



VISIÓN TECNOLOGICA



VOLUMEN 23
Número 1- 2 / 2020

CUERPO EDITORIAL DE **VISIÓN TECNOLÓGICA**

EDITOR / José Vicente García

MIEMBROS DEL CUERPO EDITORIAL /

Luis Felipe D' Elia
Jowar Peña
Gustavo Gragirena
Juan Negrín
Rosa Elena La Cruz
Omayra Delgado
Mariana Toro
Arnoldo Bruss
Norelkis Peña
María V. Tortolero
Connie Zurita

Visión Tecnológica es una publicación multidisciplinaria de circulación semestral, editada por el Centro de Información Técnica (CIT) de PDVSA Intevep. Su objetivo primordial es difundir la gestión científica y tecnológica de la industria petrolera venezolana en el ámbito nacional e internacional. Para información sobre la adquisición, suscripción y canje de esta revista, favor dirigirse al Centro de Información Técnica, apartado postal 76343, Caracas 1070-A, Venezuela.

DISEÑO Y EDICIÓN / Carol García Meza- PDVSA Intevep
DISEÑO DE PORTADA / Carol García Meza - PDVSA Intevep
FOTOGRAFÍAS / Fotos de autores
IMPRESIÓN / Artes gráficas PDVSA Intevep

© 2020, Intevep, S. A.

Hecho el depósito legal de Ley
Depósito Legal 199302MI44

Se prohíbe la reproducción parcial o total, el almacenamiento en cualquier sistema de recuperación o la transcripción por medios electrónicos, mecánicos u otros, de cualquier artículo de esta revista, sin la autorización por escrito del editor.

Visite nuestro sitio web: <http://www.pdvsa.com.ve>

ISSN 1315-0855

INFORMACIÓN PARA LOS AUTORES



Visión Tecnológica es una publicación de carácter tecnológico y científico en materia petrolera, petroquímica y afines, cuyo objetivo primario es difundir las innovaciones tecnológicas y científicas del personal de la industria petrolera, petroquímica y carbonífera venezolana, en el ámbito nacional e internacional.

En esta revista serán publicados:

- artículos de carácter tecnológico y científico, los cuales describen un conjunto de conocimientos técnicos, producto de actividades de investigación, asistencia e ingeniería; o de la experiencia de trabajo, que permitan crear o mejorar un proceso, un producto o una técnica; revisiones del estado del arte en temas de carácter tecnológico;
- comunicaciones cortas relacionadas con avances y nuevas técnicas desarrolladas o empleadas en la Industria;
- alertas tecnológicas sobre tópicos de interés particular;
- notas breves, eventos tecnológicos y noticias relativas al área.

Las siguientes normas rigen la revista Visión Tecnológica y son de obligatorio cumplimiento por los autores:

Idiomas oficiales: Los idiomas aceptados son el castellano y el inglés.

Derechos de autor: El envío del trabajo por el autor y su aceptación por el Comité Editorial Técnico representan un contrato por medio del cual se transfieren los derechos del autor a la revista Visión Tecnológica.

Envío de trabajos: Se aceptarán trabajos inéditos no publicados, anterior o simultáneamente en otras revistas. Deberán ser enviados a la Secretaría del Comité Editorial, ubicada en el Centro de Información Técnica (CIT), Intevep, S. A., en Los Teques, en papel o por correo electrónico (comiteeditor@pdvsa.com). A los efectos de facilitar el proceso de producción, se sugiere utilizar para la elaboración de los trabajos, programas editores que funcionen en ambiente Windows

Los textos se prepararán en formato tamaño carta, a doble espacio y con todas sus páginas numeradas. Los artículos deberán contener entre 6 y 40 cuartillas, las revisiones entre 40 y 60, las comunicaciones cortas y alertas tecnológicas entre 2 y 5, y las notas breves y noticias, un máximo de 1 cuartilla.

Los artículos y las revisiones serán arbitrados. La publicación del resto del material será potestad del Comité Editorial.

Título del trabajo: El título completo del trabajo deberá aparecer centrado y en mayúsculas, seguido del nombre del autor y el departamento u organización a la que pertenece. Aparte se colocará el título completo traducido al otro idioma.

Subdivisiones del trabajo: El autor puede subdividir su trabajo de la manera que estime conveniente. Un artículo típico consta de las siguientes partes: (i) título del trabajo; (ii) resumen; (iii) abstract; (iv) cuerpo del trabajo; (v) agradecimientos; (vi) referencias. Debe evitarse el uso de notas al pie de página.

Resumen: Es la representación abreviada del contenido de un documento. Incluye el objetivo principal, la metodología, los resultados y las conclusiones. En el caso de artículos y de las revisiones del estado del arte, su extensión debe oscilar entre 200-250 palabras, y en el caso de comunicaciones cortas, no debe contener más de 100 palabras. El resumen se incluirá tanto en español como en inglés.

Cuerpo del trabajo: Consta de i) un enunciado introductorio, el cual formula el objeto del trabajo y hace referencia a los antecedentes y al alcance; ii) el desarrollo del trabajo propiamente dicho; iii) los resultados, en los que se presenta una explicación e interpretación precisa de los hallazgos; y iv) las conclusiones, donde se describe las implicaciones de los resultados y su relación con el objetivo propuesto. Estas deben ser concisas y no constituir una repetición resumida de la discusión de los resultados. Es posible incluir, en recuadros, información adicional o de soporte, la cual complementa la información presentada en el texto central, pero independiente de éste.

Agradecimientos: Serán muy breves y sólo se incluirán aquellas contribuciones substanciales para el desarrollo del trabajo.

Referencias: Los trabajos citados deben ser de dominio público, fácilmente accesibles. Las referencias se registrarán según la norma ANSI. Se colocarán al final, y serán ordenadas según su aparición en el texto. Las llamadas se harán después de cada cita y entre corchetes. La abreviación de los títulos seguirá las normas del Chemical Abstracts Service Source Index (CASSI). A continuación, se muestran ejemplos de referencias: 1) monografía, 2) capítulo de una publicación periódica, 4) congreso, 5) patente.

1. Dart, R.K.; Stretto, R.J. Microbiological aspects of pollution control. Elsevier Scientific, Amsterdam, 1977.
2. Bluck, B.J. Introduction to sedimentology. En: Eglinton, G; Murphy, M.T.J. eds., Organic chemistry. Springer-Verlag, Nueva York, 1969, pp. 245-261.
3. Galya, L.G.; Suatonil, J.C. Rapid SARA separations by high performance liquid chromatography. J. Liq. Chrom, 3(2):229-242, 1980.
4. Abdul, M.F.S.; Eyre, T.S. Wear coatings on aluminium and its alloys. Bucklow, I.A. ed. The First Int. Conf. on Surface Engineering, 1985, June 25-28; Brighton. Cambridge: The Welding Institute; 1986; 1:203-222.
5. Arias, B. y col. Hydrocracking catalyst. U.S. patent 4,499,202, 1986.

Para mayor información visite el sitio:

<http://pubs.acs.org/dol/pdf/10,1020/bk-2006-STYG.cho1>

Visite nuestro sitio web: <http://www.pdvsa.com.ve>

Ilustraciones: Se mencionarán en el texto. Las figuras se colocarán en páginas separadas, cada una debidamente identificada, y no deberán ocupar más del 50% de la extensión total del trabajo. Debe evitarse el exceso de espacios blancos en las ilustraciones.

Si se utilizan fotografías, se elaborarán en papel brillante con buen contraste en los tonos y se colocará la leyenda correspondiente por la parte posterior de la foto.

Tablas: Se incluirán igualmente en páginas separadas, con sus respectivos títulos, y se mencionarán en el texto. Cada columna tendrá un encabezamiento que incluya las unidades de medición. No se usará rayado alguno, excepto líneas horizontales para el encabezamiento.

Unidades de medida: Se empleará el Sistema Internacional de Unidades (SI), salvo en el caso de unidades de uso frecuente por la industria petrolera. Las unidades serán abreviadas solamente si las preceden cifras numéricas. Las abreviaturas no son seguidas por puntos.

Pruebas de galera: Las pruebas serán enviadas al autor para correcciones con respecto al manuscrito original (el cual no podrá ser alterado). Las pruebas corregidas deberán ser devueltas en un plazo no mayor de 5 días.

Separatas: Se entregarán 20 separatas de cada documento mayor de 6 cuartillas.

NOTA DEL EDITOR

Este volumen de Visión Tecnológica presenta el resultado de grandes esfuerzos para la innovación y desarrollo de tecnologías con aplicación en la industria petrolera venezolana por parte de nuestros investigadores de PDVSA Intevap en conjunto con otros investigadores de PDVSA o de otras organizaciones del país.

Se exponen aquí cinco artículos, correspondiendo el primero, a la síntesis de nanocatalizadores para procesos de mejoramiento de crudos pesados, extrapesados y residuales. En el segundo artículo, se evalúa el uso de saponinas extraídas de frutos del árbol de parapara y ácidos grasos de palma para disminuir la viscosidad de crudos pesados y extrapesados y así facilitar tanto su transporte como la disminución del consumo diluyente en las operaciones.

El tercer artículo trata sobre la evaluación de la efectividad de productos biocidas para el tratamiento microbiológico de aguas en estaciones de descarga en condiciones de laboratorio y así proteger su infraestructura. El cuarto artículo muestra el desarrollo de una tecnología de craqueo catalítico de naftas que emplea un reactor de lecho fijo a temperaturas variables de reacción y usa un catalizador de material zeolítico, siendo esta tecnología comparada con otras desarrolladas a nivel mundial. El último artículo presenta el desarrollo de una metodología para determinar curvas de permeabilidad relativa a partir de valores de presión capilar mediante la técnica de resonancia magnética nuclear.

Estos artículos cubren una fracción de la amplia gama de procesos para los cuales PDVSA Intevap se esmera en la generación de soluciones tecnológicas. En este año de pandemia, hemos querido entregar este volumen con el resultado de la pasión de nuestros investigadores para contribuir a la generación de valor para nuestra industria petrolera nacional.

José Vicente García

TABLA DE **CONTENIDO**

7 NANOCATALIZADORES PARA VALORIZACIÓN DE CP, XP Y RESIDUALES

17 APLICACIÓN DE LAS SAPONINAS EXTRAÍDAS DEL FRUTO DEL ÁRBOL DE PARAPARA (*SAPINDUS SAPONARIA*) Y ÁCIDOS GRASOS PARA DISMINUIR LA VISCOSIDAD DE LOS CRUDOS CP/XP Y FACILITAR SU TRANSPORTE POR TUBERÍA

27 EVALUACIÓN DE LA EFECTIVIDAD DE PRODUCTOS BIOCIDAS PARA EL TRATAMIENTO MICROBIOLÓGICO DE AGUAS EN ESTACIONES DE DESCARGA EN CONDICIONES DE LABORATORIO

41 TECNOLOGÍA VENEZOLANA DE CRAQUEO CATALÍTICO DE NAFTAS PARA LA GENERACIÓN DE PRODUCTOS BÁSICOS PETROQUÍMICOS

51 RELATIVE PERMEABILITY CURVES (K_r) IN ROCKS WITH HIGH RIGIDITY AND UNCOSOLIDATED SANDS OBTAINED THROUGH NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE



ARTÍCULO

7-16

Carla Birbal
María Tortolero
Blas Delgado

PDVSA Intevep

NANOCATALIZADORES PARA VALORIZACIÓN DE CP, XP Y RESIDUALES

Nanocatalysts for the enhancing of CP, XP and residuals

RESUMEN

La presente investigación está orientada al desarrollo de nanocatalizadores sintetizados a partir de diferentes metales de transición a ser usados en procesos de mejoramiento de crudos pesados (CP), extrapesados (XP) y residuales (R). Las partículas del nanocatalizador fueron preparadas usando compuestos organometálicos, un agente dispersante y opcionalmente un agente sulfurante (dimetil disulfuro, H_2S , CS_2 o $(NH_4)_2S$). El fluido que actúa como medio de síntesis puede constar de corrientes de crudos pesados de bajo valor, tales como: gasóleos de vacío, aceites decantados, parafinas livianas y medianas, entre otros. Los catalizadores a escala nanométrica obtenidos son partículas de metales de transición, sulfuradas o no, con tamaños de entre 1 y 50 nm altamente dispersas en la matrices orgánicas. Dichas partículas, embebidas en la matriz orgánica se mezclan con CP, XP o R, lográndose una buena distribución del catalizador en todo el seno del hidrocarburo a convertir. En pruebas catalíticas de diferentes formulaciones del nanocatalizador, con crudos de alrededor de 6°API, se obtuvieron conversiones de las fracciones más pesadas de entre 50 %p y 77 %p; lográndose además una disminución en la viscosidad de un 95 % en condiciones de fondo de pozo.

Palabras clave: nanocatalizadores, valorización, mejoramientos de crudos pesados.

INTRODUCCIÓN

Uno de los factores más atractivos de las nanopartículas es la posibilidad de preparar materiales catalíticos con propiedades deseadas, es decir, la posibilidad de hacerlos a la medida, ya que son diversos los parámetros de síntesis que influyen en la composición, estructura y morfología de la nanopartícula catalítica final. Entre los parámetros más relevantes están: el solvente, las sales precursoras, la temperatura de síntesis, la presión y el tiempo de reacción. La manipulación controlada de este conjunto de parámetros conlleva a la obtención de una gran diversidad de nanopartículas con propiedades diferentes desde el punto de vista catalítico (Araque *et al.*, 2009) y de interés para la industria petrolera.

En este sentido, la creciente demanda de los combustibles y el suministro de crudos más pesados requieren el desarrollo de nuevos procesos para mejorar la producción, el transporte y la refinación de esta materia prima. Sin embargo, estos avances se ven dificultados por las propiedades intrínsecas de las moléculas más pesadas y aromáticas presentes en este tipo de cargas.

En el sector aguas arriba, se sabe que estas moléculas son responsables de la alta viscosidad de crudos pesados (Pierre *et al.*, 2004; Sanière *et al.*, 2004), de la alteración de la mojabilidad de las superficies minerales en la formación y de la generación y estabilidad de emulsiones del tipo agua en aceite (indeseadas en producción) (Hemmingsen *et al.*, 2005; Jestin *et al.*, 2007). Además, los agregados policondensados originan problemas de taponamiento a través de su deposición en los medios porosos durante la etapa de producción (Nabzar *et al.*, 2008) y se cree que afectan la estabilidad de las partículas de hidratos de gas en las tuberías de producción de petróleo. Esta situación conlleva a la formación de tapones sólidos que dan lugar a la obstrucción de las líneas de tuberías (Sinquin *et al.*, 2004). En el sector aguas abajo, la manipulación de cortes pesados representa un problema en cuanto a su alta viscosidad y su tendencia a las incrustaciones en la superficie del metal. Además, constituyen la fracción más resistente a la hidroconversión porque la difusión de algunas especies hacia la red de catalizador poroso es limitada (Martínez *et al.*, 2011). Por último, cualquier proceso de hidroconversión tiene como factor limitante la formación de sólidos insolubles, influyendo directamente en su nivel de conversión.

Es por ello que se propone aplicar nanopartículas para el mejoramiento y valorización de CP, XP y R. Esta propuesta se hace con base a la catálisis dispersa, ya que permite maximizar la homogeneización del catalizador en el seno de las moléculas contenidas en las cargas pesadas, que por lo general son, en el mejor de los casos, moléculas altamente ramificadas de diámetro cinético superiores a 10 Å o agregados policondensados (con alto contenido de anillos aromáticos), asfaltenos, por ejemplo (Buch *et al.*, 2003; Barré *et al.*, 2009). Este tipo de moléculas no pueden ser tratadas con catalizadores convencionales debido a su gran volumen e impedimento estérico que comprometen su penetración hacia los poros del catalizador; lugar donde reposan los sitios activos y se lleva a cabo la reacción catalítica. Mientras que partículas ultrafinas, con tamaños comprendidos entre 1 y 50 nm, brindarían la posibilidad de un proceso inverso. Esto quiere decir que sería la nanopartícula quien se movería hacia la molécula a convertir, viajando en el mismo seno del fluido, promoviendo la reacción catalítica en su superficie. De esta manera el fenómeno de taponamiento de poros debido a sólidos sobre el catalizador desaparece, haciendo el envenenamiento por deposición despreciable.

Las primeras investigaciones realizadas, a nivel de la industria petrolera, sobre catálisis dispersa se llevaron a cabo por investigadores de la compañía Exxon (Aldridge *et al.* 1979, Del Bianco *et al.*, 1993). Se encontró que los catalizadores dispersos poseen una sensibilidad reducida, con relación a la presencia de impurezas en la carga, comparada con la de los catalizadores heterogéneos soportados. De hecho, existen casos donde este tipo de catalizadores pueden funcionar sin pérdidas significativas de su actividad pese a la presencia de metales en la carga (Ni, V).

Con una operación de mezclado adecuada, las nanopartículas presentan virtudes similares a los catalizadores dispersos empleados hasta ahora (cuya filosofía de proceso es la misma), con ventajas adicionales: el control de la estructura cristalina y del tamaño de la partícula. La gran superficie específica obtenida en los catalizadores dispersos y la alta población por unidad de volumen de las pequeñas partículas conducen a una interacción más íntima entre la carga y el hidrógeno del medio, mejorando sustancialmente la catálisis. Por esta razón las nanopartículas catalíticas son apropiadas para la conversión de crudos pesados.

En PDVSA Intevep las investigaciones orientadas a desarrollar nanocatalizadores para conversión profunda se iniciaron en el año 2005 empleando solventes limpios, como parafinas de alto punto de ebullición (Golindano *et al.*, 2005), los resultados indicaron que el uso de un solvente limpio incidía sobre las propiedades de los productos generados en los procesos de conversión de cargas pesadas, por ello dejó de usarse esa metodología.

Los procesos existentes en la industria petrolera para catálisis dispersa emplean compuestos oleosolubles (Del Bianco *et al.*, 1993), bien sea directamente o en forma de emulsiones (Delgado *et al.* 2008; Pereira *et al.* 2009, 2011, 2013; Rivas *et al.* 2012, Marzin *et al.* 2014).

Dichos compuestos deben dispersarse en la carga y descomponerse bajo condiciones apropiadas en un medio altamente complejo, para dar lugar a catalizadores con distribuciones amplias de tamaños. Se ha podido observar en este sentido que las partículas mayores de 50 nanómetros tienen menos sitios activos disponibles, que aquellas de 10 o 20 nm (Utz *et al.*, 1989).

El uso de emulsiones o de compuestos oleosolubles trae como consecuencia la dificultad de controlar la estructura cristalina y el tamaño de las partículas catalíticas que se generan (a partir de los precursores metálicos), por lo que se forman sitios catalíticos con geometrías diversas disminuyendo la eficiencia del catalizador (Martínez *et al.*, 2011). Si bien, los procesos desarrollados hasta ahora reportan altas conversiones, estos valores pueden optimizarse controlando la preparación del catalizador. Además, con un buen diseño en la síntesis se podrá generar un catalizador según las necesidades.

La presente propuesta está enmarcada dentro del campo de la catálisis ultradispersa y persigue la preparación, específicamente, de partículas catalíticas, capaces de introducirse en el sistema de reacción; partiendo de sales insolubles en el sistema a diferencia de la mayoría de las patentes y reportes donde se utilizan sales solubles o emulsiones del tipo agua en crudo como transporte del precursor catalítico, justamente este aspecto constituye una novedad en el área de la catálisis ultradispersa. Estos nanocatalizadores deben poseer una alta área superficial y propiedades fisicoquímicas bien definidas, lo que se traduce en una estructura cristalina y distribución de tamaño de partícula conocidos.

PARTE EXPERIMENTAL

En este trabajo se diseñó una metodología para producir nanocatalizadores, con tamaños entre 1 y 50 nm, estabilizados con un surfactante no iónico, y dispersos directamente en una fracción de crudo, con un rango de ebullición de entre 250 °C y 350 °C proveniente de la torre de destilación al vacío de crudos. Dichas nanopartículas catalíticas pueden estar constituidas por metales del grupo VIII (Ni, Co, Fe), del grupo VIb (Mo), del grupo Ib (Cu) y del grupo IIb (Zn) y aleaciones de éstos, ya sean sulfurados o no. Para realizar la preparación se emplearon sales insolubles en la fase oleosa (nitratos, acetatos, carbonilos, entre otros). El uso de un precursor determinado dependió de la aplicación final.

