

TRATAMIENTO DE CRUDOS PESADOS CON VAPOR DE AGUA*

John W. RAMIREZ A., Jose I. BELANDRIA.
Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de
Ingeniería Química, Laboratorio de Petróleo.

RESUMEN

Se realizaron una serie de experiencias en las cuales se evaluaron los efectos de presión, temperatura, tipo de catalizador y tiempo de reacción sobre las propiedades físicas del crudo y sobre los productos gaseosos de reacción. El sistema utilizado fué un reactor cerrado con sistema acoplado de cromatografía y la carga crudo Jobo de 11,79 °API de la Faja del Orinoco.

Se encontró que la temperatura, presión y tiempo de reacción son variables fundamentales en el proceso.

Se logró una reducción de viscosidad del crudo de 98,5%, una gasificación de 16% (p/p) con aumento de gravedad de 4,17 °API y una concentración de ácido sulfídrico de 8923 ppm en las mejores condiciones.

ABSTRACT

Heavy Crude Oil Upgrading with Steam Water. In this paper the effects of the pressure, temperature, kind of catalyst and time of reaction was studied over the gaseous products and the physical properties of the Crude Oil. The equipment used was a batch reactor with chromatography system and the Crude Oil Jobo from the Orinoco Belt with 11,79 °API .

It was demonstrated that the pressure, temperature and the reaction time are fundamentals over the process.

The Crude Oil show a reduction of 98,5% in viscosity, a concentration of gas of 16% (p/p), an increase of 4,17 °API and concentration of Hydrogen Sulfur of 8900 ppm under the best conditions.

INTRODUCCION

La totalidad de las reservas de la Faja Petrolífera del Orinoco la constituyen crudos pesados altamente viscosos. Dentro de los procesos térmicos conocidos para la explotación de estos crudos, la inyección de vapor es el método que mejores resultados ha dado para la recuperación adicional, por lo tanto se considera más factible a ser usado en la Faja Petrolífera del Orinoco.

En Venezuela se han efectuado inyecciones de vapor en forma continua y cíclica. Uno de los principales inconvenientes encontrados es la producción de altos volúmenes de gases entre los principales: sulfuro de hidrógeno (H_2S), metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2), siendo el sulfuro de hidrógeno el más corrosivo entre ellos<1>.

Cuando reacciona el vapor de agua con el crudo a temperaturas de inyección, que varían desde 200-300 °C a presión de yacimiento; además de una emulsificación, se producen reacciones químicas tales como: desulfuración, craqueo catalítico y de hidrogenación, . Estas reacciones se producen en fase heterogénea y se ha demostrado que el medio poroso ejerce una acción catalítica<2>.

Ante la nueva tendencia declinante de descubrir importantes yacimientos de crudos livianos<3>, esta técnica de tratamiento de crudos pesados con vapor de agua ofrece dos modalidades: Primero, de mejoramiento del crudo "In Situ", el cual está asociado al proceso de recuperación. Segundo, indica la posibilidad de aplicar el proceso al tratamiento del crudo en la superficie. Ya que, con la existencia de las reacciones anteriormente mencionadas, se asegura el mejoramiento del crudo en cuanto a la eliminación de compuestos sulfurados bajo la forma de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y de reducción de viscosidad<4>, por la ruptura de moléculas grandes en moléculas pequeñas.

PROCEDIMIENTO

A. Preparación del catalizador

Después de tomar la muestra del suelo, se requiere su fraccionamiento, para separar la arcilla del limo y arena que son materiales indeseables dentro del catalizador a preparar<10>,<11>.

Para crear porosidad al catalizador se adicionó una sustancia porógena a la suspensión de arcilla, se llevó a la estufa a 90 °C hasta sequedad y después a la mufla a 500 °C hasta desaparición total de la sustancia porógena.

Para el procedimiento de obtención del catalizador impregnado con níquel, después de preparar el catalizador, según procedimiento descrito anteriormente, se le puso en contacto con una solución de nitrato de níquel, colocándose en una estufa de vacío hasta sequedad de la solución<11>.

Las características físicas del catalizador y del crudo utilizado se encuentran en las tablas I y II.

B. Tratamiento del crudo.

Después de acondicionar el reactor y chequear las líneas de salida de los gases, se introduce la mezcla crudo-agua destilada-catalizador en relación apropiada, se tapa herméticamente el reactor, y se hace circular el agua de refrigeración. Se coloca la temperatura de trabajo en el control de temperatura del reactor hasta llegar lentamente a ella. El tiempo destinado a la prueba se empieza a contar desde el momento de llegar a la temperatura de trabajo.

