

**DESARROLLO DE LA INGENIERIA CONCEPTUAL PARA LA
AQUATHERMOLYSIS COMO PROCESO PARA MEJORAMIENTO DE CRUDO
PESADO**

LIZETH YULIANA ACEVEDO JARAMILLO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO – QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2010

**DESARROLLO DE LA INGENIERIA CONCEPTUAL PARA LA
AQUATHERMOLYSIS COMO PROCESO PARA MEJORAMIENTO DE CRUDO
PESADO**

LIZETH YULIANA ACEVEDO JARAMILLO

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniero
Químico**

**Trabajo de grado desarrollado bajo convenio de ayuda tecnológica 001 de
2003 UIS-ICP**

**Director UIS: Crisóstomo Barajas Ferreira, Ing. Químico. M.sc
Codirector ICP: Carlos Eduardo Naranjo Suarez, Ing. Petróleo. M.sc**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO – QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2010

DEDICATORIA

A mis padres Doris y Gabriel por todos sus esfuerzos, dedicación y paciencia, porque son los que más se alegran por mis triunfos y están allí en mis dificultades.

La persona que soy hoy es en gran medida gracias a ustedes, espero demostrarles lo mucho que los quiero y toda mi gratitud con cada una de las metas que logre, por esto y mil cosas más este trabajo es dedicado a ustedes.

Lizeth Yuliana

AGRADECIMIENTOS

A mis padres por su esfuerzo para brindarme lo mejor, a Dios por las oportunidades y bendiciones que he tenido hasta hoy y a todos mis seres queridos por su compañía y voz de aliento.

Al Ingeniero Carlos Naranjo por la oportunidad brindada y a todo el equipo del Laboratorio de Recobro Mejorado por su colaboración y compañía durante los meses de elaboración de este trabajo.

*También a todos aquellos que me brindaron su tiempo y asesoría, especialmente
Freddy Suarez*

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	13
1. MEJORAMIENTO DE CRUDO PESADO	15
1.1 GENERALIDADES DEL MEJORAMIENTO DE CRUDOS PESADOS....	15
1.2 PROCESOS PARA EL MEJORAMIENTO DE CRUDOS PESADOS	16
1.3 DEFINICION DE LA <i>AQUATHERMOLYSIS</i> EN CRUDOS PESADOS ...	18
1.4 DESCRIPCION GENERAL DEL MECANISMO DE REACCION	19
1.5 IDENTIFICACION DE LAS VARIABLES DEL PROCESO	22
2. DISEÑO METODOLOGICO	26
2.1 DETERMINACION DE MATERIALES	27
2.2 ACCESORIOS UTILIZADOS PARA EL MONTAJE DEL EQUIPO	27
2.3 DATOS PRELIMINARES DEL CRUDO	29
2.4 DISEÑO EXPERIMENTAL	29
2.5 MONTAJE PRELIMINAR DEL EQUIPO PARA PRUEBAS DE <i>AQUATHERMOLYSIS</i>	31
2.6 PROCEDIMIENTO PARA EL DESARROLLO DE PRUEBAS EXPLORATORIAS.....	35
2.7 RESULTADOS Y ANALISIS DE PRUEBAS EXPLORATORIAS.....	36
2.8 PREPARACION DE UN CATALIZADOR ORGANO-METALICO PARA EL PROCESO DE <i>AQUATHERMOLYSIS</i>	39
2.8.1 Reacciones involucradas durante la preparación del oleato de molibdeno	39
2.8.2 Resultados.....	40
3. CONCLUSIONES	45
4. RECOMENDACIONES	46
5. BIBLIOGRAFIA	47
ANEXOS.....	50

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Datos de caracterización crudo Rubiales.	29
Tabla 2. Condiciones fijas del proceso.	30
Tabla 3. Factores y niveles del diseño experimental.	30
Tabla 4. Diseño de experimentos programados.	30
Tabla 5. Esquema para desarrollo de ensayos experimentales.	31
Tabla 6. Resultados pruebas de caracterización para el oleato de molibdeno preparado y el ácido oleico.	42

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Procesos para mejoramiento de crudo pesado.....	17
Figura 2. Mecanismo de reacción planteado para el proceso de <i>Aquathermolysis</i>	21
Figura 3. Metodología planteada para el trabajo experimental	26
Figura 4. Calentamiento previo del cilindro para agitación manual.	32
Figura 5. Vista interior del equipo adaptado.....	33
Figura 6. Vista exterior de la ubicación de la termocupla.....	33
Figura 7. Ubicación de los medidores de presión	34
Figura 8. Vista exterior del equipo adaptado.....	34
Figura 9. Sistema de monitoreo y adquisición de datos.....	34
Figura 10. Comportamiento de la presión en pruebas exploratorias.....	37
Figura 11. Mezcla de crudo.....	38
Figura 12. Precipitado obtenido	38
Figura 13. Fases acuosa y orgánica obtenidas de los ensayos realizados para la preparación del oleato de molibdeno.	41
Figura 14. Producto obtenido de los ensayos 2, 3 y 4	42
Figura 15. Espectro infrarrojo del ácido oleico.	44
Figura 16. Espectro infrarrojo del óxido de molibdeno VI.....	44
Figura 17. Espectro infrarrojo del oleato de molibdeno preparado.....	44

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Comparación entre procesos de rechazo de carbón	50
Anexo B. Procesos de adición de hidrógeno	51
Anexo C. Diagrama general propuesto para el proceso de <i>Aquathermolysis</i>	53
Anexo D. Resultados reportados de trabajos desarrollados por institutos de investigación Chinos	55
Anexo E. Características de los componentes principales del equipo adaptado. .	60
Anexo F. Desarrollo experimental para la preparación del oleato d molibdeno	61

RESUMEN

TITULO: “DESARROLLO DE LA INGENIERIA CONCEPTUAL PARA LA *AQUATHERMOLYSIS* COMO PROCESO PARA MEJORAMIENTO DE CRUDO PESADO”*

AUTOR: LIZETH YULIANA ACEVEDO JARAMILLO**

PALABRAS CLAVES: Crudo pesado, *Aquathermolysis*, catalizador, donador de hidrógeno.

En este trabajo se realizó una detallada revisión bibliográfica correspondiente a las investigaciones y trabajos experimentales realizados hasta la fecha, concernientes a la *Aquathermolysis* como proceso de mejoramiento de crudo pesado, con el fin de elaborar un marco teórico de referencia que incluyó el planteamiento de un mecanismo gráfico general para explicar las reacciones que ocurren durante el proceso

Con la expectativa de los resultados obtenidos en investigaciones desarrolladas en China se planteó una metodología para el trabajo en el laboratorio que incluía el montaje y adaptación de un equipo según recursos disponibles en el laboratorio y el desarrollo de pruebas experimentales exploratorias. Los resultados obtenidos evidenciaron que las reacciones involucradas en el proceso de *Aquathermolysis* no se llevaron a cabo, ya que finalmente no fue posible lograr las condiciones de operación para el proceso. A pesar de esto el trabajo desarrollado es una guía de referencia para el trabajo futuro.

El trabajo incluyó la preparación de un catalizador órgano-metálico. Tanto las reacciones involucradas en la preparación como la estructura del producto fueron planteadas manteniendo la valencia del molibdeno, esto debido a que la literatura no ofreció información al respecto. Se realizaron pruebas de caracterización del producto de forma comparativa con los reactivos, obteniendo características similares para el producto y los reactivos.

Este trabajo permite generar una visión del camino que se tiene por delante en el desarrollo investigativo de la *Aquathermolysis* como tecnología para mejoramiento de crudo pesado, dejando ver la necesidad de incluir diversos campos del conocimiento como mineralogía, catálisis, diseño de proceso, análisis químico de las reacciones, modelamiento cinético, caracterización de crudos y mezclas gaseosas, entre otros.

* Trabajo de Grado

** Facultad de ingenierías Físico- Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: MSc Crisóstomo Barajas. MSc Carlos Naranjo

ABSTRACT

TITLE: “DEVELOPMENT OF THE CONCEPTUAL ENGINEERING FOR AQUATHERMOLYSIS AS AN UPGRADING PROCESS FOR HEAVY OIL”*

AUTOR: LIZETH YULIANA ACEVEDO JARAMILLO**

KEY WORDS: Heavy oil, Aquathermolysis, catalyst, hydrogen donors.

In this work it was carried out a detailed bibliographical revision corresponding to the investigations and experimental works carried out so far, concerning to the Aquathermolysis like process of improvement of heavy oil, with the purpose of elaborating a theoretical mark of reference that it included the position of a general graphic mechanism to explain the reactions that happen during the process

With the expectation of the results obtained in investigations developed in China it thought about a methodology for the work in the laboratory that included the assembly and adaptation of a team according to available resources in the laboratory and the development of exploratory experimental tests. The obtained results evidenced that the reactions involved in the process of Aquathermolysis were not carried out, since finally it was not possible to achieve the operation conditions for the process. In spite of this the developed work is a reference guide for the future work.

The work included the preparation of an organ-metallic catalyst. So much the reactions involved in the preparation like the structure of the product were outlined maintaining the valency of the molybdenum, this because the literature didn't offer information in this respect. They were carried out tests of characterization of the product in a comparative way with the reagents, obtaining characteristic similar for the product and the reagents.

This work allows to generate a vision of the road that one has for before in the investigative development of the Aquathermolysis like technology for improvement of heavy oil, allowing to see the necessity to include diverse fields of the knowledge like mineralogy, catalysis, process design, chemical analysis of the reactions, kinetic modelling, oil characterization and gassy mixtures, among others.

* Work of degree

** Faculty of Physical- Chemical Engineering. Chemical Engineering. Directors: MSc Crisóstomo Barajas. MSc Carlos Naranjo

INTRODUCCION

La alta disponibilidad de crudos pesados tanto a nivel mundial como en Colombia y las características particulares de dichos crudos obliga al desarrollo de investigaciones para la aplicación de nuevas tecnologías para el tratamiento de crudos pesados.

Las técnicas empleadas actualmente se relacionan con procesos de recobro térmico, que reducen la viscosidad del crudo temporalmente y procesos de mejoramiento de crudo vía rechazo de carbón que presentan tasas de conversión relativas y alta producción de desechos sólidos.

Las nuevas investigaciones deben estar enfocadas a procesos de adición de hidrógeno, que presentan una alta tasa de conversión con un menor impacto ambiental, dentro de estas nuevas alternativas se encuentra la *Aquathermolysis*, una técnica planteada por Hyne desde 1982, que debido al apogeo de los crudos livianos no recibió la atención adecuada y actualmente se encuentra en fase investigativa por parte de grupos de investigación chinos y canadienses [1, 2, 3, 4, 6, 11, 12, 13,14].

Ecopetrol S.A dentro de su plan estratégico [15] busca contar con nuevas tecnología para el tratamiento de crudos pesados, ya que la autosuficiencia del país depende en gran parte de este recuso, el cual comprende la tercera parte del total del hidrocarburo líquido descubierto en Colombia, por lo que es una necesidad contar con nuevas técnicas y procesos para afrontar el reto inevitable de producir, transportar y refinar grandes volúmenes de crudo pesado como fuente de energía.

