

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



**ESTIMACIÓN DEL SULFURO DE HIDRÓGENO (H_2S) GENERADO POR
REACCIONES DE ACUATERMÓLISIS ASOCIADAS A PROCESOS DE INYECCIÓN
DE VAPOR EN UN CRUDO DEL CAMPO SINOVENSA, BLOQUE CARABOBO, FAJA
PETROLÍFERA DEL ORINOCO “HUGO CHÁVEZ”**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela por el **Br. Andrés Eloy
Piñango Jáuregui** como requisito para
optar al Título de Licenciado en
Geoquímica.

Caracas, octubre 2015

ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela como integrantes del Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: ***“ESTIMACIÓN DEL SULFURO DE HIDRÓGENO (H_2S) GENERADO POR REACCIONES DE ACUATERMÓLISIS ASOCIADAS A PROCESOS DE INYECCIÓN DE VAPOR EN UN CRUDO DEL CAMPO SINOVENSA, BLOQUE CARABOBO, FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO HUGO CHÁVEZ”*** presentado por el Br. Andrés Eloy Piñango Jáuregui, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por esta Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Geoquímica.

Profa. Patricia Lugo
Tutor Académico

MSc. Frank Cabrera
Tutor Industrial

Profa. Karla Quintero
Jurado

Dr. Paulino Betancourt
Jurado

*Dedicado a mis padres,
cuyo esfuerzo, constancia,
dedicación y enseñanzas me
llevaron a ser la persona
que soy hoy.*

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por ser el responsable de la inagotable creación del mundo, y el arquitecto de los fascinantes misterios que nos rodean. Gracias por permitirme descubrir mi verdadera vocación.

A mis padres, los seres que me dieron la vida, que han cuidado de mí brindándome su apoyo, comprensión y cariño. Sin ustedes este logro sería prácticamente imposible, y no hay suficientes palabras en el mundo para expresar cuanto los quiero. Gracias también a ti hermano, mi vida no sería la misma (ni mejor) de no ser por tu existencia.

A la Universidad Central de Venezuela por ser mi segundo hogar. No solo contribuiste a mi formación académica, entre tus muros aprendí importantes lecciones, conocí gente maravillosa y crecí como persona y ser humano. A todos y cada uno de los profesores del Instituto de Ciencias de la Tierra, ya que sus enseñanzas me acompañaran para toda la vida.

A mis tutores Patricia Lugo y Frank Cabrera, por la enseñanza, exigencia y motivación que siempre me dieron durante este proyecto.

A las personas que han estado a mi lado durante este trayecto, y que verdaderamente considero mi segunda familia: Elías, Luanda y Kare (mis madres adoptivas), Robert, Astolfo, Kevin y más recientemente Lineu y Génesis. Sus consejos, palabras de aliento, bromas y ocurrencias hicieron mucho más manejable esta experiencia. Cuenten conmigo siempre.

Al grupo más grande de tesisistas en un buen tiempo: Endrina, Jesús, Jefferson, Samuel, Juan, Yulimar, Francis, Luis, Rebeca, Gabriela y todos los demás. Compartir esta experiencia con ustedes fue divertido. Mención especial a Javier y Sissy, cuyas discusiones permitieron enriquecer este trabajo, gracias por el apoyo.

A Intevep y Petrolera Sinovensa (especialmente a Andrés Casalins) por permitirme realizar este proyecto en sus instalaciones.

Y finalmente a todas las personas que creyeron en mí, y que aún lo siguen haciendo.

¡GRACIAS TOTALES!

RESUMEN

En el presente trabajo fueron evaluadas las reacciones de acuatermólisis que tienen lugar durante los procesos de inyección de vapor en crudos extrapesados. Las muestras estudiadas corresponden a crudos del campo Sinovensa, Bloque Carabobo de la Faja Petrolífera del Orinoco. En primera instancia se realizó una caracterización de 3 crudos (A, B y C) del área de estudio, considerando parámetros como la composición SARA, composición elemental, viscosidad y gravedad API. Posteriormente ensayos de acuatermólisis realizados en reactores tipo *Batch* a dos temperaturas distintas (150 y 250 °C) fueron monitoreados hasta las 240 horas de reacción. Las fases crudo, gas y agua fueron caracterizadas posterior a los ensayos de interacción crudo-vapor. En la fracción gaseosa la concentración de sulfuro de hidrógeno aumentó a lo largo del tiempo para las pruebas a 250 °C, alcanzando una concentración máxima de 1,52 mg H₂S/kg crudo a los 10 días de reacción. Para los ensayos a 150 °C se observó una menor generación de gas, alcanzando una concentración máxima de 0,02 mg H₂S/kg de crudo a los 5 días de reacción. El crudo sufrió cambios composicionales como consecuencia de las reacciones acuatermólíticas, disminuyendo la concentración de asfaltenos. Adicionalmente se observó una disminución en el contenido de azufre en los asfaltenos, siendo más significativo para el caso de los experimentos a 250 °C. Esto permitió concluir que la temperatura ejerce una influencia directa sobre la generación del sulfuro de hidrógeno, favoreciendo la rotura de enlaces C-S a medida que incrementa esta variable. Los resultados de la fracción acuosa se alejaron de los resultados teóricos esperados para agua pura en contacto con H₂S, lo que puede ser consecuencia de la presencia de sales provenientes de las aguas de formación; sin embargo aún es necesario otras evidencias para validar esta hipótesis.

Palabras Claves: *acuatermólisis, sulfuro de hidrógeno, crudo pesado, recuperación mejorada, inyección de vapor.*

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Paginas
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo general	3
2.2 Objetivos específicos	3
3. MARCO TEÓRICO	4
3.1 Petróleo	4
3.1.1 Crudo pesado	5
3.1.2 Compuestos azufrados en el crudo pesado	6
3.1.3 Crudo pesado en Venezuela	8
3.2 Métodos de recuperación mejorada	9
3.2.1 Inyección de vapor	11
3.3 Acuatermólisis	15
3.4 Sulfuro de hidrógeno	18
3.5 Marco geológico regional	21
3.6 Marco geológico local	22
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	24
4.1 Etapa de campo	24
4.2 Etapa de laboratorio	25
4.2.1 Caracterización de la muestra	26
4.2.1.1 Deshidratación del crudo	26
4.2.1.2 Determinación de la gravedad API	27
4.2.1.3 Determinación de la viscosidad	27
4.2.1.4 Determinación de la concentración de azufre	27
4.2.1.5 Determinación de la concentración de vanadio y níquel	29
4.2.1.6 Separación de las distintas fracciones del crudo	30
4.2.2 Simulaciones experimentales	30

4.2.2.1 Determinación de la concentración del sulfuro de hidrógeno	35
4.2.2.2 Determinación del sulfuro presente en el agua	35
4.2.2.3 Determinación del azufre presente en el agua	36
4.2.2.4 Determinación del pH	37
5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	38
5.1 Caracterización de las muestras de crudo	38
5.2 Simulaciones experimentales	43
5.2.1 Fase gaseosa	44
5.2.2 Fracción orgánica	48
5.2.3 Fracción acuosa	51
5.3 Efecto de la temperatura y tiempo de reacción	57
5.4 Variaciones experimentales	58
6. CONCLUSIONES	60
7. RECOMENDACIONES	62
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
9. APÉNDICES	68

ÍNDICE DE TABLAS

	Paginas
Tabla 1. Valores de gravedad API para los principales tipos de crudos.	5
Tabla 2. Diferencias composicionales entre crudos convencionales y crudos pesados alrededor del mundo.	6
Tabla 3. Características principales para la utilización de inyección cíclica o continua de vapor.	14
Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas del sulfuro de hidrógeno.	18
Tabla 5. Efectos a la salud del sulfuro de hidrógeno para distintas concentraciones.	19
Tabla 6. Condiciones utilizadas en los experimentos de acuatermólisis.	31
Tabla 7. Gravedad API y concentración elemental de los crudos estudiados.	38
Tabla 8. Concentración de C, H, S y relación H/C y S/C de los asfaltenos.	50
Tabla 9. Concentración de cationes presentes en las aguas de formación del campo Sinovensa y en las aguas del ensayo de 3 días a 150 °C.	54
Tabla 10. Valores de pH de los experimentos realizados.	55

ÍNDICE DE FIGURAS

	Paginas
Figura 1. Compuestos organosulfurados identificados en los crudos.	7
Figura 2. División administrativa de la Faja Petrolífera del Orinoco.	8
Figura 3. Clasificación general de los principales métodos de recuperación mejorada de hidrocarburos.	10
Figura 4. Esquema general de un proceso de inyección cíclica de vapor en un yacimiento.	12
Figura 5. Representación esquemática del proceso de inyección continua de vapor en un yacimiento petrolífero.	13
Figura 6. Representación gráfica del método de drenaje gravitacional asistido por vapor (SAGD).	14
Figura 7. Modelo de reacción para la hidrólisis del tetrahidrotiofeno al ser sometido a condiciones de acuatermólisis.	16
Figura 8. Ubicación geográfica de la FPO.	22
Figura 9. Cronoestratigrafía general de la Cuenca Oriental de Venezuela.	23
Figura 10. Localización del campo Sinovensa y de los puntos de muestreo (A1, A2 y A3).	24
Figura 11. Procedimiento experimental realizado en la etapa de laboratorio para las muestras de crudo recolectadas.	25
Figura 12. Montaje empleado para la deshidratación de las muestras de crudo.	26
Figura 13. Equipo LECO CHNS-932 utilizado para medir la concentración de azufre en las muestras de crudo.	28

Figura 14. Equipo de Fluorescencia marca Bruker modelo S4 Explorer utilizado para la determinación de las concentraciones de vanadio y níquel.	29
Figura 15. Reactores de acero inoxidable 316 de 75 mL tipo <i>Batch</i> utilizados en las simulaciones.	31
Figura 16. Reactores dentro del equipo multireactor Parr 5000 durante el transcurso de una prueba.	32
Figura 17. Sistema utilizado para monitorear los experimentos de acuatermólisis.	33
Figura 18. Representación grafica del cabezal del reactor.	34
Figura 19. Montaje utilizado para la recolección de las muestras gaseosas.	34
Figura 20. Equipo Hatch DR2800 utilizado para determinar el sulfuro presente en las muestras acuosas.	36
Figura 21. Medidor multiparamétrico Hatch HQ40D.	37
Figura 22. Viscosidad vs. Temperatura para el crudo A y otros crudos pesados y extrapesados del mundo.	39
Figura 23. Azufre vs. °API de los crudos evaluados.	40
Figura 24. Condiciones redox presentes durante la sedimentación a partir de la concentración de V y Ni para los 3 crudos estudiados	41
Figura 25. Concentración de V vs. Ni.	42
Figura 26. Composición SARA de los tres crudos estudiados.	43
Figura 27. Sulfuro de hidrógeno generado a 150 °C.	44
Figura 28. Sulfuro de hidrógeno generado a 250 °C.	45
Figura 29. Comparación entre la generación promedio de sulfuro de hidrógeno para las dos temperaturas estudiadas.	46

Figura 30. Concentración promedio de otros compuestos gaseosos a 250 °C.	47
Figura 31. Cambios en la composición molecular del crudo en función del tiempo de reacción a 150 °C a) reactor 1 y b) reactor 2.	49
Figura 32. Cambios en la composición molecular del crudo en función del tiempo de reacción a 250 °C a) reactor 1 y b) reactor 2.	49
Figura 33. Distribución de azufre en la fracción acuosa en función del tiempo de reacción.	52
Figura 34. Comparación entre los valores de azufre obtenidos por ICP-OES sin influencia del azufre proveniente de la disolución del sulfuro de hidrógeno.	53
Figura 35. Comparación entre los valores de solubilidad obtenidos de manera experimental con los valores de solubilidad predichos por la ley de Henry a 25°C.	56
Figura 36. Concentración de azufre en los asfaltenos y concentración del sulfuro de hidrógeno en la fracción gaseosa (reactor 1).	58
Figura 37. Registro de temperatura para la prueba de 5 días a 250 °C con los dos reactores utilizados en los ensayos.	59

1. INTRODUCCIÓN

El petróleo representa junto al carbón y el gas natural la fuente de energía más importante de nuestros últimos tiempos y su importancia económica y estratégica para los países es incuestionable. Sin embargo, al ser un recurso no renovable las reservas a nivel mundial han disminuido drásticamente, lo que ha obligado a desarrollar nuevas tecnologías para su extracción. Debido a la enorme demanda, en la última década la extracción de hidrocarburos a partir de crudos pesados y extrapesados se ha vuelto cada vez más importante. A nivel mundial se han localizado 162 depósitos de crudo extrapesado distribuidos en 21 países, siendo la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” la acumulación más grande a nivel mundial con cerca del 90% de las reservas totales (World Energy Council, 2013).

La extracción del crudo pesado y extrapesado involucra la aplicación de métodos de recuperación mejorada de hidrocarburos (RMH), ya que debido a su alta viscosidad no es recomendable la utilización de los métodos tradicionales de producción. Dentro de la recuperación mejorada del petróleo los métodos térmicos presentan los mejores resultados, y entre estos la aplicación de vapor al yacimiento resalta como el método más utilizado, obteniéndose mejoras de producción que van del 20 a 50% (Speight, 2013). No obstante, existen problemáticas relacionadas con el uso de este método térmico, entre la que destaca la generación de sulfuro de hidrógeno (H_2S).

El sulfuro de hidrógeno es un gas altamente corrosivo y tóxico, que puede causar daños a la salud de los trabajadores así como a las tuberías e instalaciones de superficie. Es por esto que desde la década de los ochenta algunos investigadores han estudiado las distintas reacciones involucradas en la generación de este gas como consecuencia de la aplicación de vapor de agua en diferentes yacimientos de crudo. Hyne *et al.* (1982) propusieron que el sulfuro de hidrógeno es originado por la interacción entre el vapor caliente y los distintos compuestos organosulfurados presentes en los crudos, denominando a este fenómeno acuatermólisis. El entendimiento de las reacciones de acuatermólisis, así como la cinética de las mismas y

la estimación de la cantidad de sulfuro de hidrógeno que un yacimiento puede llegar a producir es de vital importancia para la industria petrolera, ya que permite disminuir al máximo los riesgos laborales, ambientales y operacionales asociados al manejo de este peligroso gas. Esta investigación pretende ser un aporte en el entendimiento de los mecanismos involucrados en la generación de sulfuro de hidrógeno durante la inyección de vapor en crudos venezolanos. Para ello se plantea la realización de experimentos en donde se simulen las condiciones de presión y temperatura bajo las cuales pueden ocurrir las reacciones acuatermólíticas, utilizando una muestra de crudo perteneciente al campo Sinovensa, del Bloque Carabobo de la Faja Petrolífera del Orinoco.

2. OBJETIVOS

La presente investigación plantea los siguientes objetivos:

2.1 Objetivo general

Estimar la cantidad de sulfuro de hidrógeno (H_2S) generado por reacciones de acuatermólisis, para crudos del Campo Sinovensa ubicado en el Bloque Carabobo de la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” (FPO), mediante simulaciones experimentales en reactores tipo *Batch*.

2.2 Objetivos específicos

1. Caracterizar la muestra de crudo mediante distintos parámetros tales como: gravedad API, viscosidad, concentración de vanadio, níquel y composición SARA.
2. Determinar la concentración de sulfuro de hidrógeno presente en la fracción gaseosa resultante de los ensayos experimentales a lo largo del tiempo (días) para dos temperaturas distintas, 150 y 250 °C.
3. Determinar la concentración de sulfuro disuelto en el agua a lo largo del tiempo (días) para dos temperaturas distintas, 150 y 250 °C.
4. Cuantificar el azufre presente en los asfaltenos antes y después de las simulaciones experimentales.

3. MARCO TEÓRICO

Este capítulo presenta los fundamentos teóricos necesarios para la comprensión de este trabajo. Se inicia con una breve descripción sobre el petróleo pesado y sus principales diferencias composicionales con respecto al petróleo convencional. Luego son discutidos los métodos de recuperación mejorada; en este apartado se hace énfasis en los métodos de recuperación térmicos, y más específicamente en la inyección de vapor en sus distintas modalidades. Concluido el punto anterior son discutidas las reacciones químicas (conocidas con el nombre de acuatermólisis) que tienen lugar entre los compuestos presentes en el crudo y el vapor, las cuales son responsables de la generación del sulfuro de hidrógeno durante la inyección de vapor en crudos pesados y extrapesados. Finalmente, se mencionan las principales propiedades del sulfuro de hidrógeno, así como también los otros mecanismos responsables de su aparición en los yacimientos petroleros.

3.1 Petróleo

Hunt (1995) definió el petróleo como “una forma de bitumen compuesta principalmente por hidrocarburos y que existe como un gas o un líquido en su estado natural dentro del yacimiento”. Una definición más completa es la propuesta por Tissot y Welte (1984) los cuales establecen que desde el punto de vista químico “el petróleo está definido como una mezcla de hidrocarburos saturados y aromáticos, y compuestos heteroatómicos que contienen azufre, nitrógeno, oxígeno y metales traza, de alta masa molecular, denominados resinas y asfaltenos”.

De manera natural el petróleo se encuentra en los poros de rocas profundas, en donde se ha almacenado como consecuencia de un largo proceso que incluye su generación a partir del craqueo de la materia orgánica (querógeno) presente en la roca fuente bajo ciertas condiciones de temperatura y presión; su migración a través de rocas permeables y finalmente su entrapamiento o acumulación en lugares de confinación denominados trampas, que poseen barreras impermeables que impiden el movimiento del petróleo (Escobar, 2008).

El petróleo puede ser clasificado mediante diversos sistemas, los cuales están basados en una propiedad (física o química) en específico. Uno de los sistemas de clasificación más utilizados es el propuesto por el Instituto Americano del Petróleo el cual se fundamenta en la gravedad específica a temperatura ambiente del crudo en relación al agua (gravedad API). Según esta clasificación, los crudos pueden ser divididos en: livianos, medianos, pesados y extrapesados (tabla 1). Existe una relación directa entre la viscosidad del crudo con la densidad del mismo, siendo los crudos más densos aquellos que presentan los mayores valores de viscosidad. Como la gravedad API se relaciona de manera inversamente proporcional con la densidad del crudo, se observa que para crudos de baja gravedad API la viscosidad será mayor. De esta forma, los crudos pesados y extrapesados son aquellos que presentan los valores de gravedad API más bajos (tabla 1) y las medidas de viscosidad más elevadas.

Tabla 1. Valores de gravedad API para los principales tipos de crudos. Tomado de Ancheyta y Speight (2007).

Tipo	Gravedad API
Liviano	30 - 40
Mediano	22 - 29,9
Pesado	10 - 21,9
Extrapesado	> 10

3.1.1 Crudo pesado

Tissot y Welte (1984) mencionan que los crudos pesados y extrapesados son en la mayoría de los casos, el resultado de la alteración del petróleo en el yacimiento: constituyen el producto residual encontrado en rocas porosas (generalmente areniscas y carbonatos) donde el petróleo migró, fue acumulado y posteriormente alterado por procesos como la biodegradación, el lavado por agua, la pérdida de volátiles y la oxidación inorgánica. El otro mecanismo responsable de la aparición de crudos pesados y extrapesados consiste en la generación de hidrocarburos a partir de rocas fuente con un bajo grado de madurez térmica. Estos crudos inmaduros contienen un elevado contenido de compuestos heteroatómicos (resinas y asfaltenos) como resultado de una rotura temprana del querógeno.

Al igual que los crudos livianos y medianos, los crudos pesados y extrapesados están constituidos por hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Sin embargo, la proporción de estos constituyentes es distinta en los crudos pesados en comparación con los crudos livianos y medianos (llamados en conjunto crudos convencionales). Según Tissot y Welte (1984), los crudos pesados tienen menos compuestos de baja masa molecular (especialmente alcanos) y más compuestos aromáticos azufrados, resinas y asfaltenos. Estas diferencias composicionales son las responsables de que distintos tipos de crudos exhiban propiedades físicas y químicas diferentes, como por ejemplo la viscosidad. La tabla 2 presenta una comparación composicional promedio entre 46 muestras de crudo pesado y 517 muestras de crudos convencionales alrededor del mundo.

Tabla 2. Diferencias composicionales entre crudos convencionales (livianos y medianos) y crudos pesados alrededor del mundo. Tomado de Tissot y Welte (1984).

Compuestos (% m/m)	Crudo Pesado	Crudo Convencional
Saturados	16,1	57,2
Aromáticos	30,4	28,6
Resinas	30,6	14,2
Asfaltenos	22,9	

3.1.2 Compuestos azufrados en el crudo pesado

El azufre es el heteroátomo más importante del petróleo debido a su extensa ocurrencia en crudos, y los diversos efectos producidos por los compuestos que contienen este elemento. El incremento en la utilización de crudos ricos en azufre, y la mayor importancia que se le ha dado al impacto ambiental producido por los productos de combustión del mismo, ha llevado a la búsqueda de un mayor entendimiento de la naturaleza química del azufre en el crudo.

Múltiples factores determinan la concentración de azufre en el crudo. Entre estos factores destacan las características de la roca fuente (materia orgánica marina o terrestre), presencia o ausencia de sulfato disuelto, ambiente depositacional

(secuencias carbonáticas o siliciclásticas), madurez térmica, reducción termoquímica de sulfatos (RTS) y el grado de biodegradación (Waldo *et al.*, 1991).

La mayoría del azufre presente en crudos y bitúmenes se encuentra enlazado a la fracción orgánica, ya que el sulfuro de hidrógeno disuelto y el azufre elemental usualmente representan solo una pequeña fracción del azufre total (Orr y Damsté, 1990). Distintos compuestos organosulfurados han sido identificados de manera inequívoca en el crudo, tales como: tioles alifáticos, alicíclicos y aromáticos, sulfuros, disulfuros, tiofenos y sus análogos bencénicos (como el dibenzotiofeno) y también algunos compuestos heterocíclicos con más de un heteroátomo en una molécula (Aksenov y Kamyanov, 1981). Algunos de estos compuestos identificados en crudos son mostrados en la figura 1.