Para el análisis de las muestras gaseosas, se apaga el reactor y se deja enfriar hasta 75 °C. Se hace pasar una muestra de estos gases por los cromatógrafos Perkin Elmer, para el análisis de sulfuro de hidrógeno, metano, etano, propano y dióxido de carbono, y Fisher, para el análisis de hidrógeno; habiéndose estipulado previamente las condiciones de análisis de estos (temperatura de horno, atenuación, tipo de empaque, velocidad del papel, etc.); obteniéndose los cromatogramas para el cálculo respectivo de las fracciones molares de los gases. Las gravedades °API y las viscosidades se determinaron según normas ASTM D287-67<5> y según el manual de operación del viscosímetro <6>, respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSION

La tabla III muestra los resultados del efecto del tiempo de reacción sobre la producción de gases para diferentes temperaturas. Se observa que esta variable ejerce una notable influencia sobre el proceso. El reactor opera por cocheda y el sistema no alcanza el equilibrio, por lo tanto, las velocidades de formación de productos no son iguales a las velocidades de condensación; esto se evidencia en el incremento sustancial de la producción de gases.

El incremento de temperatura disminuye la viscosidad del crudo. Esto hace que aumente la facilidad de difusión de reactantes y productos, influyendo sobre la velocidad de absorción y modificando drásticamente la producción de gases.

La Tabla IV muestra los resultados del efecto del tiempo de reacción sobre los gases producidos a 280°C. Las cantidades molares de los gases permanecen casi constantes, solo el metano y el hidrógeno varían sustancialmente. La alta cantidad de ácido sulfídrico producida, demuestra que las reacciones de desulfuración son más importantes que las de craqueo. La poca variación de la concentración de los gases indica que puede estar ocurriendo un envenenamiento del catalizador por reducción de los sitios activos debido a: deposición de los metales contenidos en el crudo, condensación de azufre presente en la fase gaseosa, presulfuración por el sulfuro de hidrógeno producido.

La tabla V muestra los resultados del efecto del tiempo de reacción sobre los gases a una temperatura de 300°C. Disminuye la formación de ácido sulfídrico y aumenta la formación de hidrocarburos entre C1-C3 é hidrógeno. Esta tendencia implica la aparición de reacciones características de craqueo catalítico que compiten con las de desulfuración.

El dióxido de carbono se puede producir por descarboxilación de los hidrocarburos presentes en el crudo (ácidos carboxílicos,

cetonas, etc.). La formación de hidrocarburos entre C1-C3, resultan, de la desintegración de los enlaces C-C. Estas reacciones, cuyo mecanismo se produce por formación de ión carbonio⁷,⁸ se ven favorecidas termodinámicamente a estas temperaturas.

En la tabla VI se muestra el efecto del tipo de catalizador sobre el proceso. Se encontró un alto rendimiento en cuanto a la gasificación y un nivel de reducción de viscosidad bastante aceptable, se puede notar que los catalizadores de níquel son más selectivos para las reacciones de craqueo catalítico ⁷. Se ha llegado a detectar que cuando este tipo de catalizador llega a sinterizarse, ya sea por temperatura o envenenarse por deposición de carbon, conduce las reacciones a la formación de compuestos gaseosos entre C1 a C3.

Se ha encontrado que los catalizadores de níquel se envenenan debido a compuestos sulfurados, cambiando su selectividad.

La tabla VII muestra la variación de la gravedad °API y la viscosidad en función del tiempo de reacción. Para las temperaturas estudiadas, se aprecia una reducción drástica de la viscosidad, lo cual se refleja en un aumento de la gravedad °API. Este efecto se puede explicar por la extensión de las reacciones de desulfuración y de craqueo catalítico. Estas reacciones contribuyen a la "limpieza" del crudo de materiales indeseables como el azufre y los metales, los cuales se encuentran enlazados en los compuestos de alto peso molecular. Un rompimiento en la estructura, debido a un aumento de la temperatura implica una reducción automática de la viscosidad. El aumento de la viscosidad acompañado de una disminución de la gravedad °API a tiempos de 5-7 días de reacción, está asociado a reacciones de condensación, hidrogenación y polimerización⁹.

CONCLUSIONES

- Esta técnica de tratamiento con vapor de agua es adecuada para el mejoramiento de crudos pesados.
- El tipo de catalizador es importante en el proceso.
- La temperatura y el tiempo de reacción son fundamentales para que la reacción se lleve a cabo.
- Bajo la modalidad del reactor utilizado las condiciones más apropiadas son $T = 280^{\circ}\text{C}$, catalizador de arcilla y tiempo de reacción de 5 días.
- Bajo las condiciones más favorables se logró una gasificación de 16% (p/p), una reducción de viscosidad de 98,5% y un aumento de 4,17 °API.

AGRADECIMIENTO

Al Profesor Jose I. Belandria por su colaboración y asesoramiento. Al C.D.C.H.T de la U.L.A por su apoyo financiero. Al INTEVEP por el análisis del crudo Jobo y el catalizador.