Dentro de este contexto la *Aquathermolysis* de crudo pesado ha llamado la atención del Instituto Colombiano del Petróleo ICP, como pasos iniciales en el planteamiento investigativo se realizó una completa revisión bibliográfica referente al tema con el fin de elaborar un marco teórico de referencia que permitió conocer el proceso, su evolución y estado actual incluyendo el planteamiento de un mecanismo gráfico que de forma general explique las reacciones que ocurren durante el proceso de *Aquathermolysis*.

La metodología para el trabajo de laboratorio involucró el planteamiento del diseño experimental, montaje y adecuación de un equipo para el desarrollo de pruebas exploratorias según recursos disponibles en el laboratorio. Los resultados de las pruebas realizadas no fueron positivos al no lograr finalmente las condiciones de operación para del proceso, obteniéndose la precipitación de los asfaltenos y formación de coque, además de una mezcla de crudo que contenía una emulsión formada por crudo, agua y sedimentos que no pudo ser separada en la unidad de ultrasonido, impidiendo así la caracterización final de la muestra de crudo.

También se preparó un catalizador órgano-metálico [14], el cual quedó contenido en una fase orgánica que presentó trazas de ácido que no reacciono, dando así inicio al estudio y desarrollo de nuevos catalizadores para el proceso de *Aquathermolysis*.

1. MEJORAMIENTO DE CRUDO PESADO

En general los procesos para el mejoramiento de crudo pesado aun no han sido estudiados con la atención que merecen, en consecuencia no se dispone de mucha información y la existente proviene del trabajo experimental, hasta donde llego la revisión bibliográfica del presente trabajo no se encontraron modelos matemáticos o teorías claras que expliquen los fenómenos que ocurren propiamente durante procesos de tratamiento de crudo pesado.

1.1 GENERALIDADES DEL MEJORAMIENTO DE CRUDOS PESADOS

El interés por estudiar los procesos para el mejoramiento de crudo pesado se debe a:

- Las altas reservas de crudos pesados en Colombia. Ecopetrol S.A estima de forma preliminar que las reservas probadas de crudos pesados y extra pesados llegan a 550 millones de barriles de los cuales 490 millones pertenecen a Ecopetrol (Campo Castilla y Chichimene “Formación de San Fernando”), en el caso de las reservas sin probar, el valor estimado varía entre 350 y 750 millones de barriles. Entre 150 y 350 millones pertenecen a los campos Castilla y Chichimene y el resto se encuentran en diversos campos, adicionalmente se cuentan con reservas no estimadas en los campos Rubiales y en el Valle del Medio Magdalena [15].
- Las características propias de los crudos pesados, que pueden resumirse en: alta densidad y viscosidad, bajos rendimientos de destilados y alto rendimiento

de fondo de barril, alta acidez (ácidos nafténicos y azufre), alto contenido de metales (vanadio, níquel y hierro), alto contenido de resinas y asfaltenos.

El propósito de la aplicación de procesos para el mejoramiento de crudos pesados es lograr un incremento en la relación H/C y obtener cambios sustanciales en los valores que determinan la calidad de un crudo, tales como:

- Aumento en la gravedad API.
- Disminución de la viscosidad.
- Disminución del contenido de azufre y nitrógeno.
- Reducción del contenido de metales y porcentaje de carbón *Conradson*.

El desarrollo de proyectos de investigación en el campo de los crudos pesados lleva a convertirse en pioneros del desarrollo de técnicas aplicables en campo y planta, teniendo la idea clara que una alta inversión en mejoramiento se ve reflejada en una baja inversión de refinación.

1.2 PROCESOS PARA EL MEJORAMIENTO DE CRUDOS PESADOS

La investigación sobre crudos pesados ha estado limitada en muchos casos al mejoramiento de procesos convencionales para tratamiento de crudo liviano, por lo que las tecnologías y procesos que normalmente se aplican para mejorar crudos pesados están licenciados por empresas altamente especializadas. Los procesos para el tratamiento y conversión de crudos pesados se encuentran basados en dos vías [8]:

- Disminución de carbono, a través de tecnologías de rechazo de carbono, donde la relación H/C se incrementa por el craqueo térmico a bajas presiones y altas temperaturas o por la extracción con solventes.
- Aumento de hidrógeno, a través de tecnologías de adición de hidrógeno, lo que implica el incremento de la relación H/C a altas temperaturas y presiones utilizando catalizadores.

Los principales procesos utilizados para el mejoramiento de crudo pesado, se muestran en la figura 1, algunos detalles de dichos procesos se presentan en los anexos A y B

Figura 1. Procesos para mejoramiento de crudo pesado



Fuente: Autor

Dentro de la nuevas tecnologías de adición de hidrógeno que se encuentran en fase de estudio se encuentra la *Aquathermolysis*, una técnica para el

procesamiento de crudo pesado, introducida por P.D. Clark y J.B. Hyne desde los años ochenta [6], pero que debido al auge de los crudos livianos no había tenido un claro interés investigativo como técnica de mejoramiento de crudo pesado.

La *Aquathermolysis* como proceso para mejoramiento de crudo pesado se encuentra actualmente en fase investigativa a escala de laboratorio, no obstante se han desarrollado pruebas particulares en campo como técnica de recobro y mejoramiento [1, 2, 3, 4, 6, 11, 12, 13, 14]. El interés en este proceso radica en su capacidad de alterar permanentemente la estructura del crudo pesado, disminuyendo su viscosidad de forma permanente, además de eliminar impurezas y aumentar el contenido de livianos.

Los grupos de investigación que han dedicado mayor esfuerzo a la investigación de la *Aquathermolysis* se concentran en China y Canadá [1, 2, 3, 4, 6, 11, 12, 13, 14]. En el caso de China los grupos de investigación corresponden a *China University of Petroleum*, *Beijing Institute of Petrol-chemical Technology* y *Daqing Petroleum Institute*, cuyos trabajos incluyen pruebas de aplicación a escala laboratorio, preparación de diferentes tipos de catalizadores y pruebas particulares de campo. En Canadá los grupos de investigación se concentran en la Universidad de *Calgary*, donde se han desarrollado pruebas de desplazamiento en corazones de roca de yacimiento.

1.3 DEFINICION DE LA AQUATHERMOLYSIS EN CRUDOS PESADOS

La *Aquathermolysis* puede definirse como un proceso térmico dentro de las tecnologías de adición de hidrógeno, en el cual se presenta interacción química entre el agua en fase vapor y algunos componentes del petróleo pesado, produciéndose transformaciones químicas competitivas que afectan la estructura y

características del crudo [14]. Los resultados luego de la aplicación de la *Aquathermolysis* pueden resumirse en [6,12, 14]:

- Cambio estructural permanente del crudo tratado.
- Reducción del peso molecular promedio.
- Reducción de la viscosidad.
- Reducción del contenido de asfaltenos y resinas.
- Disminución del contenido de azufre y metales.
- Incremento de hidrocarburos saturados y aromáticos.

1.4 DESCRIPCION GENERAL DEL MECANISMO DE REACCION

El mecanismo de las reacciones llevadas a cabo durante el proceso de *Aquathermolysis*, ha sido discutido desde mediados de los años ochenta, pero debido a apogeo en la industria petrolera de los crudos livianos no se cuenta hasta la fecha con un fundamento teórico que incluya modelos cinéticos y mecanismos de transporte. La información al respecto se encuentra enmarcada en documentos relacionados con trabajos experimentales que estudian diferentes factores y cuyos resultados son el fundamento de la *Aquathermolysis*. [6].

El mecanismo principal comprende reacciones entre el agua en fase vapor y compuestos heteroatómicos del crudo, los cuales pueden romperse fácilmente bajo condiciones de inyección de vapor *in situ*.

La etapa más importante de la *Aquathermolysis* es dada por la reacción WGS (*Water Gas Shift*) [6] cuyo fin es la producción de hidrógeno. Se inicia con la desintegración de algunos componentes reactivos del crudo pesado en especial largas cadenas que contienen compuestos azufrados, formando fragmentos

reactivos que conducen a una serie de reacciones de descarboxilación que dan como resultado la producción de CO, el cual posteriormente reacciona con el vapor de agua, produciendo CO₂ e H₂ que es el objetivo final de esta primera etapa.

Posteriormente se inicia la etapa de hidrotratamiento, que ocurre gracias a la interacción entre el H₂ producido y componentes reactivos del crudo pesado (compuestos heteroatómicos), obteniéndose una mezcla de crudo mejorado y una mezcla gaseosa que contiene CO₂, H₂S, CO, residuos de H₂ y livianos [2, 6].

Uno de los inconvenientes que puede presentarse durante el proceso es la polimerización de especies reactivas producidas [6, 14], reacción indeseada que lleva a la formación de polihidrocarburos de alto peso molecular ocasionando un aumento de la viscosidad del crudo. La producción de hidrógeno puede inhibir la polimerización, pero su producción es limitada por la reacción de WGS, por esta razón es necesaria la adición de un donador de hidrógeno que evite la polimerización, manteniendo el rompimiento de los compuestos de forma irreversible, contribuyendo a la intensificación de las reacciones durante la *Aquathermolysis* [6, 14].

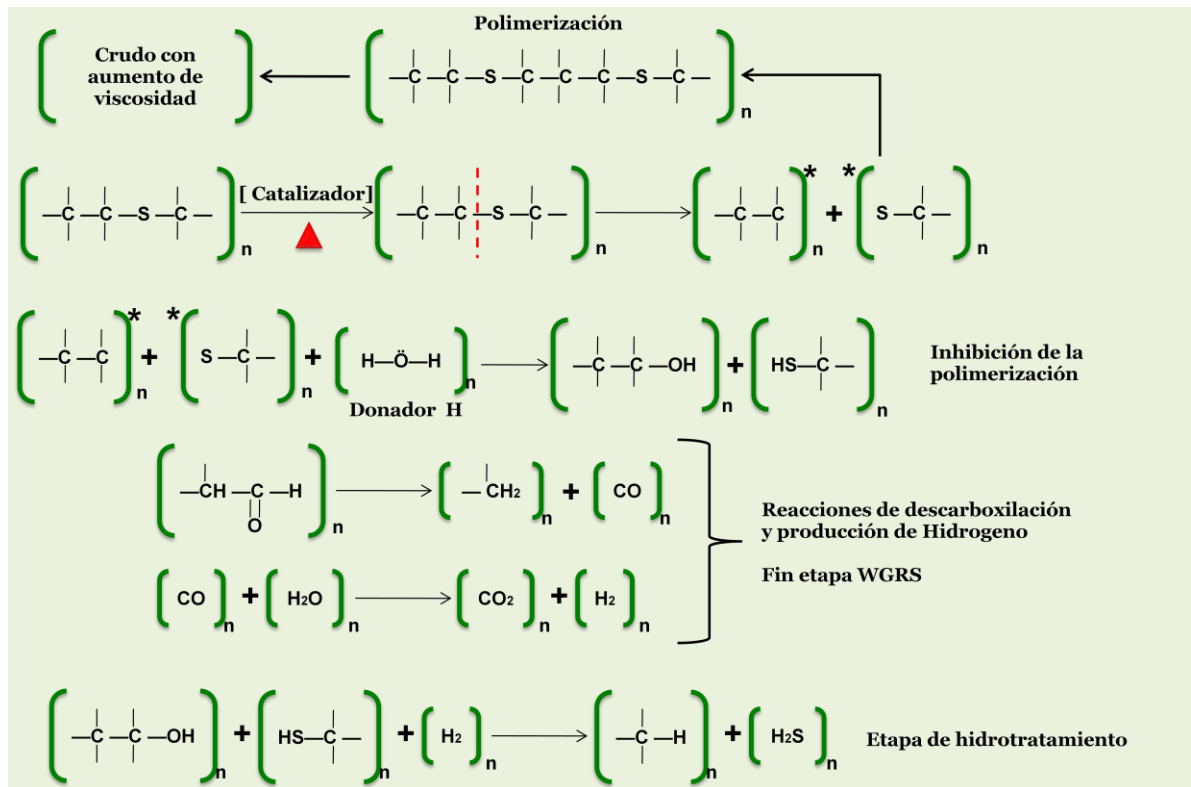
El uso de catalizadores [6, 12, 14] promueve la desintegración de algunos componentes del crudo pesado, generando especies reactivas, que inician las reacciones competitivas que conducen al mejoramiento de las propiedades del crudo, por lo que su uso se hace indispensable en vista de aumentar las tasas de conversión.

