

Mejoramiento de crudos pesados a fondo de pozo con nanopartículas metálicas de Fe/Ni a condiciones de inyección de vapor.

Downhole heavy crude upgrading with Fe/Ni metal nanoparticles at steam injection conditions.

Birbal, Carla;^{1,2*}; Martínez, Susana²; Castro, Yefrenck Enrique²; Sánchez, Diego²; Vilorio, Alfredo²; Celis, Maria-Teresa³.

¹PDVSA Intevep, Gerencia técnica estudios de yacimientos, Los Teques, Miranda, Venezuela.

²Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

³Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL), Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

*birbalc@pdvsa.com

Resumen

La creciente demanda mundial de energía y la paulatina reducción de las reservas existentes de crudos livianos y medianos han obligado a buscar nuevas formas de explotación más eficientes y con menor impacto ambiental, especialmente para los crudos pesados y extrapesados (CP/XP) donde los factores de recuperación están por debajo del 10%. En este sentido, se propone un estudio que combine la mejora de las propiedades de CP/XP con catalizadores para disminuir de forma permanente su viscosidad con la inyección de vapor, y, con ello, facilitar su transporte a superficie. El estudio experimental se basa sintetizar unas nanopartículas metálicas de hierro/níquel (Fe/Ni) por reducción química y evaluarlas en reactores discontinuos para estudiar la interacción vapor/agua, crudo pesado y arena de un yacimiento ubicado en la Faja Petrolífera del Orinoco. Las reacciones se realizaron por duplicado a 280°C y 900 psi con una relación CP/arena/agua de 3:9:1 y un tiempo de reacción de 24 horas. Se obtuvieron unas nanopartículas de Fe/Ni de 14 nm para una concentración de 1000 ppm. La estimación del mejoramiento a fondo de pozo indica una reducción de la viscosidad del 93 % a 50 °C y un aumento de la densidad de 8 a 13°API. El contenido de hidrocarburos saturados aumentó 89% mientras que las resinas y asfaltenos disminuyeron 25% y 21% respectivamente. Los resultados confirman que en condiciones de baja severidad se producen reacciones de ruptura en las moléculas del crudo pesado, que generan fracciones más ligeras

Palabras clave: nanopartículas, inyección de vapor, crudos pesados, mejoramiento a fondo de pozo, recuperación mejorada de petróleo.

Abstract

The growing global demand for energy and the gradual reduction of existing reserves of light and medium crude oils have forced the search for new forms of exploitation more efficient and with less environmental impact, especially for heavy and extra-heavy crude oils (CP/XP) where recovery factors are below 10%. In this sense, a study is proposed that combines the improvement of the properties of CP/XP with catalysts to permanently reduce its viscosity with steam injection, and thus facilitate its transport to the surface. The experimental study is based on synthesizing iron/nickel (Fe/Ni) metal nanoparticles by chemical reduction and evaluating them in discontinuous reactors to study the vapor/water, heavy crude and sand interaction of a deposit located in the Orinoco Petroleum Belt. Reactions were duplicated at 280°C and 900 psi with a 3:9:1 CP/sand/water ratio and a 24-hour reaction time. Fe/Ni nanoparticles of 14 nm were obtained for a concentration of 1000 ppm. The downhole improvement estimation indicates a viscosity reduction of 93% to 60 °C and an increase in density from 8 to 13°API. Saturated hydrocarbon content increased 89% while resins and asphaltenes decreased 25% and 21% respectively. The results confirm that in conditions of low severity there are rupture reactions in the molecules of heavy crude, which generate lighter fractions.

Keywords: nanoparticles, steam injection, heavy crudes, downhole upgrading, enhanced oil recovery.

1. Introducción

La producción de petróleo convencional ha tenido sus altibajos en los últimos años. La caída de la producción de muchos campos petroleros, la falta de nuevas acumulaciones de este tipo de hidrocarburos y el aumento de la demanda energética ha hecho que los yacimientos de crudos no convencionales sean pesados y extra. Los crudos pesados tienen un especial interés en el futuro energético del planeta (Franco y col., 2016). Una consecuencia directa de esto es la necesidad de implementar tecnologías para la explotación de este tipo de hidrocarburos de manera eficiente y en armonía con el medio ambiente (Franco y col., 2016; Jiang y col., 2005; Omajalia y col., 2016; Shuwa y col., 2016).

La explotación de yacimientos se realiza aprovechando la energía natural del interior del yacimiento para hacerlo fluir (Lake y col., 2010; Prats y col., 1987). Diferentes autores argumentan que esta técnica falla cuando el petróleo es muy pesado o el petróleo en sitio está próximo a agotarse, es luego cuando se aplican métodos de recuperación mejorada, también conocidos como EOR (*Enhanced Oil Recovery*), que aprovechan el suministro de energía al yacimiento desde fuentes físicas o químicas (Abdelrahman y col., 2015). En el caso de los yacimientos de crudos pesados, los métodos de recuperación mejorada utilizados son los térmicos, que actúan específicamente en la reducción de la viscosidad (Lake y col., 2010; Prats y col., 1987). El movimiento de fluidos en los yacimientos de crudo pesado y extrapesado depende principalmente del predominio de las fuerzas viscosas y los métodos de recuperación térmica, como la inyección de vapor y la combustión en sitio (Abdelrahman y col., 2015; Prats y col., 1987). Estos proporcionan la energía necesaria en forma de calor al campo petrolero para que el petróleo pueda fluir y ser explotados eficientemente (Abdelrahman, y col., 2015; Prats y col., 1987).

La investigación actual se enfoca principalmente en procesos que involucran la inyección de vapor con aditivos, en el caso de esta investigación, aditivos catalíticos (Jiang y col., 2005). El propósito del uso de estos aditivos es utilizar el principio de la aquatermolisis, rompiendo los enlaces C-H y C-S debido a las altas temperaturas en presencia de agua (Guo-Rui y col., 2016). Este fenómeno está presente en los procesos donde se inyecta vapor, y el uso de aditivos catalíticos busca aprovecharlo para que pueda producir la mayor cantidad de hidrocarburo y mejorar sus propiedades físicas y químicas (Aiken y col., 1999).

Se desea mejorar las propiedades del crudo pesado en el subsuelo (fondo de pozo) (Hyne y col., 1986). Específicamente, se busca la reducción sustancial de la viscosidad con el fin de optimizar los procesos de levantamiento, transporte y desempeño a nivel de refinería.

Para esto, se está utilizando nanopartículas metálicas de hierro y níquel Fe/Ni para remover el azufre a través de la

ruptura de los compuestos organosulfurados y por lo tanto disminuir la viscosidad con reacciones de hidrodesulfuración (Omajalia y col., 2016; Shuwa y col., 2016; Zhong y col., 2003).

