

**Efecto de la Presencia De Aditivos Químicos En La Extracción De
Crudos Extrapesados Con Propano.**
**(Effect Of The Chemical Additives Presence In The Extraction Of Extra
Heavy Crude With Propane).**

¹Ramírez D., ²Ovalles C

¹ Núcleo Universitario Rafael Rangel,
Departamento de Biología y Química,
deisyr@ula.edu.ve,
Telf. 0426-9730871,
Trujillo-Venezuela.

RECIBIDO FEBRERO 2009 ACEPTADO MARZO 2009

Resumen

El presente estudio tiene como objetivo evaluar el efecto que tienen los aditivos químicos sobre el rendimiento de extracción del crudo extrapesado Hamaca usando propano como solvente de extracción en condiciones del yacimiento (60 °C y 1100 psi). El estudio se inició con una evaluación en un sistema de extracción SFE®ISCO con propano, empleando diferentes aditivos, entre ellos, tolueno, tolueno/isopropanol, ácido dodecilbenceno sulfónico (ADBS), anhídrido maléico 1-octadeceno (AMOD), peróxido de dibenzoilo (PDB) y anhídrido maléico (AM). Se realizaron extracciones sucesivas de crudo Hamaca en presencia del medio poroso a las condiciones del yacimiento, con el objeto de seleccionar los aditivos que ofrecen mayores rendimientos de extracción del crudo extraído. Finalmente, se puede concluir que los aditivos tienen una influencia importante sobre el rendimiento de extracción, así como la relación propano/crudo a emplear.

Palabras clave: Aditivos químicos, crudo extrapesado, rendimiento de extracción, yacimiento.

Abstract

This research has the aim to evaluate the effect that chemical additives have on the performance of extra heavy crude Hamaca extraction using propane as the extraction solvent in the condition of the deposit (60° and 1100 psi). The research began with an evaluation in a SFE ISCO extraction system with propane, using different additives, such as; toluene, toluene/isopropanol(IPA), dodecylbenzene sulfonic acid (ADBS), maleic anhydride (AM). Successive extractions of crude Hamaca were made in the presence of porous environment to the deposit conditions, in order to select the additives that offer better extraction performances of the extracted crude. Finally, one can say that additives have an important influence on the extraction performance, as well as the relation propane/crude to be used.

Keywords: Chemical additives, extra heavy crude, extraction performance, deposit.

Introducción

La razón principal por la que se lleva a cabo este estudio, radica en las enormes reservas de crudos pesados y extrapesados presentes en diversas cuencas nacionales, particularmente en la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO). Sumado a lo anterior existe una creciente demanda de productos acabados y combustibles, debido a la expansión demográfica.

Este estudio presenta entre sus posibles contribuciones los siguientes aspectos:

- Aprovechamiento de las grandes reservas probadas de crudos pesados y extrapesados de la FPO para cumplir con la creciente demanda de productos y combustibles.
- Solución de los graves problemas de recuperación y transporte de estos crudos en la Industria.
- Incremento de la productividad con una mejora simultánea de la calidad del crudo producido.
- El estudio constituye la base para otra línea de investigación en el campo de producción de crudos extrapesados.
- El desarrollo de nuevas tecnologías que permitan optimizar la extracción con solvente aditivado y hacerla más rentable.

La formulación del problema es la determinación del efecto de algunos aditivos químicos (compuestos aromáticos, surfactantes, dispersantes, alcoholes) en el rendimiento de extracción y calidad del crudo extrapesado "Hamaca", usando como solvente de extracción propano a condiciones de operación del yacimiento (1100 psi de presión y 60 °C de temperatura). Esto es, identificar aditivos que logren incrementar el rendimiento en extracción en menor tiempo y disminuir el consumo de solvente.

Por lo antes descrito, se realiza en los laboratorios de PDVSA-INTEVEP una investigación donde se emplea crudo extrapesado "Hamaca" proveniente de la Faja Petrolífera del Orinoco con el fin de evaluar el efecto de la presencia de aditivos químicos (compuestos aromáticos, surfactantes, dispersantes, alcoholes) en el rendimiento y calidad de la extracción de crudos extrapesados con propano a condiciones del yacimiento en estudio (1100 psi y 60 °C). El proceso de recuperación con solvente de crudos extrapesados se lleva a cabo usando el sistema analítico de extracción con fluido supercrítico (SFE). Este sistema incluye un horno extractor SFX 2-10 donde está contenida la muestra en forma de un núcleo sintético (crudo

muerto y arena) y un par de bombas ISCO 260D conteniendo cada una, el propano puro y el aditivo químico respectivamente.