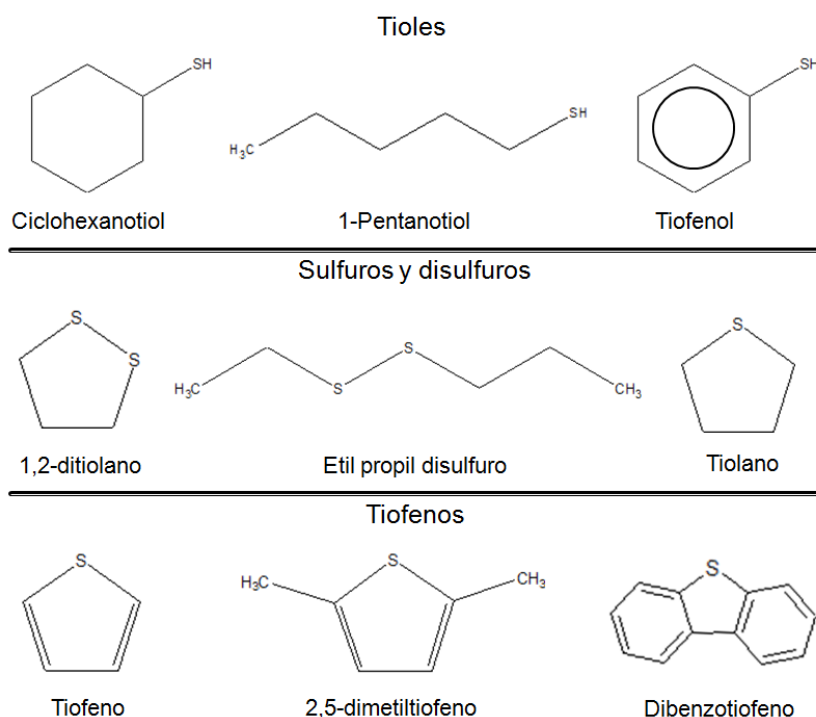


Figura 1. Compuestos organosulfurados identificados en los crudos. Tomado de Orr y Damsté (1990).

Existen diversos modelos que tratan de explicar el origen de estos compuestos en el crudo, pero trabajos como el de Damsté *et al.* (1988) sugieren que la incorporación de azufre en las primeras etapas de la diagénesis es la principal fuente

de los compuestos organosulfurados presentes en los sedimentos y en los crudos inmaduros. Las reacciones de incorporación tienen lugar de manera intermolecular, lo que lleva a la formación de sustancias azufradas de alta masa molecular, y esto permite explicar la elevada concentración de azufre en fracciones como las resinas y los asfaltenos.

3.1.3 Crudo pesado en Venezuela

En Venezuela los principales yacimientos de crudo pesado y extrapesado están ubicados en la Cuenca Oriental, específicamente en la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” (FPO), la que a su vez representa la acumulación más importante de estos crudos a nivel mundial, ya que contiene las mayores reservas del planeta (World Energy Council, 2013). La división administrativa de la FPO se presenta en la figura 2.

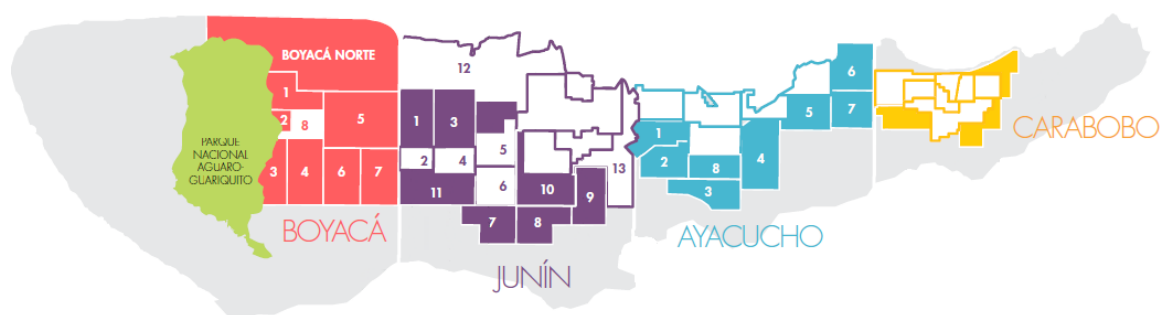


Figura 2. División administrativa de la Faja Petrolífera del Orinoco, ubicada en la región centro-oriental de Venezuela. Se observan los cuatro bloques que la conforman: Boyacá, Junín, Ayacucho y Carabobo, así como los campos (en números) ubicados en cada uno de estos bloques. Tomado de Informe de gestión anual Petróleos de Venezuela (2013).

Gran parte de los crudos en esta región tienen su origen en la Formación Querecual, la cual es considerada la roca fuente por excelencia del petróleo de la Cuenca Oriental de Venezuela (Talukdar *et al.*, 1985). Estudios llevados a cabo por López y Lo Mónaco (2010) en crudos pertenecientes a la Faja Petrolífera del Orinoco, permitieron establecer que la materia orgánica que generó estos crudos es de tipo marino-terrestre, y que la roca fuente es carbonática con posible contribución de rocas siliciclásticas que alcanzaron una etapa de generación madura. La biodegradación es

considerada como el principal proceso responsable de la alteración de estos crudos, y a ella se le atribuye la aparición de crudos pesados y extrapesados (Alberdi *et al.*, 1996).

Una característica de los crudos pesados y extrapesados de la FPO es que muestran muy poca movilidad como resultado de su elevada viscosidad. Debido a esto, es necesaria la utilización de tecnologías de recuperación mejorada para su extracción. A continuación se presenta una revisión de estos métodos de recuperación mejorada, haciendo énfasis en los métodos térmicos y especialmente en la inyección de vapor, ya que durante la aplicación de este método ocurren las reacciones de acuatermólisis responsables de la generación del sulfuro de hidrógeno.

3.2 Métodos de recuperación mejorada

Un pozo petrolero generalmente pasa a través de tres fases distintas de producción, empleándose varias técnicas para mantener la extracción del crudo a niveles máximos, y la importancia de estas técnicas radica en que fuerzan al crudo a entrar en el pozo productor, en donde puede ser bombeado a la superficie (Speight, 2013). Los métodos empleados en la última fase, comúnmente conocidos como métodos de recuperación mejorada de hidrocarburos (RMH), son utilizados cuando la presión natural del yacimiento (recuperación primaria) y la inyección de fluidos como agua o gases (recuperación secundaria) no son suficientes para mantener tasas de producción económicamente viables. En resumen, la utilización de métodos RMH permite optimizar substancialmente la extracción y aumentar el factor de recobro.

Paris (2001), indica que los métodos RMH han sido usados como una continuación de la recuperación secundaria, por lo que también se denominan como métodos de recuperación terciaria. Sin embargo, para crudos muy viscosos y lutitas petrolíferas (*shale oil*), con muy poca o ninguna movilidad y en donde no es factible la recuperación primaria ni secundaria, la recuperación mejorada de hidrocarburos está referida a las técnicas de recuperación empleadas desde el comienzo de la vida productiva del yacimiento. En otras palabras, la utilización de métodos RMH no se restringe a una fase particular: primaria, secundaria o terciaria.

Los métodos de recuperación mejorada pueden ser divididos de manera general en dos grandes grupos: aquellos que involucran la aplicación de energía en el yacimiento en forma de calor, mejor conocidos como “métodos térmicos” y aquellos que no requieren la aplicación de calor, llamados “métodos no térmicos” (Speight, 2013). Una visión general de los distintos métodos de recuperación mejorada es presentada en la figura 3. Alboudwarej *et al.* (2006), destacan que debido a la diversidad de métodos de recuperación disponibles, la selección del mejor método para un yacimiento en particular requiere de un estudio general de diversos factores, entre ellos: propiedades de los fluidos en el yacimiento, continuidad de la formación, tecnología de perforación y mecánica de las rocas. También deben ser evaluados el costo de la generación de energía y el posible impacto ambiental en las adyacencias. Las características de cada caso condicionaran la utilización de un método en particular.

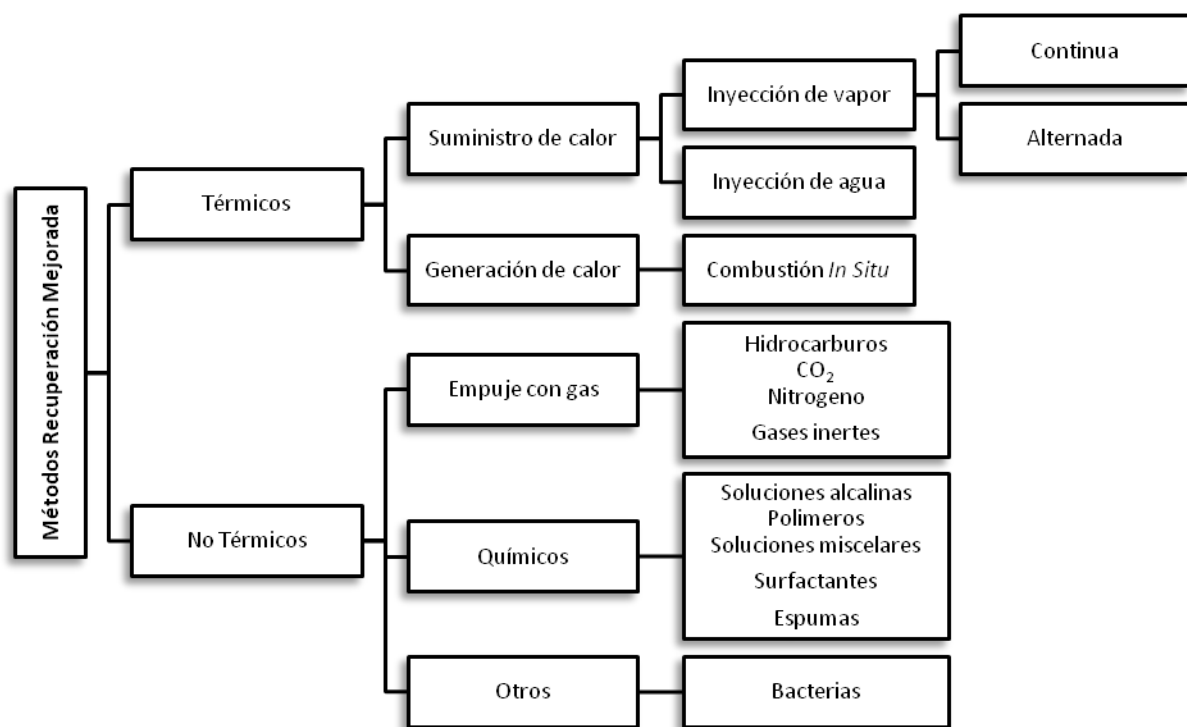


Figura 3. Clasificación general de los principales métodos de recuperación mejorada de hidrocarburos. Modificado de Satter y Thakur (1994).

Alvarado y Banzér (2002); Farouq (2003); Paris (2001) y Speight (2013) indican que a pesar de los grandes avances tecnológicos de los métodos no térmicos, la

aplicación de calor representa la única manera práctica de mejorar la producción en yacimientos de crudo pesado y extrapesado, y su uso ha sido aceptado como viable por varias décadas. La aplicación de métodos de recuperación térmica para la producción de crudo pesado se concentra básicamente en la reducción de la viscosidad del crudo para así aumentar su movilidad y desplazarlo hasta el pozo productor (Speight, 2013).

Los procesos de recuperación térmica pueden a su vez ser divididos en dos grupos: procesos que involucran la inyección de un fluido caliente en el yacimiento (existe un suministro de calor) y procesos donde el calor es producido directamente en el yacimiento (existe una generación de calor) (Speight, 2013). Los primeros son por lo general los procesos basados en vapor, mientras que los segundos son procesos como la combustión *in situ* (figura 3). De manera adicional estos métodos pueden ser divididos en procesos de estimulación (en donde solo las cercanías del pozo son calentadas) y procesos de desplazamiento (en donde no solo se disminuye la viscosidad del crudo sino que también se incrementa la tasa de flujo del mismo al pozo). La aplicación de un método en específico dependerá de las características del yacimiento así como las del crudo.

3.2.1 Inyección de vapor

Alvarado y Banzér (2002), mencionan que la inyección de vapor es un método de recuperación mejorada mediante el cual se suministra energía térmica al yacimiento inyectando vapor de agua. El concepto básico de la inyección de vapor es exactamente igual al de todos los métodos térmicos: reducir la viscosidad del crudo (debido al incremento de la temperatura), permitiendo así que este fluya.

Los procesos basados en la inyección de vapor son los más avanzados de todos los métodos de recuperación mejorada en términos de experiencia en campo, presentando la menor incertidumbre respecto a la estimación del rendimiento (Speight, 2013). De esta forma, la inyección de vapor se ha convertido en el método por excelencia para la producción de crudos pesados y extrapesados, siendo ampliamente utilizado en yacimientos de Venezuela y California según lo reseña Farouq (2003).

La inyección de vapor en un yacimiento puede ser de forma continua o de forma alternada. Farouq (2003) explica que en la inyección alternada un cierto volumen de vapor es introducido en un yacimiento mediante un solo pozo durante varias semanas, para después iniciar la producción después de un breve periodo de cierre o remojo (este periodo permite la distribución del calor inyectado). El nombre de este método se debe a la alternabilidad que existe entre las fases de inyección, remojo y producción, y el tiempo que dura constituye lo que se llama un “ciclo” en el proceso, por lo que también es denominado inyección cíclica de vapor (Paris, 2001). Se puede inyectar más vapor para iniciar un nuevo ciclo cuando la producción del pozo cae debido a la disminución de la temperatura del yacimiento. Una representación de esta forma de inyección es mostrada en la figura 4. De manera general los principales requisitos para la aplicación de esta técnica se presentan en la tabla 3.

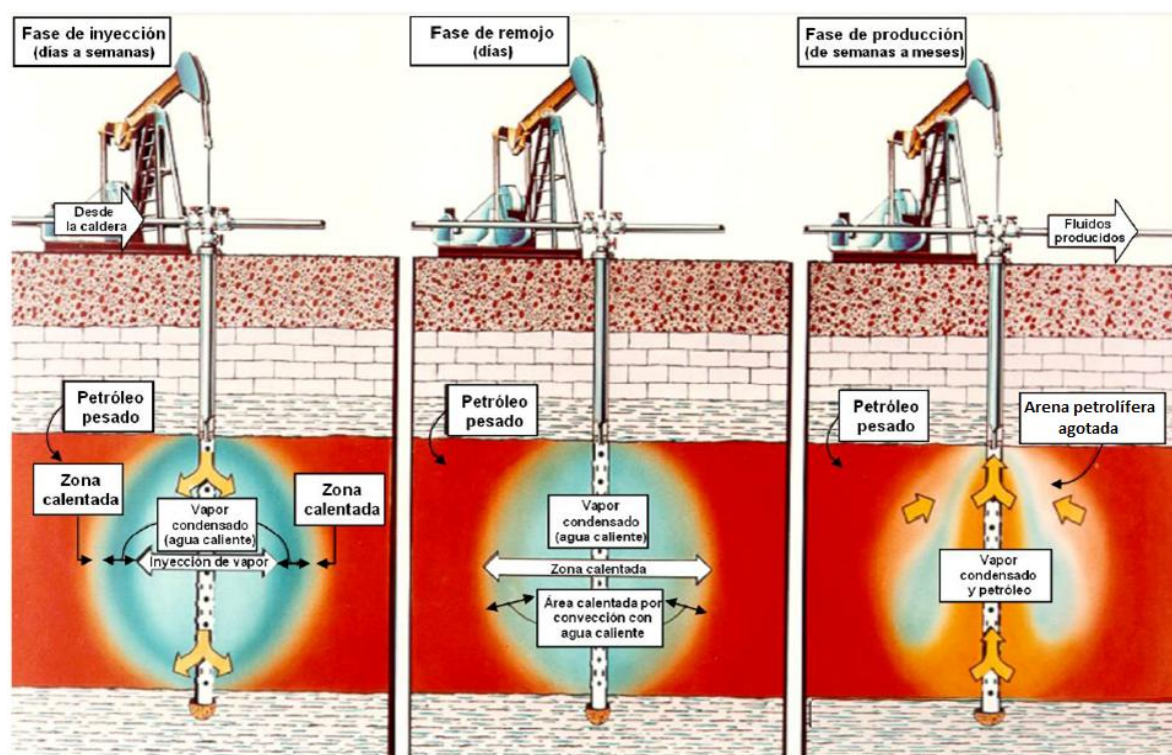


Figura 4. Esquema general de un proceso de inyección cíclica de vapor en un yacimiento. A la izquierda el vapor es inyectado en el yacimiento. En el centro el pozo es cerrado para que el calor se distribuya uniformemente. A la derecha el pozo se pone nuevamente en producción. Tomado de Alvarado y Banzér (2002).

En el método de inyección continua, el vapor es introducido en el yacimiento mediante varios pozos “inyectores” y el crudo movilizado junto al vapor condensado son producidos en distintos pozos. Alvarado y Banzér (2002), refieren que la inyección continua de vapor es un proceso de desplazamiento, por lo que resulta más eficiente desde el punto de vista de recuperación final que la estimulación con vapor. Los mecanismos involucrados en la producción de petróleo mediante esta técnica son básicamente tres: reducción de la viscosidad (asociada con el aumento de temperatura), expansión térmica y destilación de vapor (remoción de los componentes de más bajo punto de ebullición del crudo), siendo este último el más importante. Un esquema que representa la utilización de este tipo de inyección es mostrado en la figura 5. Al igual que para la inyección cíclica de vapor, las principales características para la aplicación continua de vapor se muestran en la tabla 3.

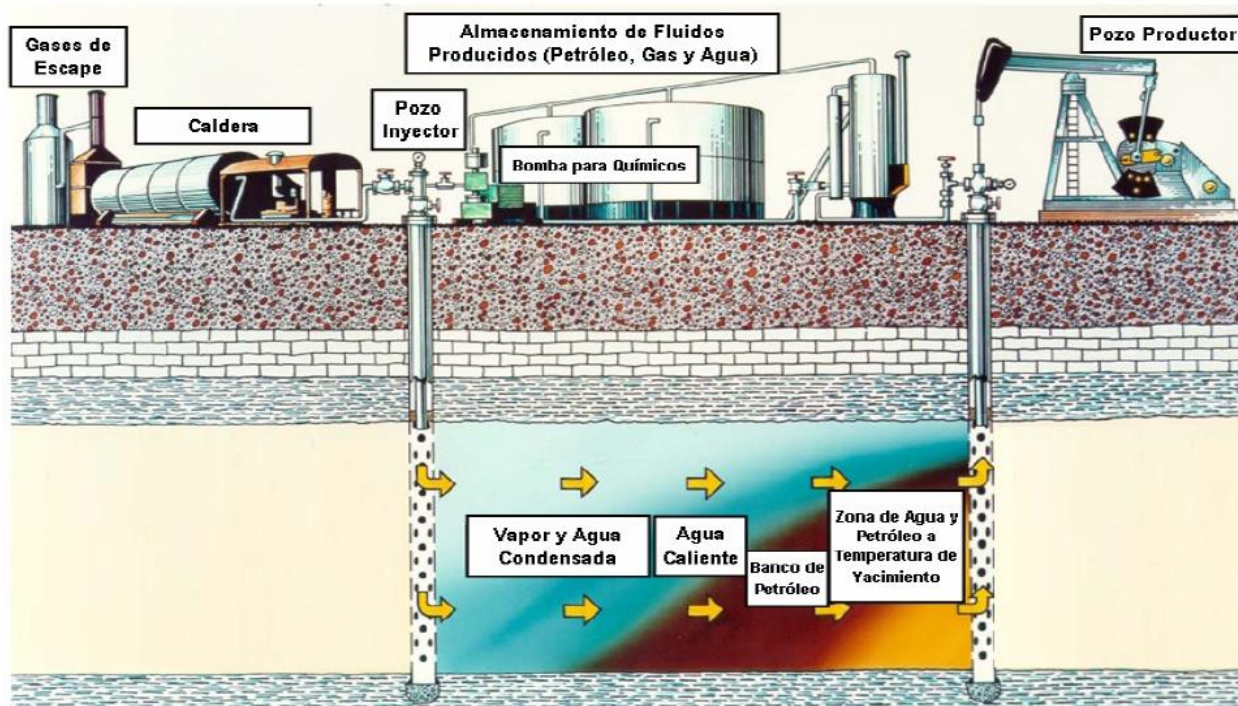


Figura 5. Representación esquemática del proceso de inyección continua de vapor en un yacimiento petrolífero. El vapor producido en instalaciones en la superficie es inyectado a través de un pozo y arrastra al crudo hacia el pozo responsable de la extracción. Tomado de Alvarado y Banzér (2002).

Tabla 3. Características principales para la utilización de inyección cíclica o continua de vapor. Tomado de Paris (2001).

Características	Inyección Cíclica	Inyección Continua
<u>Petróleo</u>		
Viscosidad	> 400 cP*	20-1000 cP*
Gravedad	< 16 °API	< 25 °API
<u>Yacimiento</u>		
Espesor	> 50 pies	> 20 pies
Profundidad	< 3000 pies	300 – 3300 pies
Permeabilidad	> 100 mD**	> 200 mD**

*cP = centipoise.

**mD = milidarcy

Si bien estos son los dos modelos de inyección de vapor más utilizados, existen diversas alternativas. Farouq (2003) menciona que gracias a los avances en las técnicas de perforación (principalmente la perforación de pozos verticales), a partir de 1980 fueron desarrolladas numerosas variaciones de la metodología de inyección de vapor. Una de las técnicas desarrolladas es el drenaje gravitacional asistido por vapor (SAGD por sus siglas en inglés), la cual hace uso de dos pozos perforados de manera horizontal, ubicado uno encima del otro. Al inyectar vapor a través del pozo superior el crudo es movilizado por acción de la gravedad y se recupera en el pozo inferior (figura 6).

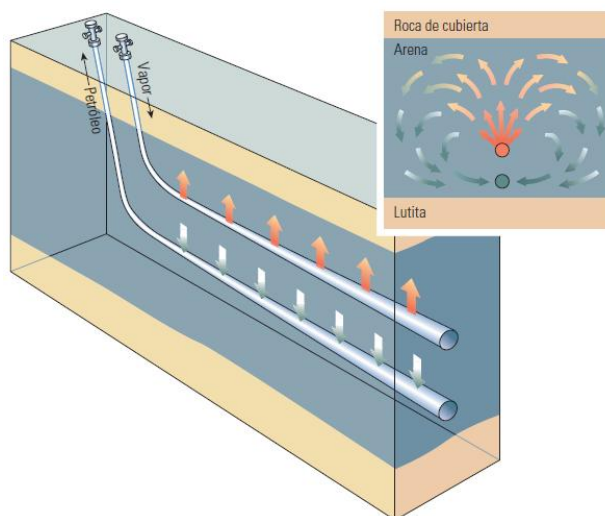


Figura 6. Representación gráfica del método de drenaje gravitacional asistido por vapor (SAGD). El calor proveniente del vapor inyectado en el pozo superior disminuye la viscosidad del crudo y el mismo fluye hacia el pozo inferior. Tomado de Alboudwarej *et al.* (2006).