2. Marco Teórico

2.1 Crudo Pesado

El crudo pesado se define como un hidrocarburo con una gravedad API menor o igual a 22.3° (con una temperatura de referencia de 60°F), mientras que los crudos extrapesados pueden poseer gravedades API menores o iguales a 10°. Si bien, la densidad del crudo es importante, ya que determina el valor del recurso y se hace posible estimar el rendimiento y los costos de refinación, la propiedad del fluido que más afecta la producibilidad y la recuperación es la viscosidad del crudo. Cuanto más viscoso es el crudo más difícil resulta producirlo. La viscosidad de los crudos convencionales puede oscilar entre 1 centipoise (cP) y 10 cP mientras que la viscosidad de los crudos pesados y extrapesados puede fluctuar entre menos de 20 cP y más de 1,000,000 cP. El hidrocarburo más viscoso, el bitumen, es un sólido a temperatura ambiente y se ablanda fácilmente cuando se calienta. Como el crudo pesado es menos valioso, más difícil de producir y de refinar que los crudos convencionales, surge la pregunta acerca del porqué del interés de las compañías petroleras en comprometer recursos para extraerlo. La respuesta es sencilla, en la coyuntura actual muchos yacimientos de crudo pesado ahora pueden ser explotados en forma rentable y además estos recursos son abundantes. El total de reservas de crudo del mundo es de aproximadamente 9 a 13 x 10¹² barriles, donde el 30% representa al crudo convencional y el resto es de crudo pesado, extrapesado y bitumen (Aiken y col., 1999). La acumulación individual de crudo pesado, extrapesado y bitumen de 6 a 12 °API más grande que se conoce en nuestro planeta es la Faja Petrolífera del Orinoco, en Venezuela.

2.2 Métodos de recuperación para crudos pesados y extrapesados (CP/XP)

2.2.1 Métodos de recuperación en frío para crudos pesados y extrapesados (CP/XP)

Son los métodos de recuperación de crudo pesado que no requieren suministro de energía. Pueden ser utilizados cuando la viscosidad del petróleo pesado es baja a condiciones de yacimiento donde fluye a regímenes económicos.

2.2.1.1 Minería

Se da a cielo abierto con las arenas de Atabasca, Canadá, donde el acceso es fácil desde la superficie y el volumen de los depósitos de arenas petrolíferas someras son rentables para la producción. Estas acumulaciones que pudieran competir con la Faja Petrolífera del Orinoco tienen la característica que los hidrocarburos no fluyen en forma natural desde los yacimientos hacia los pozos, por lo que son explotados utilizando prácticas de minería. La extracción se da con excavadoras que luego son transportadas a las plantas de procesamiento, donde el agua caliente se separa del bitumen de la arena. El bitumen se diluye con los hidrocarburos más livianos y se mejora para formar crudos sintéticos. Después de la aplicación de este método en campo, la tierra se rellena y se sana. La recuperación es alrededor del 80% del hidrocarburo. No obstante, desde la superficie se puede acceder a un 20% de las reservas aproximadas, o a aquellas que se encuentran a unos 75 m metros de profundidad (Alvarez y col., 2006).

2.2.1.2 Producción de crudo pesado en frío con arena (CHOPS)

CHOPS (del inglés: *Cold Heavy Oil Production with Sand*) se define como la producción de crudo pesado con arena. Implica el influjo deliberado de arena durante la vida productiva del pozo, sin ningún dispositivo de control (tamices, revestidores ranurados, empaques con grava, etc.). En superficie se implementan métodos de separación y disposición de la arena producida antes de que el crudo sea deshidratado y enviado a las refinerías. El gas que se libera del crudo despresurizado ayuda a desestabilizar y mover los granos de arenas. El movimiento de la arena incrementa la movilidad del fluido y forma canales, denominados agujeros de gusanos, que crean una zona de alta permeabilidad creciente alrededor del pozo. El factor de recobro estimado es de (15-20) % en campos canadienses (Dusseault y col., 2010).

2.2.1.3 Extracción con vapor (VAPEX)

Consiste en la inyección de un solvente miscible (metano, propano, propano/butano, butano/dióxido de carbono/nitrógeno), que reduce la viscosidad del crudo pesado, aplicado en un pozo por vez o en pares de pozos. Este método ha sido ampliamente estudiado en laboratorios de Canadá y en simulaciones numéricas, siendo sometido a pruebas piloto, pero aún no ha sido desplegado en operaciones de campo a gran escala (Alvarez y col., 2006).

2.2.2 Métodos de recuperación térmica para crudos pesados y extrapesados (CP/XP)

Se utilizan cuando el crudo pesado debe ser calentado para fluir. Como contraparte de los métodos no térmicos, posee ventajas y limitaciones. Los factores de recuperación son

más elevados que en el caso de los métodos no térmicos (con excepción del método de minería) pero también lo son los costos asociados con la generación de calor y el tratamiento del agua (Alvarez y col., 2006).

2.2.2.1 Inyección alterna por vapor de agua (IAV)

Se da en un solo pozo y se aplica por etapas. Primero, se inyecta vapor, luego durante el periodo de impregnación o espera el crudo pesado se calienta. Por último, se producen y separan el crudo pesado y el agua calentados y el proceso es reiniciado. El factor de recuperación de hasta el 30% (Prats y col., 1987).

2.2.2.2 Inyección continua de vapor (ICV)

Es un proceso de pozos múltiples. El vapor es inyectado en un esquema de pozos inyectores, y el crudo es producido desde los pozos productores. El factor de recobro es de hasta un 40% pero requiere buena movilidad entre los pozos para inyectar el vapor a regímenes efectivos. Los desafíos que plantea este método son: el control del vapor de baja densidad por la gravedad, las heterogeneidades de los yacimientos y el monitoreo del frente de vapor (Prats y col., 1987).

2.2.2.3 Drenaje gravitacional asistido por vapor

SAGD (del inglés: *Steam Assisted Gravity Drainage*) funciona para los crudos extrapesados. Se perfora un par de pozos horizontales paralelos, situándose un pozo unos 5 m a 7m por encima del otro. El vapor inyectado en el pozo superior calienta el crudo pesado, reduciendo su viscosidad. La gravedad hace que el crudo movilizado fluya en sentido descendente, hacia el pozo productor horizontal inferior. La comunicación inicial se establece entre el inyector y el productor mediante inyección de vapor, vapor cíclico o inyección de solvente. El factor de recuperación estimado es del 30 y el 60% (Butler y col., 1981).

2.2.2.4 Combustión en sitio

Conocida en inglés como *fireflooding*, es un método de movilización de los crudos de alta viscosidad. Es un proceso de pozos múltiples, donde un frente de combustión iniciado en un pozo de inyección de aire se propaga hasta un pozo de producción. La combustión quema parte del crudo y el calor reduce suficientemente la viscosidad del resto como para posibilitar la producción. El crudo quemado, o residuo de la combustión, se deja atrás. La combustión mejora el crudo pesado mediante el craqueo, o separación, de las moléculas pequeñas respecto de las grandes. En la mayor parte de los intentos de aplicaciones en campo, se observó inestabilidad en el proceso debido a la imposibilidad de predecir el frente de combustión. Posee un factor de recobro de (20-56) %. (Moore y col., 1997).