El método consistió en agregar en un reactor autoclave cantidades determinadas de hidrocarburo (>93 %p), precursor metálico (<3 %p), surfactante (<1 %p) y, opcionalmente, un agente sulfurante (<3 %p). Luego el reactor se sella y se presuriza según el diseño, por ejemplo si se desea preparar nanopartículas en estado oxidado se usa como gas el aire (entre 300 y 600 psi); mientras que si lo que se persigue es generar partículas en estado metálico se permite al sistema trabajar a presión autógena. La temperatura de reacción dependerá del precursor empleado, por ejemplo si el precursor es acetato de zinc se debe trabajar hasta 250 °C y el tiempo de reacción también es dependiente del diseño y puede variar entre 6 y 24 horas. Con esta metodología es posible preparar distintas formulaciones catalíticas con actividad hacia la valorización y mejoramiento de petróleo pesado.

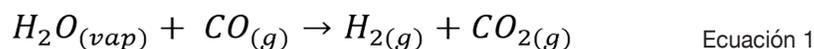
En los siguientes párrafos se mostrará el procedimiento para algunas de las formulaciones obtenidas, así como también se expondrán brevemente los resultados de evaluar estos nanocatalizadores a tres procesos diferentes; i) Hidroconversión de residual de vacío (RV) de 6°API, ii) Conversión de RV con generación de hidrógeno en sitio y iii) Mejoramiento de crudo pesado de 8°API en condiciones de fondo de pozo. La actividad catalítica fue determinada a través de la conversión de las fracciones más pesadas del crudo tratado.

Proceso 1

Proceso de hidroconversión de residuo de vacío Merey Mesa de 6°API y corte 480 °C⁺, con flujo continuo de hidrógeno (P=1500 psig), a temperaturas entre 420 y 450 °C y tiempo de residencia de 20 minutos. El proceso se llevó a cabo en una planta nivel laboratorio construida para tal fin. Se empleó el nanocatalizador basado en molibdeno, 250 ppm (en este caso el nanocatalizador en estado sulfurado). El residuo de vacío original, así como los productos de reacción fueron caracterizados por destilación simulada bajo la Norma ASTM D, insolubles en tolueno y heptano por las normas ASTM D4312 y D6560, respectivamente, y carbón conradson basados en la norma ASTM D 4530-06.

Proceso 2

Se diseñó un nuevo proceso para conversión de cargas pesadas (<6°API) con generación de hidrógeno en sitio. En este caso, se combinó la reacción de desplazamiento de agua para producir hidrógeno (Ec. 1) con las reacciones de craqueo de las moléculas orgánicas contenidas en el crudo:



Para este proceso se diseñó un nanocatalizador basado en una mezcla de nanopartículas de óxido de cobre y cobre (CuO/Cu) capaz de promover la reacción de desplazamiento de agua, las reacciones de craqueo de las moléculas de hidrocarburo y la hidrogenación catalítica de los fragmentos craqueados. La concentración de fase activa empleada para las pruebas fue de 200 ppm, la temperatura estuvo entre 350 y 390 °C y la presión entre 180 y 220 psig, con un tiempo de residencia de 20 min. Se emplearon las mismas técnicas de caracterización que en el proceso 1.

Proceso 3

En este proceso se trabajó en un sistema que simula un método de mejoramiento de un crudo a las condiciones de fondo de pozo, T=280 °C y 900 psig de presión inicial, con un tiempo de reacción de 24 horas. La finalidad de este experimento fue disminuir la viscosidad del crudo Bare (8°API) en forma permanente y facilitar su desplazamiento hacia la superficie, empleando los métodos actuales de recuperación mejorada de CP/XP como la inyección de vapor. El crudo inicial y final fueron caracterizados por gravedad API a través de la norma ASTM D70-03, viscosidad, destilación simulada y contenido de azufre por la norma ASTM D 2622. Para este caso se empleó una mezcla de nanopartículas de Fe y Ni (1000 ppm), en estado metálico.

Para comprobar la actividad de los nanocatalizadores preparados, en todos los procesos, se llevó a cabo una prueba en las mismas condiciones que la catalítica, pero sin catalizador. Todas las pruebas se realizaron por duplicado, y en aquellos casos donde no se logró reproducibilidad se procedió a realizar una corrida adicional.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Nanocatalizadores para conversión profunda

Todos los catalizadores obtenidos se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión (MET) y difracción de rayos X (DRX), con el fin de determinar su tamaño y cristalinidad. En los siguientes párrafos se mostrarán sólo los resultados obtenidos con los catalizadores probados, no obstante, es de hacer

notar que con el método propuesto, se prepararon nanocatalizadores de Ni y Ni/Sy, Mo, Mo/Sy, Mo/Ni/S, Ni/Cu, Co, Fe, Ni/Fe, Ni/K, Zn, Fe_xO_y, Zn_xO_y, Cu/Ni, Ni/NiO, Cu/CuO, entre otros. Como se observa, en la Figura 1, la distribución de tamaño de partícula de sulfuro de molibdeno se encuentra entre 3 y 12 nm con tamaño promedio de 7,9 nm. La morfología resultó ser predominantemente esférica.

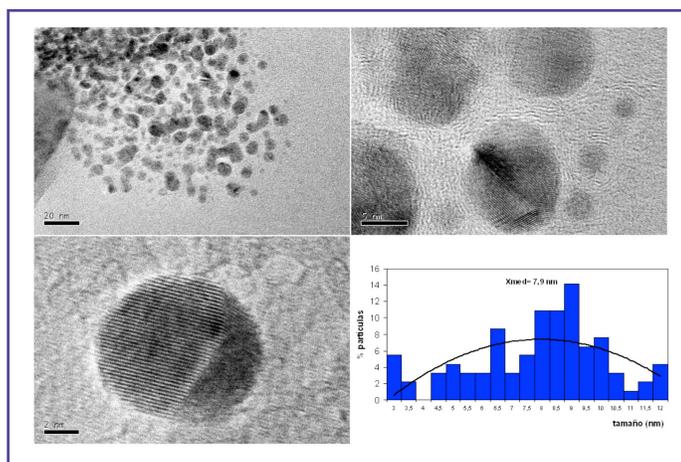


Figura 1. Micrografías e histograma del nanocatalizador de sulfuro de molibdeno disperso en la matriz orgánica, tomadas a distintos aumentos

En la Figura 2, se muestran las micrografías del nanocatalizador basado en cobre/óxido de cobre. Como se observa, hay una buena dispersión de las partículas en la matriz orgánica, y no se evidencian agregados; además, las partículas poseen una morfología que tiende a la esfericidad. La distribución de tamaño para este catalizador estuvo entre 3 y 8 nm con un tamaño promedio de 4,7 nm. Este catalizador requirió de la caracterización por DRX, debido a que la relación de fases catalíticas Cu y CuO resulta de gran importancia, pues aparentemente (no se ha demostrado con rigurosidad en este trabajo) existe un efecto sinérgico entre ambas fases; el grupo de trabajo demostró que con una formulación de solo cobre metálico o solo óxido de cobre, los niveles de conversión de residuo de vacío bajan respecto a aquellas formulaciones que contienen cobre metálico con óxido de cobre como co-catalizador. El análisis de DRX muestra la presencia del óxido de cobre y el cobre metálico en una relación Cu₂O/Cu que varía entre 4/1 a 7/1, basados en el área bajo el pico principal de cada fase. Este resultado es de gran importancia desde el punto de vista catalítico.

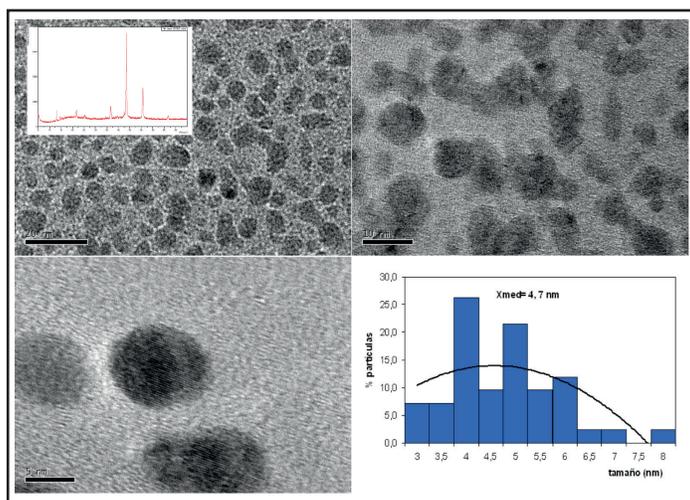


Figura 2. Micrografías, histograma y DRX del nanocatalizador de Cu/CuO disperso en la matriz oleosa, tomadas a distintos aumentos

El material catalítico basado en una mezcla de nanopartículas de Fe y de Ni poseen estructuras casi esféricas, aunque se pueden observar morfologías con bordes rectos en algunas partículas; posiblemente se deba a que las partículas están constituidas por diferentes metales. Es necesario llevar a cabo un análisis cristalográfico riguroso para determinar a qué metal corresponde cada morfología. No obstante, la difracción de rayos X indicó que se trata de nanopartículas de óxido de hierro y níquel metálico (no se muestra en este trabajo). La distribución de tamaño de partícula estuvo entre 8 y 18 nm con un tamaño promedio de 13,4 nm (Figura 3).

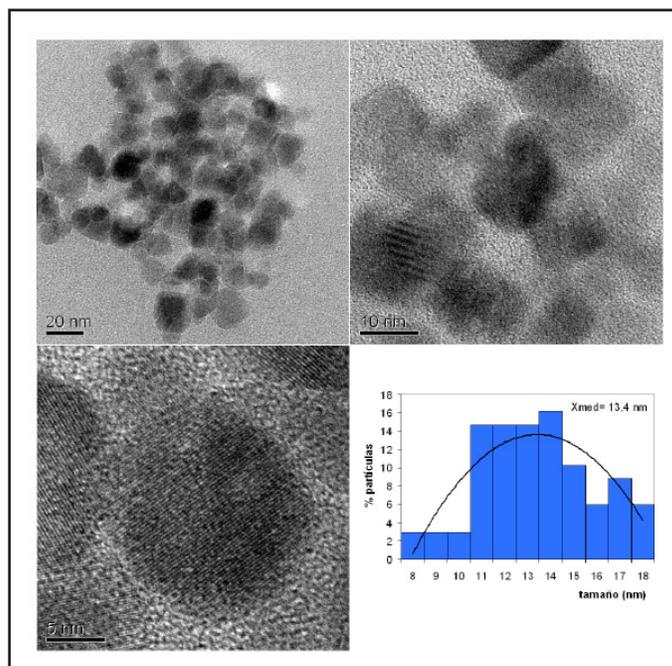


Figura 3. Micrografías e histograma del nanocatalizador de Ni/FeO disperso en VGO Bare, tomadas a distintos aumentos

Las nanopartículas dispersas, generadas por el método propuesto pueden ser introducidas directamente en la alimentación y mezclarse íntimamente con las distintas moléculas de hidrocarburos (CP, XP o residuales), permitiendo máxima interacción entre el nanocatalizador, el hidrógeno o gases reactantes y las moléculas del crudo a convertir. Por otra parte, como el método garantiza nanopartículas con tamaños no mayores a 50 nm, se logra una alta disponibilidad de sitios activos.

Pruebas catalíticas

Proceso 1

Al determinar el comportamiento de los nanocatalizadores de molibdeno sulfurados, se encontró actividad hacia la hidroconversión del residuo de vacío Merey-Mesa (corte 480 °C⁺), con una conversión de la fracción 500 °C⁺ de 77 %p (calculada a través de la Ecuación 2), superior a la actividad encontrada en condiciones térmicas (misma condiciones sin catalizador), que fue de 71 %p. Es de hacer notar que una conversión superior al 70 %p resulta beneficiosa para este tipo de procesos; sin embargo, en el caso de la prueba térmica se generó una alta cantidad de sólidos (insolubles en tolueno > 5 %p) y el producto de fondo fue más viscoso que el residuo de partida. Además, el balance de masas cerró en 82 %p, lo que indica una alta producción de gases. En general el producto de la prueba térmica resultó de menor calidad que el producto de la prueba catalítica.

$$X_{500^+} = \frac{m_i X_{500_i^+} - m_f X_{500_f^+}}{m_i X_{500_i^+}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

X_{500^+} : conversión de la fracción 500 °C⁺,

m_i : masa de RV antes de la reacción,

$X_{500_i^+}$ y $X_{500_f^+}$: porcentajes fracción 500 °C⁺ en el RV antes y después de la reacción, respectivamente,

m_f : masa del producto pesado después de reacción.

En la prueba catalítica, la producción de sólidos fue inferior o igual al 3 % y el balance de líquidos y sólidos fue de 90 %p (Tabla 1), indicando la generación de gases, posiblemente el 10 % restante, ya que los gases no fueron contabilizados. En este mismo sentido, se comparó el catalizador de nanopartículas de sulfuro de molibdeno con el catalizador convencional del proceso HDHPLUS®, ya que las condiciones del proceso son similares, y se encontró una conversión de la fracción 500 °C⁺ (con la misma carga y en las mismas condiciones) de 71,9 %p. Para este caso la producción de sólidos estuvo por encima del 5 %p y el balance de masas de los líquidos y sólidos fue de 91 %p. Este resultado indica que el nanocatalizador de molibdeno fue más eficiente que el catalizador ultradisperso del proceso hidroconversión en condiciones de laboratorio.

Tabla 1. Comparación entre los productos de reacción de conversión de RV Merrey-Mesa con y sin catalizador nano-MoS

Muestra	Ins. Tol. (%p)	Conv. Ins. Tol. (% p)	Conv. 500°C ⁺ (%p)	Balance de líquidos y sólidos
Térmico	8,7	5,7	71,0	82,0
Nano-MoS	3,7	2,9	77,0	90,6
	4,0	3,1	77,2	89,3
Emulsión HDHPLUS®	7,8	5,6	71,9	91,5
	9,1	6,5	70,5	91,1

Es de hacer notar que la conversión de la fracción 500 °C⁺ en el procesos HDHPLUS® a nivel piloto puede alcanzar entre 85 y 92 % y los resultados reportados en este trabajo provienen de experimentos a nivel laboratorio.

Proceso 2

Como se mencionó, en este caso se trabajó con un nanocatalizador CuO/Cu capaz de promover la reacción de desplazamiento de agua y las reacciones de craqueo e hidrogenación catalítica. Los resultados indicaron que el nanocatalizador promueve estas reacciones, obteniéndose un 45 %p de conversión en la fracción 500 °C⁺, quince puntos por encima de la conversión obtenida en la misma prueba sin catalizador (30 %p), además, se encontró hidrógeno en el análisis de los gases de reacción. En este caso, los balances de masas cerraron alrededor del 90 %p para todas las pruebas, incluyendo las térmicas, lo que es de esperarse, ya que las condiciones fueron menos severas (380 °C y 200 psig) que en el proceso anterior (Tabla 2).

Tabla 2. Conversión y balance de masa de RV Carabobo con y sin catalizador Nano-Cu/CuO

Muestra	Ins. Tol. (rendimiento %p)	Conv. 500°C+ (%p)	Balance de líquidos y sólidos
Térmico	1,40	30,0	82
Nano-Cu/CuO	0,55 0,54	45,0 50,2	92,0 90,0

Como se observa, el rendimiento a sólidos en presencia del catalizador disminuyó en un 60 % respecto a la prueba que se llevó a cabo sin catalizador. Este resultado evidencia que la hidrogenación catalítica es efectiva. Adicionalmente se incrementó el contenido de productos con mayor relación H/C, por lo que se puede decir que el catalizador sintetizado para este proceso es multifuncional, ya que es capaz de promover las reacciones de craqueo e hidrogenación, así como la reacción de desplazamiento de agua para generar hidrógeno in situ.

Proceso 3

En este proceso, el principal objetivo fue mejorar el crudo Bare in situ para generar un crudo de menor viscosidad, utilizando un nanocatalizador basado en Ni/FeO. Para este experimento la viscosidad del crudo de entrada fue de 32000 cP con 8° API. Una vez procesada la muestra se obtuvo un crudo con 16 °API y 2000 cP. El impacto de la aplicación de nanopartículas en condiciones de fondo de pozo cambió dramáticamente las propiedades del crudo. Además, se observaron cambios importantes en la relación H/C y contenido de azufre. En la Tabla 3 se muestran los resultados y la comparación con los experimentos sin catalizador.

Tabla 3. Comparación de la viscosidad y gravedad API del crudo convertido, en ausencia y presencia de nano-Ni/FeO

Parámetro	Crudo Bare	Sin catalizador	nano-Ni/FeO
Viscosidad (cP)	32000	5000	2000
°API	8	12	16

En este proceso se utilizó una concentración relativamente alta de metales (1000 ppm), debido a que en las pruebas de barrido de concentración, ésta fue la que generó las mejores propiedades en el producto final. Como se observa, la gravedad API se incrementó 8 puntos respecto al crudo de partida. En todos los casos se evidenció que los nanocatalizadores preparados por el método propuesto, poseen actividad catalítica y generan productos de mayor valor agregado que la alimentación de partida.

Los próximos pasos en estas investigaciones estarán dirigidos a optimizar las condiciones de operación, estudiar la cinética de las reacciones y realizar las evaluaciones económicas.

CONCLUSIONES

El diseño experimental para preparar nanocatalizadores mostró la posibilidad de obtener diferentes fases catalíticas que pueden ser aplicadas a distintos procesos dependiendo de sus características.

Se obtuvieron nanopartículas catalíticas dispersas compatibles con los crudos a ser mejorados, aumentando así su capacidad de transporte en el seno de la alimentación, hecho que unido al concepto de difusión de la partícula hacia la molécula de hidrocarburo, brinda una notoria ventaja en el campo de la catálisis ultradispersa, ya que no se espera que haya desactivación del catalizador por taponamiento de sólidos.

La aplicación de nanopartículas de sulfuro de molibdeno al proceso de hidroconversión de residuo de vacío, evidenció alta conversión (77 %p) de las fracciones más pesadas del residuo; superior a la conversión obtenida en condiciones, tanto térmicas, como del proceso de hidroconversión; a su vez el uso de nanopartículas disminuyó el contenido de sólidos en el producto final.

El uso nanopartículas constituidas por Ni y FeO en condiciones de fondo de pozo mostró mejoras sustanciales en el crudo recuperado pasando de 32000 cP a 2000 cP.

La ruta catalítica utilizada para promover la reacción de desplazamiento de agua es de relevante importancia estratégica. La obtención de hidrógeno a partir de dos materias primas de muy bajo costo: H₂O y CO ofrece un camino de investigación a desarrollar dentro de PDVSA, específicamente dentro del Plan Siembra Petrolera, donde se demandaran grandes cantidades de hidrógeno para el mejoramiento de los crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco Hugo Chávez.

REFERENCIAS

Araque Eddy Johana, Martínez Susana, Golindano Tibisay, Cañizales Edgar, Quijada Lolibeth, Pimentel Monsaris y Machín Iván. Memorias de XVII Encuentro Venezolano de Catálisis. Sección: Preparación y caracterización de catalizadores II. 2009.

Barré L., Jestin J., Morisset A., Palermo T. and Simon S. Relation between Nanoscale Structure of Asphaltene Aggregates and their Macroscopic Solution Properties. -- En: Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 64, No. 5, 2009, pp. 617.

Buch L., Groenzin H., Buenrostro-Gonzalez E., Andersen S. I., Lira-Galeana C., Mullins O.C. Molecular size of asphaltene fractions obtained from residuum hydrotreatment. -- En: Fuel, Vol. 82, enero 2003, pp.1075.

Aldridge C.L., Bearden, R. Jr. Hydroconversion of heavy hydrocarbons. No. patente US4066530 1979.
Del Bianco, A. and Panariti, N. Thermocatalytic hydroconversion of heavy petroleum cuts with dispersed catalyst Applied Catalysis A: General, Vol. 94, No. 1, pp. 1-16, January 1993.

Delgado O., Velásquez E. Sardella R. Estudio del efecto de catalizadores ultradispersos en el proceso de conversión con vapor, aplicado a un residual pesado de la faja petrolífera del Orinoco. *Visión Tecnológica*, Edición Especial, 2008, 75-83.

Golindano T.; Martínez S.; Delgado O.; Rivas G., Synthesis of nickel nanoparticles by reduction of an organometallic precursor with hydrogen. *NSTI- Nanotech*. ISBN 0-9767985-1-4. Vol. 2 2005.

Rivas G., Córdova J., Granadillo F., Marzin R., Solari B., Zacarias L., López de Rivas C., Dispersed metal sulfide-based catalysts, Patente No. 20120252660 2012.

Hemningsen P.V., Silset A., Hannisdal A., Sjoblom J. 2005 Emulsions of Heavy Crude Oils I: Influence of Viscosity, Temperature and Dilution, *J. Disper. Sci. Technol.* 26, 615-627.