3.3 Acuatermolisis

Uno de los principales inconvenientes asociados con la inyección de vapor en yacimientos de crudo pesado y extrapesado es la generación de grandes cantidades de sulfuro de hidrógeno (Kapadia *et al.*, 2012). Debido a sus propiedades químicas el sulfuro de hidrógeno representa un serio problema para la salud de los trabajadores, así como también para el medio ambiente y las facilidades de superficie.

Diversas hipótesis fueron desarrolladas para explicar la aparición de este gas, pero en la actualidad se considera que la más acertada es la propuesta por Hyne *et al.* (1982) donde el vapor de agua además de actuar como un agente de transporte de calor, reacciona químicamente con los distintos compuestos presentes en el crudo. Este fenómeno es denominado acuatermolisis.

Varios trabajos se han centrado en estudiar en detalle los cambios composicionales que tienen lugar en el crudo al ser sometidos a vapor caliente. Brons y Siskin (1994), estudiaron los cambios ocurridos en muestras de crudo de Cold Lake (Canadá) al ser sometidas a temperaturas de 250 °C en presencia de agua por periodos de hasta 70 días, y observaron que la concentración de asfaltenos disminuía a lo largo del tiempo y se generaban algunos volátiles en el proceso. Hongfu *et al.* (2002) obtuvieron resultados similares a los obtenidos por Brons y Siskin (1994) para muestras de crudo pesado provenientes de Liaohe (China), las cuales fueron sometidas a temperaturas de 240°C; además de la disminución en el contenido de asfaltenos encontraron que las resinas también disminuían a lo largo del tiempo, mientras que la concentración de saturados y aromáticos aumentaba. Adicionalmente, determinaron que gases como H₂S, CO₂, H₂, e hidrocarburos livianos de C₂ a C₇ fueron generados, y que heteroátomos como O y S disminuían en el crudo. En trabajos más recientes como el de López *et al.* (2011) se obtuvieron resultados que siguen una tendencia similar a la descrita anteriormente para crudos pesados de Venezuela.

Estudios de acuatermolisis más enfocados en la generación de sulfuro de hidrógeno que en los distintos cambios composicionales que sufre el crudo también han

sido llevados a cabo. Entre ellos destacan los estudios realizados utilizando compuestos modelos, ya que gracias a estos se han propuesto diversos mecanismos responsables de la producción de este gas. Clark *et al.* (1983) estudiaron el efecto de la hidrólisis y la termólisis para los compuestos tiofeno y tetrahidrotiofeno. Los resultados obtenidos les permitieron identificar que efectivamente existe una reacción entre estos compuestos y el vapor de agua, y en base a esto plantearon una serie de mecanismos químicos que explican los productos obtenidos. Estos autores encontraron que a medida que el tiempo avanza, la cantidad de reactivo disminuye cada vez más; sugiriendo la presencia de reacciones de autocatálisis. Uno de los modelos generales obtenido a partir de este estudio es presentado en la figura 7.

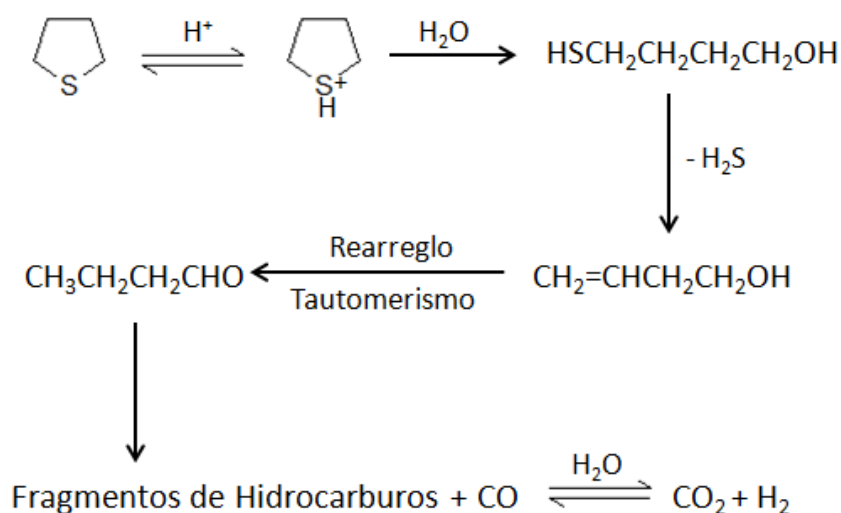


Figura 7. Modelo de reacción para la hidrólisis del tetrahidrotiofeno al ser sometido a condiciones de acuatermólisis. Tomado de Clark *et al.* (1983).

Basado en el estudio de Clark *et al.* (1983), Katritzky *et al.* (1991) realizaron una investigación similar en donde estudiaron nueve compuestos distintos bajo temperaturas de 250 y 300°C en periodos de 3 a 5 días. Concluyeron que el sulfuro de hidrógeno es generado de manera directa por los tioles y de manera indirecta por los sulfuros y disulfuros. Adicionalmente, observaron que un aumento en la temperatura significaba una mayor generación del sulfuro de hidrógeno y que las arcillas tienen un efecto catalítico en la producción de este gas.

Los estudios científicos más recientes se han enfocado en el establecimiento de modelos cinéticos que permitan modelar y predecir la cantidad de sulfuro de hidrógeno que puede llegar a ser generado como consecuencia de la aplicación de una metodología de inyección de vapor en yacimientos de crudo pesado. Belgrave *et al.* (1997) propusieron un modelo cinético en el cual los asfaltenos, el crudo pesado y el crudo liviano reaccionaban para dar origen a fracciones más livianas y diversos gases (entre ellos el sulfuro de hidrógeno). El planteamiento de ese modelo fue posible gracias a simulaciones experimentales en donde núcleos y muestras de crudo de Alberta (Canadá) fueron sometidas a reacciones de acuatermólisis en un intervalo de temperatura entre 360 y 420°C mediante el uso de reactores de acero inoxidable durante un periodo de varios días. En el caso específico del sulfuro de hidrógeno, los resultados de las pruebas de acuatermólisis demostraron la existencia de una relación entre el tiempo de reacción y la concentración de este gas, siendo una de las sugerencias realizar nuevos experimentos cuya duración fuese equiparable a la de los procesos de inyección en el yacimiento. Del mismo modo, observaron una disminución en la concentración del sulfuro de hidrógeno a las ocho horas de reacción la cual relacionaron con una reacción secuencial que consumió este componente, pero debido a limitaciones en la metodología (básicamente la incapacidad de medir los compuestos azufrados después de la reacción) no pudieron establecer un mecanismo que explicara de forma exacta esta observación.

Inspirado en el estudio de Belgrave *et al.* (1997), Lamoureux-Var y Lorant (2005) realizaron una serie de experimentos que les llevaron a proponer un nuevo modelo cinético de las reacciones de acuatermólisis. Para ello, utilizaron una muestra de núcleo proveniente de Athabasca (Canadá), el cual fue sometido a reacciones de acuatermólisis bajo distintas condiciones de temperatura y tiempo. En su estudio confirmaron que originalmente el azufre se encontraba distribuido a lo largo de las distintas fracciones del crudo, siendo las resinas y los asfaltenos las fracciones con mayor concentración de este elemento. Al llevarse a cabo los experimentos en donde se simulaban las reacciones de acuatermólisis, la concentración de azufre en las fracciones anteriormente mencionadas disminuía, redistribuyéndose en tres fracciones

diferentes: residuo insoluble, fracción de hidrocarburos aromáticos y el sulfuro de hidrógeno generado.

3.4 Sulfuro de hidrógeno

El sulfuro de hidrógeno es un compuesto químico gaseoso, incoloro, inflamable, de olor desagradable, formado por un átomo de azufre unido a dos átomos de hidrógeno. Se encuentra de manera natural en emanaciones volcánicas, crudo, gas natural y pantanos, pero también es producido por actividades humanas en refinerías petroleras, plantas petroquímicas, plantas de procesamiento de alimentos, plantas de tratamiento de aguas residuales, entre otras (ATSDR, 2014). Las principales propiedades fisicoquímicas se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas del sulfuro de hidrógeno. Tomado de Lide (2005).

Propiedades	
Formula molecular	H ₂ S
Masa molecular	34,082 g/mol
Densidad	1,393 g/L
Punto fusión	-85,5°C
Punto ebullición	-59,55°C
Presión de vapor*	2181 kPa
Estado físico	Gaseoso
Calor específico	1,0003 J/g K
Temperatura crítica	373,2 K
Presión crítica	8,94 MPa

* Nota: Presión de vapor a 300 K

Chou (2003) menciona que el uso principal del sulfuro de hidrógeno es la producción de azufre y ácido sulfúrico, aunque también puede ser utilizado para la síntesis de otras sustancias químicas las cuales tienen aplicaciones en múltiples industrias. De igual forma, es empleado para la purificación de metales como el níquel y el manganeso, así como en experimentos de laboratorios y en la industria nuclear (Chou, 2003).

Para la *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR, 2014), el sulfuro de hidrógeno es un gas potencialmente peligroso para la salud humana y su efecto va a depender de factores como la concentración del mismo y el tiempo de exposición. Los efectos respiratorios, oculares y neurológicos son los más importantes frente a una exposición. La tabla 5 presenta los principales efectos en la salud de las personas a diferentes concentraciones del gas.

Tabla 5. Efectos a la salud del sulfuro de hidrógeno para distintas concentraciones. Tomado de Chou (2003).

Concentración (mg/m ³)	Efecto
0,011	Umbral de detección de olor.
2,8	Constricción en los bronquios de individuos asmáticos
5,0	Molestia en los ojos
28	Fatiga, pérdida del apetito, dolores de cabeza, irritabilidad, pérdida de la memoria y mareos
>140	Parálisis olfativa
>560	Dificultad respiratoria
>700	Muerte

Una de las fuentes de sulfuro de hidrógeno en la atmosfera son las aguas oceánicas superficiales, en donde la mayor actividad metabólica tiene lugar. Moss (1978) indica que las condiciones para la formación de este gas pueden ser encontradas en áreas que tengan una exposición periódica a la atmosfera, una gran cantidad de materia orgánica y una fuente continua de sulfato, todas condiciones ideales para su formación y escape hacia la atmosfera. Otros ambientes acuáticos favorables para estos procesos son los pantanos y los lagos pocos profundos, donde una elevada cantidad de materia orgánica, deficiencia en oxígeno y el desarrollo de bacterias sulfato-reductoras proveen condiciones ideales (Moss, 1978).

En los yacimientos petroleros el sulfuro de hidrógeno puede ser generado por acción de métodos térmicos durante la recuperación mejorada del petróleo, pero de manera natural también puede ocurrir la generación de este gas. López y Alberdi (1997), elaboraron una revisión sobre los tres principales mecanismos propuestos por la

literatura para la producción del sulfuro de hidrógeno de forma natural en yacimientos petrolíferos, siendo estos la reducción termoquímica de sulfatos, la descomposición térmica de los compuestos azufrados y la reducción microbiana del sulfato.

La reducción microbiana del sulfato consiste en la acción de bacterias las cuales reducen el sulfato presente en el yacimiento, dando como resultado la liberación del sulfuro de hidrógeno. Este es un mecanismo común de generación de sulfuro de hidrógeno a bajas temperaturas en sedimentos recientes, siendo responsable de acumulaciones menores al 5% (López y Alberdi, 1997). Talukdar *et al.* (1989) establecieron que los requerimientos necesarios para que ocurra este mecanismo en un yacimiento petrolífero son: disponibilidad de sulfato, presencia de bacterias reductoras de sulfatos, disponibilidad de materia orgánica, nutrientes inorgánicos, presencia de agua, temperaturas por debajo de los 70°C y condiciones anaeróbicas.

La descomposición térmica de los compuestos organosulfurados consiste en un craqueo térmico de los compuestos ricos en azufre presentes en el petróleo o el querógeno, lo que libera el sulfuro de hidrógeno (López y Alberdi, 1997). Cabe señalar que este proceso depende del contenido inicial de azufre en el petróleo, la temperatura del yacimiento y el tiempo que se mantengan estas condiciones en el mismo. La generación de sulfuro de hidrógeno a partir del querógeno en rocas fuente depende del contenido de carbono y azufre en el querógeno original y del nivel de madurez del mismo (Talukdar *et al.*, 1989).

El último mecanismo involucra la reducción de sulfatos a altas temperaturas para generar sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono. López y Alberdi (1997) señalan que este mecanismo está limitado a la presencia de abundante sulfato en el medio, pudiendo estar presente en las aguas de formación, en el crudo, o como yeso el cual sufre deshidratación con el soterramiento y es abundante dentro de secuencias evaporíticas. Diversas investigaciones consideran que este mecanismo es la única fuente de sulfuro de hidrógeno que contribuye con altas concentraciones de este gas en los yacimientos (mayores al 10%). Las temperaturas para que ocurra este proceso

rondan entre 140 y 150 °C, por lo que ha sido propuesto que el sulfuro de hidrógeno asociado a yacimientos con temperaturas inferiores puede ser consecuencia de la migración desde yacimientos más profundos (López y Alberdi, 1997).

3.5 Marco geológico regional

La Cuenca Oriental de Venezuela está ubicada en la zona centro-este del país formando una depresión topográfica y estructural, limitada al sur por el curso del río Orinoco desde la desembocadura del río Arauca hasta Boca Grande, al oeste por el levantamiento de El Baúl, al norte por la línea que demarca el piedemonte meridional de la Serranía del interior Central y Oriental y hacia el este la cuenca continua por debajo del golfo de Paria y se hunde en el Atlántico al este de la costa del delta del Orinoco. Esta depresión tiene una longitud aproximada de 800 km en sentido oeste-este, una anchura promedio de 200 km de norte a sur y un área aproximada de 165.000 km², abarcando los estados Guárico, Anzoátegui, Monagas y Delta Amacuro (González *et al.*, 1980).

La evolución de esta cuenca es relativamente simple, por haber estado desde el Paleozoico apoyada sobre el borde estable del cratón de Guayana. Suaves movimientos de levantamiento y hundimiento de este borde ocasionaron transgresiones y regresiones extensas, que fueron de gran importancia para el desarrollo final de la cuenca. Se reconocen tres ciclos sedimentarios separados: el primero corresponde al Paleozoico Medio y Superior, el segundo comienza durante el Cretácico Medio haciéndose regresivo durante el Terciario Inferior y el tercero se desarrolló durante el Terciario Superior y fue definitivo para la configuración de la cuenca petrolífera en su estado actual (González *et al.*, 1980).

González *et al.* (1980) mencionan que en la Cuenca Oriental de Venezuela se distinguen ocho áreas principales productoras de petróleo dentro de las cuales está la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO). Esta última representa el borde meridional extremo de la cuenca y su ubicación geográfica es presentada en la figura 8. Desde el punto de

vista práctico, la FPO comienza donde la viscosidad del crudo hace que este producto sea menos comercial o más difícil de recuperar por métodos convencionales.

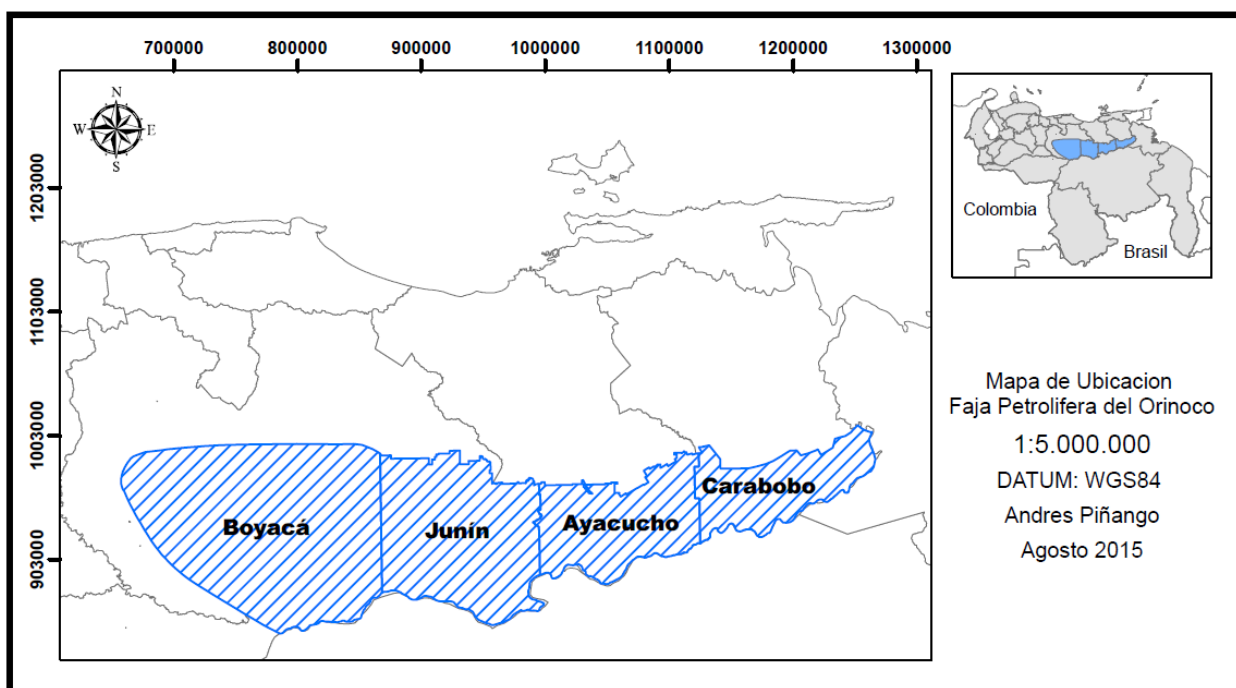


Figura 8. Ubicación geográfica de la FPO.

Desde el punto de vista estructural, la FPO presenta grandes similitudes con el área de Oficina. Los sedimentos tienen rumbo regional este-oeste y buzamiento suave, de alrededor de 3° en la parte sur que aumenta hacia el norte. Las fallas de carácter regional son normales, con rumbos de dos sistemas: uno este-oeste y otro noreste-suroeste; los planos de falla se inclinan unos 45° , unas veces al norte hacia la cuenca y otras al sur, hacia el cratón.

3.6 Marco geológico local

La sección más importante en el área de estudio está representada por el Miembro Morichal, perteneciente a la Formación Oficina de edad Mioceno Temprano-Medio, la cual forma parte de la columna estratigráfica regional de la Cuenca Oriental de Venezuela (figura 9). Key (1977) describe al Miembro Morichal como un intervalo basal de 106 metros de espesor sobre el Grupo Temblador, compuesto por

intercalaciones de lutitas y potentes arenas con espesores del orden de 24-30 metros, a veces totalmente impregnadas por petróleo. Prácticamente las arenas no están consolidadas y su granulometría y escogimiento son variables.

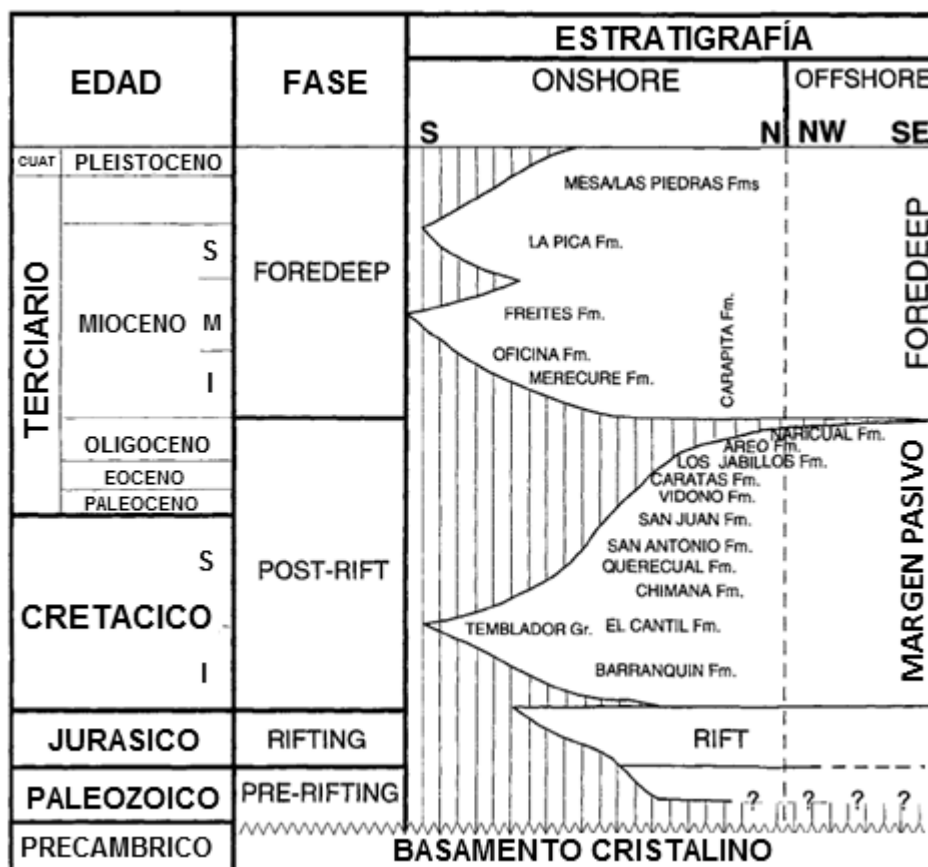


Figura 9. Cronoestratigrafía general de la Cuenca Oriental de Venezuela. Se incluyen las diferentes fases tectónicas. Tomado de Di Croce *et al.* (1999).

Según los estudios de núcleos realizados en el área, el ambiente de sedimentación para esta unidad corresponde a un ambiente fluvio-deltaico en donde las facies predominantes se asocian a deltas dominados por procesos de marea.

Los yacimientos dentro de las arenas de Morichal están distribuidos bajo los bloques de Carabobo y Ayacucho, siendo los del primero los más prolíficos. Hacia el este del área Carabobo, el espesor del miembro Morichal se va reduciendo hasta desaparecer al acuñarse contra el alto de Uverito, lo mismo sucede hacia el sur donde dichas unidades sedimentarias se acuñan contra el Basamento ígneo metamórfico.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el siguiente apartado se describirán detalladamente las distintas técnicas y procedimientos utilizados a lo largo del desarrollo de este trabajo de investigación, así como también la planificación usada para la recolección de las muestras.

4.1 Etapa de campo

La etapa de campo fue realizada en el periodo comprendido entre los días 25/01/2015 y 29/01/2015 y consistió en la recolección de las muestras de crudo correspondientes a 3 pozos distintos (A1, A2 y A3) ubicados en el campo Sinovensa, localizado en el estado Monagas, perteneciente al bloque Carabobo de la Faja Petrolífera del Orinoco (figura 10). Dichas muestras fueron tomadas en cabezal de pozo y se recolectaron en recipientes de polietileno lineal de alta densidad de aproximadamente 2 litros completamente limpios y secos.