2.2.2.5 Método de inyección *Toe-to-Heet* (THAI)

Se trata del desarrollo de una nueva tecnología para estabilizar el frente de combustión en sitio y corrige también algunos problemas técnicos como: el desplazamiento del crudo a largas distancias, el bajo flujo de aire y la severa segregación gravitacional. Utiliza una combinación de inyector vertical y productor horizontal y opera con un desplazamiento a corta distancia lo cual permite la propagación de un frente de combustión estable a través del yacimiento. (Xia y col., 2000). El método tuvo una prueba piloto de campo en Canadá entre los años 2006-2013.

2.2.2.6 Proceso Catalítico (CAPRI)

Es una extensión del THAI y busca optimizar la tecnología mediante la utilización de aditivos catalíticos que promuevan aumentar el factor de recobro en la explotación de crudos pesados y extrapesados. Se utiliza un catalizador estándar de hidrotratamiento proveniente de refinerías con el cual se realiza una especie de empaque de grava alrededor del pozo productor horizontal. El crudo más liviano proveniente de la zona de crudo móvil, el cual está craqueado térmicamente, es desplazado causando un flujo sobre la capa de catalizador en el anular y dentro del pozo productor horizontal (Greaver y col., 2000).

2.3 Aquatermólisis

Viene del griego *aqua* = agua, *termo* = calor y *lisis* = ruptura, significa el rompimiento de los componentes de crudos pesados y extrapesados (CP/XP) en el yacimiento a través de reacciones químicas, producto del contacto con vapor. Es un proceso que tuvo sus inicios en los años ochenta en la Universidad de Calgary en Alberta, Canadá por el científico (Hyne y col., 1982).

2.3.1 Ventana de la aquatermólisis

Las reacciones químicas que constituyen todo el proceso aquatermólítico son numerosas y se interrelacionan de una manera compleja. Estas reacciones suceden en una amplia gama de temperaturas dependiendo de los enlaces químicos que se estén rompiendo (Hyne y col., 1982).

En la Figura 1, se ilustra las reacciones químicas que caracterizan la lenta maduración térmica del yacimiento a temperaturas por debajo de 200°C. Se observa que el rango de iniciación de la aquatermólisis es alrededor de los 200°C-300°C, y el rango predominante de las reacciones químicas para el craqueo térmico mayor a los 350°C (Hyne y col., 1982). Se muestra también la escala relativa de la energía de enlace. Como se puede observar que de los 200 °C a los 300 °C ocurren reacciones químicas características de la aquatermólisis y van aumentando en número hasta alcanzar un máximo, justo antes de que las

reacciones de craqueo térmico comiencen (350 °C).

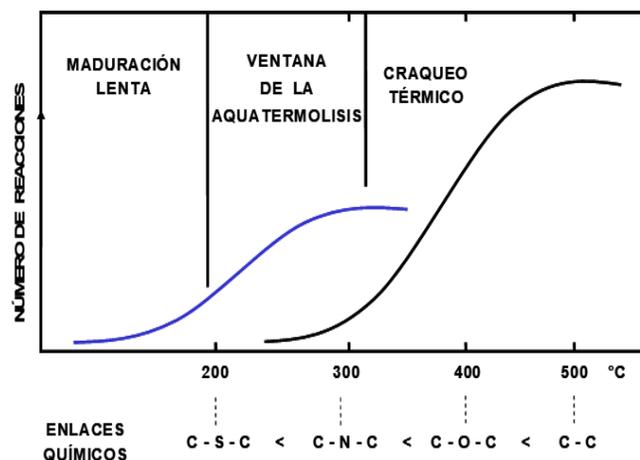


Figura 1. Ventana de la Aquatermólisis.

En la región de aquatermólisis es donde los componentes organosulfurados de los crudos pesados, extrapesados y los bitúmenes (C-S) son los primeros en reaccionar produciendo fragmentos en el hidrocarburo con ácido sulfhídrico (H₂S). Las reacciones de craqueo pueden ocurrir alrededor de los 295°C a 325°C, en dicho rango la presencia de agua favorece el craqueo, llevándose a cabo el rompimiento de las aminas y los fenoles contenidos en el petróleo. El rango entre los 200°C a 325°C es particularmente importante porque incluye muchas de las temperaturas de yacimiento asociadas a la estimulación con vapor (Hyne, y col., 1982).

2.4 Síntesis química de nanopartículas. Reducción Química de una sal metálica

Para este trabajo, la preparación de las nanopartículas metálicas se basa en la reducción de una sal metálica al correspondiente átomo metálico cero valente. Seguidamente, estos átomos actúan como centros de nucleación dando lugar a aglomerados o *cluster*, cuyo crecimiento continuará a medida que se mantenga el suministro de átomos, formándose así la partícula. Sin embargo, debido a que los coloides son estables cinéticamente más no termodinámicamente, es necesario estabilizar las partículas para evitar la aglomeración. Se pueden establecer analogías entre procesos de formación de partículas y las reacciones en cadena, con sus conocidas etapas de iniciación, propagación y terminación. La principal ventaja del método de reducción química es su reproducibilidad y la posibilidad de obtener coloides mono dispersos con una distribución estrecha de tamaño de partículas (Martinez y col., 2005).

2.5 Caracterización de nanopartículas metálicas

Para la caracterización de las nanopartículas metálicas se emplearon tecnologías de punta muy precisas y de gran resolución como son: Espectroscopia de emisión atómica; Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET-AR). Estas técnicas desarrolladas fueron de gran ayuda para el desempeño y estudio óptimo del tamaño, forma, estructura exacta y composición de los materiales catalíticos.

2.5.1 Espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES)

Este análisis se realiza por espectroscopia de emisión atómica para la identificación de los átomos presentes en las nanopartículas sintetizadas. La espectroscopia de emisión atómica se basa en la detección y cuantificación de la luz emitida por un átomo o molécula, el cual ha sido sometido a un proceso previo de excitación en fase gaseosa y a altas temperaturas. Por efecto de estas altas temperaturas los átomos de analitos son entonces excitados y suben a niveles superiores de energía, y al regresar a su estado fundamental emiten radiación (luz). La intensidad de la luz emitida es proporcional a la cantidad de átomos que se encuentran en estado excitado.

2.5.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Para entender satisfactoriamente las características de cualquier material se hace necesario conocer su arreglo estructural. La difracción de rayos X permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de difracción de fases, entre otras, se realizan habitualmente por difracción de rayos X. Sin embargo, esta técnica no es la más adecuada en la caracterización de nanomateriales, ya que el resultado obtenido podría evidenciar que se trata de materiales amorfos, debido a que el ancho (β) de la señal es inversamente proporcional al tamaño de partícula, por lo que para partículas muy pequeñas el ancho de la señal a media altura será tan grande, que fácilmente se podría concluir que el difractograma obtenido corresponde a una sustancia amorfa.

2.5.3 Microscopía Electrónica de transmisión de alta resolución (MET AR)

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica de caracterización de gran utilidad para el análisis de materiales a escala nanométrica; debido a su gran resolución se pueden realizar excelentes magnificaciones sobre la muestra analizada, permitiendo observar principalmente el

tamaño de las partículas. Para realizar el ensayo una pequeña cantidad de la muestra (seca o calcinada) es suspendida en etanol, la suspensión resultante se lleva a ultrasonido durante aproximadamente 5 minutos, se toma una gota del líquido sobrenadante, se coloca sobre una rejilla de cobre previamente recubierta con grafito y se deja evaporar el etanol, si éste no se evapora completamente se termina de secar con la ayuda de papel de filtro. Ya preparadas las rejillas se colocan sobre la porta muestra del microscopio y se procede a realizar el análisis.