Metodología

Técnicas de Extracción

Entre los métodos convencionales para la extracción de hidrocarburos de un medio poroso se encuentran la sonicación y la extracción soxhlet. Ambos consumen demasiado tiempo y solvente, además producen grandes cantidades de desechos. Por lo antes expuesto, existe una alternativa atractiva para la extracción con solvente, la extracción con fluido supercrítico, mejorando las propiedades de transferencia de masa del fluido y acortando el tiempo de extracción (Low y Duffy, 1995).

La extracción con fluido supercrítico es una técnica basada en el poder de solvatación de los fluidos supercríticos, el cual es proporcional a la densidad y puede ser modificado variando las condiciones de temperatura y/o presión. A bajas presiones el fluido tiene las propiedades de un gas lo cual significa que al incrementar la temperatura, disminuye su densidad y su poder de solvatación; mientras que a altas presiones el fluido tiene las propiedades de un líquido y un incremento de la temperatura resulta en un aumento de su poder de solvatación y solubilidad (Monin et al., 1987).

Sistema de extracción con solvente ISCO®SFE.

El proceso de extracción se realiza utilizando un equipo analítico ISCO® SFE (extracción con fluido supercrítico) modelo SFX 2-10, apto para trabajar en condiciones subcríticas del fluido, tal como se muestra en la Figura 1). El sistema está compuesto por un par de bombas ISCO 260D (A y B) y un horno donde se ubican las celdas de 10 ml a la temperatura de operación. La celda tiene en cada uno de sus extremos un sello sintéizado de 2 μm , conteniendo la mezcla crudo/arena compactada con un pistón. La cantidad de material empacado varía en el intervalo 17,5 - 19,5 g, esto significa que cada núcleo contiene aproximadamente 3,5 a 3,9 g de crudo, es decir, un 20%. A la salida del horno, a través de unos restrictores, se recoge el crudo producido, el cual es analizado de forma cualitativa y cuantitativa. El propano y el aditivo son colocados en cada una de las bombas, respectivamente. La bomba de propano (A) opera a presión constante de 1100 psi y la bomba de aditivo (B) a un flujo constante de 1 ml/min. En la primera extracción ambos fluidos son enviados a la unidad de extracción donde se encuentra la muestra pesada a una temperatura de 60 °C, él sistema es presurizado por

un tiempo de digestión entre la muestra y el propano aditivado o no. Transcurrido el tiempo de digestión, se despresuriza y se recoge el extracto en un vial adaptado al restrictor con el fin de evitar pérdida del crudo producido. Una vez finalizado el proceso de recolección del primer extracto se procede a presurizar nuevamente el sistema con propano sólo debido a que el aditivo es inyectado todo en la primera extracción y durante un tiempo de estabilización de cinco (5) minutos. Pasado este tiempo, se despresuriza y se recoge el segundo extracto de igual forma que el anterior. Esto se repite hasta agotar la muestra que se encuentra como un núcleo sintético en la celda. Terminadas las extracciones se procede a retirar el núcleo residual de la celda, limpiar el equipo y cargar nuevamente.

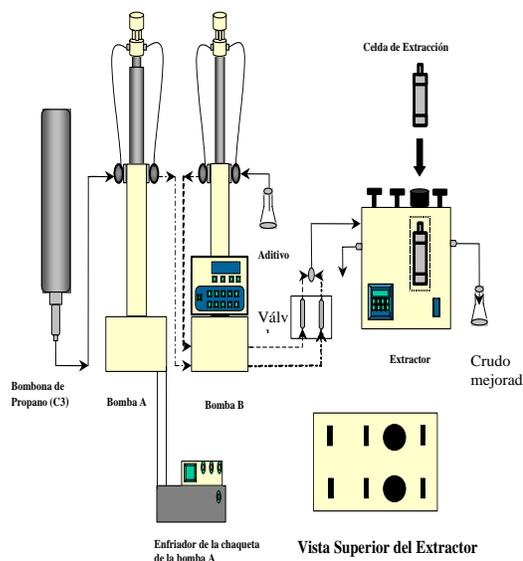


Figura 1. Sistema de extracción con solvente ISCO® SFE y horno extractor ISCO® SFX 2-10

Preparación de la muestra.