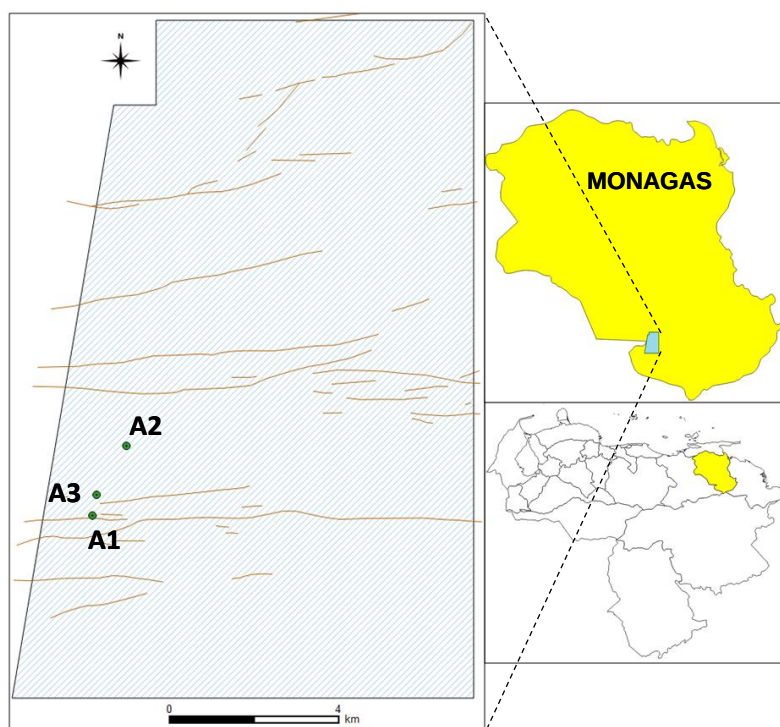


Figura 10. Localización del campo Sinovensa y de los puntos de muestreo (A1, A2 y A3). Las líneas marrones representan las fallas en el campo.

Una vez recolectadas, las muestras fueron transportadas por vía terrestre a los laboratorios de PDVSA Intevep, localizados en la ciudad de Los Teques en el estado Miranda, para ser almacenadas y analizadas siguiendo los procedimientos descritos a continuación.

4.2 Etapa de laboratorio

Las muestras de crudo recolectadas en campo fueron sometidas en el laboratorio a los procedimientos indicados en la figura 11. Todos los análisis fueron realizados en los laboratorios del edificio Sur 2 ubicado en las instalaciones de PDVSA-Intevep. La etapa de laboratorio constó fundamentalmente de dos partes: la caracterización de las muestras y las pruebas experimentales en donde se simuló el proceso de inyección de vapor.

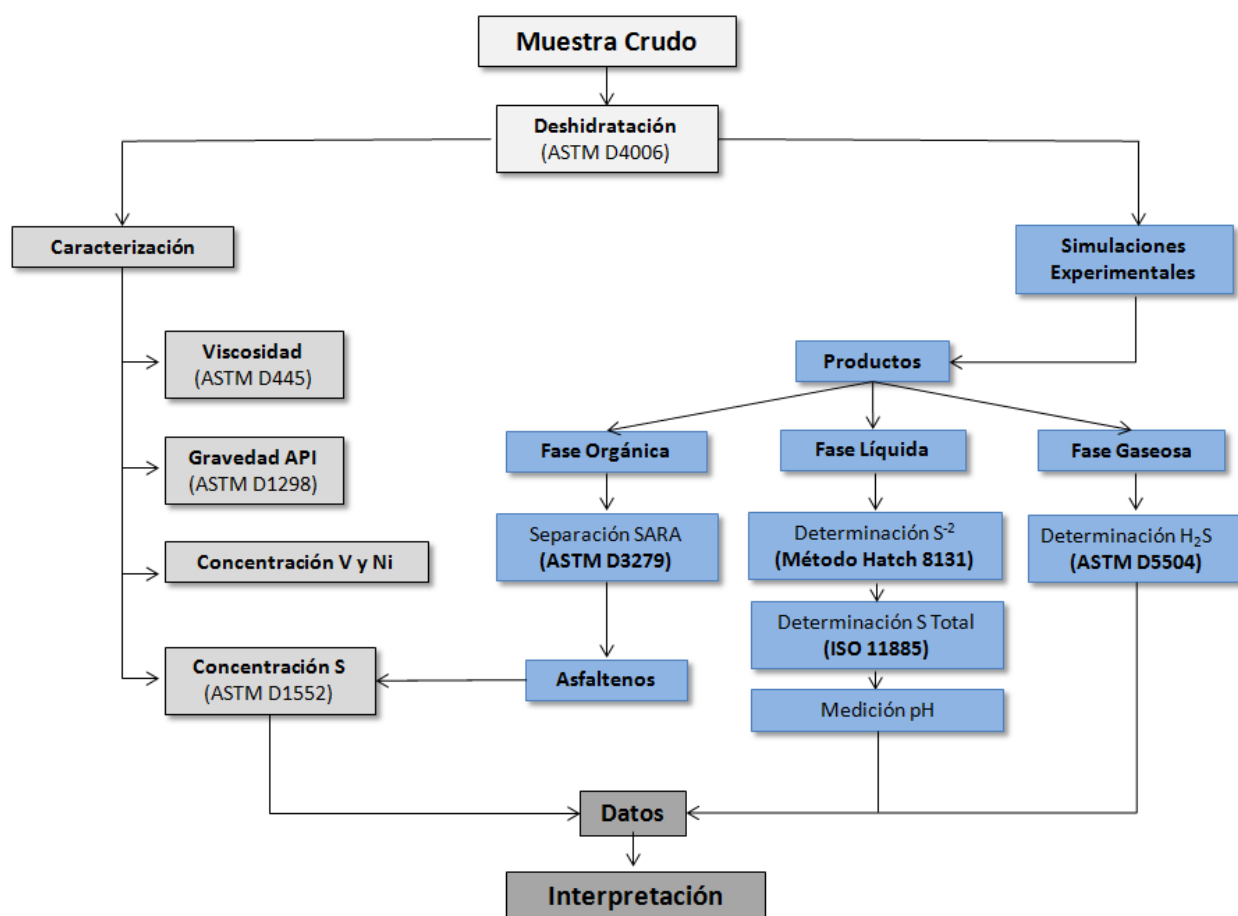


Figura 11. Procedimiento experimental realizado en la etapa de laboratorio para las muestras de crudo recolectadas.

4.2.1 Caracterización de la muestra

En esta etapa se determinaron las propiedades de las muestras recolectadas. Entre estas propiedades se encuentran: la concentración de azufre, vanadio y níquel, la viscosidad y la gravedad API. Además se eliminó el agua presente en el crudo, ya que era un requisito para la determinación de las propiedades mencionadas anteriormente. Los procedimientos utilizados se presentan a continuación:

4.2.1.1 Deshidratación del crudo

La deshidratación de la muestra de crudo fue llevada a cabo mediante la aplicación del método de destilación, utilizando una modificación de los procedimientos descritos en la norma ASTM D4006, dicha modificación radica en que no se añadió ningún solvente al sistema. Para la deshidratación la muestra de crudo fue calentada de forma gradual utilizando una manta de calentamiento con la finalidad de evaporar toda el agua presente. La temperatura máxima alcanzada durante la deshidratación de las muestras estuvo controlada por el contenido de agua en las mismas, por lo cual existen variaciones, alcanzándose temperaturas entre 105 y 130 °C. El vapor de agua desprendido pasó por una columna de destilación simple y después por un refrigerante, donde condensó y fue recolectado en un balón de destilación.

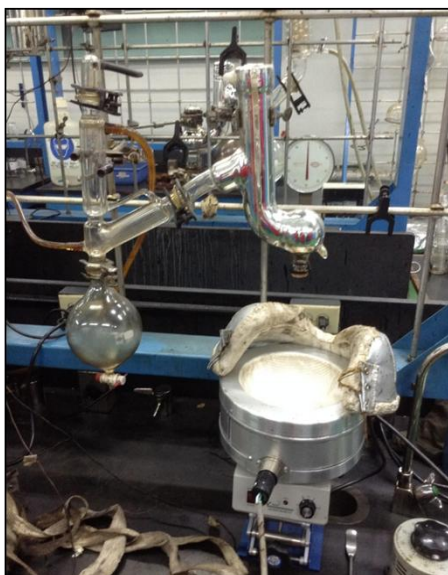


Figura 12. Montaje empleado para la deshidratación de las muestras de crudo.

4.2.1.2 Determinación de la gravedad API

Para determinar la densidad específica del crudo, así como también la gravedad API fue utilizado el método del hidrómetro, siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D1298. Este paso consistió en la introducción de un densímetro de vidrio en un recipiente que contenía 300 mL de la muestra de crudo, tomando nota de la temperatura y de la lectura del densímetro cuando este último se estabilizó. Estos valores fueron usados posteriormente para calcular la gravedad API siguiendo la siguiente fórmula:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{(\text{gravedad específica a } 60^{\circ}F)} - 131,5$$

4.2.1.3 Determinación de la viscosidad

Para determinar la viscosidad de las muestras de crudo se siguieron los procedimientos descritos en la norma ASTM D445, los cuales contemplan el cálculo de la viscosidad cinemática y la viscosidad dinámica de líquidos transparentes y opacos mediante el uso de viscosímetros de vidrio. Para esto se usaron 250 mL de la muestra de crudo, permitiendo realizar las medidas de viscosidad bajo tres temperaturas distintas: 88, 100 y 135 °C. Dichas temperaturas se seleccionaron teniendo en cuenta que la muestra presentaba una gran resistencia a fluir a temperatura ambiente. El procedimiento consistió en el llenado de un viscosímetro *Cannon-Fenske* con la muestra, la estabilización de la temperatura utilizando un baño de agua y la medición del tiempo que tardaba el crudo en fluir entre unas marcas presentes en el viscosímetro. Con el tiempo y la constante del viscosímetro fue posible calcular la viscosidad cinemática, y multiplicando esta última por la densidad de la muestra se determinó la viscosidad dinámica.

4.2.1.4 Determinación de la concentración de azufre

Para determinar la concentración de azufre presente tanto en el crudo como en los asfaltenos, fue utilizado un analizador elemental marca LECO modelo CHNS-932

(figura 13) siguiendo los procedimientos de la norma ASTM D1552. Este paso consistió en pesar aproximadamente 1 mg de muestra en una celda de estaño, la cual fue introducida en el equipo a una temperatura de 1350°C bajo atmosfera de oxígeno puro. En estas condiciones todo el azufre presente en la materia orgánica pasó a formar dióxido de azufre (SO_2) y el resto de los productos de la combustión fueron adsorbidos al pasar a través de varios filtros. Finalmente el SO_2 fue detectado por un detector infrarrojo acoplado al equipo, y la señal resultante fue transformada para dar una medida directa del porcentaje de azufre presente en la muestra. La exactitud de la medida fue controlada mediante la medición de una muestra de referencia. Adicionalmente se realizaron réplicas de las muestras para hacer un seguimiento de la reproducibilidad del método.

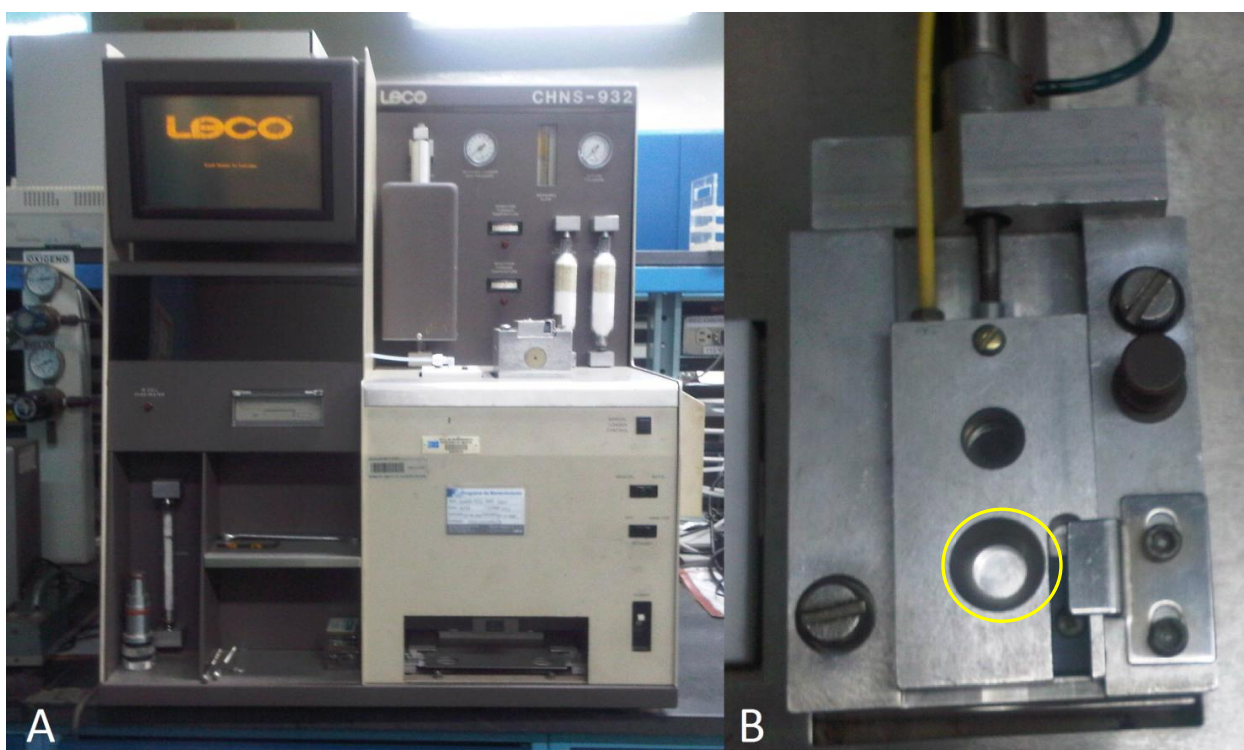


Figura 13. (A) Equipo LECO CHNS-932 utilizado para medir la concentración de azufre en las muestras de crudo. (B) Detalle del puerto de entrada de la muestra. La celda de estaño que contenía la muestra se colocaba en la boca del equipo (en amarillo) la cual se abría y dejaba caer la muestra hacia el horno.

4.2.1.5 Determinación de la concentración de vanadio y níquel

La determinación de las concentraciones de V y Ni presentes en las muestras de crudo se realizó mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X utilizando un equipo Bruker modelo S4 Explorer (figura 14). El proceso consistió en colocar aproximadamente 7 gramos de la muestra previamente deshidratada en una capsula de plástico, la cual fue acoplada a un portamuestra e introducida en el equipo (bajo atmosfera de helio) para la determinación. Se utilizó un tubo emisor de rodio, un cristal de LiF y un detector de centelleo para el caso del níquel y un detector de flujo para el vanadio. El tiempo de análisis fue de aproximadamente 8 minutos.



Figura 14. Equipo de Fluorescencia marca Bruker modelo S4 Explorer utilizado para la determinación de las concentraciones de vanadio y níquel.

4.2.1.6 Separación de las distintas fracciones del crudo

En este paso se separaron los distintos constituyentes de la muestra de crudo: hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos. Para ello inicialmente se precipitaron los asfaltenos mediante la adición de *n*-heptano (grado analítico) en una relación solvente/crudo igual a 40/1 siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D3279. Separados los asfaltenos se pesaron 100 mg de los maltenos, se disolvieron en *n*-hexano y se inyectaron en un equipo HPLC marca WATERS provisto de un controlador 600, un detector rotatable de absorbancia 486 y un refractómetro diferencial 410 para separarlos en sus componentes principales: hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas. La muestra pasó por una columna de 90 centímetros de largo rellena con gel de sílice y las condiciones fueron ajustadas para que los hidrocarburos saturados eluyeran a los 8 minutos después de la inyección bajo un flujo de *n*-hexano y los hidrocarburos aromáticos a los 18 minutos, utilizando de igual forma *n*-hexano como eluyente. Las resinas quedaron adsorbidas en una pre-columna, y se extrajeron utilizando una mezcla de 80% diclorometano, 10% metanol y 10% acetona. Finalmente se evaporaron los solventes de todas las fracciones para realizar la cuantificación de cada una de ellas.

4.2.2 Simulaciones experimentales

Con la finalidad de evaluar el potencial de generación de sulfuro de hidrógeno de la muestra de crudo bajo condiciones de inyección de vapor, se realizaron 10 pruebas bajo distintas condiciones de temperatura y tiempo (tabla 6). Cada una de estas pruebas se realizó por duplicado teniéndose un total de 20 experimentos. Estas pruebas fueron llevadas a cabo en reactores de acero inoxidable tipo *Batch*, los cuales tenían un volumen de 75 mL (figura 15). La muestra de crudo seleccionada para estos experimentos fue la correspondiente al pozo A, ya que era la que contenía menor cantidad de agua y por lo tanto había estado sometida a la temperatura más baja durante la deshidratación.



Figura 15. Reactores de acero inoxidable 316 de 75 mL tipo *Batch* utilizados en las simulaciones. En la parte superior se puede observar las distintas válvulas y el transductor de presión.

Tabla 6. Condiciones experimentales utilizadas en los experimentos de acuatermolisis.

Experimento	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)
1	150	6
2		24
3		72
4		120
5		168
6	250	6
7		24
8		72
9		120
10		240

Para cada prueba se siguió el siguiente procedimiento:

- 1) Pesar 10 gramos de la muestra de crudo y transferirlos a un reactor limpio y completamente seco.

- 2) Añadir 30 gramos de agua desionizada al interior del reactor y posteriormente cerrar y asegurar la tapa del mismo gracias a los 6 tornillos ubicados en la parte superior.
- 3) Colocar el reactor en el equipo multireactor marca Parr modelo 5000 (figura 16) y programar la temperatura y tiempo de acuerdo con a las condiciones experimentales mencionadas anteriormente.



Figura 16. Reactores dentro del equipo multireactor Parr 5000 durante el transcurso de una prueba.

- 4) Inyectar nitrógeno puro para evaluar la presencia de fugas y ajustar la presión del sistema a 700 psi. La cantidad de nitrógeno inyectado dependía de la temperatura del experimento: para los ensayos a 150 °C era necesario inyectar 540 psi de nitrógeno, mientras que para los ensayos a 250 °C la cantidad se reducía a 360 psi. Estos valores fueron obtenidos después de realizar una serie de pruebas.
- 5) Monitorear el avance del experimento mediante el uso de sensores de temperatura (termocupla) y presión (transductor) los cuales se encontraban conectados a un controlador de procesos marca Parr modelo 4871 y una computadora (figura 17).

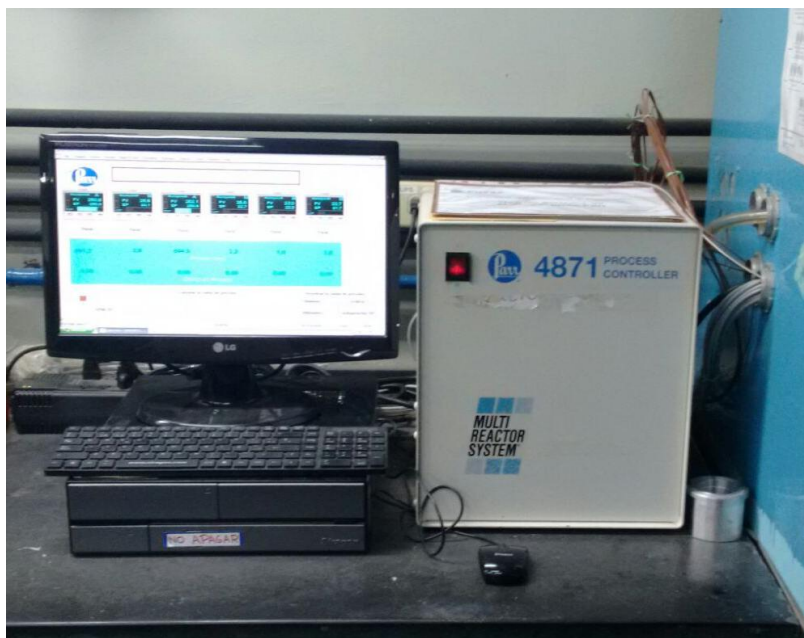


Figura 17. Sistema utilizado para monitorear los experimentos de acuatermólisis. Los sensores se encontraban conectados al controlador de procesos, el cual a su vez enviaba la información en tiempo real sobre las condiciones de los reactores a la computadora.

- 6) Tomar una muestra de gas al final de cada experimento. La recolección de la muestra de gas se realizó utilizando la válvula de gases presente en la tapa del reactor (figura 18), a la cual se le añadió una llave micrométrica para controlar el flujo del gas y una tubo de teflón, el cual conducía el gas del reactor hasta las bolsas de muestreo (figura 19). Las bolsas de muestreo estaban hechas de un material especial resistente a la corrosión (fluoruro de polivinilo) y se encontraban al vacío. El procedimiento para la recolección del gas involucraba la apertura de las llaves, el escape de una pequeña cantidad del gas (con la finalidad de desplazar todo el aire presente en la llave y el tubo de teflón) y posteriormente el llenado de las bolsas. La recolección del gas fue realizado en todos los casos a 80 °C para mantener las mismas condiciones en el interior del reactor. Esta temperatura fue seleccionada ya que era la máxima temperatura que soportaban las bolsas de muestreo.

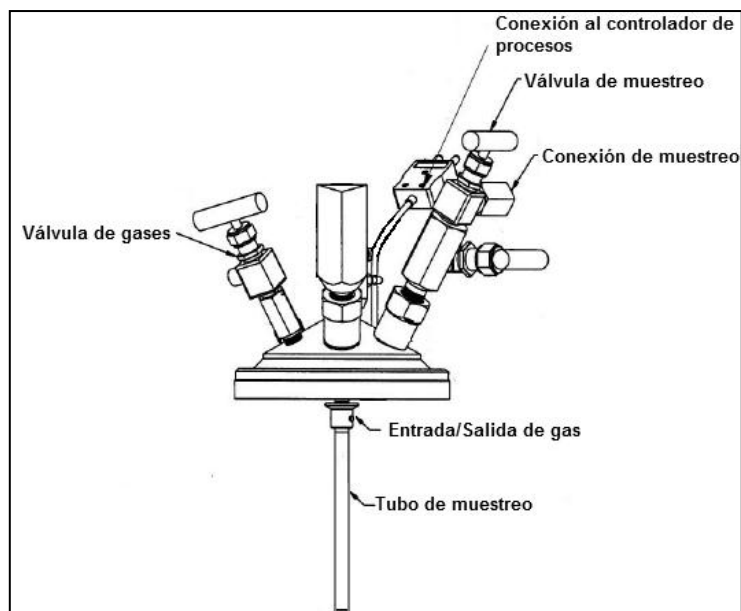


Figura 18. Representación gráfica del cabezal del reactor. Los sensores se encuentran ubicados en la base del cabezal. El tubo de muestreo sirve para la recolección de muestras líquidas, mientras que la recolección de la fracción gaseosa se realizó por la válvula de gases.