3. Métodos y procedimientos

3.1 Síntesis de nanopartículas metálicas Fe/Ni

En la Figura 2 se presenta la metodología empleada para la preparación de las nanopartículas metálicas en una mezcla de aromáticos de alto punto de ebullición.

La caracterización fisicoquímica de las nanopartículas obtenidas a partir de la aleación de hierro/níquel Fe/Ni se realizan mediante espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP), difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-SEM).

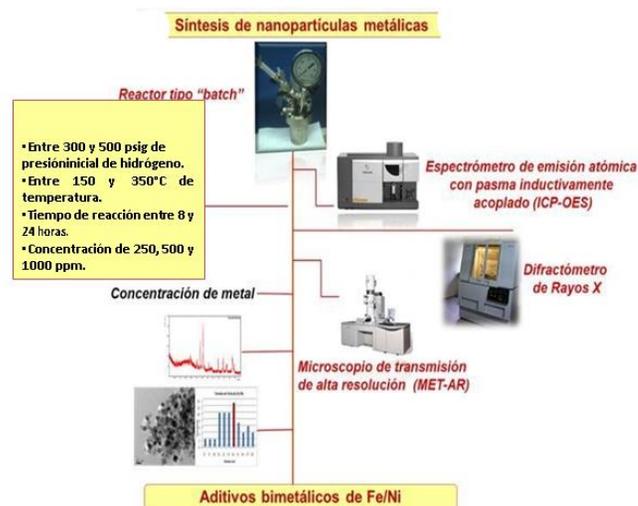


Figura 2. Esquema de la preparación de las nanopartículas metálicas Fe/Ni.

3.2 Tratamiento aquatermolítico sin nanopartículas de Fe/Ni simulando el yacimiento

Primero se determina el punto óptimo de agua requerida para ejecutar las reacciones aquatermolíticas, con la relación de crudo/sílice/agua de 1,5/4,5/1 respectivamente. Los experimentos se realizan en reactores tipo discontinuo con 15 g de crudo más 45 g de arena Silboca (99% de SiO₂) y agua desionizada (0,5,10,15,20,30,40,50 y 60) g. Las condiciones de operación son de 900 psi de presión inicial de nitrógeno y 280°C de temperatura para 24 h de reacción.

Una vez culminada la reacción, se procede a la toma de muestra de los gases de reacción, extracción al vacío de las aguas residuales y finalmente separación del petróleo de la arena Silboca por extracción *Soxhlet*. El gas obtenido en la reacción aquatermolítica se analiza por cromatografía de gases mientras que la concentración de ácido sulfhídrico y el dióxido de carbono se miden con tubos colorimétricos.

La caracterización del crudo pesado y mejorado se realiza con un reómetro para medir la viscosidad, espectroscopio de emisión de plasma inductivamente acoplado (ICP) para el contenido de azufre, un densímetro para la gravedad API bajo la norma ASTM D4052-11, cromatografía líquida de alta presión (HPLC) para analizar el contenido de saturados, aromáticos, resinas y asfalteno y destilación simulada para conocer los cortes hasta 500+°C. Finalmente, la difracción de rayos X se tiene para determinar el contenido de minerales en la arena.

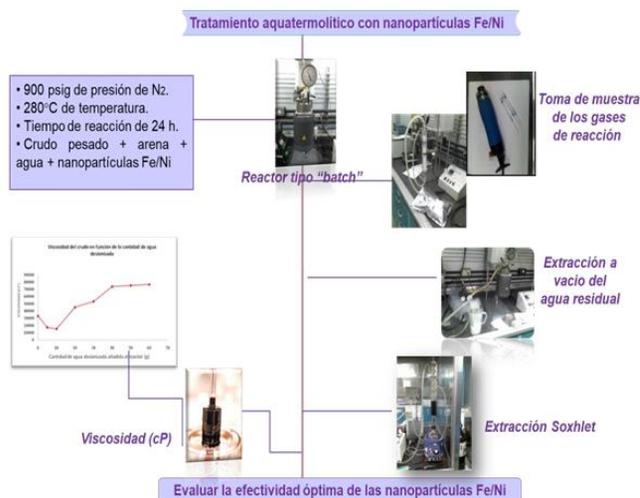


Figura 3. Esquema experimental del tratamiento aquatermolítico en estático.

3.3 Tratamiento aquatermolítico con nanopartículas de Fe/Ni simulando el yacimiento

Para evaluar la factibilidad técnica de las nanopartículas metálicas de Fe/Ni a condiciones de vapor a fondo de pozo, se realiza pruebas similares al punto 3.2. Las reacciones se dan con la cantidad óptima de agua obtenida, arena, crudo pesado, nanopartículas de Fe/Ni. Los sistemas para evaluar son: agua desionizada/arena Silboca sin nanopartículas (blanco) con N₂ (blanco), agua desionizada/arena Silboca con 1000 ppm de nanopartículas de Fe/Ni con N₂, agua del pozo/arena del pozo con N₂ y agua del pozo/arena del pozo con CH₄.

4. Resultados y discusión

En la Tablas 1, 2 y 3 se muestran la caracterización de la arena, agua y crudo pesado respectivamente del pozo en estudio.

Tabla 1. Análisis mineralógico de la arena de pozo.

Mineral	Composición en peso (%)
Cuarzo(SiO ₂)	82
Feldespato alcalino	2
Plagioclasa	2
Siderita(FeCO ₃)	7
Pirita(FeS ₂)	4
Minerales Arcillosos Totales	3

Tabla 2. Caracterización del agua sintética del pozo.

Compuesto	Formula Química	Concentración (g/L)
Bicarbonato De sodio	NaCO ₃	2,1349
Sulfato de sodio	Na ₂ SO ₄	1,0956
Cloruro de sodio	NaCl	7,8908
Cloruro de calcio	CaCl ₂ *2H ₂ O	0,4035
Cloruro de magnesio	MgCl ₂ *6H ₂ O	0,3681
Carbonato de sodio	Na ₂ CO ₃	0,0177
Cloruro de potasio	KCl	0,3054

Tabla 3. Caracterización del crudo pesado de pozo.

Propiedad	Crudo Pesado
Viscosidad (cP)	32450
Densidad (g/cc)	1,0144
°API	8
Saturados(% p/p)	14,78
Aromáticos(% p/p)	33,19
Resinas(% p/p)	35,06
Asfaltenos(% p/p)	16,97
Azufre(% p/p)	3,5
H/C (%/%)	10,63/85,7
Níquel (ppm)	95
Hierro (ppm)	4,4
Vanadio (ppm)	390,2

4.1 Síntesis de nanopartículas metálicas Fe/Ni

En el análisis elemental por espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente se encontró una concentración para el hierro de 490 ppm y para el níquel de 450 ppm a una concentración nominal de 500 ppm para cada uno.

