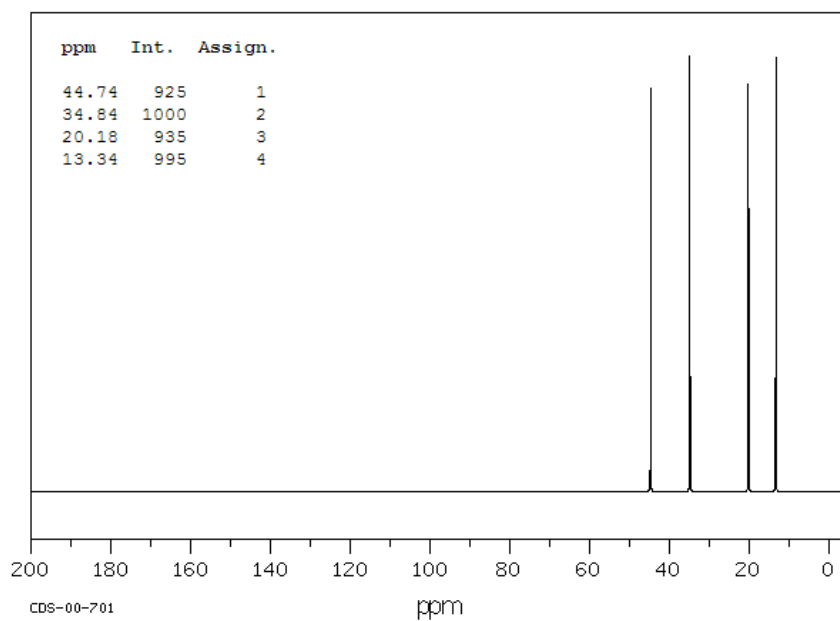


Figura A. 18 Resonancia magnética nuclear de carbono 13 para el 1-clorobutano

Tabla A. 8 Propiedades del 1,2-dimetilimidazol

1,2-Dimetilimidazol

Información sobre producto	
Fórmula empírica (según Hill)	C ₅ H ₈ N ₂
Número HS	2933 29 90
Número CE	217-101-2
Masa molar	96.13 g/mol
Número de índice CE	613-034-00-1
Número CAS	1739-84-0
Datos químicos y físicos	
Temperatura de ignición	480 °C
Solubilidad en agua	(20 °C) soluble
Punto de fusión	30 - 40 °C
Masa molar	96.13 g/mol
Densidad	1.08 g/cm ³ (20 °C)
Valor de pH	12.6 (500 g/l, H ₂ O, 20 °C)
Punto de ebullición	205 °C (1013 hPa)
Presión de vapor	1 hPa (20 °C)
Temperatura de inflamabilidad	93 °C

Tabla A. 9 Propiedades del 1-Clorobutano

1-Clorobutano

Información sobre producto	
Fórmula empírica (según Hill)	C ₄ H ₉ Cl
Fórmula químico	CH ₃ (CH ₂) ₃ Cl
Número HS	2903 19 80
Número CE	203-696-6
Masa molar	92.57 g/mol
Número de índice CE	602-059-00-3
Número CAS	109-69-3
Datos químicos y físicos	
Temperatura de ignición	280 °C
Solubilidad en agua	0.5 g/l (20 °C)
Punto de fusión	-123 °C
Masa molar	92.57 g/mol
Densidad	0.886 g/cm ³ (20 °C)
Valor de pH	(H ₂ O) no aplicable
Punto de ebullición	79 °C (1013 hPa)
Presión de vapor	110 hPa (20 °C)
Límite de explosión	1.8 - 10.1 %(V)
Temperatura de inflamabilidad	-17 °C

Tabla A. 10 Propiedades del Acetato de Hierro (II)

Acetato de Hierro (II)

Información sobre producto	
Fórmula empírica (según Hill)	$C_4H_6FeO_4$
Número CE	221-441-7
Masa molar	173,93 g/mol
Número CAS	3094-87-9
Datos químicos y físicos	
Temperatura de ignición	sin datos disponibles
Solubilidad en agua	sin datos disponibles
Punto de fusión	190 - 200 °C
Densidad	sin datos disponibles
Valor de pH	sin datos disponibles
Punto de ebullición	sin datos disponibles
Presión de vapor	sin datos disponibles
Limite de explosión	sin datos disponibles
Temperatura de inflamabilidad	sin datos disponibles

Tabla A. 11 Propiedades del Acetato de Níquel (II)

Acetato de Níquel (II)

Información sobre producto	
Fórmula empírica (según Hill)	$C_4H_6NiO_4$
Número CE	239-086-1
Masa molar	176,78 g/mol
Número CAS	373-02-4
Datos químicos y físicos	
Temperatura de ignición	sin datos disponibles
Solubilidad en agua	sin datos disponibles
Punto de fusión	250 °C
Densidad	1.798 g/cm ³
Valor de pH	sin datos disponibles
Punto de ebullición	sin datos disponibles
Presión de vapor	sin datos disponibles
Limite de explosión	sin datos disponibles
Temperatura de inflamabilidad	sin datos disponibles

Tabla A. 12 Propiedades de la sal cuaternaria Cloruro 1-butil-2,3-dimetilimidazol

Cloruro de 1-Butil-2,3-Dimetilimidazol

Información sobre producto	
Fórmula empírica (según Hill)	C ₉ H ₁₇ ClN ₂
Masa molar	188,70 g/mol
Número CAS	98892-75-2
Datos químicos y físicos	
Temperatura de ignición	sin datos disponibles
Solubilidad en agua	sin datos disponibles
Punto de fusión	89,5 - 93,2 °C
Densidad	sin datos disponibles
Valor de pH	sin datos disponibles
Punto de ebullición	sin datos disponibles
Presión de vapor	sin datos disponibles
Límite de explosión	sin datos disponibles
Temperatura de inflamabilidad	sin datos disponibles

Algunas imágenes de la parte experimental



Figura A. 19 Sistema de reacción de cuaternización/intercambio anión



Figura A. 20 Sal cuaternaria obtenida

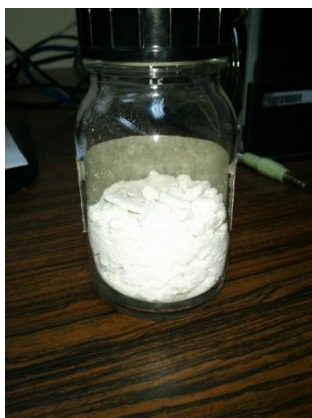


Figura A. 21 Sal Cuaternaria seca



Figura A. 22 Filtración para obtener el líquido iónico con iones de hierro



Figura A. 23 Filtración para obtener el líquido iónico con iones de níquel



Figura A. 24 Líquidos iónicos BMMIM OAc (Fe) y BMMIM OAc (Ni)



Figura A. 25 Crudo Extrapesado



Figura A. 26 Sistema de reacción aquatermolítica



Figura A. 27 Lavado de arenas