Jestin J., Simon S., Zupancic L., Barre L. 2007 A Small Angle Neutron Scattering Study of the Adsorbed Asphaltene Layer in Water-in-Hydrocarbon Emulsions: Structural Description Related to Stability, *Langmuir* 23, 21, 10471-10478.

Martínez S., *et al.*, Dispersed catalysts for transforming extra heavy crude oil into transportable upgraded crude: phase identification. *World Heavy Oil congress*, Edmonton Canadá, WHOC11-133, 2011.

Marzin Roger , Solari Bruno , Zacarias Luis , Hydroconversion process for heavy and extra heavy oils and residuals. No. Patente US 8679322 B2 2014.

Nabzar L., Aguilera M.E. 2008 The Colloidal Approach: A Promising Route for Asphaltene Deposition Modelling, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP* 63, 1, 21-35.

Pereira P., Rivas G., Cordova J., Granadillo F., Marzin R., Solari B., Zacarias L.. Dispersed metal sulfide-based catalysts, Patente No. 20090023965 2009.

Pereira P., Guaicaipuro Rivas G., José Córdova J., Francisco Granadillo F., Roger Marzin R., Bruno Solari B., Luis Zacarías, Dispersed metal sulfide-based catalysts, Patente No. 20110068045 2011.

Pereira P., Rivas G., Cordova J., Granadillo F., Marzin R., Solari B., Zacarias L., Dispersed metal sulfide-based catalysts, Patente No. 8551907 2013.

Pierre C., Barre L., Pina A., Moan M. 2004 Composition and Heavy Oil Rheology, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP* 59, 5, 489-501 Saniere A., Henaut I., Argillier J.F. 2004 Pipeline Transportation of Heavy Oils, a Strategic, Economic and Technological Challenge, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP* 59, 5, 455-466.

Sinquin A., Palermo T., Peysson Y. 2004 Rheological and Flow Properties of Gas Hydrate Suspensions, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP* 59, 41-57.

ARTÍCULO

17-25

Miguel Ángel Pérez
Mayerling Morales
Manuel Chirinos

PDVSA Intevep

APLICACIÓN DE LAS SAPONINAS EXTRAÍDAS DEL FRUTO DEL ÁRBOL DE PARAPARA (*SAPINDUS SAPONARIA*) Y ÁCIDOS GRASOS PARA DISMINUIR LA VISCOSIDAD DE LOS CRUDOS CP/XP Y FACILITAR SU TRANSPORTE POR TUBERÍA

Application of saponins from parapara fruit pods (*sapindus saponaria*) and fatty acids, to reduce the viscosity of heavy or extra heavy crude oil in order to facilitate its transport through pipelines

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó el uso de las saponinas extraídas de los frutos del árbol de parapara (*Sapindus saponaria*) y de los ácidos grasos saturados e insaturados de la palma o de la parapara, para disminuir la viscosidad de los crudos CP/XP, facilitar el transporte por tubería y minimizar el consumo de diluyente (ej. crudo Mesa 30 y nafta). De acuerdo a los resultados, las saponinas y los ácidos grasos estabilizan el sistema coloidal resinas-asfaltenos por incremento de la fracción de resinas en el crudo CP/XP, permitiendo un aumento de la fluidez y por consiguiente la disminución de la viscosidad entre 5 a 10 veces con respecto al crudo extrapesado original.

Palabras clave: saponinas, diluentes, crudo pesado y extra pesado, árbol de parapara, *sapindus saponaria*

ABSTRACT

In this work the use of saponins from parapara fruit pods (*Sapindus saponaria*) and fatty acids saturated and unsaturated from palm or the parapara were evaluated to reduce viscosity of the heavy or extra heavy crude oil to facilitate transport through pipelines minimizing the consumption of diluent (Mesa 30 crude oil and nafta). According to the results, saponins and fatty acids stabilize the colloidal system resins-asphaltenes due to an increase of resins fraction in the crude oil CP/XP, allowing a raise of the flow rate and hence, decreasing the viscosity between 5 – 10 times.

Key words: saponins, diluents, heavy or extra heavy crude oil, parapara tree, *sapindus saponaria*.

INTRODUCCIÓN

La República Bolivariana de Venezuela dispone de la reserva de hidrocarburos más grande del mundo (296,5 MMBLS). La mayoría de sus grandes yacimientos se encuentran distribuidos en la Faja Petrolífera del Orinoco Hugo Chávez, ubicada al suroriente del país en la margen norte del río Orinoco. En su gran mayoría conformadas por crudos pesados (CP) y extrapesados (XP) ($5^\circ < \text{API} < 20^\circ$) y viscosidades superiores a los 10.000 cps a 30 °C. característica que dificulta y le da un alto grado de complejidad a las actividades de producción y transporte.

En este sentido, en la transferencia y transporte de CP y XP entre las zonas de explotación, estaciones primarias de tratamiento (deshidratación y desalación), unidades de mejoramiento (coquización retardada, HDH, AQC y desasfaltación) y puntos de comercialización (almacenamiento y despacho) se viene aplicando desde hace aproximadamente 40 años dos procesos muy conocidos: el calentamiento y la dilución con el propósito primordial de disminuir la viscosidad de los crudos y facilitar su movilidad por tubería. Las desventajas en la aplicación de esos procesos, radican en el hecho de que para el calentamiento, se necesita contar con estaciones térmicas en varios tramos de la tubería de acuerdo a la distancia a recorrer, lo cual elevaría excesivamente los costos operativos (gasto en gas, diesel, fuel oil e infraestructura). En el caso de la dilución, el consumo de productos refinados y de crudos livianos 30° API (tipo Mesa 30), tampoco es una opción sostenible en el tiempo; primero porque los productos refinados tienen un valor comercial segundo, sacrificar crudo liviano por crudo pesado no es rentable y tercero, los crudos livianos son escasos y no renovables.

En este trabajo se propone el uso de saponinas del fruto de la parapara como aditivo reductor de la viscosidad y la tensión interfacial en los CP y XP conjuntamente con ácidos grasos de palma, con el fin de satisfacer algunos requerimientos operacionales para el transporte de estos crudos. Las saponinas son surfactantes naturales con estructuras químicas del tipo hopano y triterpénicas, similares a los biomarcadores que se encuentran en los crudos. La investigación realizada abre la posibilidad de la aplicación de saponinas y ácidos grasos para disminuir la viscosidad de crudos CP/XP y facilitar el transporte y la transferencia por tubería.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

Crudo de saponina extraído del fruto del árbol de parapara (*Sapindus saponaria*) recolectado en Anaco, estado Anzoátegui. Ácido graso de palma de la Empresa Nacional Bananera y crudo pesado de 8° API sin agua.

Tratamiento de las muestras

Muestra de saponina

Para la extracción de crudo de saponina, se utilizó una fiola de 2 L, donde se colocaron 500 g de fruto de parapara triturada y se le adicionó 200 ml de etanol p.a. El sistema se agitó a temperatura ambiente hasta que el etanol se tornó amarillo ocre. Se evaporó a sequedad, se recuperó el etanol y se repitió el mismo procedimiento hasta que la solución alcohólica salió incolora. Al residuo obtenido, con un rendimiento del 45 %p/p, se le denominó crudo de saponina, que tiene la apariencia de un líquido viscoso de color ocre, el cual contiene saponinas entre 15 y 22 %p/p, taninos y alrededor de 10 %p/p de ácidos grasos insaturados.

Muestra de crudo pesado Bloque Carabobo

- Crudo pesado Bloque Carabobo de 8° API sin sedimentos ni agua.

Muestra de crudo pesado Bloque Carabobo con diluyente Mesa 30

- Preparación de una mezcla similar a la que se prepara en campo, con 67 % p/p de crudo pesado Bloque Carabobo de 8 API y 33 %p/p de crudo Mesa 30.

Muestra de crudo pesado Bloque Carabobo con saponinas/ácido graso de palma y diluyente Mesa 30

- Preparación de una mezcla de crudo pesado con 10 %p/p de crudo Mesa 30 y 10 %p/p de saponinas/ácido graso (saponinas 2 %p/p y ácidos grasos 8 % p/p).
- Preparación de una mezcla de crudo pesado con 5 % p/p, 10 %p/p y 15 %p/p de crudo Mesa 30 y saponinas/ácido grasos 20 %p/p (saponinas 3 %p/p y ácidos grasos 17 %p/p).
- Muestra de crudo pesado con saponinas/ácido graso de palma
- Preparación de una mezcla de crudo pesado con 20 %p/p de saponinas/ácidos grasos (saponinas 3 % p/p y ácidos grasos 17 % p/p).

Análisis de las muestras de crudo pesado

Los análisis realizados al crudo pesado y a sus mezclas comprendieron el análisis composicional de las fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos, cromatografía líquida de alto desempeño por exclusión de tamaño, comportamiento reológico a diferentes temperaturas, ensayo básico de depletación y espectroscopía de infrarrojo (IR) y microscopia electrónica de barrido (MEB).

Análisis SARA

El análisis SARA es una técnica de separación con base en la polaridad y la solubilidad de las sustancias químicas dispersas y disueltas en el crudo. Se evaluó el contenido composicional de las fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos, a una muestra de crudo pesado, así como a una mezcla del mismo con 20 %p/p de saponinas/ácidos grasos de palma (saponinas 3 %p/p y ácidos grasos 17 %p/p); utilizando el procedimiento descrito en la norma ASTM 2007-03.

Análisis del número de moléculas por cromatografía HPLC por exclusión de tamaño de la fracción de resinas

Al igual que el análisis SARA, es una técnica de separación, pero basada en las diferencias en el tamaño de las moléculas. Se analizó únicamente la fracción de resinas obtenidas del análisis SARA, debido a la naturaleza anfifílica de las saponinas.

Comportamiento reológico de las muestras de crudo pesado a distintas temperaturas operacionales

Se evaluaron el comportamiento reológico del crudo pesado y las distintas mezclas, utilizando un reómetro Physica MCR 301, marca Anton Parr.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis SARA

El análisis de las fracciones composicionales del crudo pesado obtenida es consistente a la esperada para un crudo extrapesado; porcentajes altos en las fracciones de resina y asfáltenos. El crudo mezcla, elaborado con el crudo Morichal y 20 %p/p de saponinas/ácidos grasos de palma (saponinas 3 %p/p y ácidos grasos 17 %p/p), experimenta un incremento significativo en su fracción de resinas con respecto a la fracción de resinas del crudo Morichal, pasando de 37,96 %p/p a 50,73 %p/p; es decir, un aumento del 12,77 %p/p. Las demás fracciones (saturados, aromáticos y asfáltenos) disminuyeron por efectos de la dilución y la compensación aritmética porcentual necesaria para compensar el incremento de la fracción de resina (Tabla 1).

Tabla 1. Análisis SARA de los crudos Morichal (Bloque Carabobo y mezcla)

MUESTRA	Saturados (% p/p)	Aromáticos (% p/p)	Resinas (% p/p)	Resinas (% p/p)
Crudo Morichal	15,80	36,20	37,96	10,03
Crudo mezcla	11,56	29,18	50,73	8,53

Análisis del número de moléculas por cromatografía HPLC por exclusión de tamaño de la fracción de resinas

Se analizó el número de moléculas por exclusión de tamaño de las fracciones de resinas provenientes de ambos muestras de crudo, crudo Morichal y crudo mezcla, observándose que las saponinas y los ácidos grasos incorporados al crudo pesado tienen tamaños y polaridades similares a las sustancias naturales presentes en el crudo pesado (Figura 1).

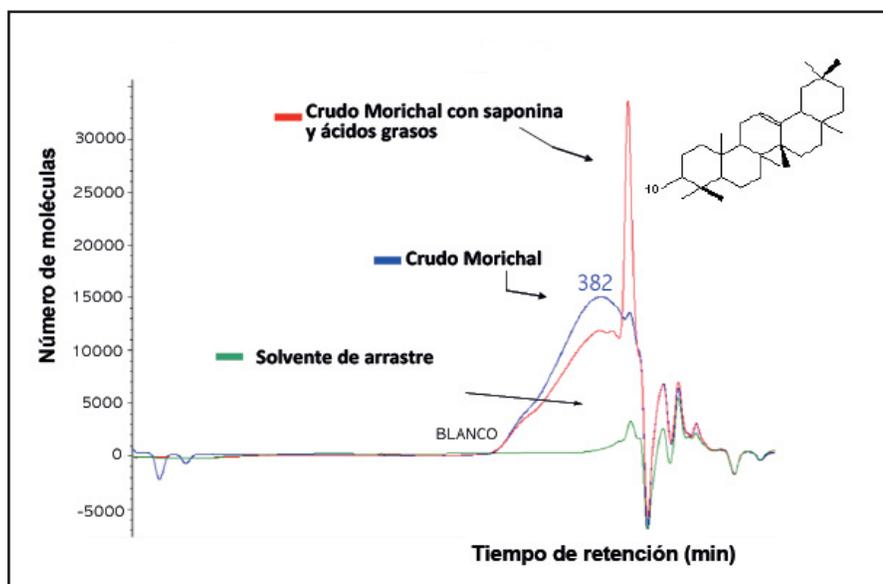


Figura 1. Cromatogramas por exclusión de tamaño de las fracciones de resinas de los crudos Morichal y mezcla

Comportamiento reológico de las muestras de crudo pesado a distintas temperaturas operacionales

Crudo pesado sin diluyente Mesa 30

La viscosidad inicial del crudo pesado fue de 114-000 cP a 40 °C, disminuyó a 18-000 cP a 50 °C y alcanzó una viscosidad de 8-000 cP a una temperatura operacional de 60 °C. El comportamiento reológico del crudo pesado entre las tasas de corte 2 a 80 seg^{-1} y a las temperaturas de 50 y 60 °C, es newtoniano (Figura 4). Como el valor de viscosidad hallado a la temperatura máxima del pozo fue todavía muy elevado, es necesario el uso de diluentes para movilizarlo.

Crudo pesado con 10 %p/p de crudo Mesa 30 y 10 % de saponinas/ácidos grasos (saponinas 2 %p/p y ácidos grasos 8 %p/p)

La viscosidad a 60 °C cayó por debajo de 800 cP, que es aproximadamente 10 veces menor a la viscosidad del crudo pesado sin diluyente a la misma temperatura (Figura 5).

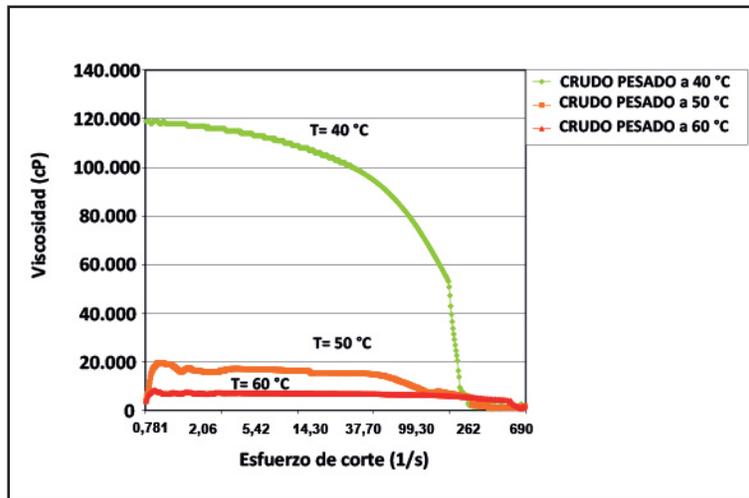


Figura 4. Comportamiento reológico del crudo pesado a distintas temperaturas operacionales

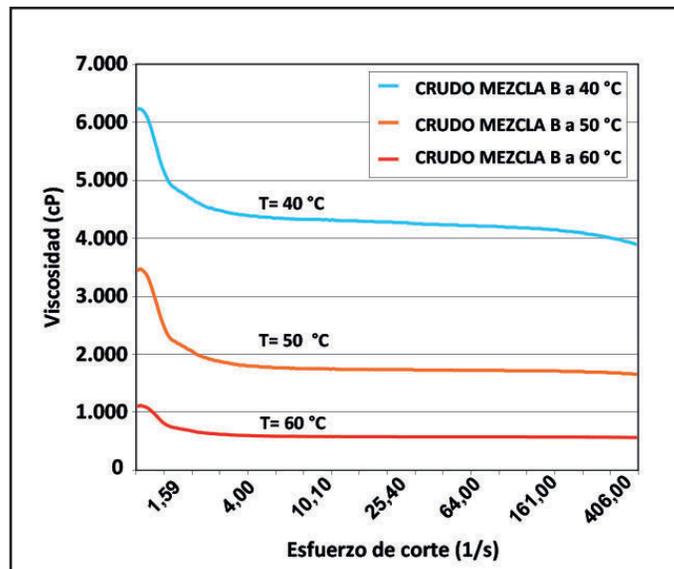


Figura 5. Comportamiento reológico del crudo pesado con 10 %p/p de diluyente (crudo Mesa 30) con 2 %p/p de saponinas y 8 % de ácidos grasos

Crudo pesado con 5 %p/p, 10 %p/p y 15 %p/p de crudo Mesa 30 y saponinas/ácido grasos 20 %p/p (saponinas 3 %p/p y ácidos grasos 17 %p/p)

De modo similar, el comportamiento reológico del crudo entre las tasas de corte 2 - 61 seg^{-1} a las tres distintas temperaturas, es newtoniano. La viscosidad a 60 °C, con 15 %p/p de crudo Mesa, 3 %p/p saponinas y 17 %p/p ácidos grasos disminuyó a 150 cP, la cual es aproximadamente 5 veces menor con respecto a la viscosidad del crudo pesado con 10 %p/p de crudo Mesa, saponina 2 % y 8 % de ácido graso (Figuras 6, 7 y 8).

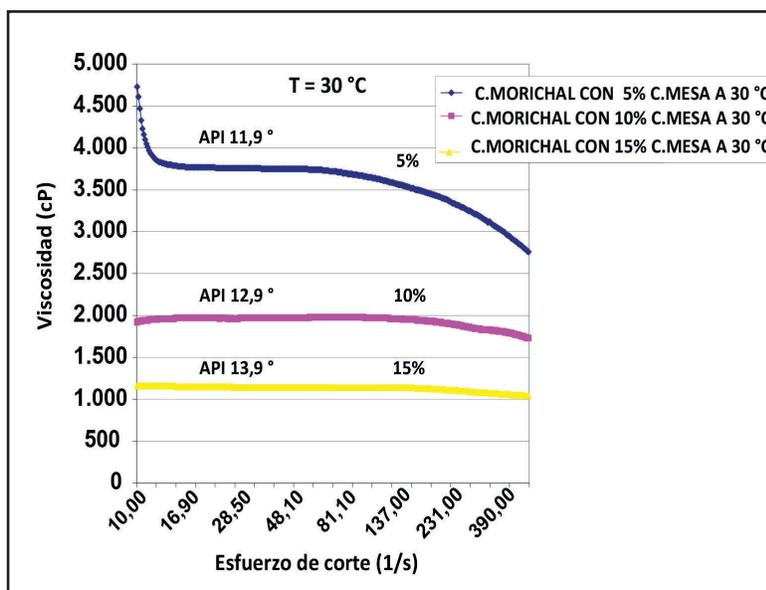


Figura 6. Comportamiento reológico de las muestras de crudo pesado con 5 % p/p de diluyente (crudo Mesa 30) y 20 % p/p (saponinas 3 % p/p + ácidos grasos 17 % p/p)

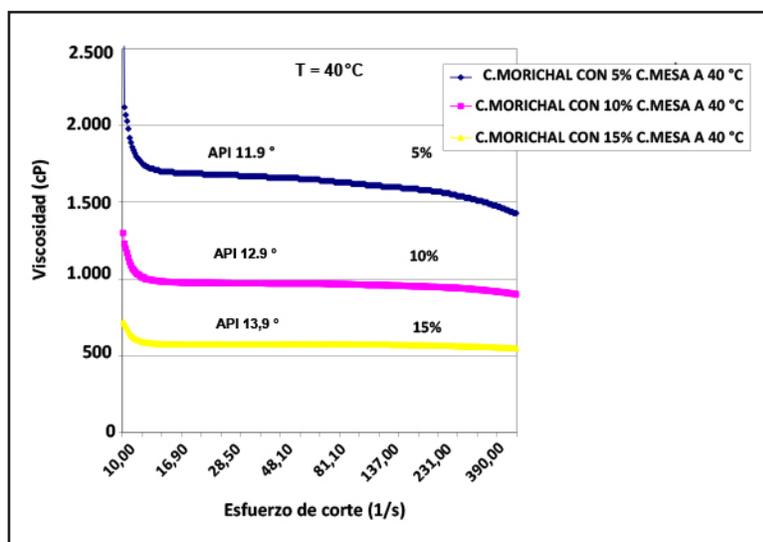


Figura 7. Comportamiento reológico de las muestras de crudo pesado con 10 % p/p de diluyente (crudo Mesa 30) y 20 %p/p (saponinas 3 % p/p + ácidos grasos 17 % p/p)

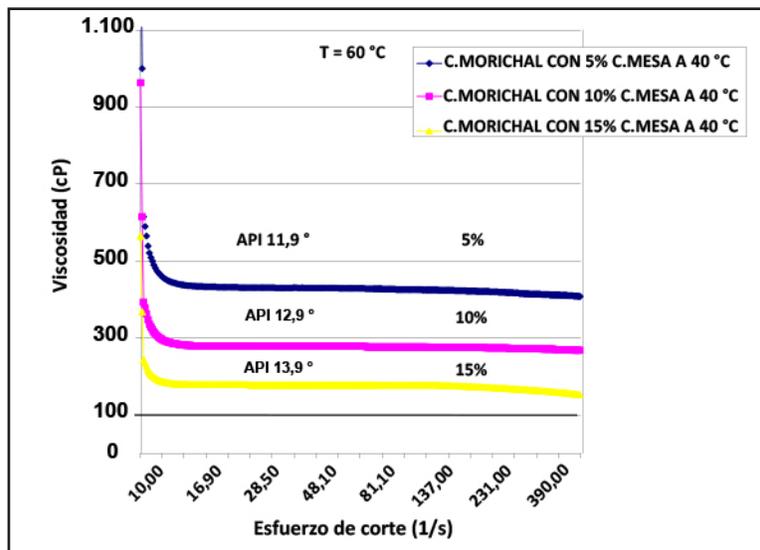


Figura 8. Comportamiento reológico de las muestras de crudo pesado con 15 % p/p de diluyente (crudo Mesa 30) y 20 % p/p (saponinas 3 % p/p + ácidos grasos 17 % p/p)

Crudo pesado con 20 % de saponinas/ácidos grasos (saponinas 3 % y ácidos grasos 17 %) sin diluyente Mesa 30

El comportamiento reológico del crudo entre las tasas de corte 2 – 161 seg^{-1} a cuatro diferentes temperaturas, La viscosidad alcanzada sin diluyente Mesa 30 a 60 °C, fue de 600 cP, valor que se encuentra en el mismo orden de magnitud cuando el crudo pesado contiene diluyente (Figura 9).