Figura 19. Montaje utilizado para la recolección de las muestras gaseosas. La llave micrométrica utilizada para regular el flujo de gas que sale del reactor se encuentra resaltada. El gas era conducido por el tubo de teflón hasta la bolsa, para después ser analizado.

7. Burbujear el exceso de gas en una solución de hidróxido de sodio y recolectar la fase orgánica (crudo) y la fase acuosa presentes en el interior del reactor. Para la recolección de la fase acuosa se utilizaba una inyectora de 20 mL, a la cual se le añadía un filtro de 0,45 micrómetros en la punta a través del cual se hacía circular el agua, esto con la finalidad de retener parte del crudo que hubiese pasado a la inyectora. La fase orgánica se recolectaba al final, inclinando el reactor hasta que el crudo caía por acción de la gravedad en viales de vidrio preparados para tal fin. En ambos casos el reactor se encontraba abierto.

Al finalizar los pasos anteriores, y antes de iniciar una nueva prueba fue necesario limpiar los reactores, para así eliminar el crudo que quedaba adherido a las paredes de los mismos. Para esto se utilizó un desengrasante industrial y para eliminar cualquier resto orgánico una pequeña cantidad de diclorometano.

4.2.2.1 Determinación de la concentración del sulfuro de hidrógeno

El sulfuro de hidrógeno generado a partir de la interacción crudo-vapor en los reactores tipo *Batch* fue determinado utilizando un cromatógrafo de gases marca *Agilent Technologies* modelo 6890N, siguiendo los procedimientos descritos en la norma ASTM D5504. Para ello se inyectó 1 cc del gas generado durante la acuatermólisis en el sistema de inyección del equipo, permitiendo separar los distintos componentes azufrados a lo largo de la columna cromatográfica e identificar el sulfuro de hidrógeno mediante un detector de quimioluminiscencia. Los picos resultantes fueron integrados con la finalidad de cuantificar tanto el sulfuro de hidrógeno como el resto de los compuestos azufrados presentes en la fracción acuosa.

4.2.2.2 Determinación del sulfuro presente en el agua

La determinación de la concentración de sulfuro en el agua presente en el reactor después de las reacciones de acuatermólisis fue llevada a cabo siguiendo el método Hatch 8131 utilizando un espectrofotómetro marca Hatch, modelo DR 2800 con detector de arreglo de diodos (figura 20). Este método consiste en la formación de azul

de metileno a partir de la reacción del sulfuro presente en el agua con sulfato de N,N-dimetil-p-fenilendiamina, dicromato de potasio y ácido sulfúrico. Para ello se tomó 1 mL de la fracción acuosa a la cual se le añadieron 9 mL de agua desionizada dentro de un recipiente especial. A esta solución se le añadieron 0,5 mL de los reactantes y se dejó reaccionar durante 5 minutos. Al finalizar este tiempo la concentración de la especie formada fue determinada mediante el uso del espectrofotómetro a una longitud de onda de 665 nm y con esta información y teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción fue calculada la concentración del sulfuro disuelto originalmente en el agua.



Figura 20. Equipo Hatch DR2800 utilizado para determinar el sulfuro presente en las muestras acuosas. En la imagen se observa también el envase de los reactivos utilizados y el recipiente empleado para la medición.

4.2.2.3 Determinación del azufre presente en el agua

La concentración de azufre en el agua fue medida mediante la técnica de espectroscopia de emisión atómica acoplada a plasma (ICP-EEA) siguiendo el procedimiento descrito en la norma ISO 11885. Para ello se usaron 10 mL de la

muestra proveniente del reactor, la cual se inyectó en el equipo, en donde fue nebulizada y los átomos de azufre presentes se excitaron por la acción del plasma, emitiendo radiación en una longitud de onda característica. Como la concentración de un elemento guarda una relación lineal con la intensidad de la señal proveniente de la emisión, se construyó una curva de calibración entre 0,1 y 50 mg/L para determinar la cantidad de azufre presente en las muestras. Fue utilizada una longitud de onda de 182,036 nm y un equipo de emisión atómica marca Varian, modelo Vista-Pro, equipado con un nebulizador de flujo paralelo marca Burgener, modelo Mira Mist. Las temperaturas alcanzadas por el equipo se encuentran entre los 7000 y 8000 K. Para controlar la reproducibilidad de la medida cada muestra fue analizada por triplicado.

4.2.2.4 Determinación del pH

Para la determinación del pH se utilizaron 10 mL de la fracción acuosa y un medidor multiparamétrico marca Hatch modelo HQ40D (figura 21). El procedimiento consistió en introducir la sonda de pH dentro de la alícuota y anotar el valor mostrado por el equipo. Este procedimiento se repitió un total de 3 veces.



Figura 21. Medidor multiparamétrico Hatch HQ40D utilizado para la medición de pH.

5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este apartado se presentan los resultados obtenidos a partir de las diversas pruebas realizadas, con la intención de discutir su significado y establecer la relación de los mismos con los objetivos planteados al inicio de esta investigación. De acuerdo con el protocolo experimental, este apartado consta de dos secciones: los resultados correspondientes a la caracterización de las muestras de crudo y los resultados provenientes de los ensayos llevados a cabo en los reactores, los cuales representan la parte central de este trabajo.

5.1 Caracterización de las muestras de crudo

Los resultados de gravedad API y composición elemental (V, Ni y S) son mostrados en la tabla 7.

Tabla 7. Gravedad API y concentración de V, Ni y S de los crudos pertenecientes a los pozos estudiados.

Pozos	°API	V (mg/L)	Ni (mg/L)	S (% m/m)	V/Ni	V/(V+Ni)
A	6,8	437	95	3,74	4,60	0,8214
B	7,8	410	95	4,11	4,34	0,8127
C	7,9	434	98	4,20	4,42	0,8155

El estudio de estas características permite obtener información sobre el origen y los procesos de alteración que sufrieron estos crudos. En primer lugar, los valores de gravedad API por debajo de 10 permiten clasificar estos crudos como extrapesados. Además de la baja gravedad API, otra característica de los crudos extrapesados es su elevada viscosidad. En la figura 22 se observa el grafico de viscosidad vs. temperatura obtenido para el crudo del pozo A, y también se muestran los datos correspondientes a otros yacimientos de crudo pesado a nivel mundial (Farouq, 2003). Queda claro que la viscosidad del crudo A es similar al de otros yacimientos de crudo pesado y

extrapesado, presentando la mayor similitud con los crudos del campo Jobo, el cual se encuentra ubicado al norte de la zona de estudio y comparte características con los crudos estudiados en este trabajo.

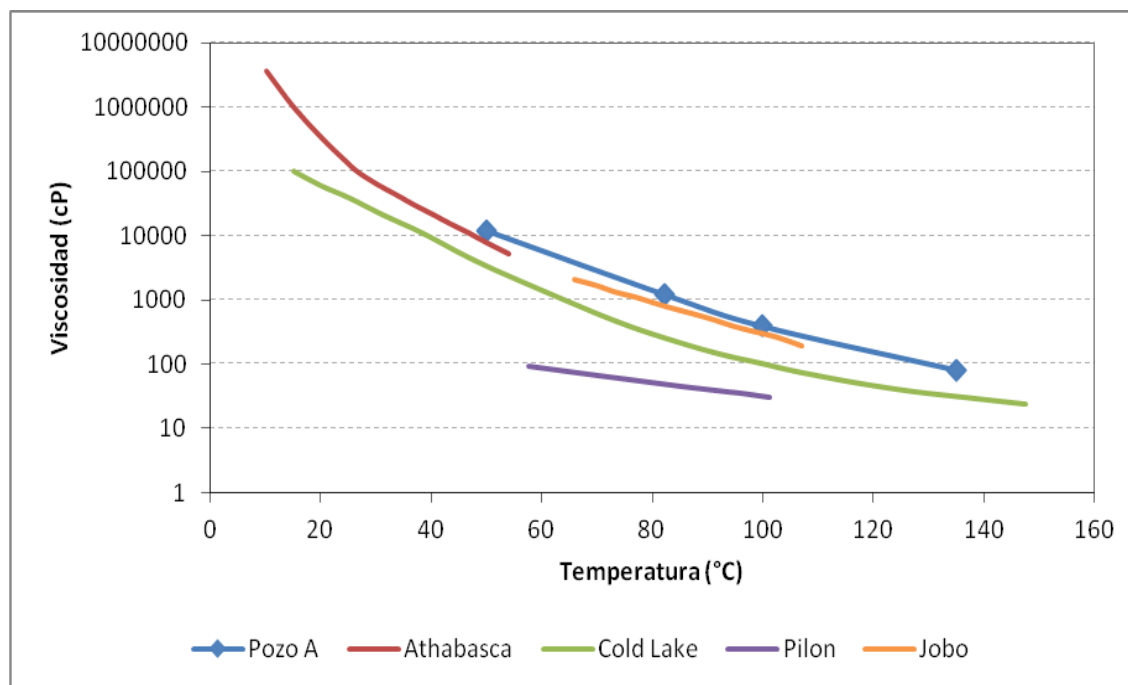


Figura 22. Viscosidad vs. temperatura para el crudo A y otros crudos pesados y extrapesados del mundo.

Los crudos extrapesados pueden provenir de rocas fuentes inmaduras como también de crudos maduros los cuales sufrieron procesos de alteración, tales como biodegradación. Es por esto que características como el contenido de azufre son utilizadas para evaluar la presencia o no de estos procesos de alteración. La figura 23 muestra que para los tres crudos evaluados el contenido de azufre es elevado y la gravedad API es baja. Esto ha sido reportado por varios autores (Hunt, 1995; Wenger *et al.*, 2002) como consecuencia de la biodegradación, ya que la misma disminuye el contenido de hidrocarburos de baja masa molecular en el crudo (aumentando de manera relativa el contenido de compuestos NSO, reduciendo la gravedad API) y además aumenta el contenido de azufre en el crudo. Esta información, junto a la distribución de las fracciones constituyentes del crudo (figura 26) permite inferir que las tres muestras de crudo se encuentran biodegradadas, y que este proceso es el

responsable de las características físicas y químicas observadas. Sin embargo, es necesario el uso de otras herramientas (como biomarcadores) para establecer el grado de alteración.

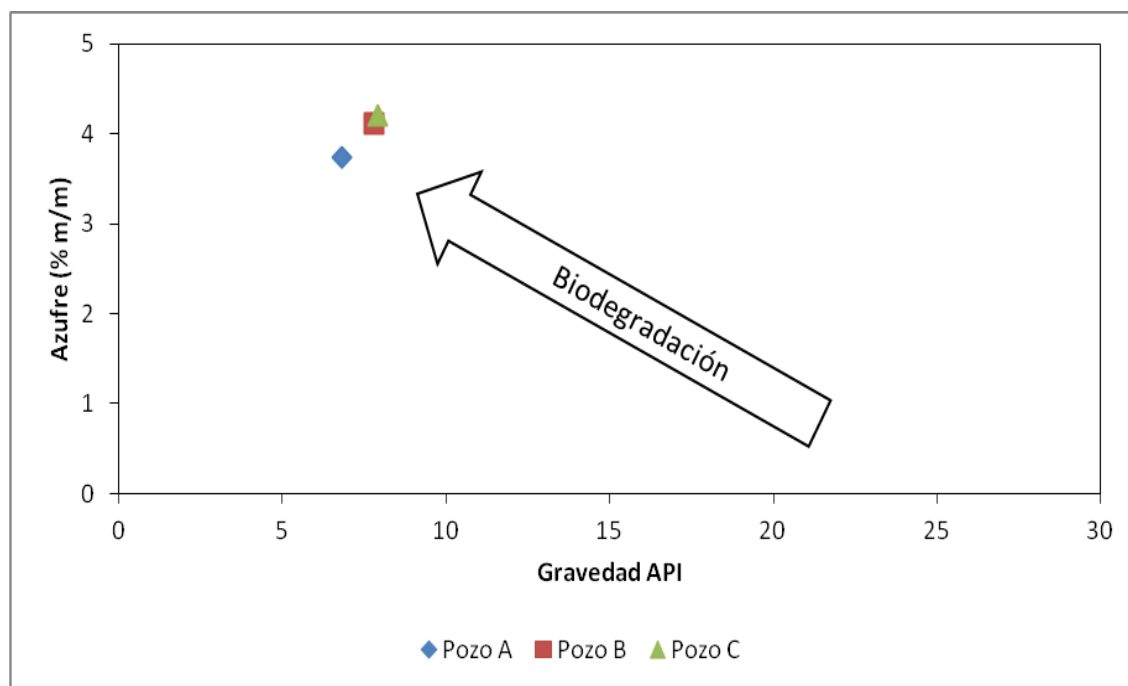


Figura 23. Azufre vs. °API de los crudos evaluados.

La composición elemental de un crudo también puede dar pistas sobre las condiciones fisicoquímicas presentes al momento de la depositación del material que dio origen a la roca fuente. El contenido de vanadio y níquel en el crudo y más específicamente la relación de estos elementos (V/Ni y V/V+Ni) es usada ampliamente como una herramienta geoquímica para establecer las condiciones redox que estuvieron presentes en el momento de la depositación de la roca fuente y para correlaciones crudo-crudo. El fundamento del uso de estas especies tiene que ver con su comportamiento en el ambiente de sedimentación: en condiciones óxicas a disóxicas la incorporación de V a la materia orgánica se encuentra limitada por su estado de oxidación, favoreciendo la incorporación de Ni a la materia orgánica; por otro lado, en condiciones fuertemente reductoras el níquel se encuentra formando sulfuros, mientras que el vanadio se encuentra como el ion vanadilo (VO^{+2}), permitiendo así la formación

de complejos organometálicos muy estables (aumentando su concentración en la materia orgánica) (Lewan, 1984).

Los valores de V/Ni y $V/(V+Ni)$ mayores a 1 y a 0,5 respectivamente sugieren que las condiciones presentes durante la depositación de la roca fuente eran reductoras (Lewan, 1984). La figura 24, propuesta por Galarraga *et al.* (2008) permite inferir que las condiciones de sedimentación fueron anóxicas y que la litología de la roca fuente es predominantemente carbonática.

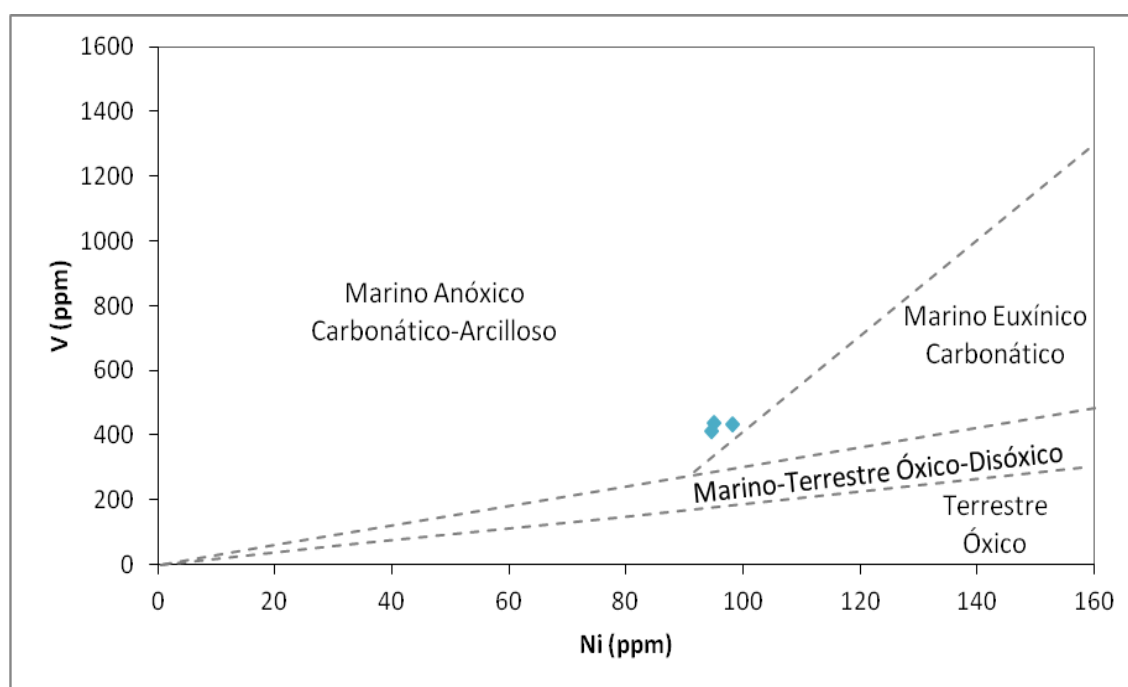


Figura 24. Condiciones redox presentes durante la sedimentación a partir de la concentración de V y Ni para los 3 crudos estudiados

Los resultados para los tres crudos (tabla 7) muestran que las concentraciones de V y Ni son muy similares, siendo las concentraciones promedio de 427 ppm para V y 96 ppm para Ni. Comparando estos resultados con los reportados por Casalins (2013) para otros pozos dentro del campo (figura 25) se puede observar una excelente correlación, lo que sugiere la existencia de una sola familia de crudos. López y Lo Mónaco (2010) identificaron tres familias de crudos en la Faja Petrolífera del Orinoco

basados en estas relaciones, siendo los crudos evaluados en este estudio similares al grupo II ($V/Ni = 4,4 \pm 0,2$) descrito por López y Lo Mónaco (2010).

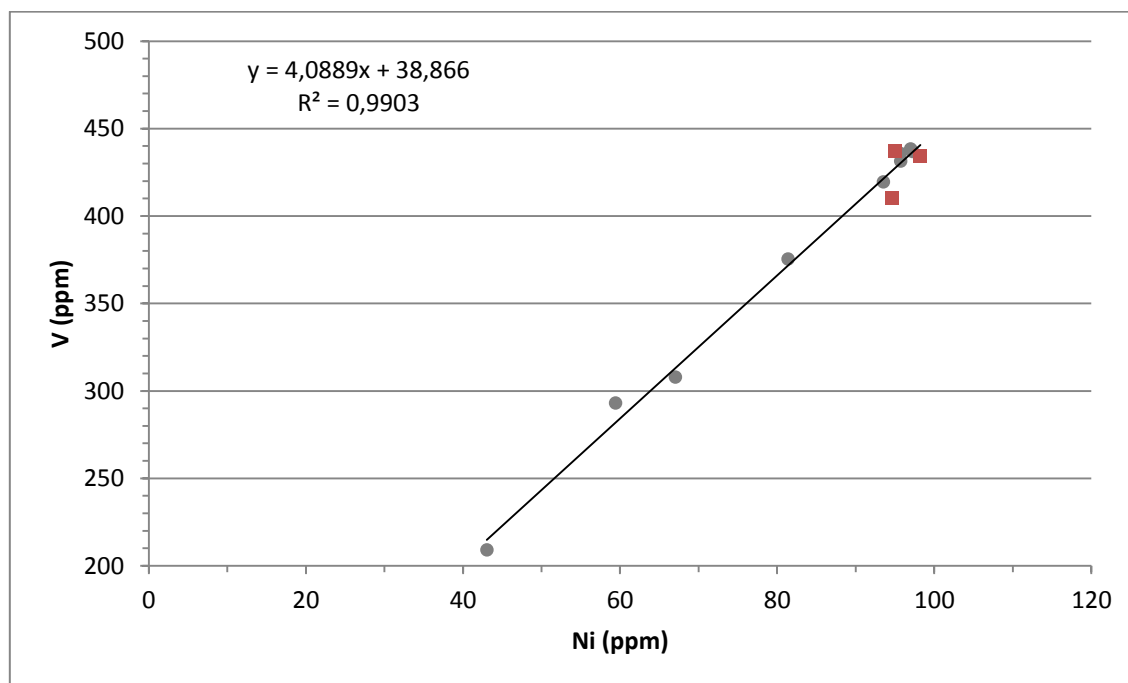


Figura 25. Concentración de V vs. Ni. Los datos de los pozos estudiados en este trabajo se presentan en rojo, mientras que en gris se encuentran los datos de otros pozos del área (Casalins, 2013).

Los tres crudos estudiados presentan una baja proporción de hidrocarburos saturados y un gran porcentaje de compuestos de alta masa molecular (figura 26) (apéndice 8) coincidiendo con lo esperado para crudos extrapesados. La similitud en la composición molecular de estos tres crudos confirma que pertenecen a una misma familia.

En resumen, los crudos provenientes de los pozos estudiados son extrapesados, con una elevada viscosidad y pertenecen a una única familia. La roca fuente que le dio origen a los mismos fue depositada bajo condiciones reductoras con una litología predominantemente carbonática. Estos crudos se encuentran biodegradados y su contenido de azufre es elevado (mayor al 3%). Este último parámetro resulta de gran relevancia en geoquímica de producción ya que la aplicación de métodos térmicos de

recuperación, tales como inyección de vapor, pueden producir cantidades significativas de sulfuro de hidrógeno. Este último punto será tratado con más detalle a continuación.