Dentro de las teorías de los mecanismos que se tienen para entender la *Aquathermolysis* se resalta el papel del uso de catalizador y donador de hidrógeno, ya que tiene un efecto sinérgico [6, 14] que favorece el proceso bajo condiciones de inyección de vapor.

Basado en la descripción referente al mecanismo de *Aquathermolysis*, se planteó un esquema gráfico como se muestra en la figura 2, que buscó explicar de forma general el mecanismo de reacción del proceso.

Este mecanismo involucra las reacciones que compiten durante el proceso, que de forma inconveniente puede llevar a la polimerización o, como se espera, a lograr el mejoramiento del crudo tratado. Se incluyó el uso de catalizador y donador de hidrógeno cuyo efecto sinérgico favorece el proceso de *Aquathermolysis*. Fue propuesto un diagrama general para el proceso como se describe en el anexo C.

Figura 2. Mecanismo de reacción planteado para el proceso de *Aquathermolysis*



Fuente: Autor

1.5 IDENTIFICACION DE LAS VARIABLES DEL PROCESO

Documentos de las investigaciones realizadas hasta la fecha [1, 2, 3, 4, 6, 11, 12, 13, 14] permiten identificar una serie de variables y condiciones que afectan el desarrollo del proceso, los cuales se encuentran estrechamente relacionados por lo que su análisis no se realiza individualmente y cuyos resultados se convierten en el punto de partida para nuevas investigaciones, entre ellas se encuentran:

- Temperatura de reacción.
- Tiempo.
- Naturaleza del catalizador y concentración del catalizador.
- Donador de hidrógeno.
- Calidad del agua.
- Presión del sistema.
- Agitación.
- Composición del crudo.

Los trabajos de investigación desarrollados por *China University of Petroleum, Beijing, China* y *Beijing Institute of Petrol-chemical Technology, China* [3, 4, 6, 11, 12, 13, 14], fueron realizados con crudos de los campos *Liaohe* y *Shengli*, cuyos datos de caracterización se muestran comparativamente con los crudos nacionales Castilla, Chichimene y Rubiales en el anexo D junto a los resultados obtenidos en los trabajos realizados a escala laboratorio y pruebas piloto.

Pruebas de laboratorio realizadas entre 160°C y 260°C arrojaron resultados de reducción entre 50-90% en la viscosidad, evidenciando un comportamiento asintótico a temperaturas superiores de 240°C, razón por la cual se tomo dicha temperatura como condición de operación para pruebas posteriores.

El tiempo de reacción se estudió con pruebas entre 24 y 240 horas, presentándose reducción de viscosidad hasta tiempos de 72 horas, a partir de este tiempo se inicia un comportamiento asintótico sin cambios significativos, el uso de catalizador afecta el tiempo de reacción y la reducción del mismo depende de la naturaleza del catalizador utilizado.

De forma tentativa se llega a pensar que las características del crudo no afectaría la temperatura del proceso, ya que los compuestos involucrados son aquellos de alto peso molecular cuya estructura amorfa establece el rango de temperatura para su descomposición; por otro lado el tiempo de reacción, puede verse afectado por la cantidad de compuestos pesados presentes en el crudo a tratar, por lo que podría verse reducido en crudos con menores contenidos de resinas asfaltenos y compuestos heteroatómicos.

El uso de catalizadores en la *Aquathermolysis* de crudos pesados, fue introducido por Hyne [14] con el uso de sales iónicas de metales de transición, posteriormente investigaciones realizadas por Zhong y cols. [6, 14] mostraron que especies de metales de transición como Fe (II), Co (II), Mo (II), Ni (II), Al (III), FeS_x , $NiCuS_x$ y $NiFeS_x$ reducen en mayor porcentaje la viscosidad, pero compuestos como FeS_x , $NiCuS_x$ y $NiFeS_x$ no son viables para uso en campo o pruebas con muestras de roca representativas del yacimiento, ya que pueden ser absorbidos o depositados en la superficie de los poros.

Los catalizadores antes mencionados no son oleo-solubles por lo que su efecto catalítico es relativo, las investigación de catalizadores órgano-metálicos mostraron un efecto mucho mayor, ejemplo son los estudios experimentales realizados por Wen y cols. [12] para la preparación y uso de oleato de molibdeno, que reduce en tiempo de reacción con óptimos resultados de reducción de viscosidad.

Recientes investigaciones se enfocan en el uso de sólidos súper ácidos, Chen y cols. [3] prepararon y caracterizaron el nano- Keggin- $K_3PMo_{12}O_{40}$. Cuyos efectos son analizados en sus investigaciones; Wang y cols. [11] estudiaron la *Aquathermolysis* catalizada por hierro sulfato aromático y molibdeno sulfato aromático cuyos iones activos son Fe^{+3} y Mo^{+6} .

Fan y cols. [4] señalan los efectos catalíticos que pueden presentar minerales del yacimiento como montmorillonita, caolinita, clorita y aluminosilicatos dejando ver que su efecto catalítico depende de la acidez que presenten.

El uso de donadores de hidrógeno con el fin de prevenir la polimerización fue planteado por Cesar Ovalles en 2001. Zhong y cols. [6, 14] usaron en sus trabajos como donador de hidrógeno Tetralin (THN) de tipo comercial y un donador preparado a partir de alquitrán de hulla, que usados junto al catalizador presentan un efecto sinérgico. Este efecto se debe a que por un lado el catalizador promueve la desintegración de especies heteroatómicas y por el otro el donador inhibe la polimerización de radicales, favoreciendo así las reacciones del proceso de *Aquathermolysis* que lleva a un cambio estructural que reduce el peso molecular y la viscosidad del crudo tratado.

La inyección de vapor en los experimentos [6, 12, 14], se logro mediante la producción *in situ*, usando agua destilada y des ionizada (tipo I) para que posibles contaminantes presentes en el agua no intervengan en el proceso.

La agitación es un parámetro que aun no ha sido analizado, pero los ensayos experimentales de *Aquathermolysis* de crudo pesado se realizaron bajo agitación continua, buscando mantener contacto entre los componentes que intervienen en el proceso formando un *slurry*. Liu y cols. [6, 12, 14] en sus diferentes trabajos utilizaron un sistema de agitación magnético, el uso de sistemas de agitación mecánicos se ve poco viable por las características del crudo a tratar.

No se cuenta con información relativa al efecto que pueda tener la presión durante el proceso, se cuenta con registros de presiones finales alcanzadas por el sistema entre 10 MPa y 25 MPa [14], por lo que es necesario la evaluación de este parámetro en futuras investigaciones.

Trabajos realizados por J.D.M Belgrave y cols. [1, 2] desarrollando pruebas experimentales de desplazamiento con corazones de depósitos de crudos pesado (*Athabasca, North Bodo y Frisco Countess*) a temperaturas entre 360°C y 429°C, permitieron estimar parámetros utilizando un modelo de craqueo térmico capaz de describir los cambios de composición en las fases gaseosa y líquida.

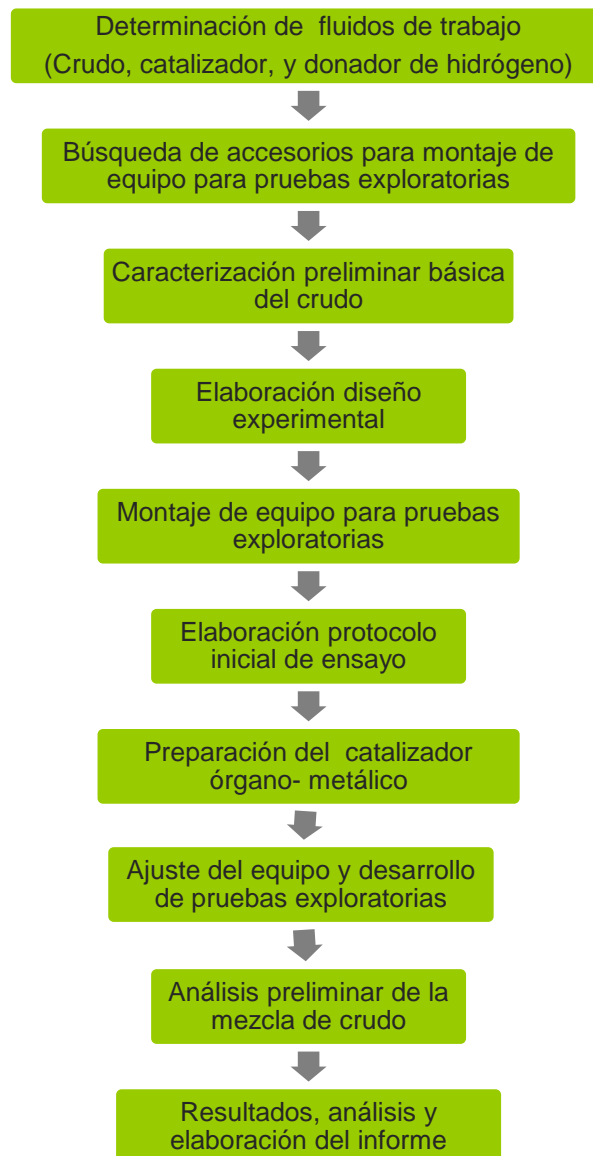
El modelo térmico necesitó la estimación del valor calorífico y contenido de gases ácidos de la mezcla gaseosa producida durante el recobro térmico, obteniendo parámetros ajustados al modelo mencionado, pero que son particulares para cada una de las pruebas realizadas [1, 2].

Este trabajo es un primer paso en el estudio cinético de la *Aquathermolysis*, pero hasta hoy no se cuenta con un modelo cinético para el proceso, que incluya el efecto de las diversas reacciones que ocurren durante el proceso teniendo en cuenta los parámetros de selectividad.

2. DISEÑO METODOLOGICO

El diseño metodológico propuesto para el desarrollo del experimental del presente trabajo se muestra en la figura 3.

Figura 3. Metodología planteada para el trabajo experimental



Fuente: Autor

2.1 DETERMINACION DE MATERIALES

- Para la selección del crudo a trabajar se tomó como parámetro la movilidad del crudo. Las opciones que se tenían eran: crudo Chichimene 18, crudo Capella y crudo Rubiales. El crudo seleccionado fue el Crudo Rubiales.
- El donador de hidrógeno seleccionado es de base nafténica. Se trabajó con el reportado en la literatura tetrahidronaftaleno o Tetralin del tipo comercial.
- Se utilizaron dos tipos de catalizadores, uno de naturaleza inorgánica como es alúmina impregnada al 3% peso Ni y uno órgano-metálico como el oleato de molibdeno preparado en el laboratorio.
- La generación de vapor durante las pruebas de laboratorio se realizó *in situ* con agua tipo I (destilada y des-ionizada).