El crudo empleado en la preparación de la muestra es crudo muerto Hamaca (exento de gas asociado), con una gravedad de 8,6 °API(1,01 g/ml), deshidratado y con un contenido de asfaltenos de 10,5 %p. La composición de la mezcla tiene un 20 % peso de crudo y 80 % peso de arena sintética de 80 – 100 mallas (mesh), se preparan lotes de 500 g de mezcla razonablemente homogéneos y reproducibles donde 100 g corresponden al crudo y 400 g de arena. El crudo es diluido en solvente (cloroformo puro) y mezclado con la arena en el balón de un rotaevaporador donde se recupera la mayor parte del solvente. La mezcla se lleva a peso constante dentro de un horno mantenido al vacío (150 mmHg) y 70 °C. Finalmente, se toman aleatoriamente alícuotas para comprobar la homogeneidad de la misma

mediante una extracción Soxhlet y análisis gravimétrico del contenido de arena y bitumen en cada alícuota.

Estimación del tiempo de digestión entre la mezcla crudo/arena y el propano.

La estimación del tiempo de digestión se logra realizando varios experimentos con propano sin aditivar en el sistema de extracción con fluido supercrítico (SFE) con solvente descrito anteriormente, para diferentes intervalos de digestión de 0, 2, 5 y 15 horas, escogiendo aquel tiempo que logre un mayor rendimiento de extracción manteniendo constante el volumen de propano inyectado en cada uno de los experimentos. Es importante señalar que cada uno de estos tiempos de digestión se aplica solo durante la primera extracción, debido a la imposibilidad del operador del equipo de permanecer en el laboratorio más de ocho horas.

Identificación del excipiente y aditivos químicos.

Una vez que se seleccionan los aditivos químicos, entre ellos el anhídrido maléico 1-octadeceno, el anhídrido maléico, el ácido dodecil benceno sulfónico (Pillon, 2001) y el peróxido de dibenzoilo (Rengel, 2002), se estudia la disponibilidad comercial y se procede a realizar un estudio de solubilidad debido a que la mayoría de ellos son compuestos sólidos y/o líquidos muy viscosos que deben ser disueltos en un solvente que sirva de excipiente o vehículo del mismo para ser bombeado. Entre el excipiente a ser evaluado se tiene el tolueno.

Luego se estudia la concentración a la que se evalúan los aditivos y cómo se lleva el aditivo hasta la celda. Esto es, se escoge como concentración de los aditivos 125 ppm con respecto al propano total suministrado durante el experimento, ya que en campo este nivel es el más utilizado en diferentes procesos. Posteriormente, el(los) aditivo(s) que resulte(n) más efectivo(s) se analizará(n) variando su concentración. En cuanto a la forma de ser suministrado el aditivo en la celda de extracción, se tiene que se bombea el aditivo a una tasa de un 1 ml/min e inmediatamente el propano líquido es bombeado, llevándose el aditivo hasta la celda. La inyección del aditivo se hace únicamente para la primera extracción, es decir, el aditivo permanece en contacto con la muestra y el propano durante 15 horas.

Resultados y Discusión

Efecto del tiempo de digestión del propano.

Al comienzo de la investigación no se conocía el tiempo de contacto óptimo entre el núcleo sintético y el propano a emplear en cada experimento, por lo que se decide evaluar diferentes intervalos de digestión (o de contacto). Los intervalos evaluados son 0, 2, 5 y 15 horas, en ausencia de aditivos. Cada uno de estos tiempos fue computado hasta el instante de producir el primer extracto, mientras que los extractos sucesivos en cada experimento se toman una vez que el sistema se presuriza con propano y se estabiliza durante cinco minutos. Se utiliza esta metodología debido a la imposibilidad del operador del equipo de permanecer en el laboratorio más de 8 horas. Adicionalmente, hay que tomar en cuenta el tiempo de limpieza y carga del equipo.