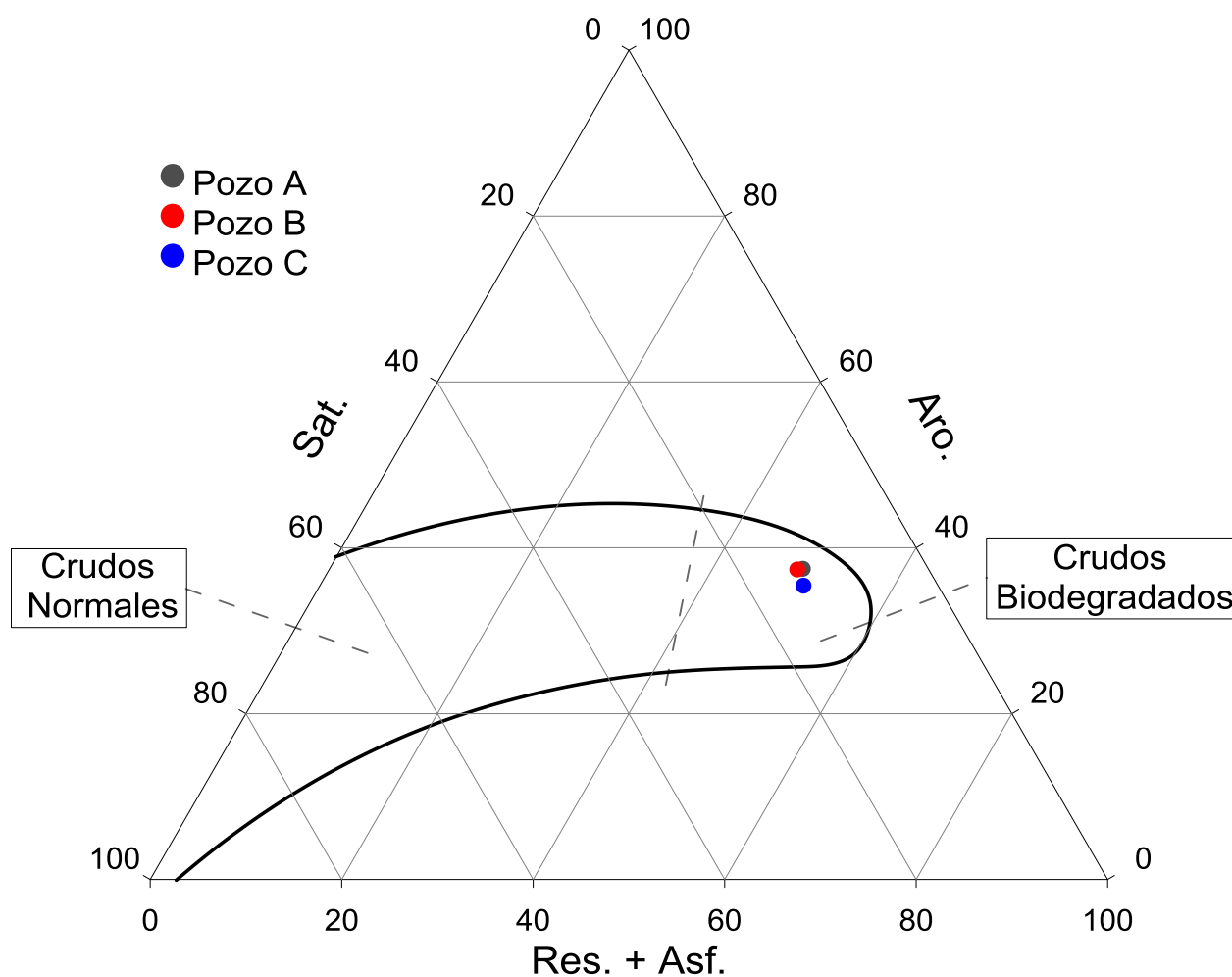


Figura 26. Composición SARA de los tres crudos estudiados.

5.2 Simulaciones experimentales

Para evaluar la generación de sulfuro de hidrógeno mediante reacciones de acuatermolisis las fases gas, agua y crudo fueron analizadas durante los ensayos experimentales. Los resultados obtenidos para cada una de estas fases se presentan a continuación.

5.2.1 Fase gaseosa

Debido a su naturaleza, el sulfuro de hidrógeno generado por las reacciones acuatermólicas se encontró de manera predominante en esta fase. La concentración de este gas para los dos ensayos realizados a 150 °C se presenta en la figura 27

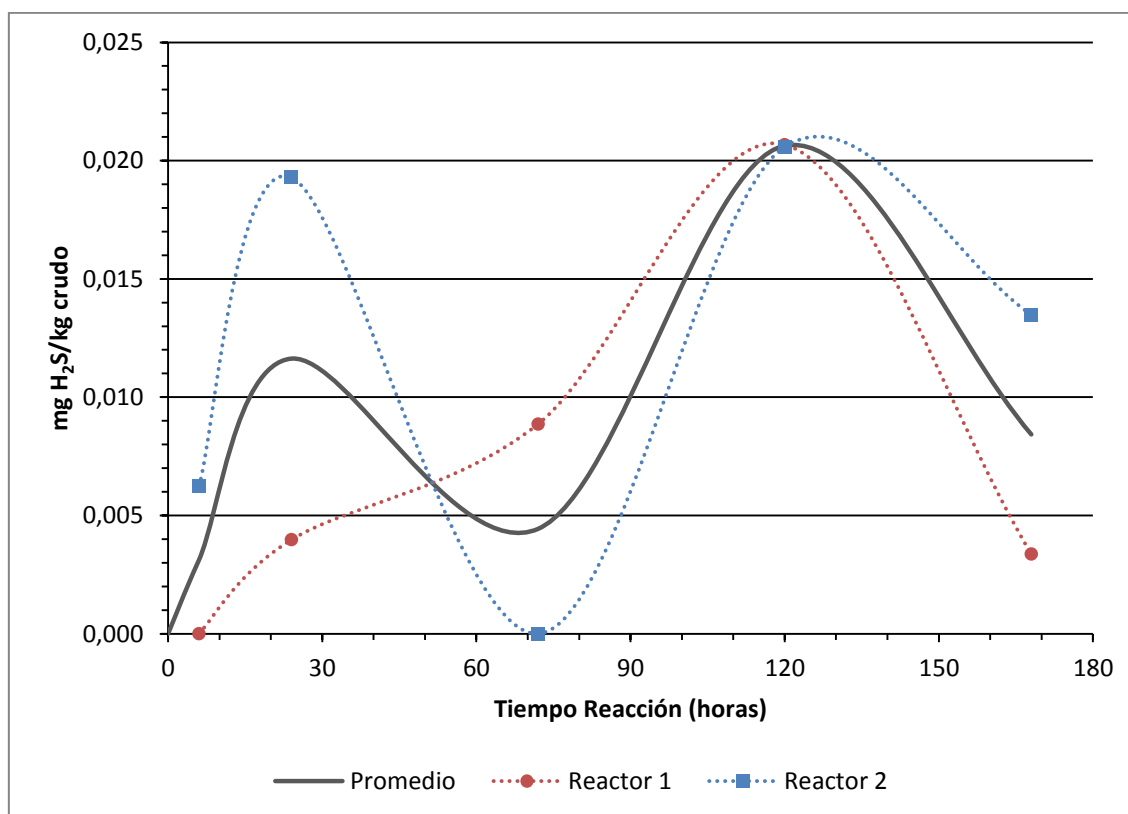


Figura 27. Sulfuro de hidrógeno generado a 150 °C en función del tiempo de reacción.

En términos generales la concentración de sulfuro de hidrógeno en esta fase incrementa con el tiempo, alcanzando su máximo de generación (0,02 $\text{mg H}_2\text{S/kg}$ crudo) a las 120 horas, tiempo a partir del cual la concentración muestra una disminución. Por su parte los resultados correspondientes al sulfuro de hidrógeno generado a 250 °C se muestran en la figura 28.

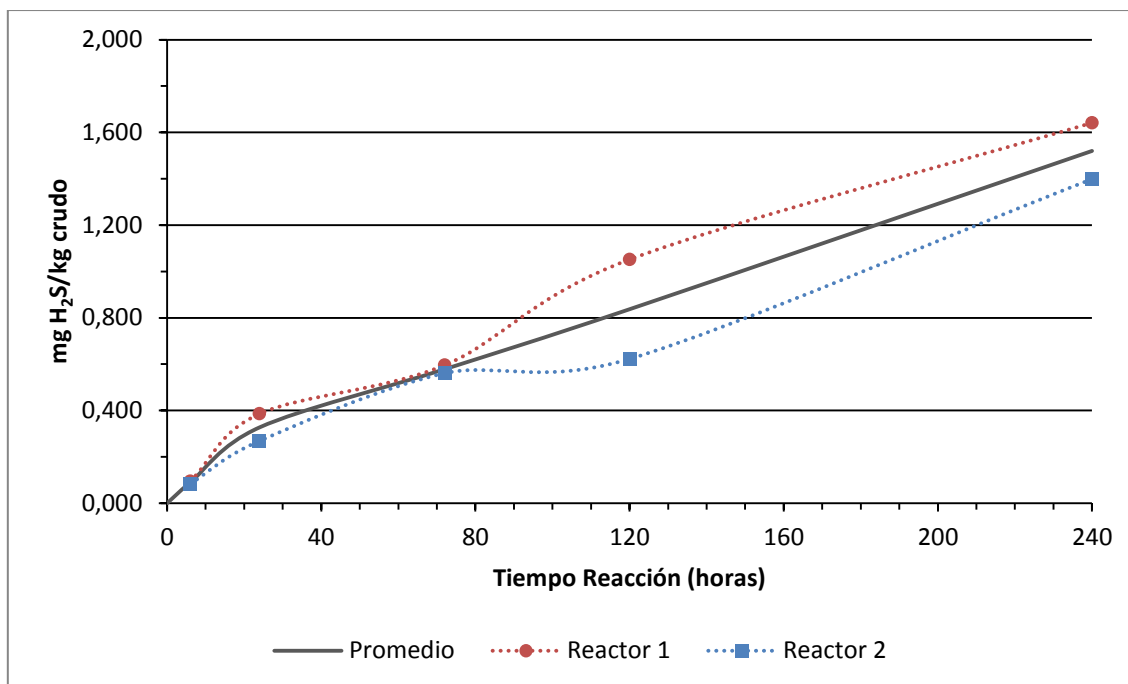


Figura 28. Sulfuro de hidrógeno generado a 250 °C en función del tiempo de reacción.

Bajo esta temperatura el comportamiento del gas es mucho más lineal que en el caso anterior, aumentando la concentración del sulfuro de hidrógeno a medida que transcurre el tiempo de la reacción, siendo la máxima cantidad promedio generada 1,52 mg de H₂S/kg de crudo. A diferencia de los resultados obtenidos a 150 °C a esta temperatura no se observa ninguna disminución o un *plateau* en la concentración, sugiriendo que pueden alcanzarse concentraciones aún mayores para tiempos de reacción más largos, siendo este el motivo por el cual se decidió realizar estas pruebas durante un periodo de tiempo mayor que las pruebas a 150 °C.

Comparando los resultados promedios de los dos ensayos (figura 29) puede observarse que más allá de las diferencias obtenidas en función del tiempo de reacción existe una variación significativa en la cantidad de gas generado, siendo mayor por dos órdenes de magnitud a 250 °C. Esta tendencia de generar más sulfuro de hidrógeno con el incremento de la temperatura ha sido reportada prácticamente por todos los autores, desde Hyne *et al.* (1982) hasta la actualidad. Si bien el efecto de la

temperatura será discutido más adelante con mayor detalle, es evidente que este fenómeno ocurre por la mayor cantidad de energía cinética presente a temperaturas más altas.

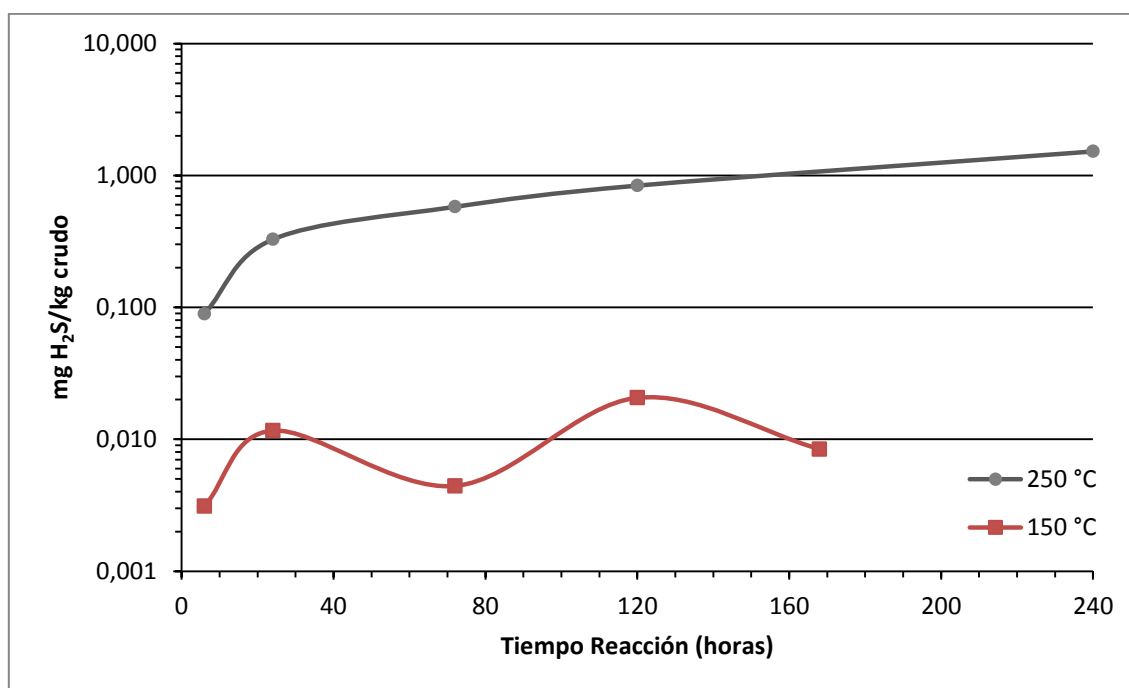


Figura 29. Comparación entre la generación promedio de sulfuro de hidrógeno para las dos temperaturas estudiadas.

Otro punto de comparación entre los dos experimentos fue el contraste observado en la dispersión de los resultados, siendo mayor para los experimentos a 150 °C. La diferencia entre los resultados provenientes de los dos reactores será analizada posteriormente, pero en este caso es atribuido a las bajas concentraciones de H₂S generado a esta temperatura. El sulfuro de hidrógeno es un gas altamente reactivo el cual es muy susceptible a cambios en su concentración por reacciones con otros gases, principalmente el oxígeno, por lo que al tener concentraciones mucho menores que a 250 °C la pérdida por reacción del gas se hace más significativa.

Siguiendo el modelo de reacción propuesto por Hyne *et al.* (1982) (ecuación 1) puede observarse que además del sulfuro de hidrógeno, también son formados gases

como CO_2 y H_2 . En la fracción gaseosa de los ensayos a $150\text{ }^\circ\text{C}$ estos gases no fueron detectados, pero si a los $250\text{ }^\circ\text{C}$. La concentración promedio de estos gases se muestra en la figura 30:

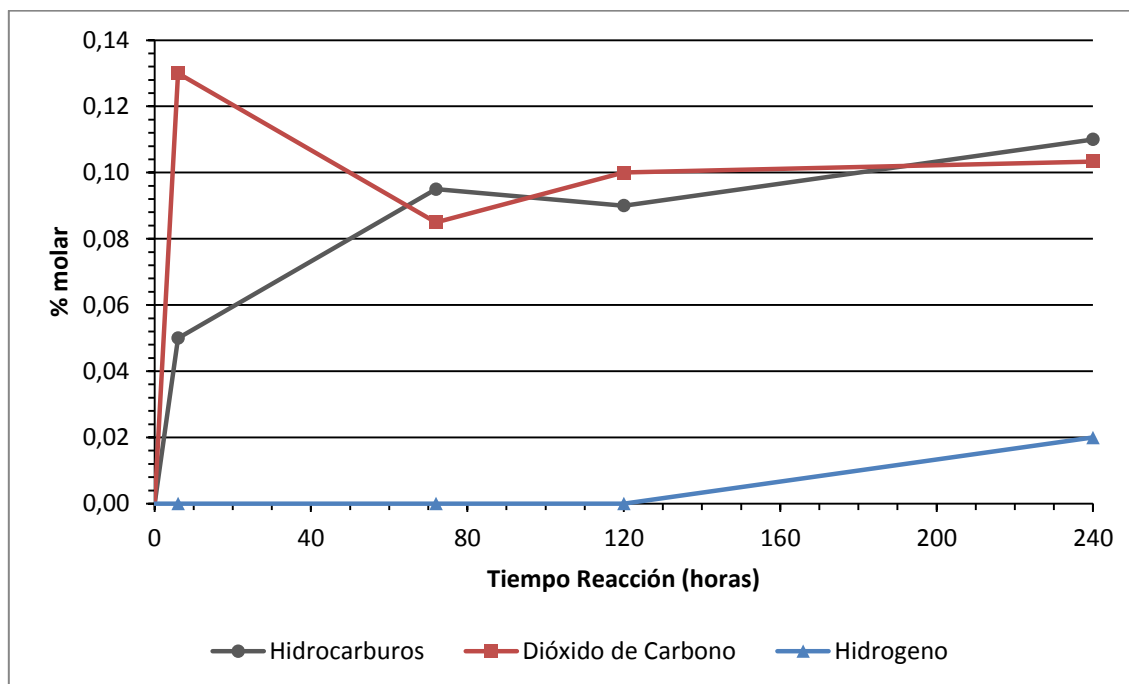


Figura 30. Concentración promedio de otros compuestos gaseosos generados a $250\text{ }^\circ\text{C}$. Los valores de hidrocarburos corresponden a la sumatoria de los hidrocarburos de baja masa molecular (de C_1 a C_3).

Los resultados muestran que para el caso del CO_2 existe una tendencia a aumentar a medida que el experimento transcurre, hasta llegar a los 5 días, tiempo en el cual la concentración de este gas permaneció relativamente constante. Para los hidrocarburos (C_1 a C_3) la tendencia es similar a la observada para el caso del H_2S : la concentración de los mismos aumentó con el tiempo, ocurriendo la mayor generación de hidrocarburos dentro de las primeras 72 horas de reacción. Por último el H_2 solo fue observado en pequeñas cantidades a partir de los 7 días de reacción.

5.2.2 Fracción orgánica

La fracción orgánica (crudo en los reactores posterior a los ensayos) fue la segunda fracción analizada, ya que en principio el sulfuro de hidrógeno y los demás gases son formados producto de la interacción crudo-vapor. El efecto de la acuatermolisis en esta fase fue estudiada mediante los cambios en la composición molecular de los crudos, y los resultados son mostrados en la figura 31 y 32.

Como se puede observar en la figura 31, los principales cambios en la composición del crudo a 150 °C consisten en una disminución aparente del contenido de asfaltenos y un ligero incremento de las resinas. La concentración de los hidrocarburos saturados y aromáticos permaneció relativamente constante en el tiempo, aunque para esta última fracción ocurrió un incremento en su concentración a las 6 horas de reacción. La figura 30 muestra que para la temperatura de 250 °C el comportamiento es similar: un incremento en la concentración de hidrocarburos aromáticos como consecuencia del craqueo de las resinas a las 6 horas de reacción y una disminución aparente en la cantidad de asfaltenos.

A partir de estos resultados puede establecerse que en ambos casos y por acción de la temperatura ocurrió un craqueo de los asfaltenos dando como resultado una mayor concentración de resinas. En las primeras 6 horas del experimento las resinas también sufrieron el efecto de la temperatura, ocurriendo el rompimiento de enlaces que originaron un incremento en la concentración de hidrocarburos aromáticos, pero dicho efecto se pierde para tiempos de reacción mayores, sugiriendo la presencia de reacciones de polimerización o conversión termocatalítica, como las observadas por Schaffie y Ranjbar (2000) y más recientemente por López *et al.* (2011) en crudos pesados del campo Lagunillas sometidos a procesos de estimulación mediante la inyección de vapor.

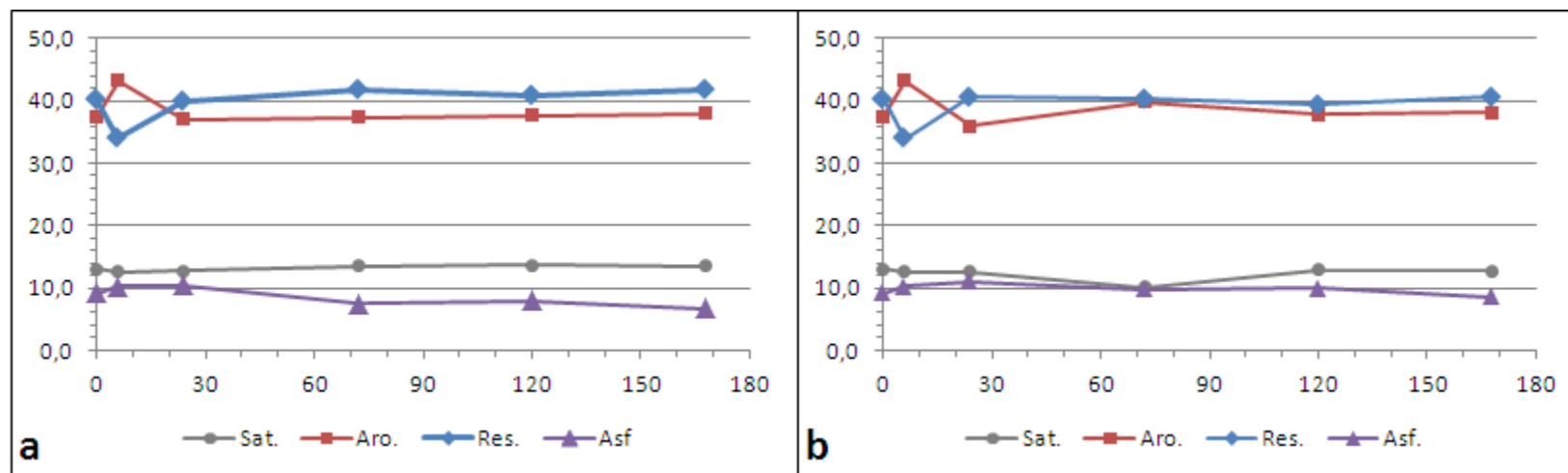


Figura 31. Cambios en la composición molecular del crudo en función del tiempo de reacción a 150 °C a) reactor 1 y b) reactor 2.