2.2 ACCESORIOS UTILIZADOS PARA EL MONTAJE DEL EQUIPO

Inicialmente se planeo el montaje preliminar del equipo para pruebas exploratorias con el uso de:

- Cilindro de *hastelloy* como reactor.
- Manta de calentamiento para suministro de temperatura.
- *Rocking* como sistema de agitación.
- Bomba de desplazamiento positivo para facilitar la extracción de la mezcla de crudo y los gases producidos.
- Bolsa para recolección y muestreo de gases.
- Unidad de ultrasonido para deshidratación.

- Además de líneas de conducción, válvulas, transductores de presión, medidores de temperatura y sistemas de adquisición de datos.

Debido a las condiciones de operación requeridas por el proceso no fue posible el uso de la manta de calentamiento para el suministro de energía y del *rocking* como sistema de agitación mecánica. Como alternativa para el suministro de energía se utilizó un horno, esperando lograr condiciones isotérmicas. La agitación por medio de un sistema mecánico o magnético no fue posible dadas las características del cilindro y del horno, por tal razón se optó por la agitación manual en el momento de introducir los componentes reactantes al cilindro, con el fin de tratar de homogenizar la mezcla inicial. De acuerdo a la disponibilidad del laboratorio el montaje se realizó utilizando:

- Cilindro de *hastelloy* con pistón flotante como reactor.
- Horno para suministro de temperatura.
- Cinta de calentamiento y agitador manual.
- Bomba de desplazamiento positivo.
- Bolsa para recolección y muestreo de gases.
- Unidad de ultrasonido para deshidratación.
- Además de líneas de conducción, válvulas, transductores de presión, medidores de temperatura y sistemas de adquisición de datos.

Las características de los componentes utilizados para el montaje del equipo para pruebas experimentales exploratorias se presentan en el anexo E.

2.3 DATOS PRELIMINARES DEL CRUDO

La obtención de resultados cuantificables se realiza con la comparación de las propiedades del crudo antes y después del proceso de Aquathermolysis, por esta razón se requirieron datos de caracterización preliminares del crudo para su posterior comparación, los resultados de las pruebas de caracterización básica realizadas al crudo Rubiales se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Datos de caracterización crudo Rubiales.

Operación	Tipo de material	Descripción muestra	Componente	Valor	Unidad
Agua y sedimento en crudos d4007	Crudo	Crudo rubiales	Agua y sedimento-ASTM d 4007	0,38	% volumen
Densidad digital d 4052	Crudo	Crudo rubiales	Densidad a 15 °C – ASTM d 4052	0,982	g/ml
Gravedad API- hidrómetro d 287-fir	Crudo	Crudo rubiales	Gravedad API – ASTM d 287	12,8	°API
Viscosidad cinemática 40°C d 445	Crudo	Crudo rubiales	Viscosidad a 40°C	2218,37	mm ² /s

Fuente: Laboratorio de análisis y caracterización de crudos, Ecopetrol S.A

2.4 DISEÑO EXPERIMENTAL

El diseño experimental planteado para las pruebas fue de tipo exploratorio con un modelo factorial 2² (dos factores-dos niveles). La hipótesis nula planteada para el trabajo experimental fue:

$$H_0: \mu_F = \mu_0 \quad (1)$$

Donde:

- H_0 , representa la hipótesis nula.
- μ_F , corresponde a la viscosidad final de la muestra de crudo.
- μ_0 , corresponde a la viscosidad inicial de la muestra de crudo.

Se esperaba que esta hipótesis fuera rechazada con los resultados de las pruebas experimentales.

Las condiciones que permanecieron fijas fueron: temperatura, tipo de crudo, cantidades de crudo, volumen de agua y donador de hidrógeno cuyos valores se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Condiciones fijas del proceso.

Condición	Valor
Temperatura	200°C
Composición- cantidad crudo	Rubiales- 100g
Volumen de agua	100 ml
Volumen donador de hidrógeno	15 ml

Fuente: Autor

Los factores y niveles del diseño experimental asociados a las variables tipo de catalizador y tiempo de operación se muestran en la tabla 3. Los experimentos programados y las fases de desarrollo se muestran en la tabla 4. El esquema para el desarrollo de los ensayos con las cantidades de reactivos y condiciones de operación se muestra en la tabla 5.

Tabla 3. Factores y niveles del diseño experimental.

	F1 [catalizador]	F2 [tiempo h]
N1	Alúmina Ni 3%	48 h
N2	Oleato de molibdeno	72 h

Fuente: Autor

Tabla 4. Diseño de experimentos programados.

Fase	Corrida	F1 [catalizador]	F2 [tiempo h]
I	Control 1	Sin catalizador	48 h
	Control 2	Sin Catalizador	72 h
II	Run 1	Alúmina Ni 3%	48 h
	Run 2	Oleato de Mo	48 h
III	Run 3	Alúmina Ni 3%	72 h
	Run 4	Oleato de Mo	72 h

Fuente: Autor

Tabla 5. Esquema para desarrollo de ensayos experimentales.

Fase	Reactantes	Temperatura	Tiempo
I	100g Crudo + 50 ml Agua +15ml Donador hidrógeno	200° C	48-72 h
II	100g Crudo + 50 ml Agua + 16.66 g Alúmina/ 9.3 g Oleato de Mo + 15ml Donador hidrógeno	200° C	48 h
III	100g Crudo + 50 ml Agua + 16.66 g Alúmina/ 9.3 g Oleato de Mo + 15ml Donador hidrógeno	200° C	72 h

Fuente: Autor

2.5 MONTAJE PRELIMINAR DEL EQUIPO PARA PRUEBAS DE AQUATHERMOLYSIS

El montaje y adaptación del equipo para el desarrollo de las pruebas experimentales estuvo conformado de forma general por: un horno en cuyo interior se ubicó el cilindro (reactor) con la respectiva adaptación y ajuste de líneas, válvulas e instrumentos de monitoreo de temperatura y presión. La adquisición de datos se realizó por medio de la herramienta OPTO 22.

Como paso preliminar se efectuaron diversas pruebas hidrostáticas a baja y alta temperatura para verificar el estado y comportamiento del cilindro y accesorios (válvulas, líneas y conexiones) con el fin de ser ajustados para las pruebas desarrolladas. Las pruebas hidrostáticas se desarrollaron bajo las siguientes condiciones:

- Pruebas a baja temperatura entre 16°C y 18°C.
- Pruebas a alta temperatura entre 190 °C y 210°C.
- Agua como fluido interno.
- Aceite como fluido de empuje.
- Presión entre 7 MPa y 34 MPa.

Para el montaje del equipo, el cilindro fue calentado previamente con la ayuda de una cinta de calentamiento (figura 4) para introducir los componentes reactivos y realizar agitación manual con el fin de homogenizar en lo posible la mezcla inicial.

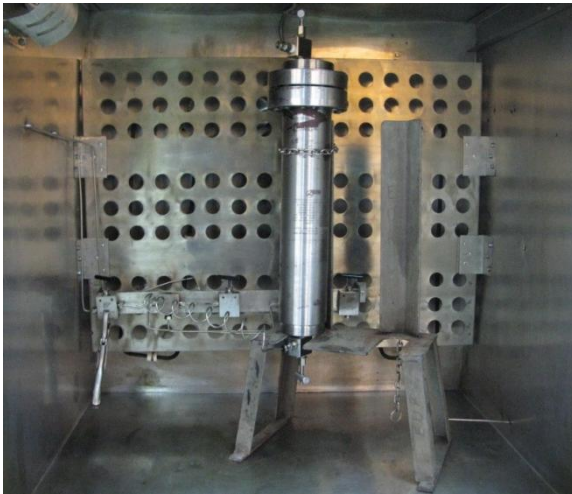
Figura 4. Calentamiento previo del cilindro para agitación manual.



Fuente: Autor

Después el cilindro fue ubicado en un soporte donde fue asegurado y posteriormente se situó en el interior del horno (figura 5). La termocupla se ubicó en la parte inferior del horno y estuvo en contacto con la base del cilindro, teniendo salida al sistema de adquisición de datos (figura 6).

Figura 5. Vista interior del equipo adaptado



Fuente: Autor

Figura 6. Vista exterior de la ubicación de la termocupla



Fuente: Autor

En la parte superior externa del horno fueron ubicados el manómetro y el transductor de presión, como se aprecia en la figura 7. Luego del ajuste final de líneas y válvulas se cerró el horno para el desarrollo de las pruebas como se ve en la figura 8.

El transductor de presión y la termocupla fueron conectados al módulo de entrada de *hardware* para recibir las señales correspondientes, realizando el monitoreo de temperatura y presión a través del sistema de adquisición de datos con la herramienta de control OPTO 22 (ver figura 9).

Figura 7. Ubicación de los medidores de presión



Fuente: Autor

Figura 8. Vista exterior del equipo adaptado



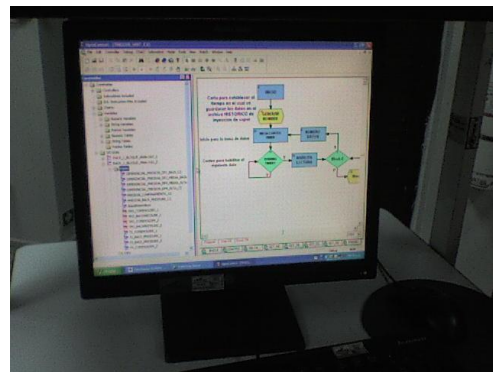
Fuente: Autor

Figura 9. Sistema de monitoreo y adquisición de datos.



a) Modulo de entrada Hardware

Fuente: Autor



b) Sistema adquisición de datos

2.6 PROCEDIMIENTO PARA EL DESARROLLO DE PRUEBAS EXPLORATORIAS

En el desarrollo de las pruebas experimentales exploratorias fueron adicionados al reactor previamente calentado el crudo, el agua, el catalizador y el donador de hidrógeno de forma respectiva, quedando todos juntos en el reactor. A medida que fueron adicionados los fluidos se realizó agitación manual, con el fin de homogenizar la mezcla en la medida de lo posible y garantizar contacto entre componentes. Luego se cerró el reactor y se ajustaron las piezas de seguridad.

Posteriormente el reactor fue ubicado en una base, donde se fijó en una posición segura para ser llevado al interior del horno donde se realizaron los ajustes finales de líneas, válvulas, medidores de presión y temperatura. Después se dio inicio al calentamiento progresivo hasta 200°C (valor indicado por el monitor del horno), dejando un tiempo de estabilización de temperatura aproximado de 24 horas, luego de este tiempo se inició el tiempo de operación de las pruebas.

Se verificó la conexión del transductor de presión y la termocupla al sistema de adquisición de datos para monitoreo de las prueba. Se requirió supervisión personal durante el tiempo completo de pruebas, con el fin de garantizar condiciones de seguridad física del laboratorio y del personal.

Transcurrido el tiempo establecido según diseño experimental, se dejó enfriar el reactor a temperatura del laboratorio; con la ayuda de una bomba de desplazamiento positivo fueron retiradas la mezcla gaseosa, la cual fue almacenada en una bolsa de muestreo de gases y la mezcla de crudo que fue llevada a una unidad de ultrasonido.