En el análisis de difracción de rayos X mostró una mezcla de fases con reflexiones a 2θ de 12.83° , 12.86° , 12.94° , 12.98° , 24.94° , 28.19° , 32.91° , 35.70° , 44.39° y 57.15° . Estas reflexiones corresponden a las magnéticas (24.94° , 28.19° , 31.91° y 35.70°), con níquel metálico (44.39° y 57.15°) que es en menor proporción, y con acetato de níquel (12.86° , 12.94° y 12.98°) permaneció sin reaccionar. Según los resultados, el acetato de hierro se consumió completamente en la reacción. Por otro lado, la Figura 4 muestra la micrografía obtenida en este análisis, el sistema resultó ser homogéneo con respecto a la distribución del tamaño y morfología de las partículas. Para este caso, la medición se realizó considerando 81 partículas, lo que arrojó una distribución granulométrica entre 8 nm y 18 nm con un tamaño medio ponderado de 14 nm.

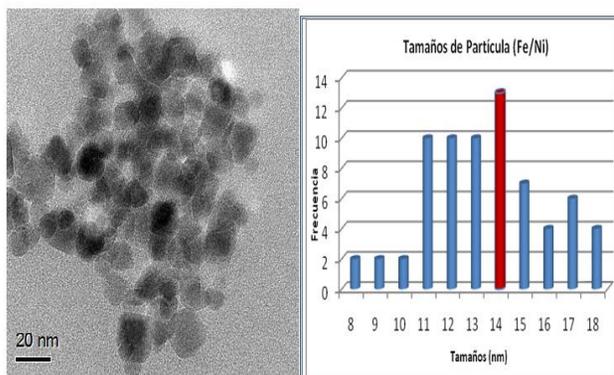


Figura 4. a) Micrografía de nanopartículas de hierro/níquel, b) Histograma de tamaños.

4.2 Tratamiento aquatermolítico sin nanopartículas de Fe/Ni simulando el yacimiento

En esta sección se utilizó sílice (99% SiO_2) para simular la arena del reservorio y el agua desionizada, ambas para evitar cualquier disrupción causada por la presencia de minerales que contienen agua de formación natural y arenas del reservorio. En la aquatermolisis, el efecto sobre la viscosidad es de vital importancia y, por lo tanto, este estudio se utilizará como referencia.

Por otro lado, la Figura 5 muestra que la variación en la viscosidad del crudo pesado para diferentes cantidades de agua desionizada utilizada, este comportamiento corresponde a lo propuesto por (Hyney col., 1986), quien sugiere que el contenido de agua afecta la viscosidad del crudo pesado donde la cantidad de agua pasa a través de un

mínimo. Al aumentar la cantidad de agua desionizada que se agrega al proceso, se comienza a observar una disminución de la viscosidad, resultando el valor más bajo en 10 g de agua, luego se incrementa hasta un contenido de agua de 40 g, cuyo valor luego de la viscosidad es constante. La razón por la cual la viscosidad no varía con altas cantidades de agua debido a que el crudo pesado se satura con ella, induciendo la formación de emulsión de aceite en agua, dejando de ser un promotor para la fuente de aquatermolisis, donde se requiere una adecuada relación agua/crudo pesado, para formar emulsión de agua en crudo. En este sentido, se tomó como base de este estudio la cantidad de 10 g de agua generada por la menor viscosidad (15.330 Pa.s).

4.3 Tratamiento aquatermolítico con nanopartículas de Fe/Ni simulando el yacimiento

A continuación, se presentan los resultados con el fin de evaluar el impacto de las nanopartículas metálicas de Fe/Ni sobre las propiedades fisicoquímicas del crudo pesado. Se empleo metano porque los yacimientos de la Faja Petrolífera del Orinoco son ricos en este.

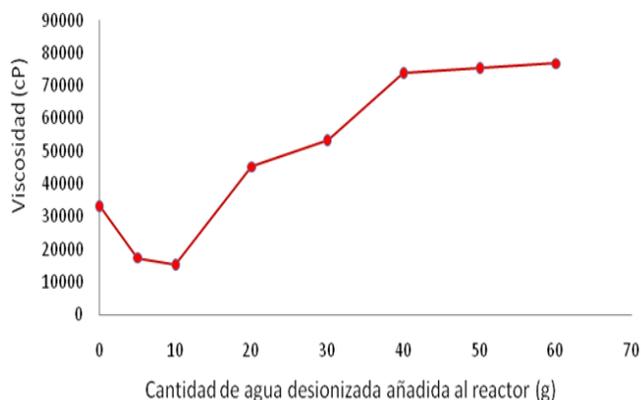
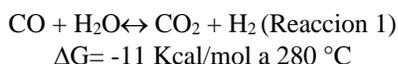


Figura 5. Viscosidad del crudo pesado en función de la cantidad de agua desionizada en el reactor.

4.3.1 Fase gas

La Figura 6 se muestra el análisis de los productos gaseosos de la reacción para los cuatro sistemas en estudio bajo atmosfera de nitrógeno. Es evidente la presencia de fracciones ligeras como CH_4 , C_2H_6 y C_3H_8 , provenientes de la ruptura de las moléculas contenidas en el crudo. En la reacción sin nanopartículas se observa que se produce hidrógeno, mientras que en las reacciones con nanopartículas no. Esto implica que los metales de transición de hierro y níquel están haciendo una función catalítica de hidrosulfuración. Para el caso del sistema agua desionizada/arena Silboca y 1000 ppm Fe/Ni que produce la mayor cantidad de metano, lo que podría atribuirse a reacciones de hidrocrqueo.

Además, a ausencia de CO indica que las nanopartículas son activas frente a la WGSR (*water-gas-shift reaction*) (Reacción 1).



Es decir, el monóxido de carbono (CO) producido reacciona con agua (H₂O) a condiciones aquatermolíticas, para formar dióxido de carbono (CO₂) e hidrógeno (H₂), que posteriormente, promueven reacciones de hidrocrqueo, hidrogenación y desulfuración. Estas reacciones pueden llevarse a cabo de manera simultánea, dando lugar a cambios irreversibles en las propiedades del crudo, dada la complejidad de los procesos que pueden estar ocurriendo dentro del sistema. Las condiciones de reacción son determinantes, incluyendo el tiempo de reacción, la temperatura, la acidez del medio y la composición del crudo pesado. La hidrogenación es el camino deseado porque mejora el crudo haciéndolo más liviano y disminuyendo su viscosidad.

Para los sistemas en presencia de agua sintética de pozo, hay un alto contenido del dióxido de carbono CO₂. Esto se debe a que, en la preparación de dicha agua, se debe burbujear dióxido de carbono CO₂ en el líquido antes de entrar proceso de reacción más la sinergia de este con el producido en el transcurso de la reacción. El dióxido de carbono CO₂ también se puede producir mediante la descarboxilación de ácidos nafténicos contenidos naturalmente en el crudo pesado (Hyney col., 1986). Por otra parte, un alto contenido de dióxido de carbono CO₂ tiende a suprimir la reacción de desplazamiento de agua o WGSR (*water-gas-shift reaction*), (Reacción 1) y reducir al mínimo la producción de hidrogeno *in situ* y por tanto las reacciones de hidrogenación del crudo pesado. Esto se confirma en la baja producción de fracciones livianos de C₂H₆ y C₃H₈ para los sistemas en presencia de agua sintética de pozo y para el sistema donde la atmosfera de reacción es metano CH₄, el cual es posiblemente reconsumido por la fracción líquida. (Ovalles y col., 2001) reporta que el metano CH₄ es un agente que inhibe la polimerización de los radicales libres que se generan en el proceso térmico; este efecto se corrobora al analizar la fase líquida en la calidad y distribución de los productos que se presenta a continuación.