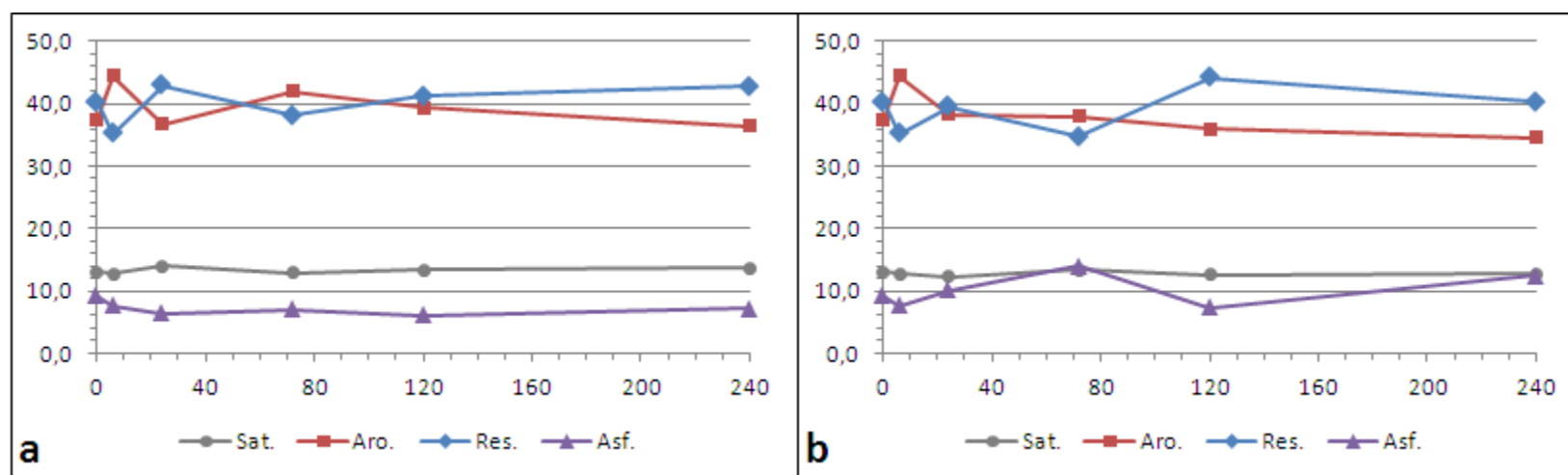
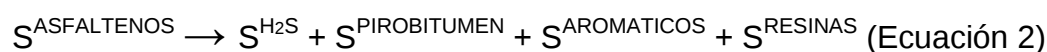


Figura 32. Cambios en la composición molecular del crudo en función del tiempo de reacción a 250 °C a) reactor 1 y b) reactor 2.

Los asfaltenos, al ser la fracción que contiene la mayor cantidad de compuestos heteroatómicos, juegan un papel importante en las reacciones acuatermólíticas. Los trabajos de Lamoureux-Var y Lorant (2005) y Kapadia *et al.* (2012) proponen que el azufre presente en los asfaltenos es liberado durante la inyección de vapor distribuyéndose en las resinas y en la fracción gaseosa (H₂S), y posteriormente el azufre contenido en las resinas también reacciona generando más sulfuro de hidrógeno. Este modelo cinético que puede ser observado en la ecuación 2 resalta la importancia del estudio de los asfaltenos.



En esta investigación la composición elemental de los asfaltenos fue estudiada para los experimentos del reactor 1 (no se pudo analizar los del reactor 2) y los resultados son presentados en la tabla 8:

Tabla 8. Concentración de C, H y S (% m/m) y relaciones H/C y S/C para los asfaltenos a 150 y 250 °C (reactor 1). DE: Desviación estándar.

Temperatura	Tiempo	%C	DE.	%H	DE.	%S	DE.	H/C	S/C
Crudo Original		78,71	1,783	7,921	0,117	6,458	0,144	0,101	0,082
250 °C	6	81,56	0,937	8,145	0,264	6,187	0,115	0,100	0,076
	24	81,93	0,908	7,938	0,075	5,969	0,125	0,097	0,073
	72	81,89	0,327	7,895	0,206	5,923	0,110	0,096	0,072
	120	80,83	1,197	8,234	0,116	5,955	0,055	0,102	0,074
	240	81,78	1,303	8,026	0,146	5,858	0,064	0,098	0,072
150 °C	6	79,97	1,685	7,930	0,194	6,349	0,152	0,099	0,079
	24	80,30	1,399	7,997	0,175	6,426	0,118	0,100	0,080
	72	80,58	0,226	8,032	0,086	6,428	0,141	0,100	0,080
	120	78,61	0,866	7,873	0,190	6,330	0,067	0,100	0,081
	168	81,28	0,021	7,969	0,205	6,408	0,008	0,098	0,079

Los resultados de la tabla 8 revelan que la concentración de carbono es ligeramente mayor en los asfaltenos provenientes del crudo sometido a condiciones acuatermólíticas en comparación a los asfaltenos del crudo previo a su calentamiento. La composición promedio de carbono para la prueba a 150 °C fue de 80,15% mientras que a 250 °C fue de 81,60%, ambos valores por encima al presente en el crudo original (78,71%). Este aumento en el contenido de carbono fue debido al craqueo térmico del mismo, ya que durante este proceso los enlaces entre el carbono y los compuestos heteroatómicos presentes se rompen con mayor facilidad que los enlaces C-C, aumentando de manera relativa la concentración de este elemento.

Esta hipótesis es reafirmada considerando la relación S/C para los distintos experimentos, observándose una reducción en dicha relación para los asfaltenos, especialmente a 250 °C. La disminución del contenido de azufre en esta fracción es muy relevante para este estudio, ya que está directamente asociada a la cantidad de sulfuro de hidrógeno cuantificado en la fracción gaseosa.

El contenido de hidrógeno por su parte permaneció relativamente invariante en todos los ensayos realizados, lo cual es evidenciado en la similitud de la relación H/C para todos los casos. Esto sugiere que la pérdida de compuestos heteroatómicos (principalmente de azufre) es el responsable en el aumento del contenido de carbono.

5.2.3 Fracción acuosa

La última fase estudiada consistió en el agua remanente en el reactor al finalizar las simulaciones experimentales. Esta fracción fue analizada ya que el sulfuro de hidrógeno producido por las reacciones acuatermólíticas establece un equilibrio con esta fase, por lo cual se esperaban una serie de cambios como la disminución en el pH.

El azufre contenido en las aguas fue analizado usando dos técnicas distintas: mediante espectroscopia de emisión atómica acoplada a plasma se determinó el azufre total, es decir las especies originadas por la disociación del sulfuro de hidrógeno en el agua (H_2S , HS^- y S^{2-}) así como también otras especies azufradas que pudieron

formarse a partir de la oxidación del sulfuro (sulfato), mientras que por espectrofotometría se determinó únicamente las especies provenientes del sulfuro de hidrógeno. Los resultados promedios obtenidos con estos dos métodos son mostrados en la figura 33.

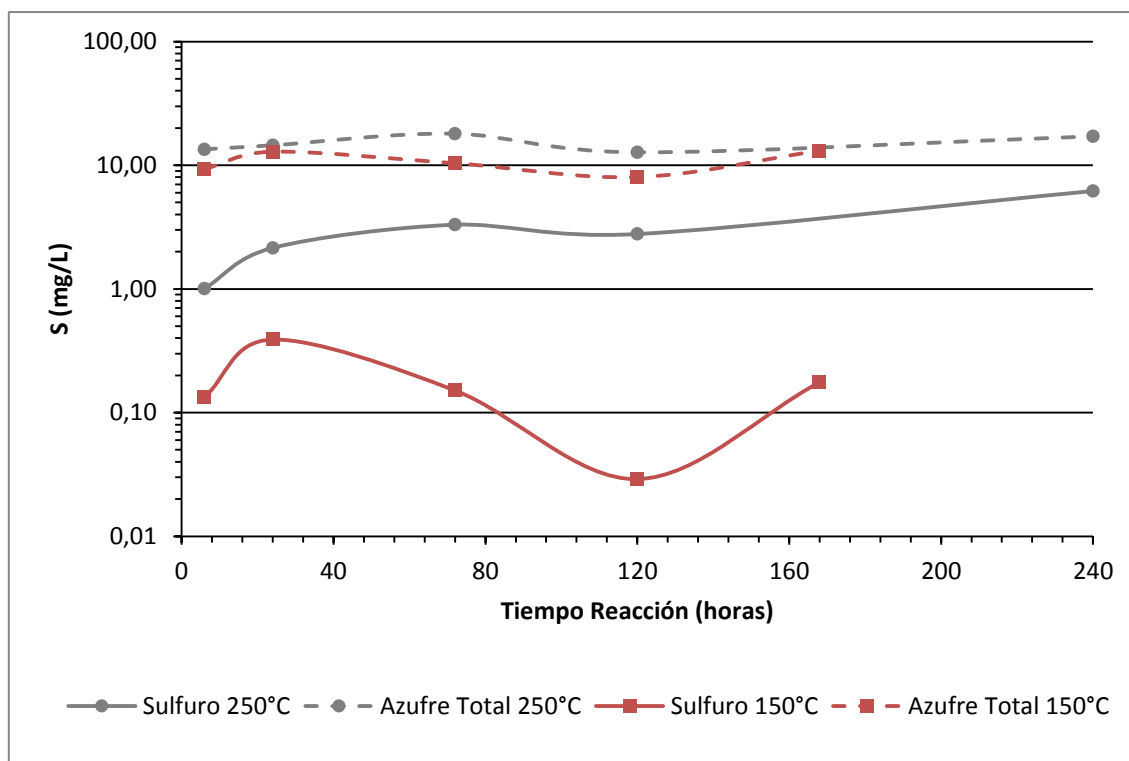


Figura 33. Distribución de azufre en la fracción acuosa en función del tiempo de reacción. Los valores de sulfuro fueron medidos por espectrofotometría usando el método del azul de metileno mientras que los valores de azufre total provienen de ICP-OES.

Como se mencionó anteriormente era de esperarse que todo el azufre presente en la fracción acuosa tuviera su origen en la disolución y posterior disociación del sulfuro de hidrógeno en la misma, ya que el agua utilizada para estos ensayos (agua desionizada) no presentaba ninguna de estas especies. Por esta razón, la cantidad de azufre en el agua para las pruebas realizadas a 250 °C fue mayor en comparación con las aguas proveniente de los ensayos a 150 °C, ya que para esta última prueba las cantidades de sulfuro de hidrógeno generadas fueron muy bajas. Esta tendencia fue observada para los resultados obtenidos mediante ambas técnicas, siendo mucho más

significativo para el caso de espectrofotometría. No obstante, eliminando la influencia del azufre proveniente de la disolución del sulfuro de hidrógeno en el agua puede evidenciarse que los resultados de azufre total son muy similares (figura 34), sugiriendo que existe otro aporte de azufre en las aguas que no guarda relación con el sulfuro de hidrógeno generado, ni con la temperatura del sistema.

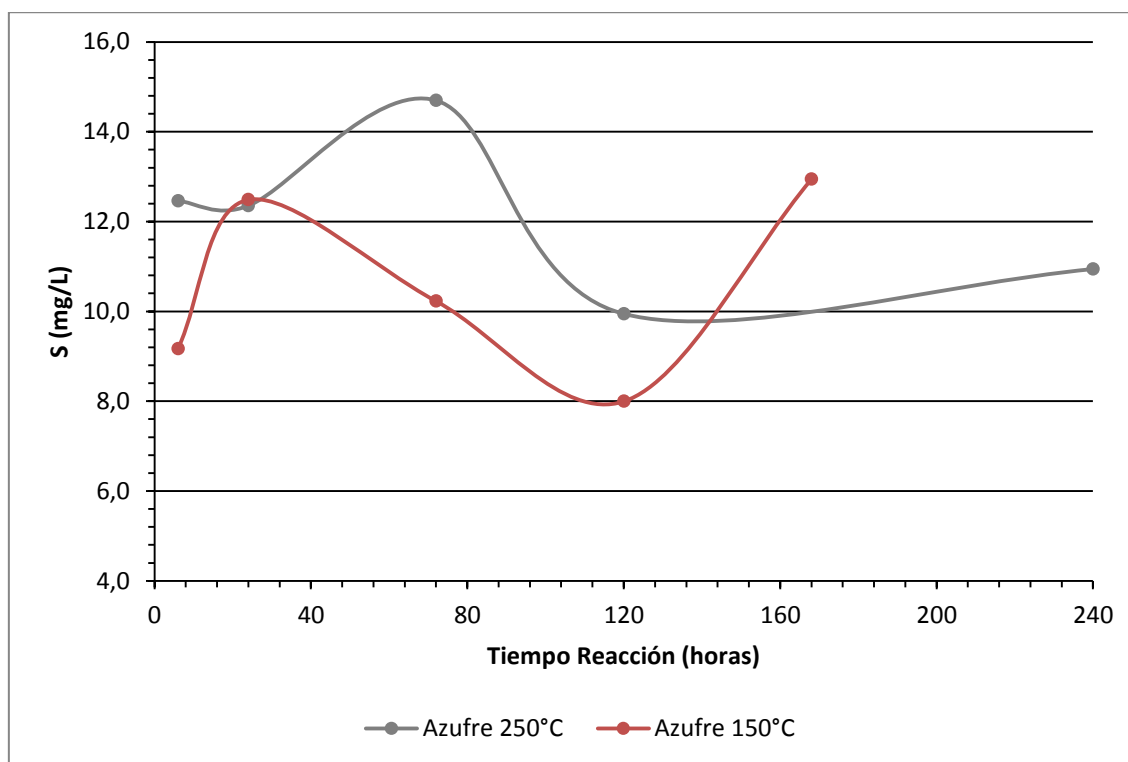


Figura 34. Comparación entre los valores de azufre obtenidos por ICP-OES sin influencia del azufre proveniente de la disolución del sulfuro de hidrógeno.

El sulfato proveniente de las aguas de formación junto con el sulfato generado posiblemente por la oxidación parcial del sulfuro de hidrógeno (debido a la interacción con el oxígeno disuelto en el agua) y la solubilización de algunos compuestos orgánicos con azufre podría explicar la diferencia observada entre las dos técnicas. Si bien el agua de formación fue removida del crudo durante la deshidratación, las sales contenidas en el agua quedaron en el crudo, siendo posteriormente disueltas en el agua utilizada para las reacciones acuatermólicas. Las concentraciones de cationes obtenidas para las pruebas de tres días a 150 °C (tabla 9) fueron similares a las

presentes en las aguas de formación, lo que parece apoyar esta hipótesis. Sin embargo, es necesario realizar más análisis para establecer con mayor claridad a que se deben las diferencias observadas.

Tabla 9. Concentración de cationes en las aguas de formación del campo Sinovensa (Casalins, 2013) y en las aguas del ensayo de 3 días a 150 °C.

Especie (mg/L)	Ensayo 3	Agua de formación
Sodio	4050,00	4769,00
Calcio	180,25	191,00
Potasio	167,75	157,00
Magnesio	94,5	96,00

Otra de las variables estudiadas en esta fracción corresponde al pH y los resultados obtenidos son presentados en la tabla 10. El sulfuro de hidrógeno disuelto en el agua tiende a disociarse para formar las especies bisulfuro y sulfuro (ecuaciones 3 y 4) siendo la especie bisulfuro la más estable en condiciones normales.



Es por esto que el pH teórico esperado es ligeramente ácido. Sin embargo, los resultados experimentales indican que existe un incremento en el mismo (comparándolo con el agua desionizada), manteniéndose relativamente constante en función del tiempo de reacción para las dos temperaturas. Los valores promedios fueron 7,04 a 250 °C y 7,05 a 150 °C. Esto sugiere que el sulfuro de hidrógeno por sí solo no se encuentra controlando el pH del sistema, y otros gases como el CO₂ (el cual también debería contribuir a la acidificación del medio) tampoco ejercen una gran influencia.

Tabla 10. Valores de pH experimentales y teóricos para las muestras estudiadas.

Temperatura	Tiempo	pH	DE.	pH Teórico
Agua Desionizada		6,64	0,2	-
250	6	7,28	0,3	5,77
	24	6,90	0,4	5,60
	72	6,88	0,3	5,51
	120	7,10	0,5	5,55
	240	7,03	0,4	5,38
150	6	6,97	0,3	6,23
	24	6,97	0,2	6,04
	72	7,22	0,2	6,23
	120	7,14	0,4	6,67
	168	6,96	0,4	6,33

Nuevamente el efecto de las sales presentes en el agua de formación (depositadas en las muestras de crudo posterior a su deshidratación) podrían explicar las diferencias observadas entre los valores experimentales y teóricos. El pH promedio del agua de formación en los pozos del campo Sinovensa (7,55) (Casalins, 2013) parece corroborar esta teoría.

Por último la solubilidad del sulfuro de hidrógeno observada de manera experimental fue comparada con los valores teóricos obtenidos a partir de la presión parcial del H_2S siguiendo la Ley de Henry (apéndices 3 y 4). Los resultados obtenidos se presentan en la figura 35.

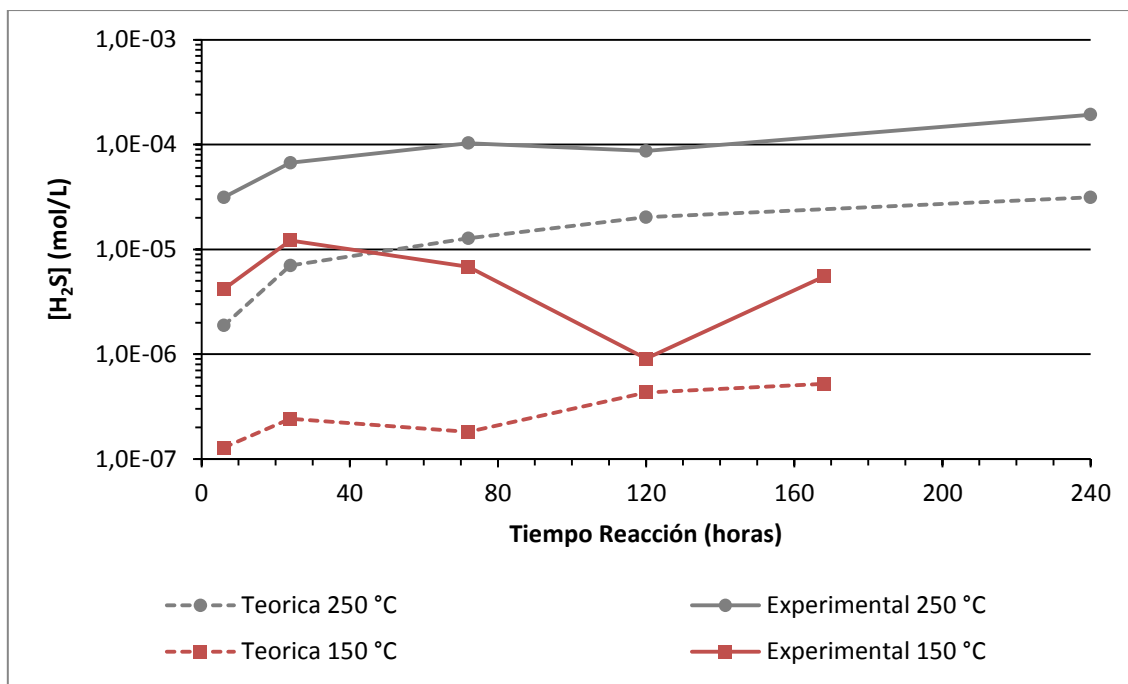


Figura 35. Comparación entre los valores de solubilidad obtenidos de manera experimental con los valores de solubilidad predichos por la Ley de Henry a 25°C.

Como se puede observar los valores de solubilidad obtenidos de manera experimental son mayores a los predichos por la Ley de Henry para las dos temperaturas evaluadas. Sin embargo, es importante resaltar que los valores predichos por la Ley de Henry solo son válidos para agua pura, y que la misma no considera variables como la fuerza iónica y las posibles reacciones (como la disociación) que ocurren una vez que el sulfuro de hidrógeno se disuelve. Carroll (1998) propuso un modelo de la solubilidad del sulfuro de hidrogeno en función del pH (apéndice 6), en el cual a pH menores a 6 la solubilidad se encuentra marcada únicamente por la disolución de esta especie, obedeciendo la Ley de Henry, pero para valores mayores a 7 la disociación del H_2S para formar HS^- se hace significativa, siendo la solubilidad mayor a la predicha por la Ley de Henry. Como el pH del agua es ligeramente básico por el efecto de las sales disueltas, este modelo permite explicar los resultados obtenidos. Adicionalmente, la solubilidad teórica y la experimental presentaron un comportamiento similar en función del tiempo de reacción, confirmando que efectivamente el aumento de la presión parcial del sulfuro de hidrógeno aumenta la disolución del gas.

Para finalizar, es necesario destacar que el estudio de la fracción acuosa representa un reto debido a la complejidad de procesos que ocurren de manera conjunta, y las múltiples variables presentes en el sistema. Los resultados obtenidos para esta fracción se alejan de aquellos esperados para un sistema en donde solo se tiene sulfuro de hidrógeno y agua pura debido a la presencia de otras especies y reacciones (como la disociación del H_2S) que no son contempladas en los modelos más simples. Los trabajos más recientes sobre la generación de sulfuro de hidrógeno solventan este problema extrayendo todo el gas disuelto, concentrándose únicamente en el estudio de la fracción gaseosa y la fracción orgánica. En este sentido, se deben realizar cambios en la metodología con la finalidad de simplificar el sistema y evaluar de manera individual todos los procesos.

5.3 Efecto de la temperatura y tiempo de reacción

Como se mencionó anteriormente, la temperatura ejerce una influencia directa sobre las reacciones acuatermólíticas. Los resultados evidencian que las concentraciones de sulfuro de hidrógeno, así como otros gases (CO_2 , H_2 , $\text{C}_1\text{-C}_3$) incrementan con respecto a la temperatura. De igual forma, la concentración de las especies azufradas en el agua fue más elevada para los ensayos de mayor temperatura, y este fenómeno se debió a la presencia de una mayor cantidad de moléculas de sulfuro de hidrógeno en la fracción gaseosa.

Para entender el rol de la temperatura hay que tener en cuenta que las reacciones de acuatermólisis ocurren por la producción de radicales libres a partir de los compuestos organosulfurados, los cuales pueden polimerizarse o participar en una serie de reacciones que generan compuestos de menor masa molecular, tales como H_2S , H_2 y CO_2 . (Kawai y Kumata, 1998). Los radicales libres son formados por el rompimiento del enlace C-S, el cual es más débil en comparación a otros enlaces tales como C-C y C-H. A mayores temperaturas la energía cinética del sistema aumenta, lo que origina que una mayor cantidad de radicales libres sean formados, incrementando el número de compuestos de menor masa molecular generados.

Este efecto puede observarse de forma clara en la figura 36. En este caso la disminución en el contenido de azufre de los asfaltenos se debe a la reacción de los compuestos organosulfurados presentes en esta fracción con el vapor. A 250 °C la cantidad de compuestos organosulfurados craqueados es mayor, disminuyendo significativamente el contenido de azufre y a su vez un incrementando la cantidad de sulfuro de hidrógeno generado. A 150 °C la energía cinética presente en el sistema es más baja, por lo que un menor número de compuestos azufrados se rompen y reaccionan con el agua, dando origen a una concentración de sulfuro de hidrógeno inferior a la observada en los ensayos más calientes.