Cabe señalar que para cada una de las pruebas se realizaron las pruebas hidrostáticas respectivas, además de limpieza de líneas, válvulas y cambio de piezas deterioradas.

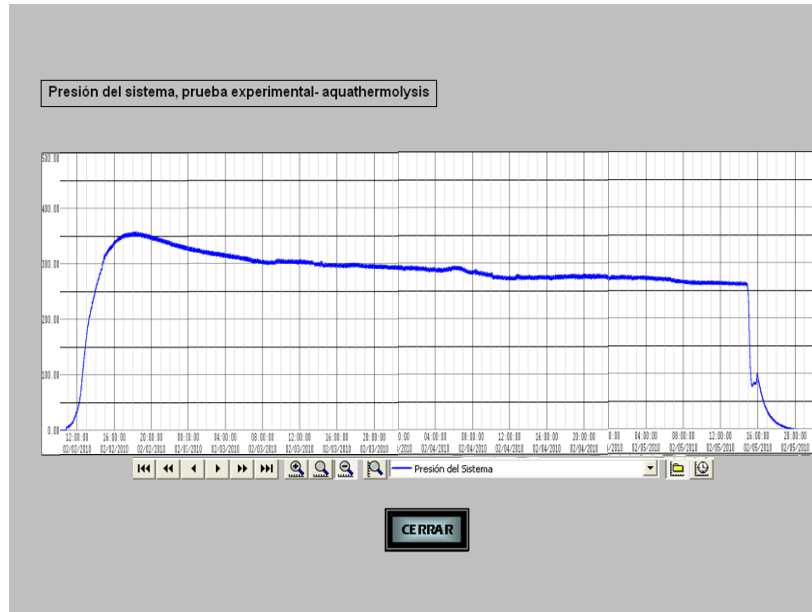
El protocolo inicial de ensayo de las pruebas exploratorias, se encuentra elaborado según formatos y especificaciones de Ecopetrol S.A como un procedimiento técnico de ensayo en el laboratorio de Recobro Mejorado.

2.7 RESULTADOS Y ANALISIS DE PRUEBAS EXPLORATORIAS

En la figura 10 se muestra el comportamiento de la presión en las pruebas desarrolladas durante todo el tiempo de operación, se observa que al inicio de las pruebas se alcanzó el valor máximo de presión y posteriormente se presentó una caída paulatina de la presión a lo largo de las pruebas sin tenerse evidencia de alguna fuga en los conectores de líneas y válvulas.

El comportamiento de la presión con valores finales cercanos a los 2,8 MPa, muy inferiores de los reportados en la literatura para condiciones finales del sistema entre 10-25 MPa, indican que las reacciones de *Aquathermolysis* no ocurrieron durante las pruebas experimentales desarrolladas además de la necesidad de evaluar este parámetro del proceso.

Figura 10. Comportamiento de la presión en pruebas exploratorias



Fuente: Autor

En la mezcla de crudo obtenida (ver figura 11) se observó un aumento de la movilidad en comparación a la muestra de crudo inicial, ocasionada por el sometimiento a una temperatura que provocó el craqueo térmico de los asfaltenos y no a causa del mejoramiento de las propiedades del crudo a causa del proceso de *Aquathermolysis*.

La mezcla presentó una emulsión formada por crudo, agua y sedimentos. Esta mezcla fue llevada a una unidad de ultrasonido para intentar separar dicha emulsión pero esto no fue posible impidiendo la caracterización final de la muestra de crudo.

Durante el tratamiento se presentó la formación de sedimentos (ver figura 12), como material precipitado a lo largo del tiempo de las pruebas, como material disuelto en el crudo que se asentó en el fondo sobre el pistón libre durante la reducción de temperatura y también se presentaron como material emulsificado en

el crudo. Dichos sedimentos ocasionaron el taponamiento de líneas y válvulas además de una deficiencia de intercambio de calor.

La formación de estos sedimentos correspondió a la transformación de material orgánico como los asfaltenos, lo que generó inestabilidad e incompatibilidad dando lugar a la formación de compuestos secundarios como el coque y lodos, originados por la oxidación de la muestra que llevó a la polimerización de fragmentos reactivos causados por el craqueo térmico que se presentó.

Figura 11. Mezcla de crudo



Fuente: Autor

Figura 12. Precipitado obtenido



Fuente: Autor

En el montaje del equipo no se logró el monitoreo de la temperatura al interior del cilindro (reactor), teniéndose incertidumbre de las condiciones de operación real, adicional a esto, debido al tiempo de uso del horno y su capacidad no se logró un adecuado suministro de calor, presentándose pérdidas por las condiciones ambientales del laboratorio, impidiendo lograr el rango de temperatura señalado para el proceso de *Aquathermolysis*.

No haber logrado las condiciones operacionales para la evaluación de proceso a causa de las características de los componentes utilizados en el montaje del equipo, junto a los resultados obtenidos de bajas presiones finales, formación de

sedimentos y mezcla emulsificada de crudo, dieron como resultado general el no éxito de las pruebas exploratorias y por ende la no aplicabilidad del procedimiento bajo el que fueron desarrolladas, a pesar de esto es una referencia guía o punto de partida para el trabajo futuro.

2.8 PREPARACION DE UN CATALIZADOR ORGANO-METALICO PARA EL PROCESO DE AQUATHERMOLYSIS

La preparación experimental del oleato de molibdeno como catalizador órgano-metálico, se realizó según procedimiento descrito por Wen y cols. [12], allí el óxido de molibdeno VI fue colocado en agua destilada caliente, luego se adicionó ácido oleico y se mantuvo la mezcla hirviendo por aproximadamente media hora, finalmente fueron separadas las fases acuosa y orgánica en la cual se encuentra contenido el oleato de molibdeno que cumple la función de catalizador órgano-metálico en el proceso de *Aquathermolysis* de crudo pesado

En la revisión bibliográfica no se encontraron las reacciones involucradas ni la estructura y caracterización del oleato de molibdeno, por esta razón fue necesario el planteamiento de las reacciones involucradas en la preparación del catalizador y la estructura del oleato de molibdeno manteniendo la valencia Mo^{+6} que el molibdeno presenta en el óxido usado como reactivo.

2.8.1 Reacciones involucradas durante la preparación del oleato de molibdeno

La preparación del oleato de molibdeno teniendo como reactivos óxido de molibdeno VI (MoO_3 , masa molar 143,94 g/mol), ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, masa molar 282,97 g/mol) y agua destilada (H_2O masa molar 18 g/mol) involucra dos

reacciones, la primera lleva a la formación del hidróxido de molibdeno VI y la segunda a la formación del oleato de molibdeno.

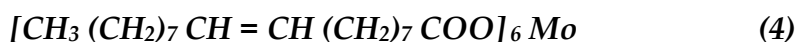
En la primera reacción (2) el óxido de molibdeno VI, que es un óxido básico, reacciona con el agua a una temperatura entre 60°C y 70°C formando el hidróxido de molibdeno VI ($Mo(OH)_6$, masa molar 197,94 g/mol).



En la segunda reacción (3) el hidróxido de molibdeno VI reacciona con el ácido oleico en una reacción de neutralización ácido-base produciéndose el oleato de molibdeno que es una sal contenida en una fase orgánica.



En la estructura planteada para el oleato de molibdeno (4) como producto de las reacciones el molibdeno mantiene su valencia Mo^{+6} encontrándose rodeado por seis grandes cadenas provenientes del ácido oleico.



2.8.2 Resultados

Los ensayos experimentales para la obtención de oleato de molibdeno se realizaron según procedimiento descrito en el anexo F. La reacción entre el óxido de molibdeno VI (MoO_3) y el agua dio lugar a la formación del hidróxido de molibdeno VI, esto se evidenció visualmente con una fase acuosa color verdosa con un valor de pH cercano a dos (ver anexo F). Los resultados de los ensayos realizados se muestran en la figura 11.

Figura 13. Fases acuosa y orgánica obtenidas de los ensayos realizados para la preparación del oleato de molibdeno.



a) Ensayo 1

b) Ensayo 2

c) Ensayo 3

d) Ensayo 4

Fuente: Autor

El ensayo 1 (figura 13-a) mostró precipitación del óxido de molibdeno en forma de grumos color verdoso, ya que la cantidad utilizada no logró solubilizarse y reaccionar, además la falta de agitación durante el proceso limitó el contacto entre reactivos.

En el ensayo 2 (figura 13-b) la adición del óxido de molibdeno al agua se realizó en cuatro etapas teniendo en cuenta su solubilidad ($0,107\text{g}/100\text{ml}$ agua a 18°C), durante el ensayo se presentó reactividad pero fue descartado por la excesiva cantidad de agua utilizada.

Los ensayos 3 y 4 (figura 13-c, d) presentaron la mejor forma de adicionar el óxido de molibdeno, en ellos el óxido fue adicionado al agua que se encontraba a una temperatura entre 60°C y 70°C , con esto se logró una reacción rápida, además la agitación constante permitió un mejor contacto entre reactivos. En estos ensayos se presentaron manchas oscuras en la parte superior del vaso de precipitados ocasionadas por impurezas presentes en los reactivos, en el ambiente y en los implementos utilizados.

La fase acuosa de los ensayos 2, 3 y 4 (figura 13-b, c, d) presentó un precipitado con textura arenosa color blancuzco (ver anexo F), este es el residuo final del óxido de molibdeno. La fase orgánica de estos ensayos fue recolectada y tomada como producto como se muestra en la figura 14.

Como no se contaba con datos de caracterización del oleato de molibdeno en la literatura, se realizaron pruebas de caracterización comparativas entre el oleato de molibdeno obtenido y los reactivos utilizado. Los resultados de las pruebas de densidad e índice de refracción para el oleato de molibdeno y el ácido oleico se presentan en la tabla 6.

Figura 14. Producto obtenido de los ensayos 2, 3 y 4



Fuente: Autor

Tabla 6. Resultados pruebas de caracterización para el oleato de molibdeno preparado y el ácido oleico.

Sustancia analizada	Índice de refracción	Densidad (g/cm ³)
Acido Oleico	1,4678 a 21,3°C	0,9014 a 20,3°C
Oleato de Molibdeno	1,4674 a 21,8 °C	0,9028 a 19,7 °C

Refractómetro: Refracto 30P METTLER TOLEDO (Lab. Química de Producción ICP)
 Densímetro: Densito DA-110M METTLER TOLEDO (Lab. Química de Producción ICP)
 Fuente: Autor

Los resultados de densidad e índice de refracción, mostraron valores similares para el ácido oleico y el oleato de molibdeno, este resultado se debe posiblemente a dos razones, una de ellas es que el oleato de molibdeno preparado se encuentra contenido en una fase orgánica que presenta trazas de ácido oleico que no reacciono, la otra razón de debe a la estructura del oleato de molibdeno en la cual un molibdeno se encuentra rodeado por seis largas cadenas provenientes del ácido oleico, que le otorga algunas características similares al ácido.

En la figura 15 se presenta el espectro infrarrojo del ácido oleico, en el cual se muestra bandas de adsorción entre 3000 y 2850 cm^{-1} correspondientes a los enlaces C-C, C-H y O-H. La banda de adsorción presente en 1660 corresponde al enlace carboxilo y las bandas de adsorción entre 1450 y 1350 cm^{-1} corresponden a interacciones C-H. Las bandas de adsorción en 1200 cm^{-1} corresponden a interacciones C-O, posiblemente fuera del plano. Las bandas de adsorción presentes posterior a 1000 cm^{-1} corresponden a la huella digital del compuesto.