En la Figura 2, se presentan los resultados del efecto que tiene la variación del tiempo de digestión en el rendimiento de extracción en función del volumen de propano inyectado. Se puede observar un rendimiento de extracción mayor para el primer extracto correspondiente al experimento con 15 horas de digestión que para la prueba sin digestión, (es decir, un incremento del 7 % aproximadamente). El rendimiento total acumulado del experimento sin tiempo de digestión es de 73,3 % y para el experimento con 15 horas de digestión es de 74,6 %, es decir, existe un incremento de apenas 1,3 % por lo que el tiempo de digestión no se considera un factor determinante en el proceso de extracción. Sin embargo, por factores de operación del equipo se sugieren fijar un tiempo de digestión de 15 horas para llevar a cabo los experimentos.

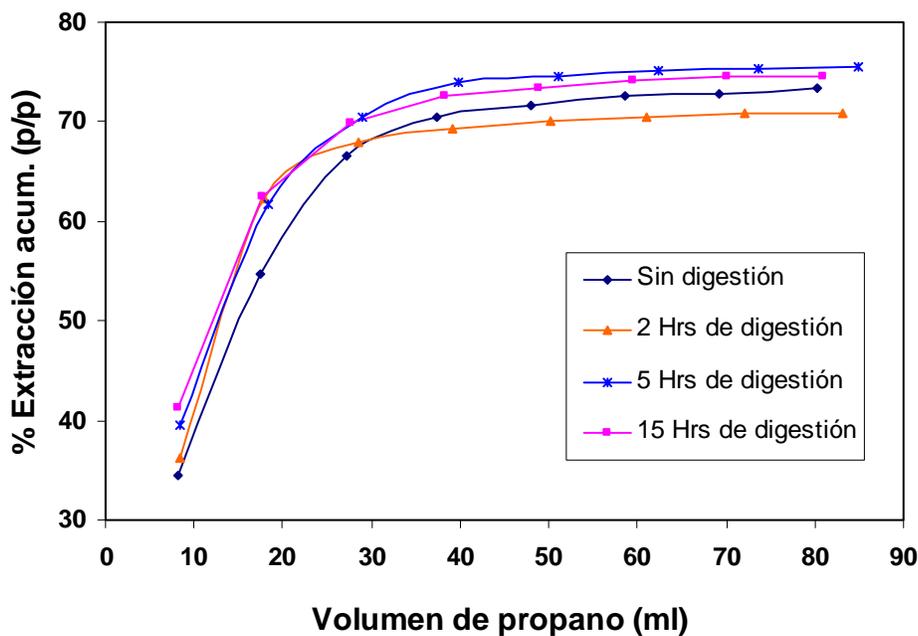


Figura 2. Efecto del tiempo de digestión en el rendimiento de extracción del crudo Hamaca con propano sin aditivo.

Efecto de los aditivos químicos.

Previo a la evaluación del efecto que tienen los aditivos sobre el rendimiento de extracción del crudo Hamaca y calidad del crudo extraído, se realiza un estudio de solubilidad para conocer el excipiente o vehículo que servirá como medio de transporte para cada uno de los aditivos a utilizar.

A continuación, se muestra en la Tabla 1 la solubilidad de los aditivos empleados en los diferentes experimentos.

Tabla 1. Resultados del estudio de solubilidad realizado a los aditivos utilizados en la extracción del crudo Hamaca.

Aditivo/ Excipiente	THF*	Tolueno	Isopropanol	Tolueno/ Isopropanol
Anhídrido maléico 1-octadeceno (AMOD).	Parcialmente soluble	Insoluble	Soluble	Soluble
Ácido dodecilbenceno sulfónico (ADBS)	Soluble	Soluble	-	-
Anhídrido maléico (AM)	-	-	-	Soluble
Peróxido dibenzoilo (PDB)	-	Soluble	-	Soluble

*THF: Tetrahidrofurano (solvente orgánico).
(-): No fue determinado.

Al comienzo de los experimentos se utiliza el tolueno como medio de transporte, sin embargo, esto no fue posible debido a que uno de los aditivos, el anhídrido maléico 1-octadeceno (AMOD), sólo se pudo disolver en la mezcla tolueno/isopropanol. Esta mezcla de solventes se utiliza tanto para el peróxido de dibenzoilo (PDB) como para el anhídrido maléico (AM). Por otro lado, el ácido dodecilbenceno sulfónico (ADBS) resulta soluble en el tolueno por lo cual se escogió este compuesto como excipiente. En cuanto a la concentración empleada de cada uno de los aditivos es de 125 ppm (con respecto a la cantidad de propano inyectado) disuelto en un 1,25 % de la mezcla tolueno/isopropanol (80/20 v/v).