Por otra parte, en la Figura 7 se observa la generación de ácido sulfhídrico H₂S, para todos los sistemas. En ausencia de las nanopartículas metálicas se está en el rango aquatermolítico (Figura 1) donde se reporta una concentración de 42 ppm de ácido sulfhídrico H₂S por el efecto térmico.

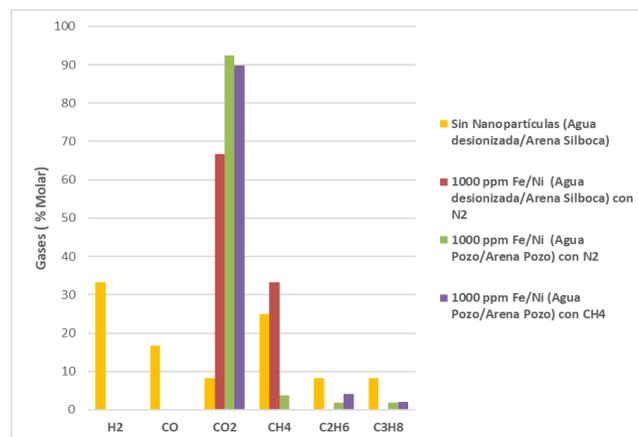


Figura 6. Fase gaseosa obtenida de la reacción aquatermolítica con nanopartículas de Fe/Ni.

Una vez que se incorporan las nanopartículas metálicas al sistema, la concentración de dicho gas se incrementa debida posiblemente a la ruptura de los componentes organometálicos que se da en los enlaces más débiles del hidrocarburo C-S por efectos térmicos y catalíticos. Por otra parte, la alta producción de ácido sulfhídrico H₂S para los sistemas en presencia de arena del pozo se debe a que los minerales presentes en la arena de yacimiento son también activos hacia la reacción de hidrodesulfuración. Además de la presencia de azufre en la pirita (FeS₂) también contribuye en incrementar la concentración del ácido sulfhídrico H₂S. (Jiang y col., 2005).

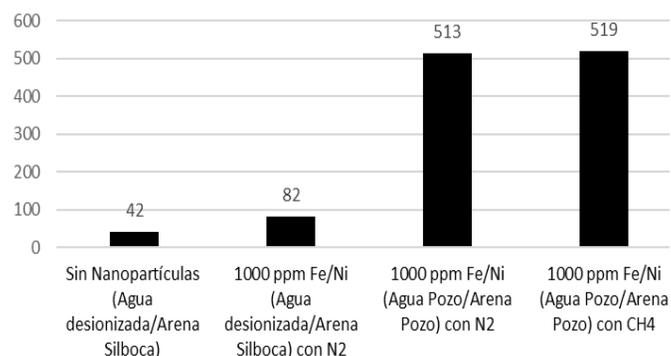


Figura 7. Producción de H₂S obtenido de la reacción aquatermolítica con nanopartículas bimetálicas Fe/Ni para el sistema real de yacimiento.

4.3.2 Fase líquida

En cuanto al análisis del crudo mejorado, el contenido de azufre para todas las reacciones arrojó un porcentaje de desulfuración alrededor del 12%, tal y como se observa en la Tabla 4. Según la naturaleza del crudo pesado, el azufre puede estar presente desde las moléculas más simples hasta moléculas más complejas, difíciles de identificar. En las fracciones ligeras, el azufre tiende a estar presente como compuestos alifáticos.

En las fracciones pesadas, el azufre tiende a estar presente casi exclusivamente en estructuras complejas de anillos tipo dibenzotiofenos. Se observa que, en presencia de los aditivos, el contenido de azufre es similar, lo que sugiere que la reacción de desulfuración está siendo catalizada por las nanopartículas de hierro/níquel.

Con respecto al análisis elemental del crudo pesado, los resultados muestran que el sistema agua y arena de pozo generó la mayor relación H/C en el producto líquido, esto, debido posiblemente a que el contenido de Pirita, (FeS_2) y Siderita, (FeCO_3), presentes en la fase mineral sólida intervienen junto a las nanopartículas en las reacciones de hidrogenación en el crudo pesado (Fan y col., 2004).

Esto implica que los compuestos metálicos orgánicos poseen un efecto catalítico sobre el crudo pesado, que mejora sus propiedades bajo la inyección con vapor.

Por otra parte, se muestra un incremento en la fracción de saturados para todas las reacciones con el aditivo metálico, a expensas de las resinas y asfaltenos que se reducen considerablemente. Es posible que esto se deba a la supresión de las reacciones polimerización, por la producción de hidrógeno en el medio de reacción, por la activación de la WGSR (*water-gas-shift reaction*), o por las reacciones de hidrocrqueo y de hidrodesulfuración.

Según (Shoubin y col., 2002), los cambios obtenidos en el análisis SARA se deben posiblemente a que los hidrocarburos cíclicos fueron convertidos en aromáticos. Las cadenas de alquilo, que unen dos aromáticos condensados en las grandes estructuras moleculares de las resinas y los asfaltenos podrían también haberse roto. La generación de algunos componentes de bajo peso molecular reduce dramáticamente la viscosidad del crudo pesado.

Por otra parte, (Hyne y col., 1986), demostró que pequeños cambios en la composición química pueden afectar significativamente la viscosidad. La oxidación puede tener un efecto relevante sobre el número y tipo de grupos funcionales polares en resinas que a su vez puede afectar a las fuerzas intermoleculares y a la viscosidad del crudo pesado. Los resultados indican un aumento en la gravedad API y una disminución en la viscosidad alrededor del 92% generando un crudo mucho más fluido. Estos resultados concuerdan con los presentados por (Jiang y col., 2005).

Al determinar la viscosidad, en la Figura 8, se encontró que el sistema que arrojó la menor viscosidad fue el sistema sin metano con 2,279 cP, lo que representa una reducción del 93% respecto al crudo sin tratar.

Tabla 4. Fase líquida obtenida de la reacción aquatermolítica con nanopartículas y agua/ arena/ gas propias del yacimiento.