En la figura 16 se presenta el espectro infrarrojo del óxido de molibdeno VI, en él se observó una banda de adsorción aguda e intensa entre 2300 y 2400 cm^{-1} correspondientes interacciones complejas Mo-O. Se observan, a partir de 1000 cm^{-1} una serie de bandas de adsorción posiblemente atribuidas a interacciones fuera del plano o a impurezas presentes en el compuesto.

La figura 17 muestra el espectro infrarrojo del oleato de molibdeno preparado. Se observó que aparecen bandas de adsorción similares al ácido oleico, aunque con algunas pequeñas diferencias en intensidad y posición. Se observa además la presencia de bandas de adsorción entre 2350 cm^{-1} , correspondientes a interacciones Mo-O, lo que posiblemente ratifica la síntesis del compuesto oleato de molibdeno.

Figura 15. Espectro infrarrojo del ácido oleico.

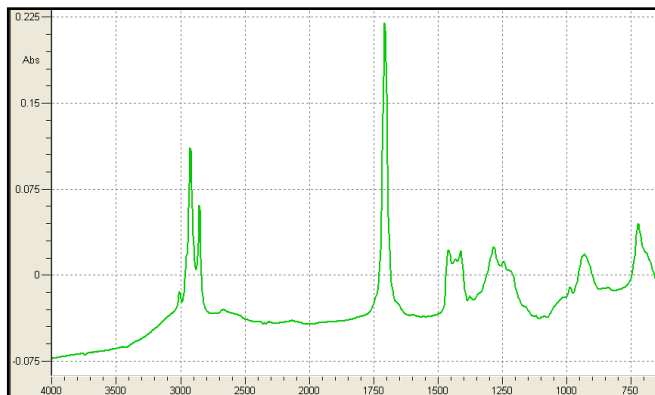


Figura 16. Espectro infrarrojo del óxido de molibdeno VI.

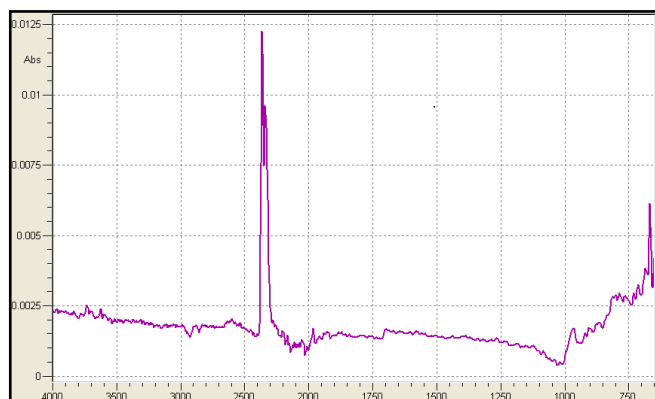
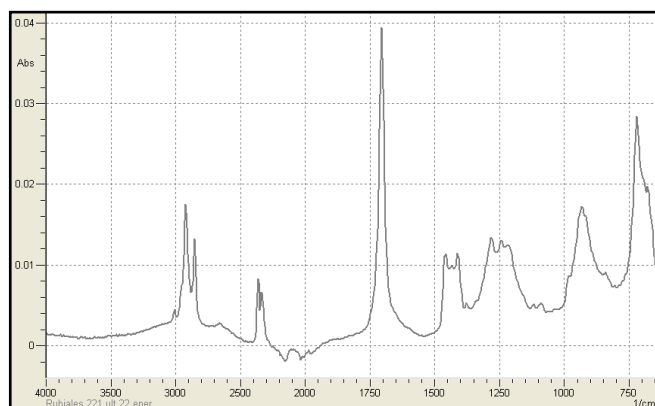


Figura 17. Espectro infrarrojo del oleato de molibdeno preparado.



IR- ATR SHIMADZU PRESTIGE-21, (Lab. Química de Producción ICP)
Fuente: Autor

3. CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos relacionados con valores finales de presión, formación de emulsión y sedimentos indican que las reacciones del proceso de *Aquathermolysis* no fueron llevadas a cabo durante las pruebas desarrolladas, además el montaje del quipo planteado para desarrollo de las pruebas no permitió la evaluación del proceso en el rango de temperatura entre 160°C y 260°C señalado por la literatura y el monitoreo de la temperatura al interior del reactor.
- La falta de agitación continua durante las pruebas limitó el contacto entre componentes contribuyendo a la formación de sedimentos, mostrando la importancia de mantener el contacto entre componentes formando un *slurry*. Parámetro no evaluado según información de literatura pero que evidentemente es de gran importancia en el proceso de *Aquathermolysis*.
- El oleato de molibdeno preparado experimentalmente se encuentra contenido en una fase orgánica, presenta características similares al ácido oleico debido a largas cadenas que contiene estructura proveniente de él y su espectro infrarrojo muestra bandas de absorción características de los reactivos utilizados.
- Hasta la fecha no se cuenta con un modelo matemático que describa el comportamiento cinético de las diversas reacciones que intervienen en el proceso de *Aquathermolysis*.

4. RECOMENDACIONES

- El proceso de *Aquathermolysis* requiere condiciones de operación particulares de alta temperatura, presión y agitación constante, que no logran ser alcanzadas con los equipos actualmente disponibles en el laboratorio de recobro mejorado, por lo que es necesario el desarrollo de trabajos enfocados en el diseño de equipos y la aprobación de recursos para su adquisición.
- Se debe continuar el trabajo investigativo de la *Aquathermolysis*, con el desarrollo de pruebas de laboratorio evaluando variables relacionadas con temperatura, tiempo, catalizador para diferentes crudos, a fin obtener resultados que permitan determinar las condiciones de operación para los crudos pesados colombianos y los posibles resultados, incluyéndose pruebas de repetibilidad que verifiquen la calidad de los resultados obtenidos y los métodos utilizados.
- De igual forma se deben realizar trabajos relacionados con el desarrollo de nuevos catalizadores, síntesis de un donador de hidrógeno económico que hagan rentable el proceso y modelamiento de la cinética del proceso.
- La investigación de la *Aquathermolysis* por parte de ECOPETROL S.A debe involucra diferentes áreas del conocimiento como: mineralogía, análisis químico de las reacciones, estudio de yacimientos, análisis de proceso, catálisis, caracterización de crudos, estudio cinético, entre otros.

5. BIBLIOGRAFIA

[1] **BELGRAVE J.D.M, MOORE R.G, URSENBACH M.G**, Gas Evolution From the Aquathermolysis of Heavy Oils. June 1994. The Canadian Journal of Chemical Engineering, Volume 72, pág. 511-516.

[2] **BELGRAVE J.D.M, MOORE R.G, URSENBACH M.G**, Comprehensive Kinetic Models for the Aquathermolysis of Heavy Oils. DOE/NIPER No. ISC 8.

[3] **CHEN Yaling, WANG Yuanqing, LU Jiangyi, WU Chuan**, The viscosity reduction of nano-keggin- $K_3PMo_{12}O_{40}$ in catalytic aquathermolysis of heavy oil, March 2009, Elsevier Ltd. All rights reserved, Fuel 88, pág 1426-1434.

[4] **FAN Hongfu, ZHANG YI, LIN Yujuan**, The Catalytic Effects of Minerals on Aquathermolysis of Heavy Oils, May 2004, Elsevier Ltd. All rights reserved, Fuel 83, pág 2035-2039.

[5] **HOFFMANN Gerhard G., THORSTEN David**, Aquathermolysis of Organic Compounds in the Presence of Hydrogen Sulfide and Sulfate. German Petroleum Institute, pág 772- 778.

[6] **JIANG S, LIU X., LIU Y., ZHONG L**, In Situ Upgrading Heavy Oil by Aquathermolytic Treatment Under Steam Injection Conditions, February 2005, Society of Petroleum Engineers Inc, SPE International, SPE 91973.

[7] **KATRITZKY Alan R, ALLIN Steven M, SISKIN Michael**, Aquathermolysis: Reactions of Organic Compounds with Superheated Water. June 1995, pág 339-406.

[8] PRIMER CONGRESO INTERNACIONAL DE CRUDOS PESADOS (12-13 de Febrero 2008, Maturin Edo. Monogas, Camara Petrolera de Venezuela), PÁEZ Raúl José, Proyectos de Mejoramiento de Crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco, Diferencias y Similitudes, Baker Energy de Venezuela.

[9] PRIMER CONGRESO INTERNACIONAL DE CRUDOS PESADOS (12-13 de Febrero 2008, Maturin Edo. Monogas, Camara Petrolera de Venezuela), SOLARI Rodolfo, BAUMEISTER Alberto, Revisión de Tecnologías de Mejoramiento de, Inelectra.

[10] SISKIN Michael, BRONS Glen, VAUGHN Stephen, KATRITZKY Alan, BALASUBRAMANIAN Marudai, Aqueous Organic Chemistry. Aquathermolysis: Reactivity of Ethers and Esters, 1990, Energy and Fuel, Vol 4, pág 488-492.

[11] WANG Yuanqing, CHEN Yanling, HE Jing, LI Pei, YANG Chao, Mechanism of Catalytic Aquathermolysis: Influences on Heavy oil by Two Types of Efficient Catalytic Ions: Fe³⁺ and Mo⁶⁺, January 2010, Energy and Fuels article.

[12] WEN Shoubin, ZHAO Yujian, LIU Yogjian, HU Shaobin, A Study on Catalytic Aquathermolysis of Heavy Crude Oil During Steam Stimulation, March 2007, Society of Petroleum Engineers Inc, SPE International, SPE 106180.

[13] YUFENG Yi, SHUYUAN Li, FUCHEN DING, HANG Yu, Change of asphaltene and resin properties after catalytic aquathermolysis. 2009, Pet.Sci (2009)6 (DOI 10.1007/s12182-009-0031-y), pág 194-200.

[14] ZHONG L. G, LIU Y. J, FAN H.F., JIANG S.J, Liaohe Extra-Heavy Crude Oil Underground Aquathermolytic Treatments Using Catalyst and Hydrogen Donors under Steam Injection Conditions. October 2003 Society of Petroleum Engineers Inc, SPE International, SPE 84863.

[15] II COLOMBIA OIL & GAS INVESTMENT CONFERENCE (Cartagena de Indias, Diciembre 5, 2006), SALGAR Mauricio, Proyectos de Crudo Pesado en Colombia, ECOPETROL S.A.

ANEXOS

Anexo A. Comparación entre procesos de rechazo de carbón

Cuadro 1. Comparación entre procesos de rechazo de carbón [8,9]

Coquificación retardada	Viscorreducción	Desasfaltado
<ul style="list-style-type: none"> • Proceso de conversión térmica profunda. • Proceso de baja presión. • Alta flexibilidad con respecto a la alimentación. • Alto producción de coque. • Requiere instalaciones de manejo de sólido. • Rendimiento de producto líquido limitado a 65-70% en volumen. • Disposición y manejo del coque vulnerable a cambio en regulaciones ambientales. • Experiencia amplia (más de 120 unidades 	<ul style="list-style-type: none"> • Amplia experiencia comercial. • Reduce viscosidad y punto de fluidez del combustible residual. • Bajas presiones y bajos costos de inversión. • Productos de baja calidad, alto contenido de olefinas en nafta y destilados medios. • Conversión fracción de 650°F = 5 – 35% 	<ul style="list-style-type: none"> • Tecnología conocida y con amplia experiencia comercial. • Proceso a baja presión y baja temperatura. • Bajos costos de inversión. • El rendimientos y la calidad del aceite desasfaltado (DAO) dependen del tipo de solvente utilizado. • Produce asfáltenos de alto contenido de metales, S, N y CC.