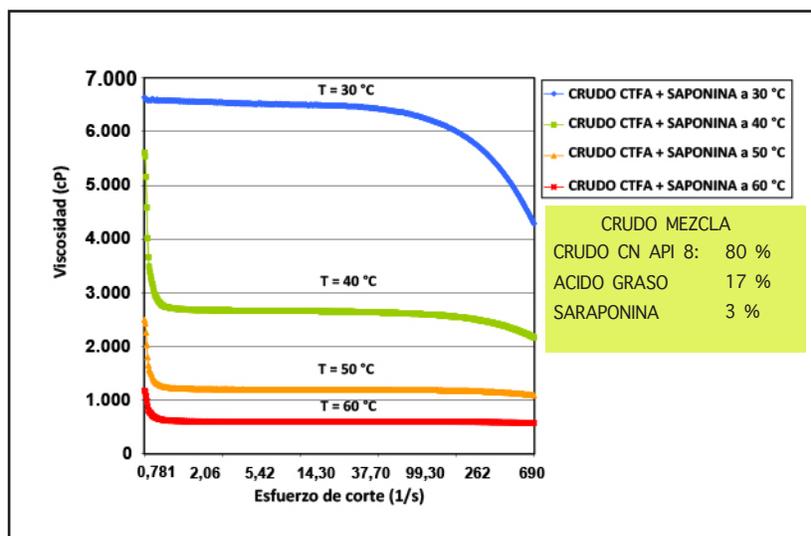


Figura 9. Comportamiento reológico del crudo pesado únicamente con 20 %p/p (3 %p/p saponinas + 17 %p/p ácidos grasos)

Comparación general de los diluentes utilizados para disminuir la viscosidad del crudo pesado

En la Figura 10 se muestra como disminuyó la viscosidad del crudo pesado con 5 %p/p, 10 %p/p y 15 % p/p de crudo Mesa 30, dejando fijo en la mezcla la cantidad de saponinas/ácidos grasos de palma en 20 % p/p, a una temperatura operacional de 40 °C. Se puede observar también, cómo las viscosidades del crudo pesado con 33 % p/p de diluyente Mesa 30 y crudo pesado con 15 %p/p de diluyente Mesa 30 y 20 %p/p de saponinas/ácidos grasos de palma, fueron similares y bajas. Esta similitud entre los valores de viscosidad de los crudos diluidos, permitiría en principio la sustitución parcial o total del crudo Mesa 30, en las operaciones de transferencia y transporte de crudos CP y XP por tubería.

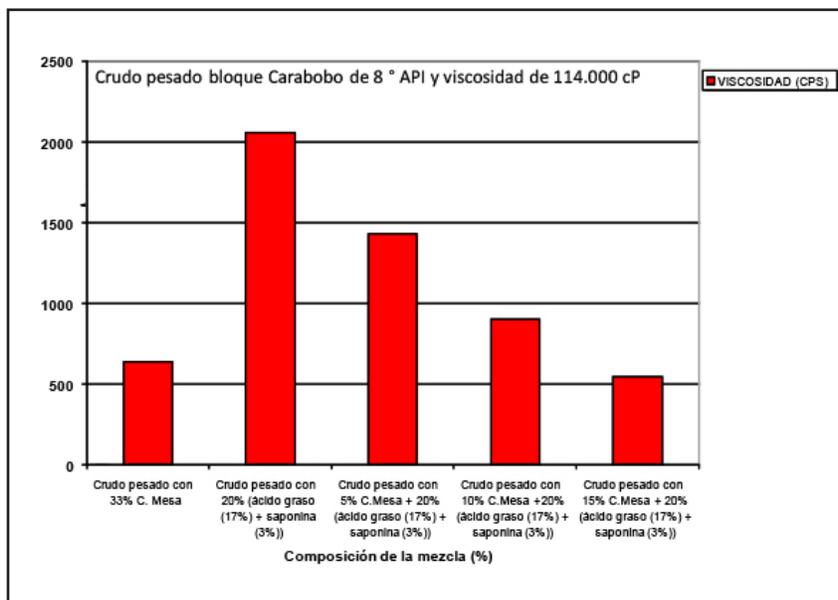


Figura 10. Comparación de las viscosidades de las mezclas del crudo pesado con y sin diluyente (crudo Mesa 30) a una temperatura operacional de 40 °C

Conclusiones

La aplicación de las saponinas como fitosurfactante no iónico y ácidos grasos vegetales en crudos CP y XP, logra disminuir la viscosidad e incrementa la estabilidad coloidal de los asfáltenos por incremento de la fracción de resinas, facilitando su transferencia y el transporte por tubería.

El uso de saponinas y ácidos grasos en crudos CP y XP pudiera contribuir a minimizar el uso de diluyente como el crudo Mesa. Las saponinas y los ácidos grasos se pueden obtener en el país y son amigables al medio ambiente.

Referencias

Acevedo, S., Escobar, G., Gutiérrez, L and Rivas, H. Isolation y characterization of natural surfactants from extra heavy crude oils, asphaltene and maltenes. interpretation of their interfacial tension-pH behavior in terms of ion pair formation. Fuel 71: 619-623. 1992.

Acevedo, S., Escobar, G., Gutierrez, L., Rivas, H y Gutiérrez, X. Interfacial rheological studies of extraheavy crude oils and asphaltenes. Role of the dispersion effect of resins in the adsorption of asphaltenes at the interface of water in crude oil emulsions. Colloids and surfaces a physicochemical and engineering aspects. 71: 65-71. 1993.

Álvarez, C. Caracterización física y química del fruto *Sapindus Saponaria* y su potencial industrialización como fuente de saponinas. Tesis de grado, Universidad de San Carlos de Guatemala. 1988.



ARTÍCULO

27-40

Florángel Tovar¹
Exmirna Castillo¹
Betitza González²

¹PDVSA Intevep

²PDVSA Gas
Anaco

EVALUACIÓN DE LA EFECTIVIDAD DE PRODUCTOS BIOCIDAS PARA EL TRATAMIENTO MICROBIOLÓGICO DE AGUAS EN ESTACIONES DE DESCARGA EN CONDICIONES DE LABORATORIO

Evaluation of the effectiveness of biocide products for microbiological treatment of waters from discharge stations in the laboratory

RESUMEN

Con la intención de dar una adecuada disposición final a las aguas de producción en el Distrito Anaco de PDVSA GAS, se realizó una evaluación microbiológica a las aguas de inyección para determinar la efectividad de los biocidas aplicados en la actualidad para el control de bacterias causantes de corrosión inducida por microorganismos (CIM) y realizar un estudio a escala de laboratorio para determinar la dosis adecuada del biocida. Se cuantificó la presencia de bacterias planctónicas del tipo: heterótrofas, ácido productoras, anaeróbicas y reductora de sulfato, y la evaluación de la dosis óptima de producto requerido empleando una nueva metodología para la evaluación de microorganismos sésiles a escala de laboratorio. Los resultados indican que el esquema de tratamiento aplicado no resulta efectivo, ya que se encontraron densidades de microorganismos superiores a 10^2 bacterias/ml en los grupos estudiados. La evaluación de la efectividad de productos biocidas sobre la reducción de la población indica que una dosis mínima de 60 ppm de biocida y 28 ppm de producto surfactante, con un tiempo de contacto mínimo de 4 horas, es la dosis en la cual mostró efectividad para mantener niveles adecuados de microorganismos sésiles y planctónicos, disminuyendo así el riesgo de CIM en el sistema.

Palabras Clave: control microbiológico, biocida, agua de inyección

ABSTRACT

With the aim to provide an adequate final disposition for production waters in PDVSA GAS, District Anaco, a microbiological evaluation was performed for injection waters in order to determine the effectiveness of biocide dose applied to control bacteria causing Microbiologically Influenced Corrosion (MIC), and a laboratory essay to establish the appropriate dose of biocide. Heterotrophic, acid-producing, anaerobic and sulfate-reducing planktonic bacteria were counted to determine the effectiveness of currently applied biocide products and the optimal product dose required to control bacteria was obtained by using a new method for sessile microorganisms in the laboratory. The results indicate that currently applied treatment scheme is not effective since the microorganisms densities are higher than 10^2 bacteria/ml in all groups studied.

The evaluation of biocide effectiveness on the reduction of the planktonic and sessile bacterial populations indicates that a minimum dose of 60 ppm of biocide and 28 ppm of surfactant with a minimum contact time of 4 hours is effective to maintain adequate levels of bacteria, minimizing risk of MIC in this system.

Keywords: microbiological control, biocide, injection water.

INTRODUCCIÓN

La explotación de los campos petroleros genera altos volúmenes de agua de formación asociada al gas y al crudo, que requieren de tratamientos adecuados antes de su disposición final o para su reuso. Cuando el destino final del agua es la inyección en pozos receptores para su confinamiento en el subsuelo, la capacidad receptora del pozo y su operatividad dependen de la efectividad de los tratamientos usados para evitar taponamiento, cristalización de sales, arrastre de sedimentos y corrosión de líneas y equipos, entre otros. Con el objetivo de mantener la operatividad de un pozo receptor, debe evitarse el taponamiento por formación de biopelículas y el daño estructural por corrosión inducida por microorganismos (CIM). Este tipo de corrosión es una oxidación destructiva de los materiales metálicos, derivada de la presencia y la actividad de microorganismos en conjunto con factores fisicoquímicos apropiados (NACE 2006). Las bacterias involucradas en estos procesos pueden sobrevivir a un amplio intervalo de temperaturas, concentraciones de iones hidronios, oxígeno y nutrientes.

Cuando hay altas densidades de microorganismos, estos se agrupan en biopelículas. Las biopelículas características de la CIM son comunidades complejas de microorganismos unidos entre sí y a la superficie del metal a través de sustancias poliméricas extracelulares que actúan como una barrera de protección al medio que lo rodea y sirven como filtro e intercambiador de nutrientes. Una vez formada la biopelícula, esta modifica la interfase entre metal-ambiente y concentra en un área muy pequeña, metabolitos que hacen el medio bajo la biopelícula mucho más agresivo que el ambiente que le rodea, produciendo una corrosión localizada con una morfología característica de la CIM, conocida como picadura. Algunos mecanismos de acción de la CIM son (Romero *et al.* 2016):

- Formación de celdas de aireación diferencial debido al consumo desigual de oxígeno por la respiración microbiana y el crecimiento de microorganismos anaerobios dentro de la biopelícula.
- Alteración de la película pasivadora y del recubrimiento en la superficie del metal.
- Generación de celdas galvánicas entre el metal y el sulfuro de hierro (II), ya que este último actúa como cátodo frente al metal.
- Consumo metabólico de inhibidores de corrosión.
- Producción metabólica de compuestos que hacen corrosivo el medio bajo la biopelícula, donde se incluyen: ácidos inorgánicos, CO₂ como producto final del metabolismo, sustancias con propiedades surfactantes y sulfuro de hidrógeno por bacterias sulfato reductoras.

La premisa para el control de la CIM es mantener el sistema limpio, lo cual significa que el control de microorganismos debe ser constante e implementarse desde el inicio de las operaciones de la instalación petrolera. Los métodos empleados comúnmente para prevenir y controlar la CIM se dividen en: procedimientos de limpieza, uso de recubrimientos, protección catódica, selección de materiales e implantación de programas de mantenimiento que incluyen el monitoreo con biocupones, la cuantificación de microorganismos en la superficie metálica o en el fluido y la aplicación de biocidas (Videla 2002). Los biocidas son sustancias químicas capaces de matar el microorganismo, inhibir su crecimiento o su reproducción. Los biocidas actúan bajo tres mecanismos de acción, uno es el ataque a complejos enzimáticos y desnaturalización de proteínas, otro como agente oxidante y el tercer mecanismo como surfactante (Videla 2002).

En los dos primeros mecanismos, actúan sobre proteínas dentro de la célula o de la pared celular para modificar o alterar los procesos metabólicos de la célula microbiana o destruir la envoltura. En tercer mecanismo altera la tensión superficial de la pared celular generando su ruptura. Este mecanismo está activo siempre que ocurra contacto físico entre las moléculas del surfactante y las células; mientras que, en los dos primeros mecanismos, se requiere que el metabolismo de bacteria este activo.

Así, en la evaluación de la efectividad de la dosis aplicada de un biocida se determina del grado de contaminación microbiológica que persiste en la muestra y en la superficie metálica, una vez aplicado el tratamiento. Se evalúan las densidades de bacterias relacionadas con el fenómeno de CIM, siendo las más estudiadas las bacterias reductoras de sulfato (BSR), que reducen el sulfato del medio para generar sulfuro de hidrógeno; la densidad de bacterias productoras de ácido (BPA), las cuales generan ácidos de cadena corta (Ej.: acético, fórmico, láctico) y ácidos inorgánicos (H_2SO_4); y la densidad de bacterias heterótrofas totales (BHT), que producen exopolisacáridos (biopelículas) y permiten determinar el nivel de contaminación del sistema.

Si la dosis aplicada de biocida no es la adecuada, es decir, el nivel de contaminación microbiológica se mantiene elevado, se evalúa a escala de laboratorio o de campo, la dosis mínima de biocida requerido para alcanzar un valor de bacterias menor o igual a 100 bacterias por mililitro de fluido, tomando como microorganismo de control a las BSR. Se cree que la presencia de 10^4 BSR por mililitro de fluido son indicativos de problemas inminentes de corrosión en el sistema (Videla 2000). De esta forma, la densidad de bacterias debe mantenerse por debajo de este valor tanto como sea posible, considerándose 100 bacterias por mililitro de fluido un valor seguro.

La evaluación de la efectividad de las dosis de biocida aplicado para el control de bacterias planctónicas a escala de laboratorio y de campo y de las bacterias sésiles a escala de campo, se realiza de acuerdo a los procedimientos descritos en la norma NACE TM0194 (2014). La evaluación de bacterias sésiles a escala de campo se realiza a través de la construcción de un equipo monitor de incrustaciones, diseñado en PDVSA Intevep, y su instalación por un periodo de 30 a 45 días y la posterior evaluación de la eficiencia de los productos en un periodo de alrededor de 30 días. Así, debido a la gran importancia del control de las bacterias sésiles para la prevención del fenómeno de biocorrosión, se presenta una metodología rápida y económica para producir biopelícula en cupones de acero al carbón en reactores de laboratorio, empleando el agua en estudio y para ensayar la eficiencia de los tratamientos aplicados a fin de seleccionar la dosis adecuada.

El presente trabajo muestra como ejemplo de aplicación de esta metodología, una evaluación de la efectividad de los productos biocidas aplicados en una estación de descarga del Distrito Gas Anaco; así como también, la determinación a escala de laboratorio de la dosis óptima de producto requerido para el control de bacterias sésiles y planctónicas.

PARTE EXPERIMENTAL

Procedimiento para la captación de las muestras

Las muestras se preservaron en envases plásticos nuevos, realizando la purga de la línea de tubería antes de realizar la toma y sin dejar espacio vacío entre la muestra y la tapa, para el estudio de bacterias anaerobias y dejando espacio vacío (llenando hasta el 75 % de capacidad), para el estudio de bacterias aerobias. Una vez que las muestras alcanzaron la temperatura ambiente, se colocaron en una cava con hielo para su traslado a baja temperatura, evitando de esta forma la muerte de microorganismos por choque térmico. El análisis se realizó antes de que trascurrieran 48 horas desde el momento de la toma de muestra.

Descripción de las muestras captadas

El área de estudio corresponde a una estación de descarga de efluentes del Distrito Gas Anaco que ha presentado altos niveles de microorganismos y en la que se emplea el producto S y el producto B de manera continua y por lote o “bach”, respectivamente. El producto S es un surfactante que se aplica a una concentración de 3 ppm y quincenalmente se aplica una dosis de 40 ppm del producto B o biocida.

Los puntos de muestreo corresponden a muestras de agua con producto S y con ambos productos (S/B). Las muestras evaluadas se resumen en la Tabla 1. Para cada muestra, se determinaron parámetros fisicoquímicos y microbiológicos. La muestra se evaluó a las 10, 24 y 48 horas de ser aplicado producto B que corresponden a esos tiempos de contacto. El tiempo de contacto del biocida es el tiempo en el que pueden ocurrir los tres mecanismos de acción descritos anteriormente.

Tabla 1. Tiempo de contacto del biocida

Muestra	Tiempo de contacto
Sin productos	N/A
Producto S en continuo	N/A
Producto S en continuo + un bach de producto B 10	10 horas
Producto S en continuo + un bach de producto B 24	24 horas
Producto S en continuo + un bach de producto B 48	48 horas

Determinación de parámetros fisicoquímicos en aguas de producción

Para la determinación de parámetros fisicoquímicos se empleó un equipo multiparámetros portátil, siguiendo a las instrucciones del fabricante. Los diferentes electrodos permitieron medir el potencial de iones hidronios medidos en (pH), sólidos totales disueltos (TDS), conductividad eléctrica y la salinidad de las muestras. Estos parámetros permiten adecuar las características de los medios de cultivo a las características de la muestra para un adecuado crecimiento de los microorganismos sin choque osmótico.

Determinación de las densidades bacterianas empleando el método de dilución seriada

Se determinó la densidad de bacterias: heterótrofas totales (BHT), productoras de ácido (BAP), anaeróbicas (BA) y sulfato reductoras (BSR), mediante el método de diluciones seriadas y de acuerdo a los procedimientos descritos en la norma NACE TM0194 (2014). De esta forma, utilizando una jeringa estéril se tomó un mililitro de muestra y se inoculó por duplicado en el primer vial de una serie de cuatro, con una nueva jeringa se realizaron diluciones sucesivas desde el primer vial hasta el cuatro.

El procedimiento se repitió para cada medio de cultivo. Cada dilución permitió obtener un orden de magnitud del número de microorganismos presentes en la muestra. Todos los viales se colocaron en una estufa a 34 °C durante un período de 14 días para los medios selectivos para BHT, BA y BAP y por 28 días, los medios para determinación de BSR. Se considera un resultado positivo la formación de un precipitado de sulfuro de hierro en el medio de cultivo de BSR, el cambio de color rojo a amarillo del indicador rojo fenol por la disminución del pH en el medio de cultivo para las BAP y la formación de biomasa los medios para BA y BHT. A través de este procedimiento, es posible evaluar la densidad de bacterias planctónicas y sésiles resuspendidas en el agua de producción estéril, en cada una de las dosis estudiadas y a los diferentes tiempos de contacto.