CARACTERIZACIÓN	Crudo Pesado	Sin Nanopartículas (Agua desionizada /Arena Silboca)	1000 ppm Fe/Ni (Agua desionizada /arena Silboca) con N_2	1000 ppm Fe/Ni (Agua Pozo /Arena Pozo) con N_2	1000 ppm Fe/Ni (Agua Pozo /Arena Pozo) con CH_4
Viscosidad (cP)	32450 ± 1	15330 ± 1	2298 ± 1	2258 ± 1	2279 ± 1
Densidad (g/cm^3)	1,0144	0,9562	0,9541	1,0020	0,9952
$^\circ\text{API}$	8 ± 0,6	13 ± 0,6	16,8 ± 0,6	15,97 ± 0,6	14,1 ± 0,6
% Azufre	3,5 ± 0,04	3,05 ± 0,04	2,82 ± 0,04	2,82 ± 0,04	2,86 ± 0,04
H/C	0,124 ± 0,003	0,133 ± 0,003	0,138 ± 0,003	0,140 ± 0,003	0,131 ± 0,003
% Saturados	14,78 ± 0,4	15,2 ± 0,4	28,24 ± 0,4	24,92 ± 0,4	25,33 ± 0,4
% Aromáticos	33,19 ± 1	33,75 ± 1	34,55 ± 1	34,13 ± 1	34,06 ± 1
% Resinas	35,09 ± 1	35,28 ± 1	26,33 ± 1	27,63 ± 1	28,41 ± 1
% Asfaltenos	16,97 ± 0,5	15,77 ± 0,5	12,87 ± 0,5	13,32 ± 0,5	12,19 ± 0,5

Una vez más, estos resultados sugieren que los minerales presentes en la arena poseen actividad catalítica hacia las reacciones de mejoramiento del crudo, concordando con los reportados por Fan 2000, que validan también los resultados obtenidos en los asfaltenos de Athabasca estudiados por (Hyne col., 1986). Estos autores concluyen en sus trabajos que algunos componentes minerales ayudan al proceso de aquatermolisis, y como resultado se incrementa la cantidad de hidrocarburos livianos, por lo que la viscosidad se ve reducida y la calidad del crudo mejorada.

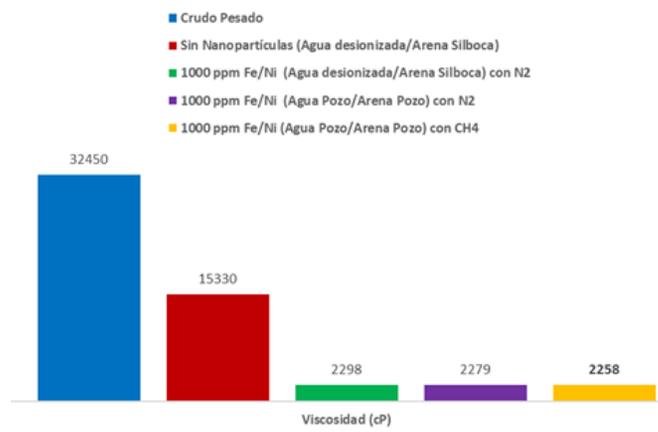


Figura 8. Viscosidad obtenida de la reacción aquatermolítica con nanopartículas y agua/ arena/ gas propias del yacimiento.

Posteriormente, en la Figura 9, se presenta la distribución de productos obtenidos por destilación simulada. Como se observa todas las reacciones generaron compuestos más livianos que los de partida, con un mayor rendimiento hacia gasóleos, corte entre 350-500°C para las reacciones catalizadas, lo que se traduce en un mejoramiento del crudo.

Con respecto a la conversión del corte 500+, en la Figura 10, se observa claramente que tanto el sistema agua desionizada/arena Silboca como el sistema en presencia de metano (agua de pozo/arena de pozo) presentaron la misma conversión de la fracción 500+ (17,7%p). Mientras que la reacción que se llevó a cabo sólo en presencia del sistema real, sin metano, arrojó una conversión dos puntos más alta (19,4%p).

Finalmente, los resultados muestran la potencialidad que poseen los metales de transición para el mejoramiento de las cargas pesadas y es posible generar un cambio sustancial en la distribución de las fracciones hacia aquellas de menor peso molecular, con lo que se corrobora una vez más que esta redistribución impacta positivamente en la gravedad API y la viscosidad del producto (Marwany col., 2019).

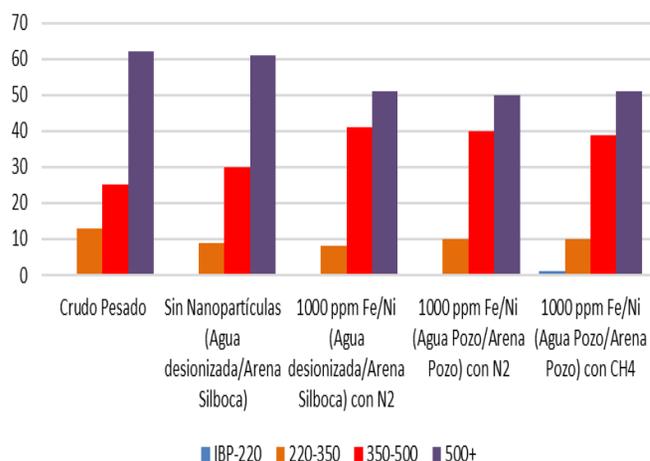


Figura 9. Destilación simulada obtenida de la reacción aquatermolítica con nanopartículas y agua/ arena/ gas propias del yacimiento.

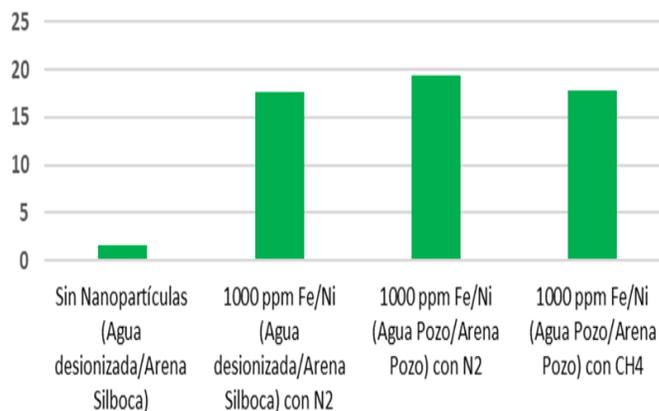


Figura 10. % Conversión del 500+ de la destilación simulada destilación simulada obtenida de la reacción aquatermolítica con nanopartículas y agua/ arena/ gas propias del yacimiento.

5. Conclusiones

Las nanopartículas catalíticas a fondo de pozo, en condiciones de baja severidad, representan una ruta alternativa para el mejoramiento de crudos pesados.

La ausencia de monóxido de carbono (CO) en los productos gaseosos indica que la reacción de desplazamiento del agua está siendo catalizada por nanopartículas de hierro/níquel para formar CO₂. El hidrógeno producido por esta reacción se incorpora nuevamente en las reacciones de hidrogenación del petróleo crudo y en la generación del ácido sulfúrico con el azufre proveniente de la desulfuración. La generación de fracciones ligeras en los gases producidos disminuye drásticamente la viscosidad de los crudos pesados.

La dispersión de nanopartículas de hierro/níquel en el fondo de un pozo en condiciones de baja severidad demostró ser un buen catalizador para las reacciones de hidrogenación y desulfuración. Las propiedades del crudo pesado, con una disminución del contenido de azufre del 12%, reducción de la viscosidad del 93% y aumento del saturado del 13,5% a expensas de la disminución del 8,7% de las resinas y del 4,1% del contenido de asfaltenos con respecto al crudo original.