Anexo B. Procesos de adición de hidrógeno

En los procesos de hidrotratamiento e hidrocrackeo, se requieren altas presiones parciales de H₂ para aumentar tasa de hidrogenación y evitar formación de coque por craqueo térmico, esto se logra manteniendo un reciclo alto de H₂. Puede presentarse pérdidas de H₂ por disolución del gas y purgas, por lo que el manejo del hidrógeno es crítico en la economía del proceso.

Se utilizan catalizadores cuyos componentes activos son principalmente Ni, Co, Fe ó Mo. Procesa residuos atmosféricos, de vacío, DAO y crudos completos. Durante los procesos se tiene modalidades de operación como: desulfurización, desmetalización e hidroconversión. Una comparación entre diferentes los tipos de reactores se muestra en el cuadro 2.

Cuadro 2. Comparación entre procesos de adición de hidrógeno [8,9]

Lecho fijo	Lecho ebullente	Lecho suspendido (<i>slurry</i>)
<ul style="list-style-type: none"> • Tiene límite en la carga de metales (350 ppm), asfáltenos y CCR. • Factor de bajo flujo. • Alta producción de fuel oil. • Baja flexibilidad operacional. • Alto costo de inversión en especial para reemplazo de catalizador. • Productos de alta calidad. 	<ul style="list-style-type: none"> • Trabaja con cargas de alto contenido de metales y CCR (30%+) • Requiere una alta tasa de reposición de catalizador. • Alta producción de fuel oil. • Alta flexibilidad operacional • Altos costos de inversión. • Generación de productos de alta calidad. 	<ul style="list-style-type: none"> • Procesa cargas con alto contenido de impurezas. • Alcanza altas tasa de conversión. • Utiliza catalizadores finamente divididos, con bajo consumo. • Excelente flexibilidad operacional. • No produce fuel oil. • Productos de excelente calidad. • Altos costos de inversión.

En la actualidad diversas compañías se encuentran desarrollando modificaciones a técnicas de rechazo de carbón e iniciando investigaciones de nuevos procesos de hidrotratamiento con énfasis en los procesos *slurry*.

Durante las últimas dos décadas, se han desarrollado estudios experimentales de *Aquathermolysis* en el campo de la química orgánica donde se incluyen estudios como:

- Comportamiento de compuestos orgánicos en presencia de sulfatos y ácido sulfhídrico [5]. Se estudió la reducción termoquímica de sulfatos en presencia de ácido sulfhídrico, utilizando compuestos orgánicos alifáticos y soluciones acuosas de álcalis metálicos, teniendo en cuenta condiciones de temperatura (hasta 320°C), tiempo (entre 6-500 horas) y pH controlado por los cationes metálicos de las soluciones sulfúricas. Analizando la producción de diferentes compuestos sulfúricos orgánicos e inorgánicos y mezclas gaseosas.
- Reacciones de compuestos orgánicos con agua súper calentada [7,10] donde se estudia el comportamiento del agua como catalizador, reactivo y solvente, además su habilidad para llevar a cabo reacciones de condensación, rompimiento e hidrólisis e influir en la selectividad iónica, gracias a los cambios en sus propiedades químicas y físicas, que le permiten comportarse como ácido o base.

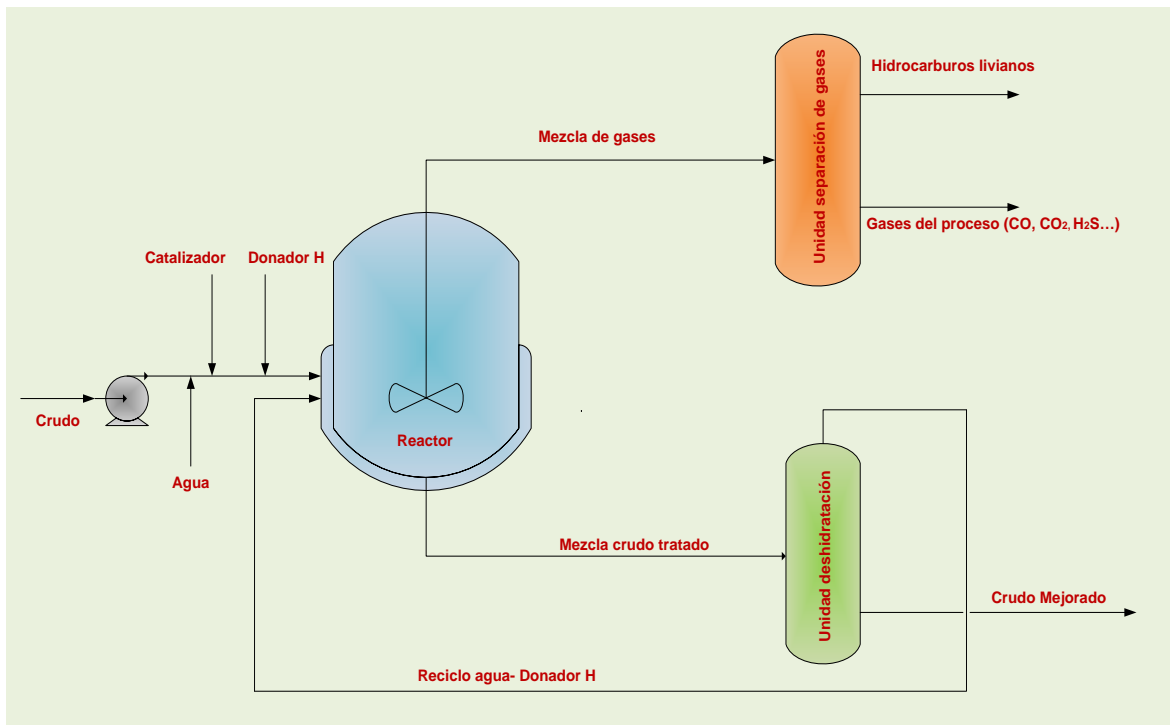
Anexo C. Diagrama general propuesto para el proceso de *Aquathermolysis*

Basado en las investigaciones realizadas a escala de laboratorio y cuyos resultados se reportan en la literatura se propuso un esquema general para el proceso como se muestra en la figura 1.

Se tiene un reactor batch que cuenta con un sistema de agitación y suministro de temperatura, al cual entra la corriente de alimento que incluye crudo, agua, catalizador y donado de hidrógeno. El reactor se lleva a condiciones de operación y se inicia la etapa de reacción manteniendo agitación constante durante el tiempo de reacción.

La corriente gaseosa producida se conduce a una unidad de separación de gases donde se espera recuperar los hidrocarburos livianos arrastrados por dicha corriente. La mezcla de crudo tratado se lleva a una unidad de deshidratación que permita por un lado obtener el crudo mejorado y por otro la recuperación y recicló a la corriente de alimento de agua y trazas de donador de hidrógeno.

Figura 1. Esquema general para el proceso de *Aquathermolysis*



Fuente: Autor

Como condición general los equipos, líneas y accesorios deben estar fabricados en un material resistente a la corrosión como *hastelloy*, ya que la mezcla gaseosa contiene H_2S , también debe soportar altas condiciones de temperatura ($160^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$) y presión ($10MPa$ y $25MPa$).

Anexo D. Resultados reportados de trabajos desarrollados por institutos de investigación Chinos

Los trabajos de investigación desarrollados por *China University of Petroleum, Beijing, China* y *Beijing Institute of Petrol-chemical Technology, China* [3, 4, 6, 11, 12, 13, 14], fueron realizados con crudos de los campos *Liaohe* y *Shengli*, cuyos datos de caracterización se muestran comparativamente junto a los crudos nacionales Castilla, Chichimene y Rubiales en la tabla 1.

Tabla1. Características de crudos tratados y crudos pesados colombianos

Ítem analizado	Crudos pesados chinos				Crudos pesados colombianos		
	Liaohe	Liaohe Q40	Liaohe Qi108	Shengli	Rubiales	Castilla	Chichimene
Viscosidad 80°C (Pa.s)	220,0	12,4	12,0	84,4	N.D	N.D	N.D
Análisis Elemental (%W)					N.D	N.D	N.D
C	86,8	85,80	84,62	85,3	N.D	N.D	N.D
H	11,0	11,80	12,01	11,4	N.D	N.D	N.D
S	0,96	0,40	0,57	1,80	1,28	2,83	3,25
N	0,80	0,72	0,68	1,20	N.D	N.D	N.D
SARA (%w)					N.D	N.D	N.D
Saturados	17,4	27,4	23,1	21,8	40,1	22,7	15,7
Aromáticos	19,2	31,5	27,9	25,7	33,8	36,6	42
Resinas	43,9	34,3	42,1	35,8	8,6	15,5	20,8
Asfaltenos	19,5	6,8	6,9	10,9	6,6	13,3	13,4

Fuente: SPE 91973, SPE106180, SILAB ECOPETROL S.A

Resultados reportados de pruebas de *Aquathermolysis* en crudo pesado a escala de laboratorio

Los resultados de los crudos *Liaohe* y *Shengli*, luego del proceso de *Aquathermolysis* [6, 14] utilizando un catalizador inorgánico, donador de hidrógeno y agua tipo I se muestran la tabla 2, allí se aprecia el efecto positivo de solo usar catalizador y el efecto sinérgico del uso de catalizador junto al donador de hidrógeno.

Tabla 2. Propiedades de los crudos tratados por *Aquathermolysis*

Ítem analizado	Crudo pesado Liaohe			Crudo pesado Shengli		
	Sin tratar	Fe (II)	Fe(II)+ THN	Sin tratar	Fe (II)	Fe(II)+ THN
Viscosidad 80 °C (Pa.s)	220,0	96,0	28,3	84,4	36,2	12,0
Análisis Elemental (%W)						
C	86,8	86,6	86,2	85,3	85,5	85,7
H	11,0	11,7	12,3	11,4	12,1	12,4
H/C	1,52	1,62	1,71	1,60	1,70	1,74
S	0,96	0,63	0,32	1,80	1,10	0,77
N	0,80	0,76	0,73	1,20	1,00	0,97
SARA (%w)						
Saturados	17,4	21,6	24,3	21,8	27,6	29,1
Aromáticos	19,2	22,2	24,2	23,3	25,7	27,5
Resinas	43,9	40,8	38,2	39,4	35,8	33,6
Asfaltenos	19,5	15,4	13,3	15,5	10,9	9,8

T= 240°C, 72 horas. Fuente: SPE 91973

En la tabla 3 se muestra la diferencia entre el uso de catalizadores inorgánicos y catalizadores órgano-metálicos para el crudo *Liaohe* [12], se observa una mayor actividad y reducción de la viscosidad para el uso de catalizadores oleo solubles, estas pruebas fueron realizadas sin el uso de donador de hidrógeno.