REFERENCIAS

- <1> VILORIA A., PARISI S., BORGES L., MARTINEZ E., RODRIGUEZ R., Dos RAMOS A., DeBRITO J., De CAMPOS R.G; " Evaluación Experimental de la Generación de Sulfuro de Hidrógeno en Diferentes Yacimientos Venezolanos Sometidos a Inyección de Vapor, Caracterización y Predicción de H_2S ", I Simposio Internacional Sobre Recuperación Mejorada de Crudos, Maracaibo Febrero (1985)
- <2> AKSTINAT M.H; " Hydrogen Sulfide Evolution and Change of Oil Composition During Steam Flooding ", Trabajo Presentado en Avances en Técnicas de Recuperación Mejorada de Crudos. Intevep, Los Teques. Diciembre (1981)
- <3> SALAGER J.L; Recuperación Terciaria de Petróleo Mediante el drenaje por Soluciones Micelares de Surfactantes. Facultad de Ingeniería. U.L.A. Mérida, Venezuela (1978)

- <4> HYNE J.B., CLARK D.P., VERONA D; "Acuathermolysis of Heavy Oils ", II International Conference on Heavy Crude and Tar Sands, UNITAR, Caracas (1982)
- <5> ASTM D287-67; Standard Test Method for ° API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products, Hydrometer Method, part 26, p 185-189, (1981)
- <6> CONTRAVES AG; Manual de Operación del Viscosímetro Rheomat-30, Zurich. Alemania.
- <7> SATTERFIELD CH.N; Heterogeneous Catalysis in Practice, MC Graw-Hill, New York, (1980)
- <8> GRENOBLE D.C; The Chemistry and Catalysis of Water/Toluene Reaccion, *J. Cat*, 51 (1978)
- <9> VILORIA A., PARISI S., MARTINEZ E; " Efectos de la Inyección de Vapor Sobre la Calidad Crudo de la Faja del Orinoco ", *Rev. Téc. Intevep*, 5(19) (1985)
- <10> MAYORGA J.O; "Desarrollo de una Arcilla Para la Desmetalización y Desulfuración de Crudos Pesados" Trabajo de Ascenso, Facultad de Ingeniería, ULA., Mérida, Venezuela Julio (1981)
- <11> BLACK C.A., Evans C.D; Methods of Soil Analysis, American Society of Agronomy, Wisconsin, U.S.A.(1965)

TABLA I.-ANÁLISIS DEL CRUDO JOBO

Vanadio (ppm)	330
Azufre (II)	2,73
Níquel (ppm)	93,0
Gravedad (°API)	11,7
Viscosidad (cp)	17600

TABLA II.-CARACTERÍSTICAS DEL CATALIZADOR

Composición química:	SiO ₂	47,38
	Al ₂ O ₃	10,48
	Fe ₂ O ₃	10,48
	H ₂ O	12,08
	CaO	1,28
Análisis física:		
Área de poro total (m ² /gr)		40
Radio de poro promedio (micras)		0,0266
Densidad global (gr/cm ³)		1,062

TABLA III.-EFECTO DEL TIEMPO DE REACCIÓN SOBRE LA GASIFICACIÓN

Tempo (días)	2	5	7
Temperatura °C	280		
Gasificación (ml/gr)	14,32	16,6	14,79
Temperatura °C	300		
Gasificación (ml/gr)	80,83	111,26	138,78

TABLA IV.-EFECTO DEL TIEMPO DE REACCIÓN SOBRE LA COMPOSICIÓN DE LOS GASES

Tempo (días)	2	5	7
Temperatura °C	280		
Gas (moles x 10 ⁻²)			
Metano	10,96	9,39	4,57
Etano	3,89	5,03	3,01
Propano	3,44	4,50	3,16
CO ₂	1,83	2,19	1,05
H ₂ S	57,06	32,49	33,83
H ₂	14,12	24,26	23,67
Temperatura °C	300		
Gas (moles x 10 ⁻²)			
Metano	37,58	34,52	76,50
Etano	14,81	14,38	30,94
Propano	10,79	9,59	30,30
CO ₂	1,89	1,26	3,45
H ₂ S	64,82	59,93	16,89
H ₂	19,00	39,92	23,33

TABLA V.-EFECTO DEL TIPO DE CATALIZADOR SOBRE EL PROCESO

Catalizador suportado sobre alúmina	
Temperatura °C	280
Tempo (días)	5
Viscosidad (cp)	645,3
Gravedad °API	13,26
Gasificación (ml/gr)	51,93
Composición gaseosa x 10 ⁻²	
Metano	36,61
Etano	15,07
Propano	20,22
Butano	3,23
CO ₂	5,23
H ₂ S	23,21
H ₂	9,86

TABLA VI.-EFECTO DEL TIEMPO Y TEMPERATURA SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DEL CRUDO

Tempo (días)	2	5	7
Temperatura °C	280		
Viscosidad (cp)	406	263	1099
Gravedad °API	14,46	15,96	12,92
Temperatura °C	300		
Viscosidad (cp)	30	7	4
Gravedad °API	16,74	29,86	24,2
Catalizador impregnado con alúmina			
Temperatura	280		
Viscosidad (cp)	645,30		
Gravedad °API	13,26		