Evaluación de microorganismos sésiles en condiciones de laboratorio

La generación de biopelícula sobre cupones de acero al carbón en reactores se ha empleado para realizar ensayos de pérdida de peso debido a MIC y para estudios de diversidad en la comunidad microbiana de la biopelícula (Cote *et al.* 2014). La generación de biopelícula sobre cupones de acero al carbón en reactores es una alternativa para evaluar en el laboratorio el efecto inhibitorio del producto biocida sobre microorganismos sésiles provenientes del agua de producción estudiada.

Para la generación de la biopelícula se emplearon dos reactores, uno empleando como fuente de microorganismos un cultivo activo de BRS obtenido del agua en estudio inoculado en medio lactato de sodio y otro, empleando agua de producción sin producto biocida. Una vez formada la biopelícula en cupones de acero al carbón durante 14 días a 34°C, se introdujo cada cupón en recipientes con una solución a la concentración o dosis a evaluar del biocida durante un tiempo de contacto de cuatro horas (Figura 1 y 2). Las diferentes dosis de biocida se prepararon a partir de una solución madre de 10-000 ppm, aforando con el agua de producción estéril (APE). Se prepararon soluciones con relaciones de productos B/S (ppm) de 0/3, 60/28, 80/28 y 100/28, en las que los cupones fueron sumergidos 3 cm²).

Transcurrido el tiempo de contacto, se sumergió cada cupón en un recipiente con APE para eliminar el exceso de biocida, seguidamente empleando un escarpelo se tomó un área de 11,1 cm² y se resuspendió en 5 ml de APE (Figura 3). Un mililitro de esta solución se transfirió a los diferentes medios y se evaluó la densidad de microorganismos viables por dilución seriada en los diferentes medios líquidos, siguiendo el procedimiento descrito en la sección anterior.



Figura 1. Reactor con medio de cultivo lactato de sodio (a), biocupones luego de la formación de la biopelícula (b) y comparación de biocupones con el control (c)

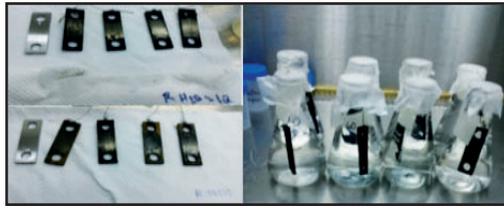


Figura 2. Cupones extraídos del reactor con agua de producción sin biocida (a), del medio de cultivo lactato de sodio (b) y cupones en contacto con las diferentes dosis de biocida (c)

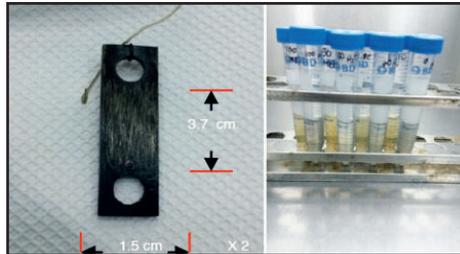


Figura 3. Área evaluada del cupón (a) y biopelícula resuspendida en agua de producción estéril (b)

Evaluación de la dosis mínima de biocida en condiciones de laboratorio

En recipientes de 200 ml, se prepararon diluciones a partir de una solución de 7-700 ppm del biocida, utilizando como solución de aforo el agua de producción a evaluar. De esta manera, se prepararon por duplicado las siguientes relaciones de concentraciones de los productos B/S (ppm): 0/3, 0/28, 20/3, 50/28, 60/28 y 80/28 (Figura 4). Luego de preparadas las diluciones, las botellas se sellaron, agitaron y se extrajo 1 ml de solución para determinar el número de bacterias viables de cada uno de los grupos de bacterias estudiados y en tres tiempos de exposición evaluados (inmediatamente, 3 horas y 24 horas).



Figura. 4. Vista de las distintas diluciones con las diferentes dosis de productos evaluados

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La determinación de las características fisicoquímicas de las muestras permitió adecuar las propiedades fisicoquímicas de los medios de cultivo al momento de su preparación.

Estas aguas se caracterizan por un alto contenido de sólidos disueltos totales y una salinidad media (Tabla 2), propiedades que se simularon en los medios de cultivo para lograr el crecimiento de los microorganismos.

Tabla 2. Parámetros fisicoquímicos determinados en las muestras evaluadas

MUESTRA	Conductividad (mS/cm)	Sólidos Totales Disueltos (g/l)	Salinidad (‰)	pH udpH
Sin productos	14,38	8,02	8,3	7,46
Producto S en continuo	14,58	8,14	8,4	7,30
Producto S en continuo + un bach de producto B 10	14,45	8,07	8,4	7,40
Producto S en continuo + un bach de producto B 24	14,55	8,14	8,1	7,76
Producto S en continuo + un bach de producto B 48	14,52	8,16	8,4	7,60

En los sistemas de transporte o almacenamiento de agua, la cantidad de bacterias sulfato reductoras debe ser menor o igual a 10^2 bacterias por mililitros para evitar el taponamiento por formación de biopelícula y prevenir daños por corrosión en las líneas y equipos, valores mayores o iguales a 10^3 bacterias por mililitro, se considera como un indicador de la necesidad de implantar un programa de aplicación de biocidas que evite su proliferación.

En sistemas en los cuales los niveles hayan alcanzado valores superiores a 10^4 bacterias por mililitros, las medidas de limpieza del sistema deben ser más exhaustivas debido a que con estos niveles de densidad de microorganismos, la formación de biopelícula disminuye la efectividad de la penetración de los tratamientos en el interior de las mismas, reduciendo la capacidad del biocida utilizado para el control microbiológico. Para estos casos se requieren combinaciones de biocidas, surfactantes o limpieza mecánica de la tubería (León *et al.* 2003, Duque *et al.* 2004).

Con órdenes de magnitud superiores a 10^4 bacterias por mililitros de microorganismos, hay una alta probabilidad de adhesión de las células planctónicas a la superficie metálica. Cuando la adhesión ocurre, estas células ahora denominadas células sésiles, activan su metabolismo y generan en el interior de las biopelículas, altas concentraciones de moléculas que atacan y producen pérdida localizada del metal de la infraestructura.

En las muestras de la estación de descarga en estudio, se detectó la presencia de bacterias planctónica heterótrofas totales superiores a 10^4 bacterias/ml y de bacteria sulfato reductoras, productoras de ácido y anaerobias en el orden de 10^3 bacterias/ml (Punto 1, Tabla 3), lo que evidencia el alto grado de contaminación microbiana del agua haciendo necesaria la aplicación de un programa de dosificación de biocida con el objetivo de disminuir la densidad de bacterias en el agua hasta obtener concentraciones basales que permitan la reducción del riesgo de CIM. Con las altas densidades microbianas es probable la ocurrencia de procesos de CIM por lo que es necesario implementar un programa de aplicación de biocidas.

En el caso de la estación de descarga el programa actual de aplicación es una dosis de 3 ppm del producto S y una dosificación única de 40 ppm del producto B cada quince días. Sin embargo, en el punto de aplicación del producto S los valores de densidades microbianas se encontraron superiores o iguales a 10^4 bacterias/ml para todos los grupos, a excepción de las BAP, que presentaron valores de 10^3 bacterias/ml (Punto 2, Tabla 3).

Estos resultados indican que la aplicación del surfactante S a la dosis empleada en el programa actual no es efectiva. La aplicación del biocida disminuye las densidades microbianas de bacterias BSR solo luego de las 24 horas de su aplicación, aún cuando las densidades de BAP y BA se mantienen elevadas (Punto 4, Tabla 3). Luego de las 48 horas, ocurrió un incremento de BSR a 10^3 bacterias/ml y el resto de los grupos bacterianos se mantuvieron elevados ($\geq 10^3$) (Punto 5, Tabla 3). Los resultados revelan que con el esquema aplicado, los grupos microbianos evaluados no alcanzan los niveles requeridos ($\leq 10^2$ bact/ml). Estos resultados se resumen en la Tabla 3 y se muestran en las figuras 5 a la 9.

Es importante señalar que, en el sistema real, la aplicación se realiza en un sistema abierto; es decir, se trata de un tanque en el cual una vez realizada la aplicación del biocida, continúa ingresando agua de producción por lo que el producto debe ser capaz de inhibir las bacterias en el sistema y las que continúan ingresando, lo cual no ocurrió en el caso de las BSR, ya que se observa un incremento luego de las 48 horas de aplicación (Tabla 3). Así, la evaluación de esquema de aplicación de biocida evidencia la necesidad de realizar un ajuste de la dosis de los productos. Por consiguiente, se realizó una evaluación a escala de laboratorio de la dosis necesaria para el adecuado control de bacterias sésiles y planctónicas.

Tabla 3. Densidades de bacterias planctónicas detectadas en las muestras evaluadas

Concentración producto S + B (ppm)	Densidad de bacterias Reductoras de sulfato (BSR) bacterias//ml	Densidad de bacterias Productoras de ácido (BAP) bacterias//ml	Densidad de bacterias Heterótrofas (BHT) bacterias//ml	Densidad de bacterias Anaeróbicas (BA) bacterias//ml
Sin productos	10^3	10^3	$\geq 10^4$	10^3
Producto S en continuo (3 ppm)	$\geq 10^4$	$\geq 10^4$	$\geq 10^4$	10^3
Producto S + B 3 ppm + 40 ppm (10 horas de contacto)	$\geq 10^4$	$\geq 10^4$	$\geq 10^4$	$\geq 10^4$
Producto S + B 3 ppm + 40 ppm (24 Horas de contacto)	10^2	10^2	$\geq 10^4$	10^3
Producto S + B 3 ppm + 40 ppm (48 Horas de contacto)	10^3	10^3	$\geq 10^4$	10^3

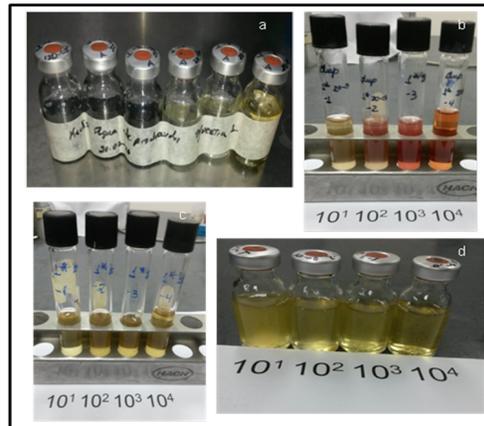


Figura 5. Vista de los medios de cultivo para detección de BSR (a), BAP (b), BHT (c) y BA (d), para la muestra de agua de producción antes de la aplicación de productos

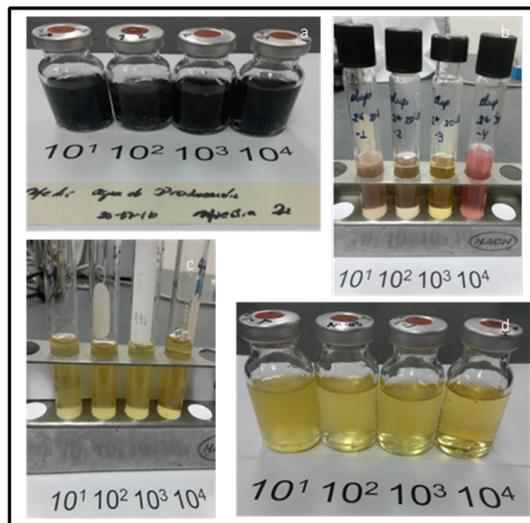


Figura 6. Vista de los medios de cultivo para detección de BSR (a), BAP(b), BHT (c) y BA (d) para la muestra de agua de producción con Producto S en continuo 3 ppm

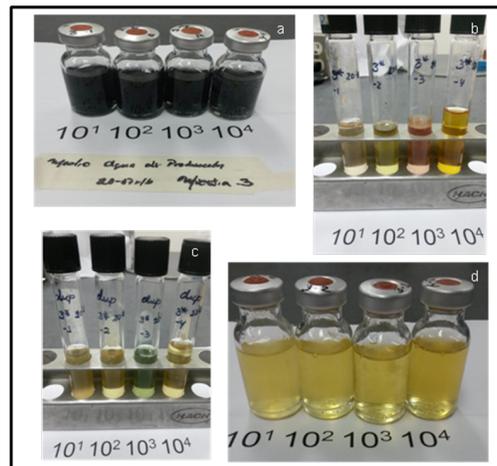


Figura 7. Vista de los medios de cultivo para detección de BSR (a), BAP (b), BHT (c) y BA (d) para la muestra de agua de producción con productos S / B (3/40, 10 horas de contacto)



Figura 8. Vista de los medios de cultivo para detección de BSR (a) BAP (b), BHT (c) y BA (d) para la muestra con productos S / B (3/40, 24 horas de contacto)

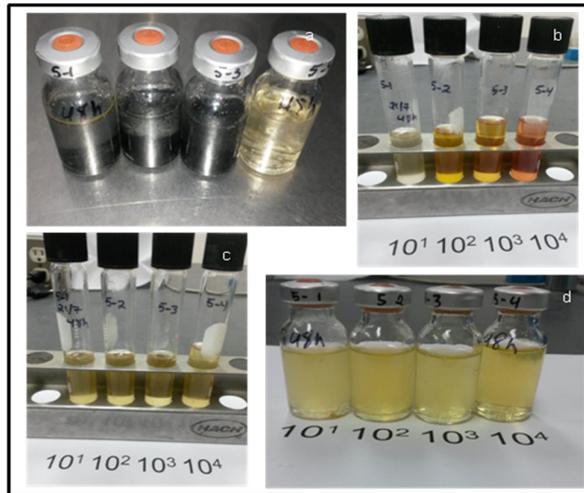


Figura 9. Vista de los medios de cultivo para detección de BSR (a) BAP (b), BHT (c) y BA (d) para la muestra con productos S / B (3/40, 48 horas de contacto)

Para determinar la efectividad del producto B en la reducción de la población de bacterias planctónicas a escala de laboratorio, se evaluaron las siguientes relaciones de concentraciones de los productos B/S (ppm): 0/3, 0/28, 20/3, 50/28, 60/28 y 80/28. Adicionalmente, se evaluaron tres tiempos de contacto en un sistema cerrado, es decir, un sistema en el que no hay intercambio materia con el exterior. Los tiempos de contacto estudiados corresponden a inmediatamente después de la aplicación, 3 horas de contacto y 24 horas después de la aplicación.

Los resultados indican que no hay variaciones en la densidad de microorganismos en las diferentes dosis evaluadas, inmediatamente después de la aplicación del producto B (Tabla 4). Solo en la dosis de 80 ppm del producto B hay un cambio de $\geq 10^4$ a 10^3 bacterias/ml en las BSR, las BAP y en las BHT.

Luego de tres horas de contacto con el producto B a una dosis de 50 ppm, disminuye la densidad de BSR a 10^2 bacterias/ml y a 10^1 bacterias/ml, la densidad de las BAP y BHT. Las densidades de BSR disminuyen hasta 10^1 bacterias/ml y a no detectables con una dosis de 60 ppm y 80 ppm de producto B, respectivamente. Luego de 24 horas de contacto, el número de microorganismos disminuye entre no detectables y 10^1 bacterias/ml para las dosis superiores o iguales a 50 ppm de producto B, en todos los grupos bacterianos, a excepción de las BA, que permanecen en 10^2 bacterias/ml (Tabla 4), pareciendo ser estas, el grupo más resistente. Los resultados obtenidos indican que la dosis mínima de la relación de productos B/S a aplicar en la estación de descarga es de 60/3 con un tiempo de contacto mínimo de 3 horas.

Tabla 4. Densidades de bacterias planctónicas detectadas en las dosis de productos evaluados

Tiempo de contacto	Relación de concentraciones de productos B/S (ppm)	Densidad de bacterias reductoras de sulfato BSR (bacterias/ml)	Densidad de bacterias productoras de ácido BAP (bacterias/ml)	Densidad de bacterias heterótrofas BHT (bacterias/ml)	Densidad de bacterias anaeróbicas BA (bacterias/ml)
Inmediatamente	0/3	$\geq 10^4$	$\geq 10^4$	$\geq 10^4$	$\geq 10^4$
	0/28	$\geq 10^4$	10^4	10^4	$\geq 10^4$
	50/3	$\geq 10^4$	-	-	$\geq 10^4$
	60/3	$\geq 10^4$	$\geq 10^4$	10^4	$\geq 10^4$
	80/3	10^3	10^3	10^3	$\geq 10^4$
3 horas	0/3	10^4	$\geq 10^4$	$\geq 10^4$	$\geq 10^4$
	0/28	10^3	$\geq 10^4$	$\geq 10^4$	10^4
	50/3	10^2	10^1	10^1	10^3
	60/3	10^1	10^1	10^1	$\geq 10^4$
	80/3	$< 10^1$	10^1	10^1	$\geq 10^3$
24 horas	0/3	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$	10^2
	20/3	-	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$	-
	50/3	$< 10^1$	10^1	10^1	10^1
	60/3	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	10^2
	80/3	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	10^2

Tabla 5. Densidades de bacterias sésiles obtenidas con la aplicación de las dosis evaluadas

Reactor	Relación de concentración producto B/S (ppm)	Densidad de bacterias reductoras de sulfato BSR		Densidad de bacterias Productoras de ácido BAP		Densidad de bacterias heterótrofas BHT	
		bacterias/ml	bacterias/cm ²	bacterias/ml	bacterias/cm ²	bacterias/ml	bacterias/cm ²
Reactor con Medio de Cultivo BSR	0/3 (Control)	$\geq 10^4$	$\geq 4,5 \times 10^3$	10^3	$4,5 \times 10^2$	10^3	$4,5 \times 10^2$
	60/28	10^1	4,5	$< 10^1$	$< 4,5$	$< 10^1$	$< 4,5$
	80/28	$< 10^1$	$< 4,5$	-	-	$< 10^1$	$< 4,5$
	100/28	$< 10^1$	$< 4,5$	-	-	$< 10^1$	$< 4,5$
Reactor con agua de producción 4 horas	0/3 (Control)	$\geq 10^3$	$\geq 4,5 \times 10^2$	$< 10^1$	$< 4,5$	10^1	4,5
	60/28	$< 10^1$	$< 4,5$	$< 10^1$	$< 4,5$	$< 10^1$	$< 4,5$
	80/28	$< 10^1$	$< 4,5$	-	-	$< 10^1$	$< 4,5$
	100/28	$< 10^1$	$< 4,5$	-	-	$< 10^1$	$< 4,5$

CONCLUSIONES

La aplicación en continuo de una concentración de 3 ppm del producto S no es efectiva en el control de los microorganismos bacterianos en la planta de inyección evaluada.

El programa de inyección de productos resulta ineficiente para el control de microorganismos en el esquema de aplicación empleado. Es decir, la aplicación de una dosis de 3 ppm del producto S de manera continua y una dosificación cada quince días de 40 ppm del producto B, no logra reducir hasta las densidades de bacterias planctónicas seguras ($\leq 10^2$ bacterias/ml).

La evaluación de la efectividad de los productos biocidas sobre la reducción de la población bacteriana planctónica a escala de laboratorio indica que la dosis mínima a aplicar en la planta de inyección de agua evaluada es de 60 ppm del producto B y 3 ppm del producto S, con un tiempo de contacto mínimo de 3 horas. Con esta concentración se asegura una densidad bacteria en el orden de magnitud de 10^1 bacterias/ml, de acuerdo a las características del sistema, asegurando de esta forma que exista un efecto residual del biocida.

La dosis de 60 ppm y 28 ppm de los productos B y S respectivamente, mostró efectividad para controlar bacterias sésiles provenientes de la estación de descarga evaluada, al disminuir la densidad de BSR, BHT y BAP sésiles.

La producción de biopelículas sobre cupones de acero al carbón en reactores de laboratorio y la evaluación de la efectividad de las dosis de productos representa una alternativa eficaz para el control de la CIM en la industria petrolera, disminuyendo los costos y el tiempo requerido para la evaluación de bacterias sésiles a escala de campo y permitiendo la protección de la infraestructura petrolera.

REFERENCIAS

COTE C., ROSAS O., SZTYLER M., DOMA J., BEECH I. Y BASSEGUY R. Corrosion of low carbon steel by microorganisms from the “pigging” operation debris in water injection pipelines. *Bioelectrochemistry*. 2014 Jun; 97: 97-109.