En la Figura 3, se muestra el efecto que tienen los excipientes usados como medio de transporte de los aditivos empleados en la extracción. Para el experimento con 1,25 % de tolueno en 98,75 % de propano, se observa un rendimiento de extracción del primer extracto mayor que para el experimento sin aditivo (es decir, 46,4 % con tolueno y 41,3 % con propano sólo). Sin embargo, el rendimiento total es bajo con respecto al experimento sin aditivo (esto es, 67,8 % con tolueno y 74,6 % con propano sólo). Este resultado no era esperado *a priori*, pues el tolueno es reconocido según estudios realizados por Hwang y Ortiz (2000) como un buen solvente elevando el rendimiento de extracción. Se presume que en las condiciones de digestión en que se realiza el experimento, se altera el balance coloidal de

la muestra (por ejemplo, generación de múltiples micropartículas dispersas), dando lugar a una menor recuperación. Este efecto fue verificado en réplicas efectuadas de este experimento, asegurándose de esta manera, que se trata de un efecto real.

En cuanto a la adición del 1,25 % de la mezcla tolueno-isopropanol en el propano, el rendimiento de extracción total es aproximadamente 6 % mayor con respecto al tolueno, pero similar al experimento sin aditivo (es decir, 74,14 % con tolueno/isopropanol vs. 74,59 % con propano sin aditivos).

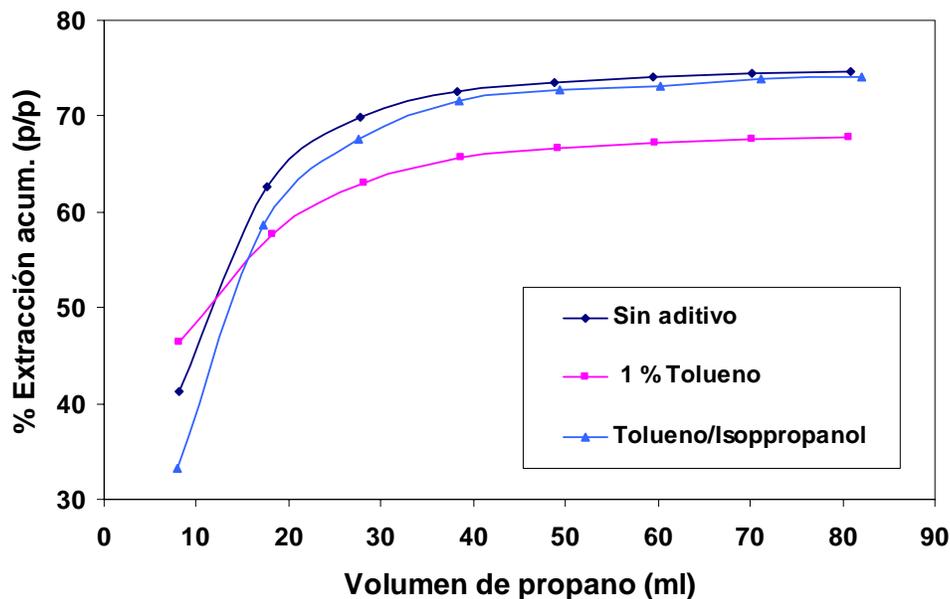


Figura 3. Efecto de los excipientes utilizados en el rendimiento de extracción del crudo Hamaca.

En cuanto al efecto que tienen los aditivos en el rendimiento de extracción, se muestra (Figura 4 y abreviaturas en la Tabla 1) un incremento en el rendimiento total tanto para el AMOD como para el PDB de aproximadamente el 4 % con respecto al experimento con propano sin aditivo, es decir, 78,1 y 78,6 % respectivamente. En cuanto al ADBS se usó como excipiente tolueno puro, observándose que no existe ningún aumento en el rendimiento total de extracción con respecto al resto de los aditivos. Este comportamiento es muy similar para el AM cuyo rendimiento total de extracción es de 72,3 % y para el ADBS de 72,8 %.