Tabla 3. Efecto de la naturaleza del catalizador en la *Aquathermolysis*

Componentes	% reducción de viscosidad		Gravedad específica/g*cm ⁻¹	
	Qi 40	Qi 108	Qi 40	Qi 108
Crudo+ agua+ catalizador 1	59,7	62,2	0,9732	0,9495
Crudo+ agua+ catalizador 2	91,1	93,2	0,9885	0,9686

T= 240°C, 24 horas, catalizador 1 inorgánico, catalizador 2 oleato de molibdeno. Fuente: SPE 106180

Resultados reportados de pruebas de campo para *Aquathermolysis* de crudo pesado.

No obstante que la *Aquathermolysis* se encuentra en fase de estudio, Zhong y cols. [6, 14] han desarrollado algunas pruebas piloto en campo, realizadas en *Liaohe Oilfield*, este campo presenta propiedades como: porosidad 23-30%, radio de poro entre 15 µm- 20 µm y permeabilidades entre 1,2D- 2,0 D.

Estas pruebas fueron realizadas en diferentes pozos utilizando catalizador inorgánico y donador de hidrógeno, las cantidades utilizadas fueron escalas a partir de datos de laboratorio, se inyectaron 0,02 kmol de catalizador y 0,1 m³ de donador de hidrógeno por tonelada de vapor, juntos y por separado, con diferentes ciclos de inyección de vapor y tiempo de 14 días. Los resultados arrojados se muestran en la tabla 4, se obtuvo una disminución alrededor de 80% en la viscosidad, un aumento en la tasa de recobro, mejoramiento en los porcentajes de composición de compuestos livianos y pesados y eliminación de impurezas principalmente azufre.

Tabla 4. Resultados de pruebas preliminares en campo para *Aquathermolysis* en el campo *Liaohé*, China

Pozo	Viscosidad 80°C Pa.s	Ciclos inyección vapor	Inyección de catalizador y donador de hidrógeno	Viscosidad crudo tratado Pa.s	Incremento toneladas crudo
A	660	3	Juntos	133	617
B	347	4	Juntos	87	1437
C	220	3	Juntos	54	1041
D	400	5	Separados	102	642
E	230	3	Separados	80	402

Temperatura de inyección de vapor 240°C, tiempo 14 días. Fuente: SPE 84863

La tabla 5 presenta de forma comparativa los resultados de pruebas en laboratorio y campo, observándose un mayor porcentaje de reducción de viscosidad en pruebas de campo, con un cambio composicional un poco mejor en pruebas de laboratorio, esto puede deberse a efectos propios de las características del yacimiento.

Por otra parte en pruebas de campo desarrolladas por S. Wen y cols. [12] se utilizó un catalizador órgano-metálico (oleato de molibdeno) con tiempo de 5 días, obteniéndose una reducción cercana al 78,2% en la viscosidad y disminución en el contenido de oxígeno, azufre y nitrógeno, como se muestra en la tabla 6.

Tabla 5. Comparación de propiedades de un crudo pesado tratado en prueba a escala de laboratorio y en prueba preliminar en campo

Ítem analizado	Crudo pesado Liaohe		
	Sin tratar	Laboratorio	Campo
Viscosidad 80 °C(pa.s)	220,0	43,8	54
Análisis Elemental (%W)			
C	86,8	83,9	85,8
H	11,0	14,7	12,4
S	0,96	0,35	0,63
N	0,80	0,75	0,70
SARA (%w)			
Saturados	17,4	25,3	21,8
Aromáticos	19,2	24,2	23,7
Resinas	43,9	39,2	40,4
Asfaltenos	19,5	11,3	14,1

Temperatura 240°C, uso de catalizador inorgánico. Fuente: SPE 84863

Los resultados obtenidos en investigaciones desarrolladas en China y Canadá dejan ver la importancia de dar inicio al estudio de la *Aquathermolysis* en nuestro país y la evaluación de las posibles aplicaciones tanto en planta como en campo.

Tabla 6. Resultados de pruebas preliminares en campo para *Aquathermolysis* utilizando catalizador órgano metálico

Ítem analizado	Crudo pesado Liaohe	
	Sin tratar	Tratado en campo
Viscosidad 50 °C(pa.s)	12,4	2,7
Reducción de viscosidad	78,2%	
Análisis Elemental (%W)		
C	85,80	83,90
H	11,80	13,31
O	1,26	1,12
S	0,40	0,14
N	0,72	0,64
SARA (%w)		
Saturados	27,4	32,0
Aromáticos	31,5	34,1
Resinas	34,3	28,4
Asfaltenos	6,8	5,5

Temperatura 240°C, tiempo 5días. Fuente: SPE 106180

Los crudos pesados colombianos no presentan una composición similar a los crudos ya evaluados aplicando la *Aquathermolysis*, por lo que se debe verificar su aplicabilidad en planta, pero se ven buenas oportunidades como técnica de

recobro mejorado para crudo pesado, ofreciendo adicionalmente la recuperación de un crudo mejorado.

Anexo E. Características de los componentes principales del equipo adaptado.

Las características de los componentes utilizados para el montaje del equipo para pruebas de laboratorio exploratorias se presentan en el cuadro 3.

Cuadro 3. Características de los componentes para adaptación del equipo

Componente	Características
Cilindro-Reactor	<ul style="list-style-type: none"> • Material de fabricación Hastelloy. • Free Pistón con o' ring de vitón. • Volumen con free pistón 326 ml. • Volumen sin free pistón 418 ml. • Condiciones máximas de operación 15000 psi y 400°C.
Horno- Sistema de suministro de temperatura	<ul style="list-style-type: none"> • Fabricante Fishen Scientific Company (USA). Modelo 220 PL, serial 106 • Volts. 115. • Amp. 0.48 y Hz. 60. • Temperatura máxima 230 °C.
Accesorios	<ul style="list-style-type: none"> • Válvulas tipo aguja, marca Hip, con una resistencia de 15000 psi y temperatura ~ 1000°C. • Líneas de acero 316, con radio externo 1/8 pulg y radio interno 1/16 pulg, con conectores de rosca cónica (copa- contra férula- férula). Todo con una resistencia de 8000 psi.
Monitoreo de temperatura	<ul style="list-style-type: none"> • Termocupla WATLOW, tipo K • Temperatura máxima de 1000°C.
Medidor de presión	<ul style="list-style-type: none"> • Manómetro, marca Nuova Fina AISI 316L Tube &Socket, con rango de medición entre 0-10000 psi y resistencia máxima de temperatura del proceso de 65°C. • Transductor de presión WIKA, con rango de medición entre 0-10000 psi (4-20 mA).
Adquisición de datos	<ul style="list-style-type: none"> • La termocupla WATLOW y el transductor WIKA, fueron conectados al modulo de entrada del hardware para monitoreo y adquisición de datos por medio de la herramienta OPTO 22.

Fuente: Autor

Anexo F. Desarrollo experimental para la preparación del oleato d molibdeno

Los ensayos experimentales para la obtención de oleato de molibdeno se realizaron según procedimiento descrito en la figura 2, el esquema de los mismos se muestra en la tabla 7 y el procedimiento desarrollado se muestra gráficamente en la figura 3.

Figura 2. Procedimiento seguido para la preparación del oleato de molibdeno



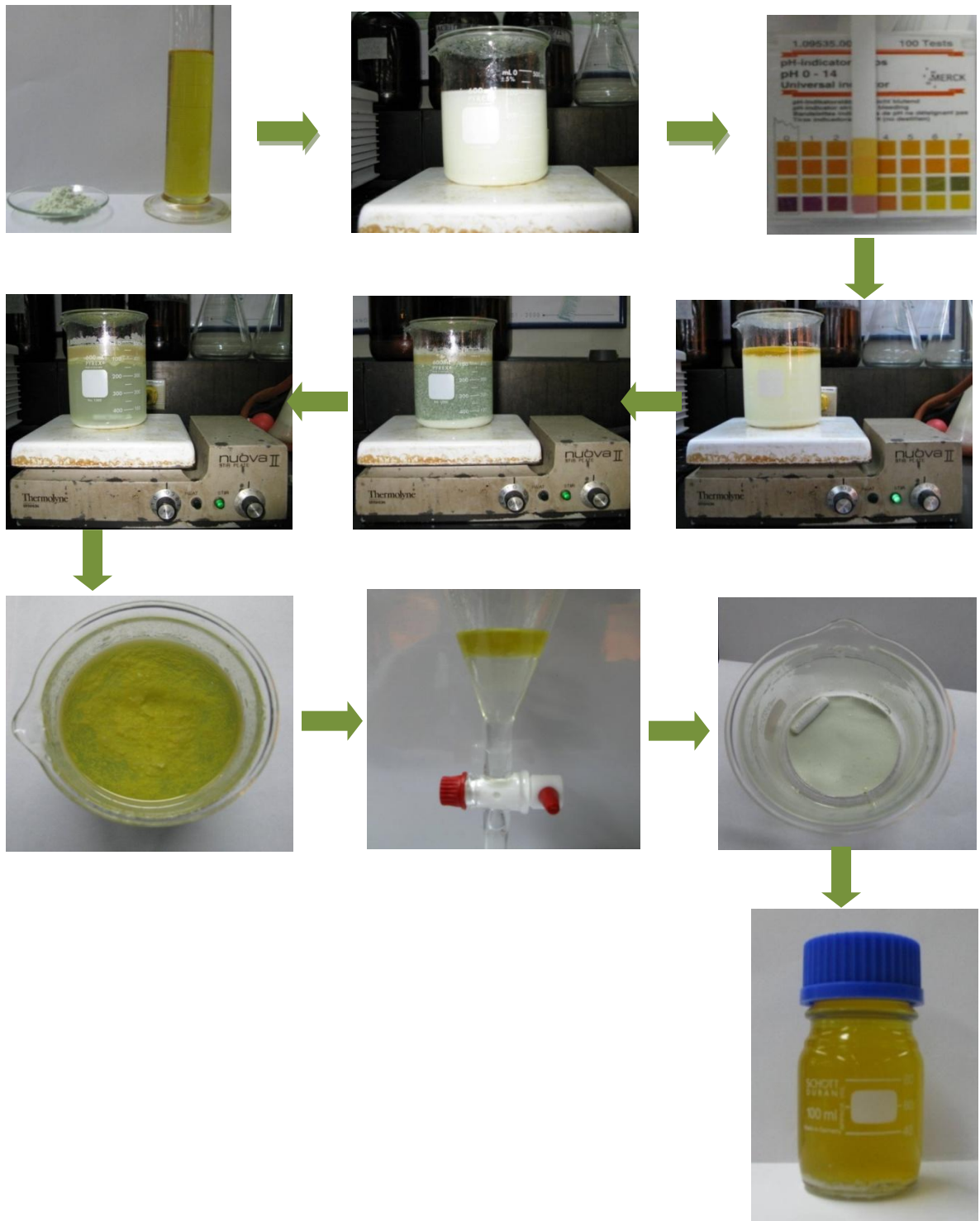
Fuente: Autor

Tabla 7. Esquema de los ensayos realizados para preparación de oleato de molibdeno como catalizador órgano-metálico

Ensayo	Cantidad agua (ml)	Cantidad MoO3 (g)	Cantidad ácido (ml)	Adición del óxido al agua	Agitación
1	100	2	50	Frio- Total	Nula
2	400	0,428	5,63	Frio- según solubilidad	Parcial
3	400	4,8549	63,5	Caliente- Total	Total
4	400	4,8523	64	Caliente -Total	Total

Fuente: Autor

Figura 3. Procedimiento gráfico de la preparación de oleato de molibdeno



Fuente: Autor