DUQUE Z., CHICOTE E., SARRÓ M.I., MORENO D.A., DE ROMERO M.F. AND PÉREZ O.A. Corrosivity of H₂S-producing bacteria isolated from formation waters used in secondary crude-oil recovery. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, 27: 83-92, 2004.

LEÓN O. CÁRDENAS C, ARAUJO I. Y CARRUYO J. Evaluación de Biocidas usados para control de BSR presentes en plantas de tratamiento de aguas de deshidratación de petróleo. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, 26 (1), 2003.

NACE TM0106 “Detection, Testing and Evaluation of Microbiologically Influenced Corrosion (MIC) on external Surfaces of Buried Pipelines” (2006).

NACE TM 0194 “Field monitoring of bacterial growth in oil and gas systems” (2014).

ROMERO M. Y OCANDO L. Manual Corrosión Microbiana. ASVENCOR EDU, 2016.

VIDELA H.A. Manual of Biocorrosion. CRC Press. Inc. Boca Ratón, Florida. 2000.

VIDELA H.A. Prevention and Control of Biocorrosión. *International Biodeterioration & Biodegradation* 49 (2002) 259-270.

ARTÍCULO

41-50

Albania Villarroel
Carmen Segovia
Francisco Rincón
Germán Parra
Orly Rivas
Djamal Djaouadi
Lurjhoany Reyes

TECNOLOGÍA VENEZOLANA DE CRAQUEO CATALÍTICO DE NAFTAS PARA LA GENERACIÓN DE PRODUCTOS BÁSICOS PETROQUÍMICOS

Venezuelan technology naphtha catalytic cracking for the generation of petrochemical commodities

PDVSA Intevep

RESUMEN

La integración entre el sector refinador y petroquímico representa una oportunidad para valorizar corrientes de refinería mediante la producción de petroquímicos básicos de alta demanda en el ámbito mundial, específicamente etileno, propileno, butenos y corrientes aromáticas. Para tal fin, PDVSA Intevep, desarrolla una tecnología de craqueo catalítico de naftas que emplea un reactor de lecho fijo, opera a temperaturas de reacción variables (450-650°C) y usa un catalizador compuesto principalmente por material zeolítico ácido tipo MFI. La tecnología permite alcanzar conversiones de hidrocarburos entre 40 y 70 % p/p, según el tipo de carga y engloba cuatro secciones principales de procesamiento: a) precalentamiento de la carga y enfriamiento del efluente al reactor, b) reacción, c) compresión del efluente del reactor y remoción de componentes de azufre y d) secado y separación de los productos. Es competitiva, respecto a las tecnologías existentes para la generación de productos básicos petroquímicos.

Palabras Clave: craqueo catalítico, naftas, productos petroquímicos, tecnología

ABSTRACT

Refining and petrochemical industries integration represents an opportunity to valorize refinery streams, through the production of basic petrochemicals with high worldwide demand (i.e. ethylene, propylene, butenes and aromatics). PDVSA Intevep, performs research and development activities focused on the development of a naphtha catalytic cracking technology. The technology employs a fixed bed reactor, operates at temperatures ranging from 450 to 650 °C, and uses a catalyst based on an acid zeolitic material MFI type. These achieve hydrocarbon conversions between 40 and 70% wt., depending of the feed nature. The technology comprises four main sections process: a) feed preheating and effluent cooling to the reactor, b) reaction, c) effluent reaction compression and sulfur components removal, and d) products drying and separation. It is competitive technology, compared to similar developments for the generation of basic petrochemicals.

Keywords: catalytic cracking, naphtha, petrochemical, commodities, technology.

INTRODUCCIÓN

Las olefinas livianas como etileno, propileno y butileno son la base para la manufactura de diversos productos petroquímicos. El etileno es la olefina ligera que se produce en mayor proporción mundialmente, es generada principalmente mediante craqueo térmico de etano y naftas parafínicas, y en menor relación por el craqueo de propano, butano y gasóleo (Figura 1).

La demanda de etileno se ubicó en 140 mil millones de toneladas métricas anuales (MMTMA) en 2014, y se espera que aumente a 170 MMTMA para el año 2019 (Teske *et al.* 2014).

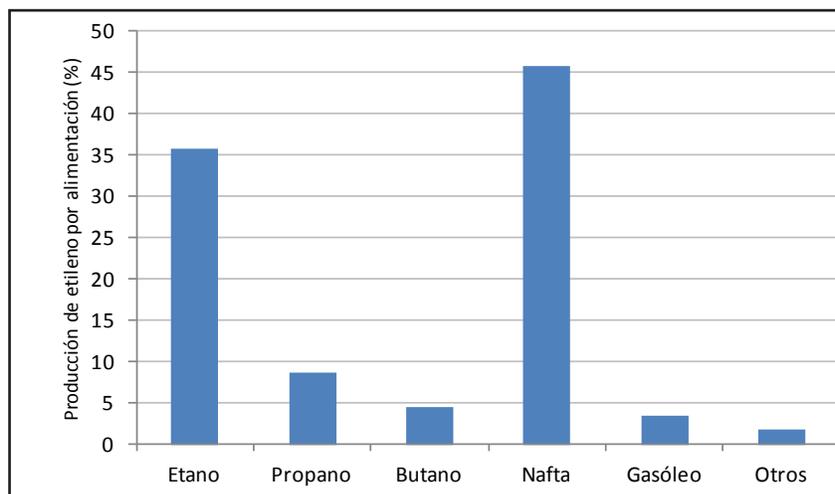


Figura 1. Fuentes para la obtención de etileno Teske *et al.* 2014

Por otra parte, el 70 % del propileno producido en el mundo es generado como subproducto en el proceso de craqueo térmico y el otro 30 % proviene principalmente de las unidades de craqueo catalítico fluidizado (FCC) en las refinerías (SRI Consulting 2005) también puede obtenerse por metátesis de etileno y 2-buteno (cis y trans) o mediante deshidrogenación de propano. La demanda de propileno ha incrementado gradualmente, registrándose en 110 MMTMA en 2014 y con proyecciones de alcanzar 140 MMTMA para el año 2019; esto debido principalmente al incremento de los requerimientos de polipropileno en la industria del plástico (Teske *et al.* 2015).

Dadas las proyecciones del mercado de los insumos básicos petroquímicos, principalmente por el auge de la industria de resinas y plásticos, PDVSA Intevep, ha dedicado esfuerzos en el desarrollo de tecnologías para la producción de olefinas ligeras a partir de corrientes líquidas identificadas en el Sistema Nacional de Refinación (SNR).

La tecnología en desarrollo por PDVSA Intevep, se basa en el craqueo catalítico de naftas. Es capaz de transformar en olefinas ligeras un amplio rango de naftas de “difícil colocación” en las refinerías (debido a su inestabilidad para el pool de gasolina); y de esta manera aumentar su valor mediante la integración de las refinerías con el sector petroquímico. La tecnología en desarrollo pertenece al tipo propósito propileno ya que permite incrementar la relación de producción de propileno frente al etileno, adaptándose a los requerimientos de mercado actual y futuro.

Un estudio técnico económico de la tecnología, realizado por PDVSA Intevep, para generar 323.000 Ton/Día de propileno (grado polímero) a partir de 30 mil barriles por día (MBD) de nafta liviana y 10 MBD de nafta pesada, indica que la instalación de este complejo olefínico en Venezuela requiere una inversión de 995 millones de dólares, con indicadores económicos favorables.

La presente contribución muestra una revisión de las generalidades más resaltantes de la tecnología en desarrollo, así como una comparación de sus características con otras tecnologías similares; lo que permitirá visualizar las potencialidades de esta propuesta tecnológica en el desarrollo productivo de Venezuela.

Fundamentos del proceso de craqueo catalítico

El término craqueo catalítico se refiere al proceso de fragmentación de moléculas de hidrocarburo en presencia de un catalizador a condiciones específicas de presión y temperatura, con el fin de reestructurar las cadenas largas y transformarlas en alcanos más cortos, alquenos, isómeros de cadenas ramificadas, cicloalcanos e hidrocarburos aromáticos. Con este proceso se obtienen altos rendimientos de etileno y propileno, insumos de alto interés en la industria petroquímica.

Los procesos comerciales emplean zeolitas ácidas de poro medio como catalizador y las corrientes empleadas como alimentación pueden variar, generalmente son mezclas de bajo valor provenientes de refinerías y complejos petroquímicos. Las corrientes empleadas como alimentación conllevan a una distribución de productos compleja, debido a que involucran reacciones que implican la formación de carbocationes como intermediarios.

La reacción principal en este proceso es la de craqueo; sin embargo, también pueden ocurrir reacciones de isomerización, oligomerización, disproporciónación o dismutación y transferencia de hidrógeno (Buchanan *et al.* 1996).

Según los mecanismos estudiados en la literatura, para el craqueo catalítico del buteno ($C_4=$) sobre una zeolita ácida, se propone un paso simple de reacción que implica la formación de una molécula C_8 y la posterior obtención de propileno ($C_3=$) y etileno ($C_2=$), así como de subproductos (hidrocarburos alifáticos, C_3 , aromáticos, entre otros); la oligomerización de aromáticos y el craqueo monomolecular pueden también tomar lugar (Xiangxue *et al.* 2005).

El craqueo puede ser de dos tipos: monomolecular y bimolecular. Haag-Dessau postularon que el craqueo monomolecular ocurre cuando un catalizador sólido superácido protona a las especies parafínicas para dar iones carbonio como intermediarios; esta hipótesis fue soportada por la distribución de productos formados a bajas conversiones, a partir de parafinas en presencia de la zeolita HZSM-5. Los productos fueron representados por la ruptura del ión carbonio protonado pentacoordinado en el átomo de carbono más sustituido, tal como se observa en la Figura 2 para el craqueo monomolecular (Kotrel *et al.* 2000).

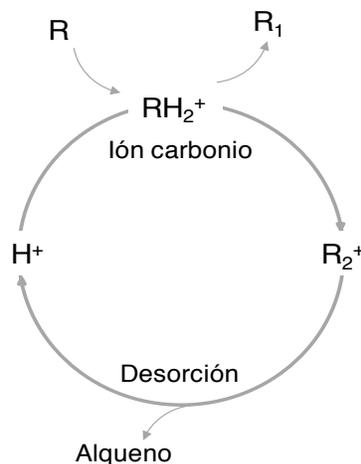


Figura 2. Esquema general de craqueo monomolecular por ruptura del ión carbonio (Kotrel *et al.* 2000)

Por su parte, el craqueo bimolecular es ampliamente aceptado para explicar el craqueo de olefinas sobre catalizadores con acidez Brönsted. El sitio ácido del sólido es capaz de protonar el doble enlace del alqueno para formar un ión carbenio (planar con hibridación sp^2) con la subsecuente ruptura del enlace carbono-carbono en la posición beta a la carga positiva (β -escisión), para formar una olefina libre y un ión carbenio más pequeño (Kotrel *et al.* 2000). En la Figura 3 se observa un esquema general del craqueo bimolecular vía ión carbenio sobre catalizadores ácidos.

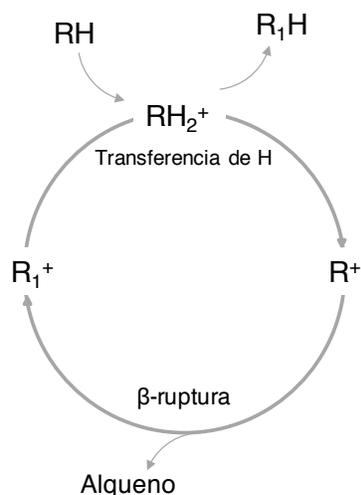


Figura 3. Esquema del craqueo clásico vía ión carbenio sobre catalizadores ácidos(Kotrel *et al.* 2000)

Los estudios de Haag-Dessau también revelaron que el craqueo monomolecular es cinéticamente significativo sólo a bajas concentraciones de olefinas, debido a que los alquenos producidos por este mecanismo son mejores aceptores de protones que los alcanos. Cuando hay una alta concentración de olefinas el mecanismo bimolecular ocurre más rápido que el craqueo monomolecular (Corma *et al.* 2000).

Tecnología venezolana de craqueo catalítico

La tecnología en desarrollo por PDVSA Intevp, consiste en el craqueo catalítico de corrientes de hidrocarburos $C_4 - C_{10}$ para la generación de productos petroquímicos básicos, tales como etileno, propileno, butenos y corrientes ricas en aromáticos. La propuesta tecnológica incluye el esquema de procesos y el catalizador. El proceso es sencillo y flexible, pudiendo adaptarse a cargas con diferentes contenidos de olefinas.

El proceso consta de cuatro secciones principales: a) precalentamiento de la carga y enfriamiento del efluente al reactor, b) reacción, c) compresión del efluente del reactor y remoción de componentes de azufre y d) secado y separación de los productos. El diagrama de bloques del proceso se muestra en la Figura 4.

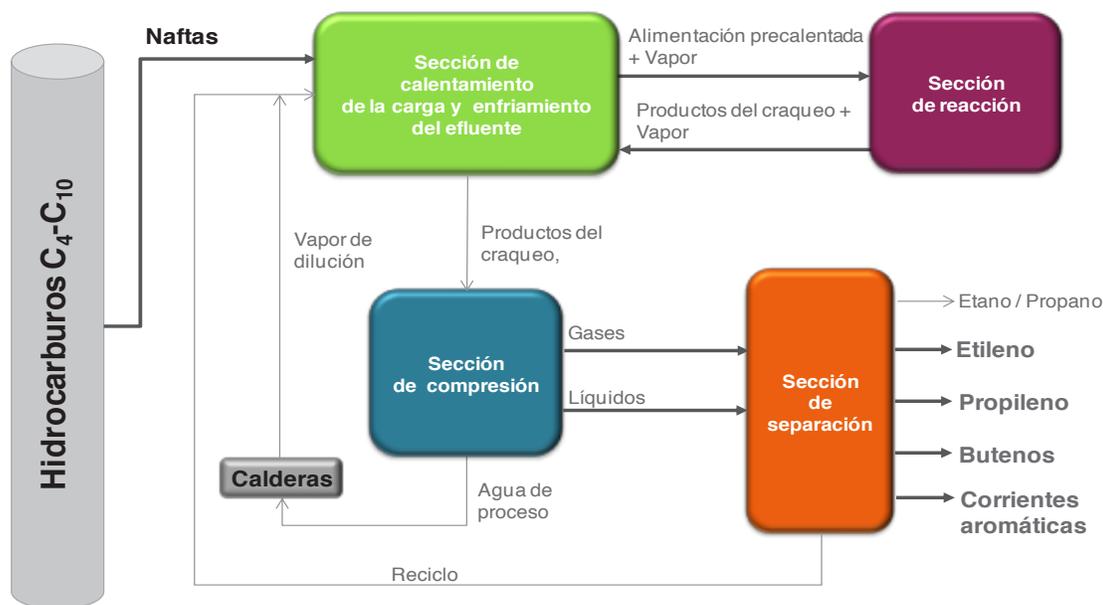


Figura 4. Diagrama de bloques de la tecnología desarrollada por PDVSA Intevep

La alimentación se mezcla con una corriente de reciclo rica en hidrocarburos C_5-C_6 . La alimentación combinada (alimentación fresca y reciclo) se mezcla con vapor a fin de reducir la presión parcial del hidrocarburo, lo cual aumenta la selectividad a olefinas ligeras de interés y reduce la formación de coque en la superficie del catalizador. La mezcla nafta-vapor se precalienta en intercambiadores carga/efluente y luego pasa a un horno para alcanzar la temperatura de reacción.

En el caso de emplear un reactor de flujo axial se considera el desarrollo del patrón de flujo del tipo pistón, siendo capaz de procesar alimentaciones olefínicas y parafínicas con conversión de hidrocarburos entre 40 y 70 %p/p. Las temperaturas varían desde 450 hasta 650 °C, según el tipo de alimentación.

El efluente del reactor se enfría en los intercambiadores carga-efluente para condensar gran parte de los hidrocarburos pesados y el vapor de dilución presente en la corriente, antes de ingresar a las etapas de compresión. Estos condensados se remueven en los separadores inter-etapas de la sección de compresión del gas.

El gas proveniente de las etapas de compresión es enviado a la unidad de tratamiento para remoción de gases ácidos, y posteriormente se alimenta a la unidad de lavado cáustico para purificarlo aún más. Este gas es secado para evitar congelación y formación de hidratos en las etapas de separación.

La sección de separación inicia con la alimentación de gas seco a una despropanizadora. El producto de tope de la despropanizadora (compuestos $C_4=$) es alimentado a la desetanizadora, en la cual se obtiene etileno con más del 65%p/p de pureza por el tope y por el fondo una corriente rica en propano / propileno, la cual alimenta a una columna de separación, para obtener como producto de tope propileno grado petroquímico y por el fondo una corriente rica en propano.

El agua removida durante la etapa de enfriamiento y compresión se purifica en la unidad de tratamiento, mientras que la nafta pesada alimenta a una columna despojadora de nafta. Por el tope de esta columna se separa una corriente C_5-C_6 y por el fondo se obtiene un corte C_7-C_9 rico en aromáticos.

El corte C₅-C₆ y el fondo de la despropanizadora se envían como alimentación a una debutanizadora, para obtener una corriente C₄ olefínica que puede ser empleada como alimentación a una unidad de alquilación, y por el fondo la corriente de reciclo al reactor de craqueo.

Características de la alimentación

La tecnología procesa naftas de rango C₄ – C₁₀ de carácter olefínico y parafínico como alimentación. Se han realizado pruebas empleando diversas corrientes del SNR, de las cuales se han identificado como potenciales las siguientes:

- Naftas livianas de las unidades de destilación atmosférica
- Naftas livianas de las unidades de coquificación retardada
- Naftas livianas de la unidad de coquificación fluidizada
- Amilenos de las unidades de TAME
- Naftas pesadas de las unidades de coquificación retardada
- Naftas pesadas de la unidad de coquificación fluidizada
- Naftas pesadas de las unidades de craqueo catalítico fluidizado

La caracterización fisicoquímica de las naftas típicas que pueden ser alimentaciones potenciales se muestran en la Tabla 1. Se observa que la tecnología puede procesar un amplio rango de corrientes con cantidades variantes de parafinas, olefinas y aromáticos. La tecnología es flexible en la alimentación, procesando naftas puras y mezclas de ellas. El contenido de olefinas en la mezcla final de alimentación determinará las condiciones de operación del sistema de reacción, por otra parte el contenido de aromáticos también debe ser controlado debido a la baja reactividad de este tipo de moléculas.

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de las naftas potenciales a utilizar como alimentación a la tecnología desarrollada por PDVSA Intevep

	Nafta liviana de la destilación atmosférica	Nafta liviana craqueada	Nafta pesada catalítica
Parafinas 1(%p/p)	33,1	14,5	15,9
Isoparafinas 1(%p/p)	34,3	9,9	20,1
Olefinas 1(%p/p)	0,2	61,8	15,9
Naftenos 1(%p/p)	28,0	8,9	16,1
Aromáticos 1(%p/p)	4,4	4,9	32,0
RVP (psi) ²	n/d	10,34	1,09
RON/MON ³	61,4/61,0	79,0/76,4	81,0/69,8
Número de bromo ⁴	65	65	90
Azufre (ppm) ⁴	n/d	1589	3000

1 Análisis PIONA por cromatografía de gases. Norma ASTM / D6730-01

2 Análisis de presión de vapor Reid (RVP). Norma ASTM / D323-08

3 Análisis de número de octano. Norma ASTM / D2699-10 y ASTM / D2700-10

4 Análisis de la cantidad de insaturaciones alifáticas. Norma ASTM / D1159

5 Análisis de azufre total. Norma ASTM / D2622-10

n/d: No determinado

Características de los productos y subproductos

La tecnología genera como producto principal propileno grado polímero y como productos secundarios corrientes de etileno, propano, butanos/butenos y aromáticos. En la Tabla 2 se muestra la composición de los productos, obtenidas a partir de una simulación rigurosa del proceso. El etileno y el propileno pueden disponerse para propósitos petroquímicos, la mezcla de butanos/butenos se puede emplear en las unidades de alquilación de las refinerías y finalmente, la corriente aromática puede evaluarse como parte de la mezcla de gasolinas o para su uso en la industria petroquímica.