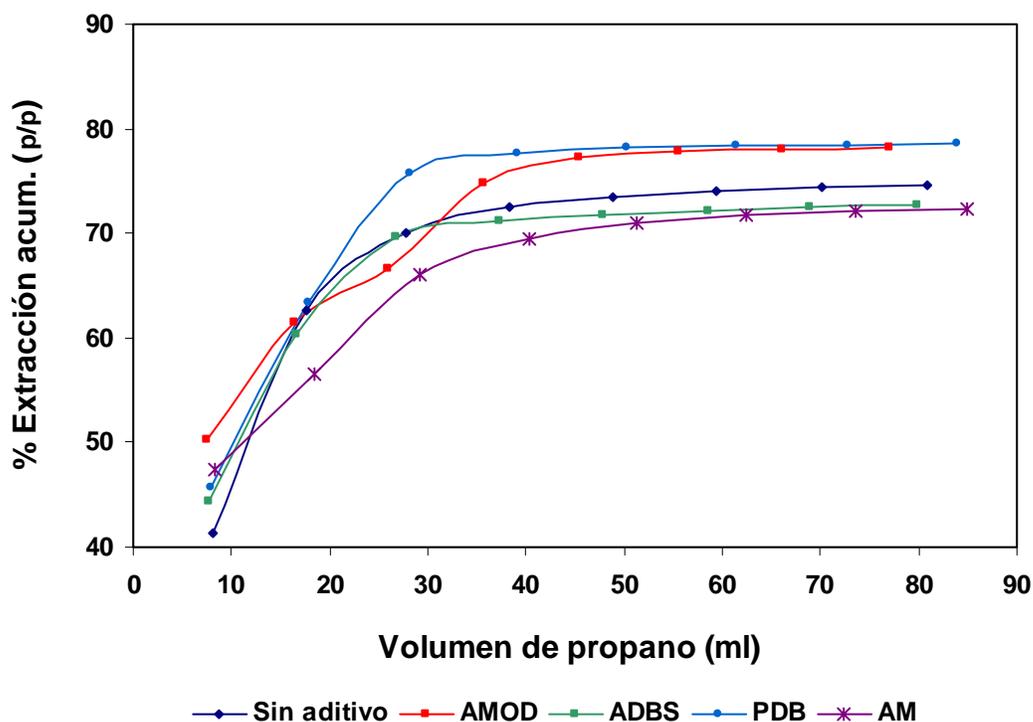


Figura 4. Efecto de los aditivos sobre el rendimiento de extracción del crudo Hamaca (para el significado de las abreviaturas ver Tabla 1).

Efecto de la relación propano/crudo.

El volumen de propano tiene un gran efecto en el rendimiento de extracción de crudo Hamaca tanto para el experimento con propano sólo como para propano aditivado con AMOD. En la Figura 5 se muestra que a medida que aumenta el volumen de propano, el rendimiento de extracción de crudo Hamaca es mayor (en la tabla C.15 del Apéndice C se reportan los valores experimentales). Con una relación propano/crudo igual a 1 se tiene aproximadamente un 25 % de extracción, mientras que para una relación de 2,5 el rendimiento es del 48 %, lo cual significa un aumento del 27 %.

También, se observa que al adicionar el aditivo AMOD/tolueno/isopropanol en el propano (100 ppm de AMOD en 1 % de la mezcla tolueno/isopropanol) ocurre una reducción del volumen de propano requerido del 20 % aproximadamente para obtener un rendimiento de extracción del 35 %. Resultados muy parecidos se reportan en un estudio realizado por Hwang y Ortiz (2000).

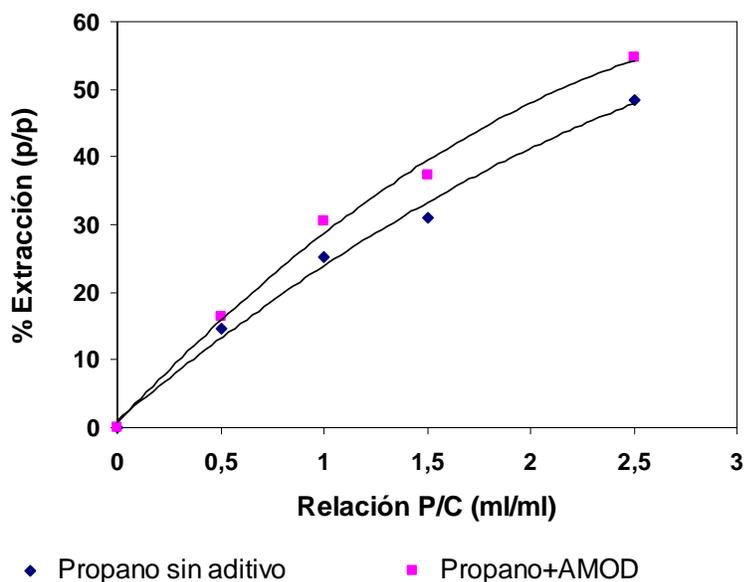


Figura 5. Efecto de la relación propano/crudo en el rendimiento de extracción del crudo Hamaca sin aditivos y con 100ppm de AMOD.