References

- Abdelrahman, I. (2015). Understanding the mechanism of nanoparticles applications in enhanced oil recovery. Society of Petroleum Engineers.
- Aiken, J. (1999). A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *J. Mol. Cat. A:Chemical*. Pág 1-44.
- Álvarez, C. (2006). Introducción a los mecanismos implícitos en procesos de recuperación mejorada. PDVSA Intevep. Pág 109.
- Butler, R. (1981). Theoretical studies on the gravity drainage of heavy oil during steam heating. *Chem. Eng.* 59. Pág 455-460.
- Dusseault M. (2000). CHOPS: Cold Heavy Oil Production with Sand in the Canadian Heavy Oil Industry. (Tesis de Grado). University of Waterloo.
- Fan, H. (2004). The catalytic effects of minerals on aquathermolysis of heavy oils. *Fuel Processing Technology*. Volumen 83. Número 14. Pág 2035-3039.
- Franco, L. (2016). Heavy oil upgrading and enhanced recovery in a continuous steam injection process assisted by nanoparticulated catalysts. Society of Petroleum Engineers.
- Guo-Rui, Li. (2016). Catalytic aquathermolysis of super-heavy oil: Cleavage of C-S bonds and separation of light organosulfurs. *Fuel Processing Technology*. Volumen 153. Pág 94-100.

- Greaver, M. (2000). CAPRI Horizontal well reactor for catalytic Upgrading of heavy oil. Symposium on advances in oil field chemistry: downhole upgrading, ASC National Meeting. Washington, DC. Pág20-25.
- Hyne, J. (1982). Aquathermolysis of Heavy Oils. Second International Conference on Heavy Crude and Tar Sand. Caracas, Venezuela; pp. 25-30.
- Hyne, J. (1986). Aquathermolysis, A synopsis of work on the chemical reactions between water (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation. Pág 1-58.
- Jiang, S. (2005). In situ upgrading heavy oil by aquathermolytic treatment under steam injection conditions. SPE 91973.
- Lake, L. (2010). Enhanced oil recovery. SPE Training Courses. Society of Petroleum Engineers.
- Martínez, S. (2005). La Nanotecnología. ¿Una Nueva Era?. 1era Escuela venezolana de Nanociencia y Nanotecnología. Universidad de los Andes. Facultad de Ciencias
- Marwan, A. (2019). Nanotechnology on Enhanced Oil Recovery: A mini- review. American Chemical Society CS, Pág16287–16295.
- Moore, R. (1997) In situ combustion heavy-oil reservoirs: Problems and perspectives. Pág 1-26.
- Omajalia, A. (2016). In-situ catalytic upgrading of heavy oil using dispersed bionanoparticles supported on gram-positive and gram-negative bacteria. *Applied Catalysis B: Environmental*.
- Ovalles, C. (2001). Efecto catalítico de las arenas de formación en el Mejoramiento de crudos pesados y extrapesados a condiciones de inyección de vapor. SPE. Pág11.
- Prats, M. (1987) Procesos térmicos de extracción de petróleo. PDVSA-Intevep. Primera Edición.
- Swpan, K. (1998). Mechanism of the Vapour Extraction Process for the Heavy Oil and Bitumen. Journal of Petroleum Science & Engineering JPSE.
- Shobin, H. (2002). Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Prep. Pág 47-53.
- Shuwa, R. (2016). Heavy crude oil recovery enhancement and in-situ upgrading during steam injection using Ni-Co-Mo dispersed catalyst. Society of Petroleum Engineers.
- Xia, TX. (2000). Upgrading Athasbasca Tar San Using Toe-to-Heel Air Injection. SPE 65524.
- Zhong, L. (2003). Liao extra-heavy crude oil underground aquathermolytic treatments using catalyst and hydrogen donors under steam injection conditions. SPE 84863.

Recibido: 15 de marzo de 2023

Aceptado: 15 de julio 2023

Birbal, Carla: Ingeniero Químico egresada de la Universidad de los Andes- 2005. Magister en Ingeniería Química en la Universidad de los Andes-2009. Candidata a Doctorado en Ciencias de la Ingeniería en la Universidad Central de Venezuela 2018-2023. Profesional de Investigación y Desarrollo en Petróleos de Venezuela, en Instituto de tecnología para el petróleo desde el año 2007 hasta la actualidad en el área de recuperación mejorada de petróleo con métodos químicos y térmicos. Correo electrónico: birbalc@pdvsa.com
 <https://orcid.org/0009-0002-8174-7087>

Martínez, Susana: Licenciado Químico. Doctora en Química en síntesis y caracterización de catalizadores. Mas de 15 años de experiencia en el área de producción y refinación hasta el 2019. Actualmente trabaja en Ciencias de los materiales especialmente con la extracción y pureza de litio en Argentina. Correo electrónico: smartinez@serquiven.com
 <https://orcid.org/0000-0001-8072-6992>

Alfredo Vilorio: Licenciado en Químico egresado de la Universidad Central de Venezuela. Doctor en Ciencias de los Materiales 1979 en Francia. Jubilado de PDVSA Intevep-2017. Actualmente es Profesor en el área de energía en la Universidad Yachay Tech en Ecuador. Correo electrónico: alfvilver@gmail.com.
 <https://orcid.org/0000-0001-9351-9108>

Castro, Yefrenck Enrique: Ingeniero Químico. Estudiante de doctorado en Ciencias de la Ingeniería en la Universidad Central de Venezuela. Magister Scientiarum en Ingeniería Química en Universidad Central de Venezuela. Profesional de Investigación y Desarrollo en Petróleos de Venezuela, Instituto de tecnología para el petróleo desde el año 2005. Correo electrónico: yefrenckcastro@gmail.com.
 <https://orcid.org/0009-0006-5005-0833>

Sánchez Diego: Licenciado en Química en la Universidad de los Andes-2003. Posee 15 años experiencia de PDVSA Intevep en el área de recuperación mejorada de petróleo. Es Doctor en Ingeniería Química en Universidad de Bath. Reino Unido 2012. Correo electrónico: dasm20@icloud.com.
 <https://orcid.org/0000-0002-6267-3193>

Celis, María-Teresa. Ingeniero Químico Universidad de Los Andes (ULA), Mérida, Venezuela-1981; Master en Ingeniería Química, 1997, University of South Florida (USF), USA; Ph.D. en Ingeniería Química 2000, USF, USA; Post. Doc. (Water-based, Natural Polymer Surfactants: Implications for Deepwater Horizon Oil Spill Dispersions and Cleanup Operations), 2012, USF, USA; Directora Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL), Facultad de Ingeniería (ULA). Coordinadora técnica Laboratorio FIRP, Facultad de Ingeniería (ULA), Profesora Titular, Facultad de Ingeniería ULA. Investigadora y experta en el área de polímeros, emulsiones y caracterización de sistemas dispersos usando espectroscopia, Miembro correspondiente estatal de la Academia de Mérida.

Correo electrónico: celismt@ula.ve.

 <https://orcid.org/0000-0003-3618-3569>