Tabla 2. Composición de los productos obtenidos mediante la tecnología desarrollada por PDVSA Intevep

Compuestos	Etileno grado	Propileno	Butenos / Butanos	Gasolina Aromática
N ₂ + CO _x (%p/p)	2,0	0,0	0,0	0,0
Metano (%p/p)	15,0	0,0	0,0	0,0
Etano (%p/p)	67,0	0,1	0,0	0,0
Acetileno (%p/p)	0,0	0,0	0,0	0,0
Etileno (%p/p)	15,0	0,0	0,0	0,0
Propano (%p/p)	0,0	0,1	1,0	0,0
Propileno (%p/p)	1,0	99,8	1,0	0,0
Butanos (%p/p)	0,0	0,0	23,0	0,0
Butenos (%p/p)	0,0	0,0	72,0	0,0
Pentanos (%p/p)	0,0	0,0	3,0	0,0
Heptanos + Heptenos (% p/p)	0,0	0,0	0,0	11,0
Tolueno (% p/p)	0,0	0,0	0,0	14,0
Octanos + Octenos (% p/p)	0,0	0,0	0,0	13,0
Xilenos (%p/p)	0,0	0,0	0,0	20,0
C ₈ + (%p/p)	0,0	0,0	0,0	42,0

Características del catalizador

El catalizador empleado en el proceso de craqueo catalítico en lecho fijo desarrollado en PDVSA Intevep tiene como base una zeolita protónica tipo MFI (Martínez *et al.* 1992). A escala banco se utiliza en forma de extrudado o esférica, lo que conlleva a una baja caída de presión a lo largo del lecho catalítico. Es un catalizador selectivo principalmente a olefinas ligeras (C₂, C₃ y C₄), obteniéndose al mismo tiempo gasolina de alto octanaje con concentraciones considerables de compuestos aromáticos, principalmente benceno, tolueno y xilenos. Pruebas a escala banco y piloto indican que el catalizador presenta un buen desempeño por más de 1200 horas de operación continuas, con más de 35 regeneraciones sucesivas in situ. Los costos asociados al catalizador son relativamente bajos debido a que el contenido de zeolita es inferior al 70 %, con alta resistencia a la fractura; por lo que las pérdidas del sólido son bajas.

La desactivación del catalizador puede ser temporal o permanente. La desactivación temporal ocurre principalmente por la deposición de coque en los sitios activos, producto de reacciones de polimerización y reacciones de condensación de aromáticos intrínsecas del proceso.

La cantidad de coque producido es función de la característica de la carga, severidad del proceso, actividad del catalizador y tiempo de contacto entre la carga y el catalizador. Este coque es removido mediante un protocolo de regeneración in situ establecido, en el que se usa un flujo de aire controlado para promover las reacciones de combustión del coque depositado. Por otra parte, la desactivación permanente se produce por la deposición de compuestos metálicos y básicos que pueden neutralizar los sitios ácidos del catalizador.

Tecnologías competidoras con la desarrollada por PDVSA Intevep

Se han identificado seis tecnologías de craqueo catalítico similares a la desarrollada en PDVSA Intevep, de las cuales sólo dos tienen pruebas comerciales, OMEGA de la empresa Asahi y SUPERFLEX de KBR (Tabla 3).

Las tecnologías identificadas emplean zeolitas tipo MFI de relaciones Si/Al menor a 200 como catalizador, con temperaturas de reacción entre 500 y 700 °C aproximadamente. Las alimentaciones deseadas requieren alto contenido de olefinas lo cual limita la flexibilidad del proceso a la disponibilidad de dietas específicas en los sistemas de refinación.

La tecnología propia es mucho más flexible ya que puede procesar naftas de rango completo sin pretratamiento, empleando un catalizador selectivo a las reacciones de craqueo, aún cuando el porcentaje de olefinas en la alimentación sea insignificante. La mayoría de catalizadores probados comercialmente requieren modificaciones con metales lo cual incrementa el costo operativo de la tecnología. El catalizador usado por PDVSA Intevep, es de preparación sencilla y no requiere promotores o aditivos.

La tecnología propia presenta una selectividad hacia propileno y etileno similar a la reportada por las otras tecnologías; lo cual la ubica, entre sus otras ventajas, como una promesa de valor en los desarrollos tecnológicos dirigidos a la generación de productos básicos petroquímicos a través de procesos de integración refinería – petroquímica.

Tabla 3. Resumen de las diferentes tecnologías de craqueo catalítico similares a la tecnología desarrollada por PDVSA Intevep

Empresa	Asahi Kasei Chemicals	Lurgi	Atofina / UOP	Eni	Exxon Mobil	KBR	PDVSA Intevep
Tecnología	OMEGA	PROPYLUR	OCP	C ₄ - C ₅ a Propileno	MOI	Superflex	-----
Catalizador	Zeolitas ZSM-5 de alta relación Si/Al modificadas con Ag/Na	Zeolitas MFI de relación Si/Al = 50	Zeolitas MFI de relación Si/Al = 200	Zeolitas ZSM-5 de alta relación Si/Al modificadas	Zeolitas MFI	Zeolitas MFI de relación Si/Al = 20 - 60	Zeolita MF
Tipo de reactor	Lecho fijo, 2 en serie, 1 en operación	Lecho fijo horizontal	Lecho fijo	Lecho fijo	Lecho fluidizado de alta densidad	Lecho fluidizado	Lecho fijo ó móvil
Condiciones de reacción	T = 530 - 600 °C P = 1 - 5 atm	T = 500 °C P = 1 atm WHSV = 1 - 2 h ⁻¹	T = 500 - 600 °C P = 1 - 5 atm LHSV = 10 - 30 h ⁻¹ ΔT = 120 °C	T = 500 - 525 °C P = 1 atm WHSV = 2 h ⁻¹	T = 540 - 650 °C P = 1 - 45 atm WHSV = 1 - 10 h ⁻¹ Rel cat/oil = 0,1 - 10	T = 500 - 700 °C P = 1 - 2 atm LHSV = 50 - 500 h ⁻¹ ΔT = 40 °C	T = 450 - 650 °C P = 1 - 4 atm WHSV = 2 - 6 h ⁻¹ ΔT = 60 °C
Alimentación	Refinado de C ₄ , Olefinas > 80% p/p	Fracciones C ₂ -C ₅ desde unidades de craqueo térmico + vapor de dilución	Fracciones C ₂ -C ₅ desde unidades de craqueo térmico, FCC y coquificación	Fracciones C ₄ -C ₅	Fracciones C ₂ -C ₆ desde unidades de craqueo térmico, FCC y coquificación	Fracciones C ₄ -C ₈ desde unidades de craqueo térmico, FCC, MTBETAME y craqueo térmico, FCC,	Fracciones C ₄ -C ₁₀ desde unidades de destilación atmosférica, craqueo térmico, FCC,
Regeneración	In situ, 500°C, atmósfera controlada de N ₂ con aire	In situ, 500°C, atmósfera controlada de N ₂ con aire	In situ, 500°C, atmósfera controlada de N ₂ con aire	s/i	s/i	atmósfera controlada con aire y gas combustible dispersado	T = 500 °C, atmósfera controlada con aire y vapor
Relación C3= / C2=	3,5	4,3	3,5	2,1	3,0	2,0	2,5
Experiencias comerciales	1 planta comercial en Japón de 50 MTMA de propileno. En proceso de maduración	1 planta de demostración en Alemania	1 planta de demostración en Bélgica	Estudios a nivel de laboratorio	s/i	1 planta comercial en Sudáfrica de 250 MTMA. En proceso de maduración tecnológica	Estudios a nivel piloto

REFERENCIAS

Teske, V. y Lewandowski, S. Ethylene. Chemical Economics Handbook. Londres, Reino Unido. Octubre, 2014.

SRI Consulting. Steam Cracking for Olefins Production. Process Economics Program. Report 248. Diciembre, 2005.

Teske, V. y Chuck, C. Propylene. Chemical Economics Handbook. Londres, Reino Unido. Febrero, 2015.

Buchanan *et al.* Mechanistic Considerations in Acid-Catalyzed Cracking of Olefins. Journal of Catalysis. 158(1):561-569, 1996.

XIANGXUE, Zhu *et al.* Catalytic cracking of 1-butene to propene and ethene on MCM-22 zeolite. Applied Catalysis, 290: 191-199, 2005.

Kotrel *et al.* The Haag-Dessau Mechanism of Protolytic Cracking of Alkanes. Microporous and Mesoporous Materials. 35-36: 11-20, 2000.

Corma *et al.* Current views on the Mechanism of Catalytic Cracking. Microporous and Mesoporous Materials. 35-36: 21-30, 2000.

Martinez, N. *et al.* US 5254327A: Zeolitic catalyst of MFI type, its preparation and use. 1992

SRI Consulting. Refinery C5s utilization. Process Economics Program. Report 254. Noviembre, 2015.

SRI Consulting. Steam Cracking for Olefins Production. Process Economics Program. Report 248. Julio, 2003.

Richard Márquez¹
 Marbelia Cabrera¹
 Ángel Azuaje²
 Olesni Chacón²

Obtención de curvas de permeabilidad relativa (K_r) en rocas de alta rigidez y arenas no consolidadas por la técnica de resonancia magnética nuclear

RESUMEN

Este trabajo presenta el desarrollo de una nueva metodología para determinar curvas de permeabilidad relativa a partir de valores de presión capilar mediante la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN). Para tal fin se seleccionaron muestras de los campos Petrocedeño y Travi, los cuales representan escenarios diferentes por pertenecer a sistemas de rocas no consolidadas y apretadas o alta rigidez, respectivamente. La nueva metodología plantea la integración de la técnica de desplazamiento de fluidos en núcleos por centrifugación con el análisis por resonancia magnética. Siguiendo tal metodología se pudo obtener valores de propiedades petrofísicas que al ser comparados con resultados de análisis convencionales demostraron la eficacia de esta herramienta no convencional. Dentro de los parámetros petrofísicos estimados se encuentran la porosidad absoluta, porosidad efectiva, permeabilidad absoluta, coeficiente de difusión, tamaño de poro por relaxividad, saturaciones de fluidos y las curvas de presión capilar y permeabilidad relativa. Además, se diseñó un nuevo embalaje para arenas no consolidadas, con características específicas para mantener los granos compactados y poder mover los fluidos medidos en el equipo de RMN.

Palabras clave: permeabilidad relativa, arenas no consolidadas, resonancia magnética nuclear

ABSTRACT

A new method to determine relative permeability curves from capillary pressure values using nuclear magnetic resonance (NMR) is presented. Samples from Petrocedeño and Travi Fields were selected, representing both unconsolidated rock and high rigidity rock systems respectively. This method presents an integration of fluid displacement technique in rock cores by centrifugation and magnetic resonance analysis. With this method, values of petrophysical properties were obtained and compared with conventional analysis showing the effectiveness of this unconventional tool. The estimated petrophysical parameters are: absolute porosity, effective porosity, absolute permeability, diffusion coefficient, relaxivity pore size, fluid saturations and capillary pressure curves and relative permeability. In addition, a new packaging for unconsolidated sands, with specific features to keep the grains compacted; allowing the movement of the measured fluids in NMR equipment, was designed.

Keywords: relative permeability, unconsolidated sands, nuclear magnetic resonance.

¹PDVSA Intevep

²Universidad
 Central de Venezuela

The nuclear magnetic resonance (NMR) is based on the use of permanent magnets and radio frequency pulses acting on magnetic moments that each different element in nature has (Coates 1999). Among petrophysical properties that can be obtained through this technique are: porosity, throat radius, distribution of pore size, irreducible water saturation, producible fluids and absolute permeability. The main objective here is to develop a methodology to meet relative permeability, since NMR does not yield this property directly. Centrifugation techniques and NMR are involved in fluid displacement in nuclei and in turn, such displacement tests analyzed by NMR data acquisition. This methodology can be obtained from capillary pressure curves obtained for each sample and subsequent studied core, using mathematical models to determine corresponding relative permeability curves.

STATEMENT OF THEORY AND DEFINITIONS

Relative permeability

When two or more fluids flow at the same time in a porous medium, the permeability of each phase to a specific saturation equals the ratio of the effective permeability of this phase and the absolute permeability (Paris de Ferrer 2010).

Relative permeability curves

When wetting and non-wetting phases flow simultaneously in a porous medium, each one of them follows a separated and different way according to their wetting characteristics, resulting in a relative permeability for each phase (Araujo 2004). These two permeabilities based on the increase in the saturation of the wetting phase is called curves of relative permeability, that describe the behavior of these fluids inside the reservoir, where several obtained significant points such as the Swirr and Sor, are of great interest in the oil area.

Dynamic method for obtaining relative permeability curves

Eight samples of synthetic unconsolidated sands were selected to simulate petrophysical properties of Petrocedeno field and 10 consolidated samples of Travi Field were also selected. The first field is located in the Orinoco Oil Belt "Hugo Chávez", within the Block Junin, in the Southwest of Anzoátegui State, and corresponds to heavy oil reservoirs, while Travi field is located in the Northwest of Monagas State, containing light crude. Initially, unconsolidated sands were compacted, packaged and confined in a nickel role before freezing (Araujo, 2004). Since the nickel paper affects NMR measurements, the samples were repackaged by using non conventional materials (See below). Once clean and dry samples were obtained, porosity and absolute permeability were determined by using conventional methods for the 18 samples, before their saturation with synthetic formation water or oil, according the kind of process to be simulated (drainage or imbibition).

Samples were centrifuged until any change in weight could be registered in order to have them 100% saturated in water or oil. In each sample, it was verified if formation water or oil was the only fluid present in cells, depending of the process selected for each sample. Once the samples were 100% saturated with their respective fluid, parameters T1, T2, profile of saturation and diffusion coefficient were obtained in a RMN equipment provided with a Green Imaging Technologies (GIT) software that determines petrophysical parameters based on the magnetization and relaxation times of each fluid quickly and accurately. After these measurements, primary drainage or imbibitions process were conducted by using a centrifuge. Time and rotation speed varied for each sample depending on the type of system (high or low permeability and porosity). The time and rotation speed were selected after several preliminary tests.

Centrifugation by stages here consists of sample centrifugation with low speed for a selected time, and immediately extracted, recording its weight and entering it in the NMR equipment to realize the measures in the process of imbibition and drainage. These measurements are conducted quickly, since a natural imbibition after centrifugation could occur, with a consequent fluid loss that could affect a capillary pressure (P_c) obtained curve. After measurement with NMR, a new centrifugation process is restarted, increasing the rotation speed (RPM). In order to obtain several points of fluid displacement, the rotation speed increases at each stage, until reaching an irreducible saturation of the fluid. When all stages of centrifugation were finished with their corresponding profiles of saturation, is possible to obtain an image of the profiles by using the NMR equipment (Figure 1).

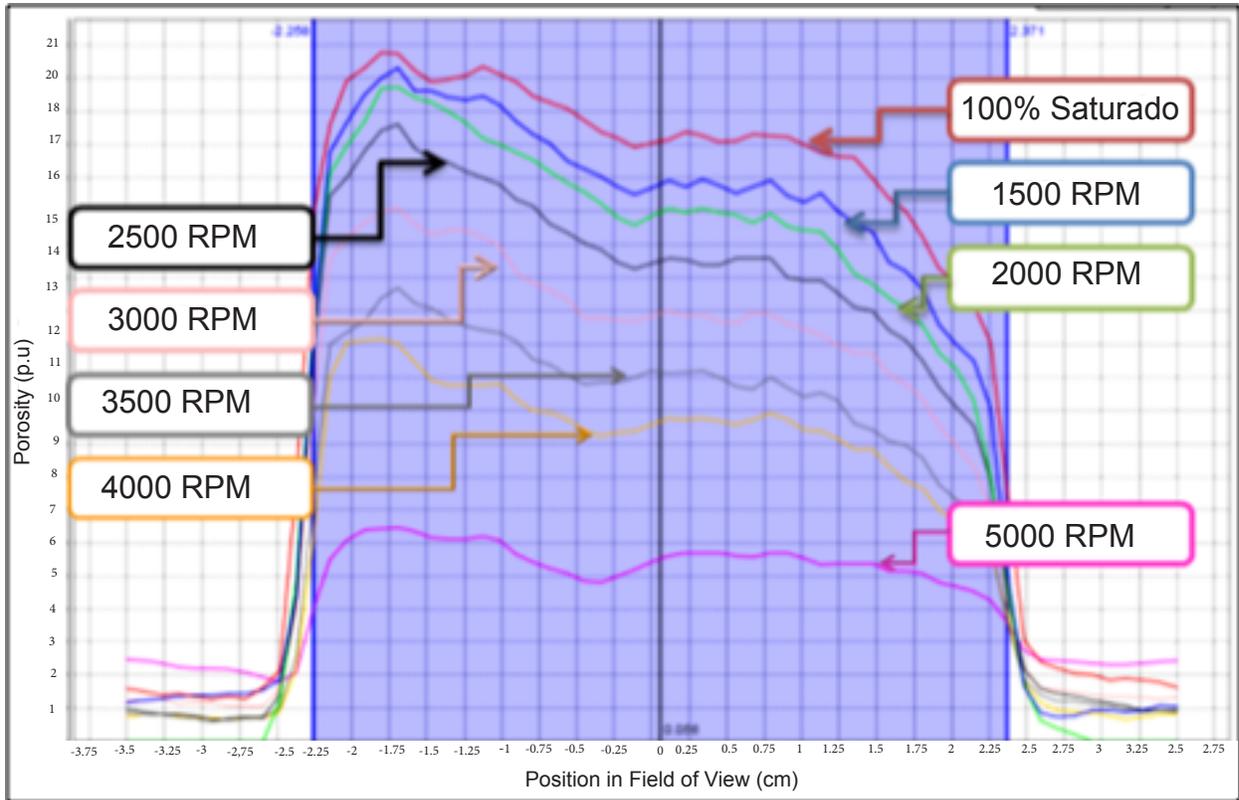


Figure 1. Saturation profiles obtained by stages centrifugation

In the last centrifugation process of each sample it was conducted a test of acquisition of the distribution curve T2, corresponding to the curve at the irreducible saturation state, allowing the determination of petrophysics NMR properties of the sample set. When all acquisition tests were conducted (T1, T2, saturation profile, etc.), the data processing started by using software and different theoretical models to obtain absolute permeability, total porosity, effective porosity, capillary pressure and relative permeability.

Using the set of saturation profiles obtained for each sample it was possible to obtain the P_c characteristic curve. Furthermore, the obtained curve is parameterized using models such as: Brooks Corey, Thomeer, or Van Genuchten, calculating in addition the error associated with each model, in order to select the best fit (Figure 2).

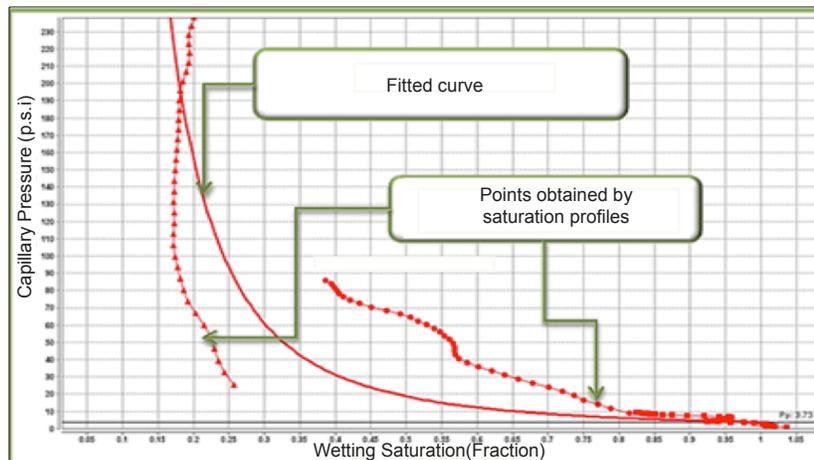


Figure 2. Example of obtained capillary pressure (P_c) curve

EXPERIMENTAL PART

Unconsolidated sand pack

The repackaging of samples were carried out with frozen samples extracting the nickel package and placing them along plastic package and Teflon[®] tops on both sides by using a tool that allows to secure them from the top and the base to spin it as material shrink tube is attached to the display width using an industrial dryer (Figure 3). Then was extracted from the tool and the ends of the pipe were cut it to fit the length of the sample, pressing in both ends and the mesh. This final packaging (Figure 3b) allows displacements of fluids without losing sand grains and without affecting measurement in the RMN equipment. This optimum packaging was important to achieve the curves of P_c and relative permeability curves on unconsolidated sands.