Conclusiones

1. Al aumentar el tiempo de digestión se puede observar que no hay un efecto notable en el rendimiento de extracción, debido a que el rendimiento total fue de 73,32 % sin digestión y 74,59 % para 15 horas.
2. Para el tolueno y tolueno/isopropanol como excipientes no se observaron incrementos en los rendimientos de extracción.
3. Se obtienen incrementos en el rendimiento total de extracción de aproximadamente 4 % tanto para el ácido dodecilbenceno 1-Octadeceno (AMOD) como para el peróxido de dibenzoilo (PDB) con respecto al experimento con propano sin aditivo. Para los aditivos ácido dodecilbenceno sulfónico (ADBS) y anhídrido maléico (AM) no se logran incrementos significativos en los rendimientos de extracción.
4. Al aumentar la relación propano/crudo aumenta el rendimiento de extracción tanto para el propano solo como aditivado. Para el propano+AMOD se alcanzan mejores rendimientos lo que reduce el volumen de propano a emplear.

Recomendaciones

- ✓ El uso de otros solventes extractores como el etano (C₂) y el butano (C₄), así como mezclas de estos que permitan optimizar el proceso.
- ✓ Realizar extracciones con propano sólo y aditivado en condiciones supercríticas del solvente.
- ✓ Realizar experimentos en otro sistema de extracción, como una celda de desplazamiento con el manejo de propiedades típicas de los yacimientos venezolanos.
- ✓ Aplicar un estudio estadístico, como un diseño factorial para estudiar interacción de variables.
- ✓ Realizar un estudio técnico-económico para aquellos aditivos que resultaron más efectivos en cuanto al rendimiento de extracción.
- ✓ Estudiar con mayor profundidad el efecto que tiene el volumen del solvente sobre el rendimiento de extracción.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado gracias al apoyo de la Universidad de Carabobo y a INTEVEP por haberme brindado la oportunidad de realizar en sus instalaciones esta investigación para optar al Título de Magíster.

Referencias bibliográficas

DEO, M. D., HWANG, J. and HANSON, F. V. "Dynamic behaviour of supercritical fluid extractions of crude oil and its vacuum residue", FUEL Vol. 75, N° 13, pp. 1591 – 1595, 1996.

HWANG, R.J. and ORTIZ, J. "Mitigation of asphaltics deposition during CO₂ flood by enhancing CO₂ solvency with chemical modifiers", Organic Geochemistry, Vol. 31, pp. 1451 – 1462, 2000.

MONIN, J.C., BARTH, D., PERRUT, M. y DURAND, B. "Extraction of hydrocarbons from sedimentary rocks by supercritical carbon dioxide", Org. Geochem. 13, 4-6, 1079-1086, 1987.

PILLON, L. "Effect of dispersants and flocculants on the colloidal stability of asphaltenes". Petroleum Science and Technology, pp. 863-873, Canada, 2001.

RENGEL, P. "Efecto de iniciadores de radicales libres en reacciones de mejoramiento de crudos a baja severidad", Tesis de Grado para optar al título de Licenciado en Química ante la Universidad Simón Bolívar, Julio 2002.

ROSE, J. L., SVRCEK, W. Y., MONNERY, W. D. and CHONG, K. "Fractionation of Peace River Bitumen using supercritical ethane and carbón dioxide", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 39, N° 10, pp. 3875 – 3883, 2000.

Reseña curricular

D. Ramírez. Ingeniero Químico, Universidad de los Andes (ULA), Mérida, Venezuela; Maestría en Ingeniería de Procesos, Universidad de Carabobo (UC), Valencia, Carabobo. Docente Instructor adscrita al Departamento de Biología y Química de la Universidad de Los Andes en 2007, Trujillo, Venezuela y actualmente colaboro con las Actividades de Investigación del Laboratorio de Química Ambiental.