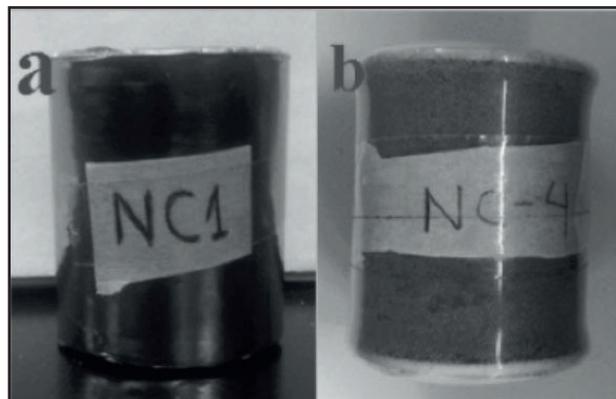


Figure 3. (a) Nickel package, (b) Thermo-shrinkable package

Procedure

Relative permeability curves allow estimating the wettability of the sand that is obtained running displacement tests through dynamic method. The following procedure started with saturation of unconsolidated sands with synthetic formation water and then three pore volumes of the sample were collected to the output of the system to ensure 100% saturation. A heavy oil sample was injected to displace the water contained in the porous medium and reaching the point of irreducible water saturation (Swirr) in order to calculate the relative permeability of the oil at this point. After synthetic formation water was injected again to move the oil content in the sample, fractions of the displaced fluid were collected representing experimental points of the relative permeability curves. This procedure was performed until the residual saturation of oil (Sor).

RESULTS AND DISCUSSION

Petrocedeño Field

The results for samples prepared according to the characteristics of the field tended to be particular, considering that conventional and NMR analysis were performed for each sample with different packaging, since unconsolidated sands can change their internal structure with small changes in pressure, calculated petrophysical parameters will be relatively unaffected. Porosity values obtained by NMR showed fluctuations between 1 and 3% and absolute permeability about 3% when were compared to results obtained by conventional methods for both parameters, validating the technique used here (Table 1).

In addition, were obtained through NMR, and as a function of the total porosity, other parameters such as: CBW, BBI and the coefficient C, required for the estimation of K, by using the Coates equation with T2 cutoff (Equation 1). The diffusion distribution tests were performed by using NMR in each saturated sample to obtain values of typical diffusion coefficient for each type of fluid and for the rock system in which they were (Table 2).

In accordance with the proposed method, Pc curves could be estimated successfully (Figure 4), corresponding to drainage air/water. Pc curves for imbibition oil/water (Figure 5), were also obtained. Both series of curves resulted in low values of Pc, due to the difference in density between formation water and extra-heavy oil at the same time, assuming as fluid wetting agent to the raw negative Pc obtained values.

$$K = \left(\frac{\phi}{C}\right)^{\alpha} \left(\frac{FFI}{BBI}\right)^l$$

Equation 1

Table 1. Obtained parameters by using conventional methods and NMR for Petrocedeño Field

Sample	Conventional Analysis		NMR Analysis	
	Ø (%)	Ka (mD)	Ø (%)	K (mD)
NC1	27.89	8983	29.7	8407.86
NC2	27.31	8113	28.9	8575.91
NC3	28.39	8925	28.5	10942.35
NC4	27.29	8373	28.3	9448.03
NC5	27.04	8586	29.4	9338.66
NC6	33.13	8662	30.0	9908.95
NC8	30.88	13464	30.1	13680.63
NC9	30.18	12252	28.3	8514.58

Table 2. Diffusion coefficients

Sample	Diffusion Coefficient (cm ² /ms)
NC1	5.492 E-9
NC2	8.202 E-9
NC3	4.673 E-8
NC4	6.535 E-9
NC5	8.799 E-9
NC6	3.648 E-8
NC8	4.120 E-8
NC9	7.464 E-9

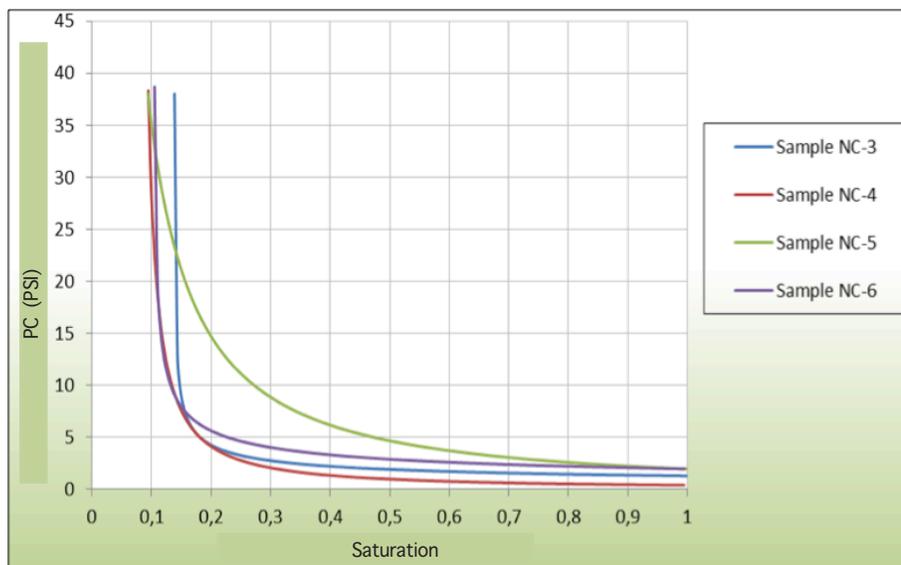


Figure 4. Capillary pressure curves air/water. Petrocedeño Field

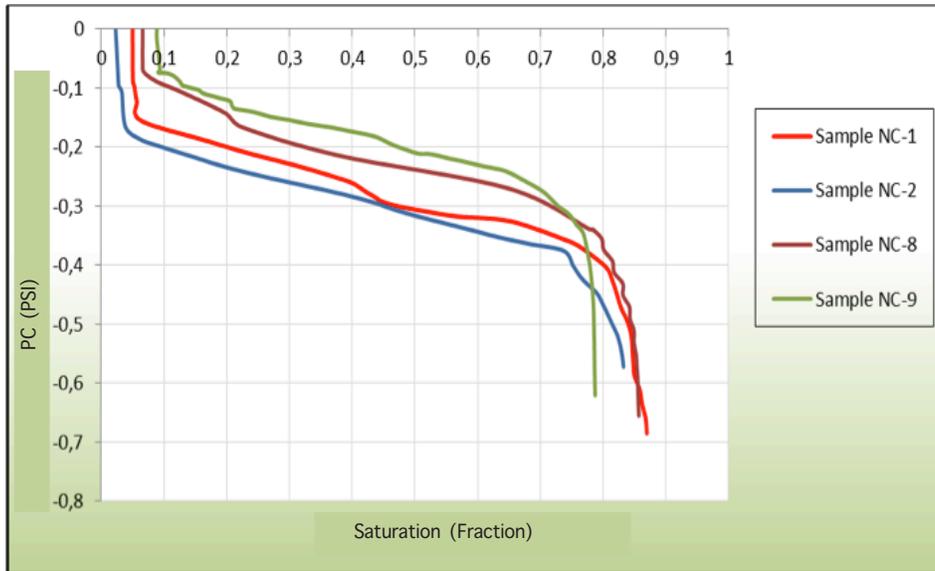


Figure 5. Capillary pressure curves crude/oil. Petrocededoño Field

Using the graphical relaxivity, it is possible to know pore distribution the samples. Thus, obtained graphs for Petrocededoño Field exhibit larger sizes of pore throats, confirming their characteristic of unconsolidated system (Figure 6). Starting from Pc curves, obtained curves of Kr with software GIT, allows choosing between different models of relative permeability. The model that provided the best fitting curve was Brooks-Corey-Burdine Model. The Figure 7 shows obtained curves for one of the samples as an example.

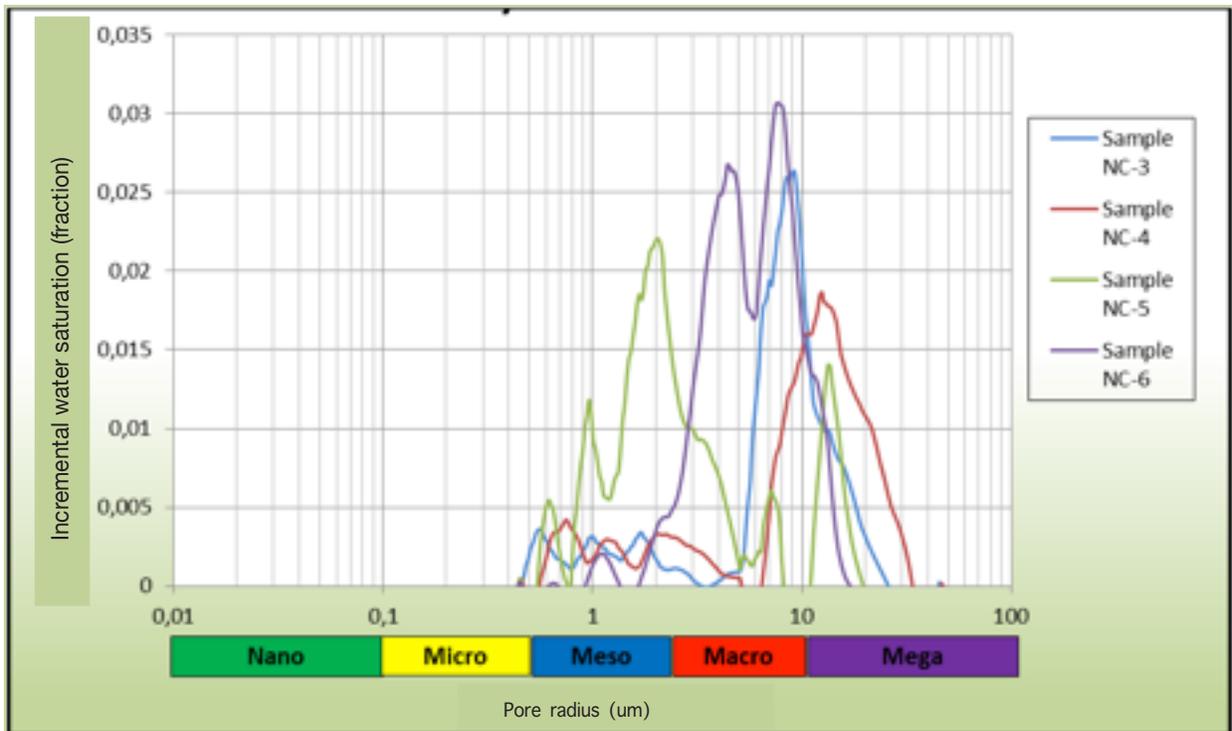


Figure 6. Pore Size by relaxivity. Petrocededoño Field

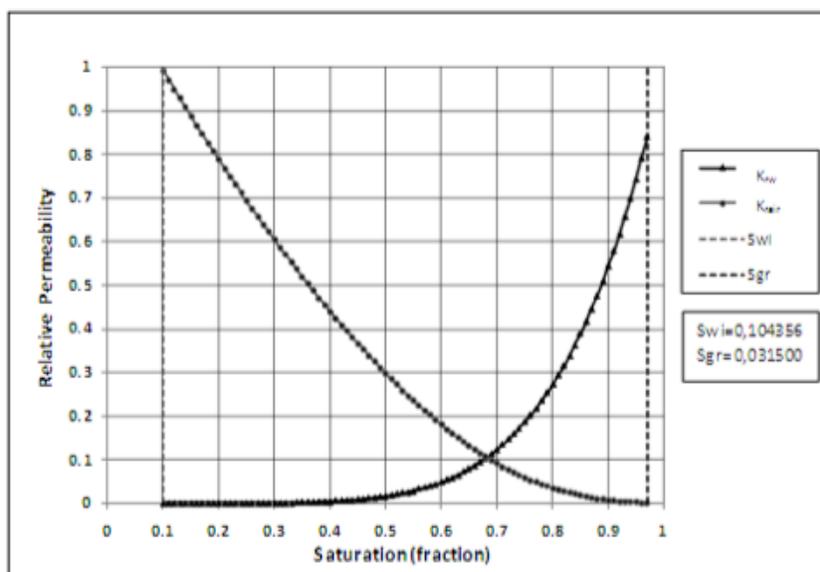


Figure 7. Relative permeability curve (air-water). sample NC-4 Petrocededeño Field

Travi Field

The values set of estimated Porosity Absolute through NMR shows a precision average of 89%. and absolute values of permeability were proven to be a 12% greater than those results obtained through conventional methods (Table 3). Pc curves for drainage air/water and air/oil were determinate for Travi Field samples (Figure 8-9). These curves exhibit different behaviors according to physical properties of each sample. which showed heterogeneity of the system. Similarly, whole pore size distribution in samples was obtained from the study of relaxivity through NMR (Figure 10). For each sample were obtained relative permeability curves through NMR, corresponding to the performed displacements on the basis of capillary pressure curves (Figure 11).

Table 3. Obtained parameters by using conventional methods and NMR for Travi Field samples

Sample	Conventional Analysis		NMR Analysis	
	\emptyset (%)	Ka (mD)	\emptyset (%)	K (mD)
H-3	6.72	0.724	5.6	0.7418
H-17	9.10	9.300	8.4	12.3421
H-28	7.30	1.100	7.0	4.8323
H-34	10.20	1.400	9.5	1.7324
H-38	9.20	9.400	8.4	8.6188
H-110	9.20	16.000	7.5	17.1960
H-111	8.80	8.300	8.1	11.0928
H-137	12.20	91.000	11.0	129.026
H-140	9.50	64.000	8.0	82.4753
H-161	8.40	9.800	7.0	8.6785

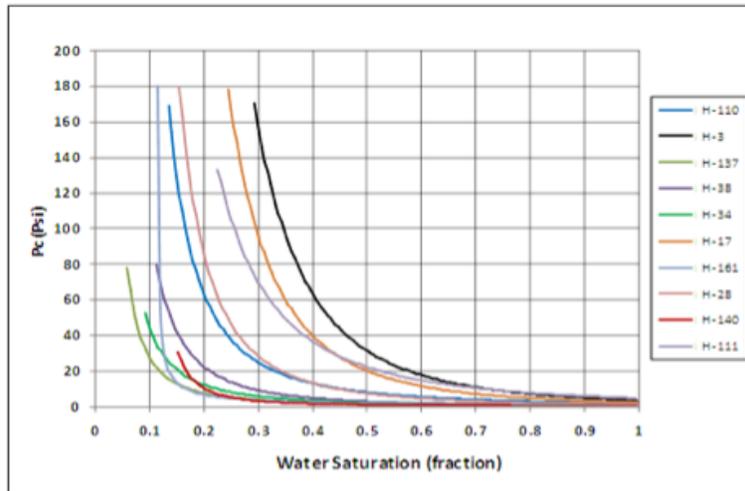


Figure 8. Capillary pressure curves of air/water obtained for Travi Field samples

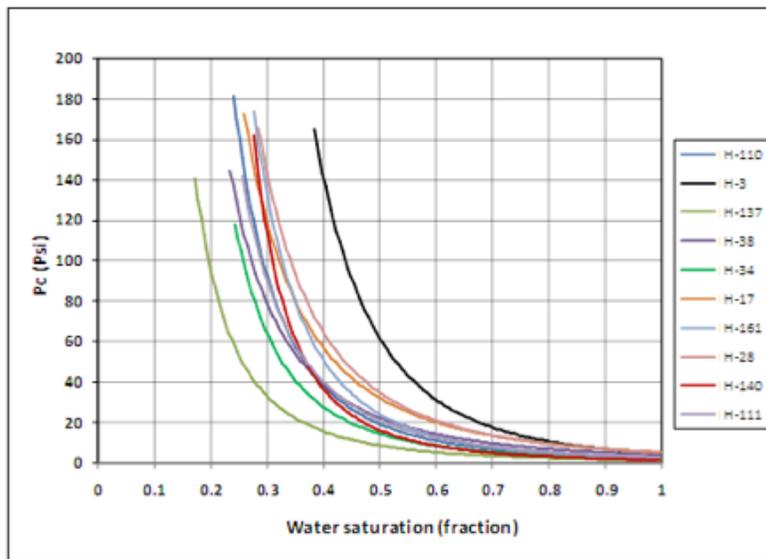


Figure 9. Capillary pressure curves of air/crude obtained for Travi Field samples

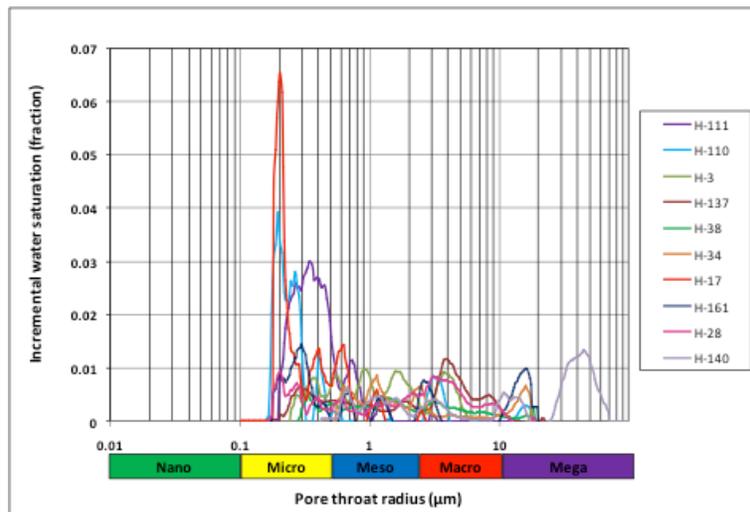


Figure 10. Pore Size by relaxivity obtained for Travi Field samples

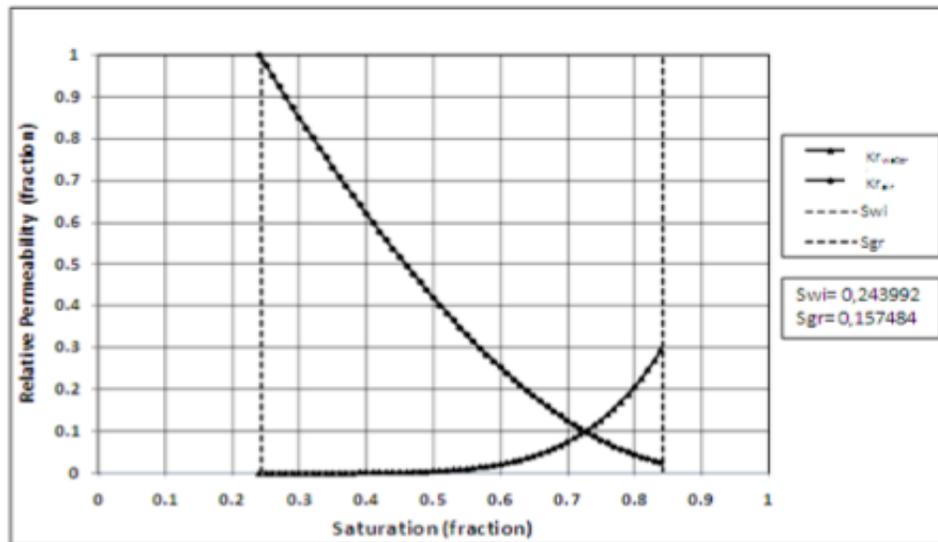


Figure 11. Relative permeability curve (air-water) for sample H-17 Travi Field

CONCLUSIONS

The method employed here to perform analysis of unconsolidated and high rigidity sand samples allowed determining efficiently petrophysical properties such as capillary pressure curves and relative permeability curves by using an integration of centrifugation and NMR techniques.

Several criteria must be taken into account to apply NMR for samples analysis. Some of these criteria are: time of magnetization, sample orientation when samples are inserted in the NMR equipment and fluid loss prevent inside the equipment.

NMR allowed quickly and accurately determination of petrophysical properties such as: porosity, permeability, fluid saturation and pore size when compared with conventional tests demonstrating the effectiveness of this tool.

An unconventional packaging of non-consolidated sand samples designed and developed to work with heavy and extra-heavy crude resulted efficient for measurement with the MRI equipment.

REFERENCIAS

Araujo. Y. C. “Taller Interacción Roca- Fluido. Nivel Básico”. PDVSA-INTEVEP. Venezuela. 2004.

Coates. G., Xiao. L. and Prammer. M. NMR Logging: Principles & Applications. Numar/Halliburton. Texas. 1999.

Da Silva. M. Análisis de las relaciones porosidad y permeabilidad en sedimentos no consolidados. Tesis de grado. Universidad Simón Bolívar. Miranda – Venezuela. 2011.

Escobar, F. Fundamentos de ingeniería de yacimientos. Universidad Sur-colombiana. Editora Guadalupe. Colombia. 2004.

Paris de Ferrer. M. Fundamentos de Ingeniería de Yacimientos. Maracaibo. Venezuela: Astro Data S.A.. 2010.