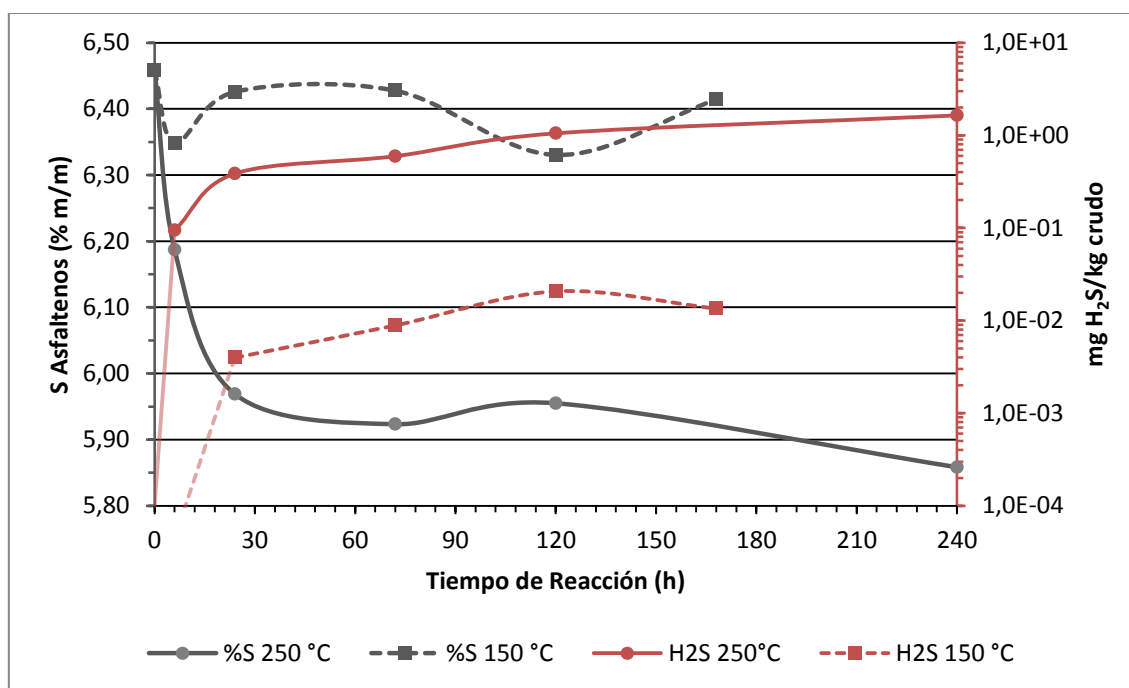


Figura 36. Concentración de azufre en los asfaltenos y concentración del sulfuro de hidrógeno en la fracción gaseosa (reactor 1).

5.4 Variaciones experimentales

En los resultados correspondientes a la composición SARA y la cantidad de sulfuro de hidrógeno generado puede apreciarse que si bien la tendencia general para cada temperatura fue similar, existen variaciones asociadas al uso de un reactor en

particular. Estas diferencias (a excepción de las observadas en la figura 27 discutidas en la página 46) fueron más evidentes para los experimentos a 250 °C. El origen de la dispersión en los resultados no se debió a diferencias entre los reactores utilizados en los experimentos, ya que estos presentan las mismas características, sino a variaciones en la temperatura de reacción. La figura 37 ejemplifica de forma más clara este fenómeno

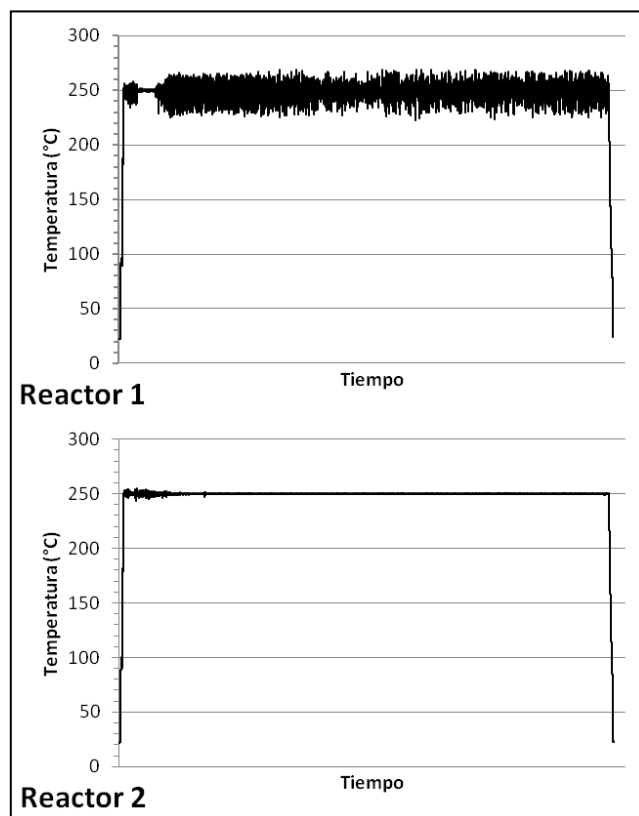


Figura 37. Registro de temperatura para la prueba de 5 días a 250 °C con los dos reactores utilizados en los ensayos.

Las mayores temperaturas alcanzadas en el reactor 1 permiten explicar la diferencia en los resultados obtenidos, ya que como se mencionó anteriormente el incremento en la temperatura favoreció cambios más significativos en el crudo. También es importante aclarar que las variaciones de temperaturas observadas en la prueba de 5 días son las mayores registradas, y si bien se observaron en el resto de ensayos a esta temperatura (apéndice 7), no fueron tan notorias como en esta prueba.

6. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, destacan las siguientes conclusiones:

- Los crudos analizados provenientes de los tres pozos muestreados son extrapesados ($^{\circ}\text{API} < 10$), presentaron un enriquecimiento en compuestos NSO (resinas + asfaltenos) respecto a los hidrocarburos (saturados + aromáticos) y una elevada concentración de azufre ($> 3\%$ m/m), lo que sugiere que se encuentran biodegradados. La similitud en cuanto a la composición molecular y la concentración elemental permitió agrupar a estos tres crudos bajo una misma familia, siendo posible extrapolar los datos obtenidos durante las simulaciones del crudo A al resto de los crudos.
- La concentración de sulfuro de hidrógeno (H_2S) en la fracción gaseosa aumentó a lo largo del tiempo para las pruebas a 250°C , alcanzando una concentración promedio máxima de $1,52 \text{ mg H}_2\text{S/kg}$ crudo a los 10 días de reacción. Para los ensayos a 150°C se observó un incremento menos significativo, alcanzando una concentración promedio máxima $0,02 \text{ mg H}_2\text{S/kg}$ crudo a los 5 días de reacción.
- Para las dos temperaturas evaluadas se observó una disminución en la concentración de asfaltenos y un aumento en las resinas en función del tiempo de reacción, permaneciendo las concentraciones de hidrocarburos saturados y aromáticos relativamente constantes, lo que sugiere que por efecto del craqueo térmico está ocurriendo la conversión de asfaltenos a resinas.
- La concentración de azufre en los asfaltenos presentó una disminución mucho más significativa para los experimentos realizados a 250°C . Estos resultados junto con los observados en la fracción gaseosa (mayor generación de H_2S y presencia de otros gases como CO_2 , H_2 e hidrocarburos de baja masa molecular) permitieron establecer que la temperatura juega un papel fundamental en las

reacciones acuatermólíticas, aumentando el número de enlaces C-S que se rompen y se desincorporan de los asfaltenos.

- Los resultados de la fracción acuosa (pH y solubilidad) se alejaron de los resultados esperados para un sistema en donde solo se tiene sulfuro de hidrógeno y agua pura. Esto es atribuido a las sales de las aguas de formación, que fueron depositadas en el crudo cuando este fue deshidratado.
- Las diferencias observadas entre algunos duplicados de los ensayos pueden ser atribuidas a pequeñas variaciones en la temperatura de uno de los reactores a lo largo del experimento.

7. RECOMENDACIONES

A continuación se presenta una serie de recomendaciones que permitirían complementar a futuro este estudio, reforzando así los resultados obtenidos para las características evaluadas:

- Realizar un número mayor de ensayos bajo las mismas condiciones para así tener una base estadística sólida sobre la cual trabajar.
- Prolongar la duración de las pruebas de 250 °C más allá de 10 días para así poder determinar la máxima cantidad de sulfuro de hidrógeno que se puede llegar a producir a esa temperatura.
- Analizar la distribución del azufre en todas las fracciones del crudo y no solo en los asfaltenos, con el fin de corroborar los resultados obtenidos mediante la comparación con los modelos de reacción propuestos para estas reacciones.
- Diseñar un nuevo montaje experimental que permita extraer el sulfuro de hidrógeno disuelto en la fracción acuosa, medir con precisión el volumen de los gases generados y analizar directamente la concentración de los mismos para minimizar las pérdidas y aumentar la reproducibilidad de las medidas.
- Realizar ensayos a más temperaturas (entre 200 y 300 °C), para así calcular parámetros cinéticos tales como la energía de activación y factor de frecuencia, para finalmente compararlos con los resultados obtenidos por otros investigadores.
- Utilizar muestras de núcleo y no solo crudo en las simulaciones experimentales, para así obtener resultados que se adapten mejor a la realidad del sistema estudiado.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (2014). *Toxicological profile for hydrogen sulfide and carbonyl sulfide*. 267 p. Recuperado de: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp114.pdf> (Consultado el 28 de enero del 2015).
- Alboudwarej, H., Félix, J., Taylor, S., Badry, R., Bremner, C., Brough, B. y West, C. (2006). *La importancia del petróleo pesado*. Oilfield Review, 18, 38-59. Recuperado de: http://www.slb.com/resources/publications/oilfield_review/sp.aspx (Consultado el 15 de enero del 2015).
- Alvarado, D. y Banzér, C. (2002). *Recuperación térmica del petróleo*. 345 p. Recuperado de: <http://es.scribd.com/doc/56668472/Alvarado-D-A-and-Banzer-C-Recuperacion-Termica-de-Petroleo#scribd> (Consultado el 15 de diciembre del 2014).
- Alberdi, M., López, C. y Galarraga, F. (1996). *Genetic classification of crude oils families in the Eastern Venezuelan Basin*. Boletín de la Sociedad Venezolana de Geólogos, 21, 7–21.
- Aksenov, V. y Kamyranov, V. (1981). *Regularities in composition and structures of native sulfur compounds from petroleum*. En Freidlina, R. y Skorova, A. (Eds.), Organic Sulfur Chemistry (p 1-13). Gran Bretaña: Pergamon Press.
- Ancheyta, J. y Speight, J. (2007). *Hydroprocessing of heavy oils and residua*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 338 p.
- Belgrave, J., Moore, R. y Ursenbach, M. (1997). *Comprehensive kinetic models for the aquathermolysis of heavy oils*. The Journal of Canadian Petroleum Technology, 36, 38-44.
- Brons, G. y Siskin, M. (1994). *Bitumen chemical changes during aquathermolytic treatments of Cold Lake*. Fuel, 73, 183-191.
- Carroll, J. (1998). *A discussion of the effect of pH on the solubility of hydrogen sulfide*. 7 p. Recuperado de: <http://goo.gl/WXi2uh> (Consultado el 17 de agosto del 2015).
- Casalins, A. (2013). *Caracterización geoquímica área Sinovensa, bloque Carabobo Faja Petrolífera del Orinoco*. Informe interno, Petróleos de Venezuela S.A. Caracas.

- Clark, P., Hyne, J. y Tyrer, J. (1983). *Chemistry of organosulphur compound types occurring in heavy oil sands. 1. High temperature hydrolysis and thermolysis of tetrahydrothiophene in relation to steam stimulation processes*. Fuel, 62, 959-962.
- Chou, S. (2003). *Concise International Chemical Assessment Document 53. Hydrogen sulfide: Human health aspects*. 37 p. Recuperado de: <http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad53.pdf> (Consultado el 28 de enero del 2015).
- Damsté, J., Rijpstra, W., Leeuw, J., y Schenck, P. (1988). *Origin of organic compounds and sulphur-containing high molecular weight substances in sediments and immature crude oils*. Organic Geochemistry, 13, 593-606.
- Di Croce, J., Bally, A. y Vail, P. (1999). *Sequence stratigraphy of the eastern venezuelan basin*. En Mann, P. (Ed.), Caribbean Basins. Sedimentary Basins of the World, 4 (p 419-476). Amsterdam: Elsevier Science B.V.
- Escobar, M. (noviembre, 2008). Guía del curso: *Fundamentos de la geoquímica del petróleo*. XI Congreso Latinoamericano de Geoquímica Orgánica, Margarita, Venezuela, 128 p.
- Galarraga, F., Reategui, K., Martínez, A., Martínez, M., Llamas, J. y Márquez, G. (2008). *V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterisation of nonmature medium-crude oils from several Latin American basins*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 61, 9-14.
- González, C., Iturralde, J. y Picard, X. (1980). *Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas*. Caracas: Ediciones Foninves, 1001 p.
- Farouq, A. (2003). *Heavy oil – evermore mobile*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 37, 5-9.
- Hongfu, F., Yonjian, L., Liying, Z. y Xiaofei, Z. (2002). *The study of composition changes of heavy oils during steam stimulation processes*. Fuel, 81, 1733-1738.
- Hunt, J. (1995). *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2ª ed. San Francisco, California: W.H. Freeman & Co Ltd, 743 p.
- Hyne, J., Clark, P., Clarke, A., Koo, J., Greidanus, J., Tyrer, J. y Verona, D. (1982). *Aquathermolysis of heavy oils*. Revista Técnica Intevep, 2(2), 87-94.

- Kawai, H. y Kumata, F. (1998). *Free radical behavior in thermal cracking reaction using petroleum heavy oil and model compounds*. Catalysis Today, 43, 281-289.
- Kapadia, P.; Kallos, M. y Gates, I. (2012). *A new reaction model for aquathermolysis of athabasca bitumen*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 9999, 1-8.
- Katritzky, A., Murugan, R., Balasubramanian, M., Greenhill, J., Siskin, M. y Brons, G. (1991). *Aqueous high-temperature chemistry of carbo and heterocycles. 16. Model sulfur compounds: a study of hydrogen sulfide generation*. Energy & Fuels, 5, 823-834.
- Key, C. (1977). *La Formación Oficina en el Campo Jobo*. V Congreso Geológico Venezolano. Caracas: Sociedad Venezolana de Geólogos, 1599-1616.
- Lamoureux-Var, V. y Lorant, F. (2005). *H₂S artificial formation as a result of steam injection for EOR: a compositional kinetic approach*. SPE international Thermal Operations and Heavy Oil Symposium, Alberta, Canadá.
- Lewan, M. (1984). *Factors controlling the proportionality of vanadium and nickel in crude oils*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48, 2231-2238.
- Lide, D. (2005). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 86 ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2544 p.
- López, L. y Alberdi, M. (1997). *Origen de las acumulaciones de H₂S en yacimientos petrolíferos*. Revista de la Sociedad Venezolana de Química, 20, 3-8.
- López, L. y Lo Mónaco, S. (2010). *Geoquímica de crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco, Cuenca Oriental de Venezuela*. Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V, 25, 41-50.
- López, L., Quintero, K., Lugo, P. y Lo Mónaco, S. (2011). *Efecto de la inyección de vapor sobre la composición de crudos*. Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V, 26, 83-95.
- Método Hatch 8131, (2001). *Sulfide, Methylene Blue Metod*. Recuperado de: <http://goo.gl/wcWEGr> (Consultado el 3 de Agosto del 2015)
- Moss, M. (1978). *Sources of sulfur in the environment; The global sulfur cycle*. En Nriagu, J (Ed.), Sulfur in the environment (p 23-48). New York: John Wiley & Sons.

- Norma ASTM D445, 1965 (1970). “*Standard test method for viscosity of transparent and opaque liquids (kinematic and dynamic viscosities)*”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1970.
- Norma ASTM D1552 (1995). “*Standard test method for sulfur in petroleum products (high-temperature method)*”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1995.
- Norma ASTM D1298 (1999). “*Standard test method for density, relative density (specific gravity), or api gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer method*”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1999.
- Norma ASTM D4006 (2011). “*Standard test method for water in crude oil by distillation*”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.
- Norma ASTM D3279 (2012). “*Standard test method for n-heptane insolubles*” ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- Norma ASTM D5504 (2012). “*Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and chemiluminescence*”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- Norma ISO 11885 (2007). “*Water quality - Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)*”, International Organization for Standardization, Vernier, Geneva, 2007.
- Orr, W. y Damsté, J. (1990). *Geochemistry of sulfur in petroleum systems*. En Orr, L. y White, C. (Eds.), *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels* (p 2-29). New York: American Chemical Society.
- Paris, M. (2001). *Inyección de agua y gas en yacimientos petrolíferos*. Maracaibo, Venezuela: Ediciones Astro Dala, 390 p.
- Petróleos de Venezuela S.A. (2013). *Informe de gestión anual 2013*. Caracas: Autor, 208 p.
- Satter, A. y Thakur, G. (1994). *Integrated petroleum reservoir management: a team approach*. Tulsa, Oklahoma: PennWell Publishing Company, 337 p.
- Schaffie, M. y Ranjbar, M. (2000). *Geochemical alteration of crude oils during thermal recovery processes*. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 26, 57–65.

- Speight, J. (2013). *Heavy oil production processes*. Oxford, Inglaterra: Gulf Professional Publishing, 169 p.
- Talukdar, S., Gallango, O. y Ruggero, A. (1985): *Formaciones La Luna y Querecual de Venezuela: Rocas madres de petróleo*. VI Congreso Geológico Venezolano. Caracas: Sociedad Venezolana de Geólogos, 3606-3642.
- Talukdar, S., Gallango, O. y Vallejos, C. (1989). *Origen y distribución del H₂S en el área de Urdaneta Lago, Cuenca de Maracaibo*. Revista Técnica Intevep, 9(1), 55-69.
- Tissot, B. y Welte, D. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence*. 2ª ed. Nueva York: Springer-Verlag, 699 p.
- Waldo, G., Carlson, R. y Moldowan, J. (1991). *Sulfur speciation in heavy petroleums: Information from X-ray absorption near-edge structure*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55, 801-814.
- Wenger, L., Davis, C. y Isaksen, G. (2002). *Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality*. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 5, 375-383.
- World Energy Council. (2013). *World Energy Resources: 2013 Survey*. 468 p. Recuperado de: <http://goo.gl/SKQAyy> (Consultado el 4 de febrero del 2015).

APÉNDICES

Apéndice 1. Cálculo del H₂S generado a 150 °C.

Tiempo	# Reactor	Masa crudo (g)	Masa agua (g)	H ₂ S (ppmv)	H ₂ S (mg/m ³)	V crudo (L)	V agua (L)	V gas (L)	V gas (m ³)	H ₂ S (mg)	H ₂ S (mg/kg)
6 horas	Reactor 2	10,115	30,367	1,3040	1,8164	0,0099	0,0305	0,0346	3,46E-05	6,29E-05	0,0062
1 día	Reactor 1	10,246	30,020	0,8380	1,1673	0,0100	0,0301	0,0349	3,49E-05	4,07E-05	0,0040
1 día	Reactor 2	10,230	30,029	4,0620	5,6583	0,0100	0,0301	0,0349	3,49E-05	1,97E-04	0,0193
3 días	Reactor 1	10,060	30,242	1,8380	2,5603	0,0098	0,0303	0,0348	3,48E-05	8,92E-05	0,0089
5 días	Reactor 1	10,171	30,561	4,3890	6,1138	0,0100	0,0307	0,0344	3,44E-05	2,10E-04	0,0207
5 días	Reactor 2	10,177	30,542	4,3695	6,0866	0,0100	0,0306	0,0344	3,44E-05	2,09E-04	0,0206
7 días	Reactor 1	10,027	30,116	0,6870	0,9570	0,0098	0,0301	0,0352	3,52E-05	3,36E-05	0,0034
7 días	Reactor 2	9,988	29,986	2,7747	3,8650	0,0098	0,0302	0,0350	3,50E-05	1,35E-04	0,0135

66

Observaciones:

1 ppmv H₂S = 1,39298 mg/m³ H₂S (a 25 °C y 1 atm.)

Densidad crudo = 1,02180 g/mL

Densidad agua = 0,99705 g/mL

Volumen gas = Volumen reactor – (Volumen agua + Volumen crudo)

Apéndice 2. Cálculo del H₂S generado a 250 °C

T	# Reactor	Masa crudo (g)	Masa agua (g)	H ₂ S (ppmv)	H ₂ S (mg/m ³)	V crudo (L)	V agua (L)	V gas (L)	V gas (m ³)	H ₂ S (mg)	H ₂ S (mg/kg)
6 horas	Reactor 1	10,152	30,467	19,9743	27,8238	0,0099	0,0306	0,0345	3,45E-05	0,0010	0,0946
6 horas	Reactor 2	10,204	30,822	18,0514	25,1452	0,0100	0,0309	0,0341	3,41E-05	0,0009	0,0840
1 día	Reactor 1	10,268	30,917	83,7730	116,6940	0,0100	0,0310	0,0339	3,39E-05	0,0040	0,3858
1 día	Reactor 2	10,267	30,917	58,3658	81,3024	0,0100	0,0310	0,0339	3,39E-05	0,0028	0,2688
3 días	Reactor 1	10,256	30,856	128,8850	179,5342	0,0100	0,0309	0,0340	3,40E-05	0,0061	0,5955
3 días	Reactor 2	10,557	31,731	129,4090	180,2641	0,0103	0,0318	0,0328	3,28E-05	0,0059	0,5608
5 días	Reactor 1	10,859	32,615	258,9200	360,6703	0,0106	0,0327	0,0317	3,17E-05	0,0114	1,0516
5 días	Reactor 2	10,825	32,505	152,0970	211,8680	0,0106	0,0326	0,0318	3,18E-05	0,0067	0,6225
10 días	Reactor 1	10,028	30,709	343,6350	478,6765	0,0098	0,0308	0,0344	3,44E-05	0,0165	1,6414
10 días	Reactor 2	10,041	30,701	293,2395	408,4766	0,0098	0,0308	0,0344	3,44E-05	0,0140	1,3987

70

Observaciones:

1 ppmv H₂S = 1,39298 mg/m³ H₂S (a 25 °C y 1 atm.)

Densidad crudo = 1,02180 g/mL

Densidad agua = 0,99705 g/mL

Volumen gas = Volumen reactor – (Volumen agua + Volumen crudo)

Apéndice 3. Cálculo de la solubilidad teórica a 250 °C

Tiempo	#R	V gas (L)	moles gas	H ₂ S (mg)	moles H ₂ S	X _{H₂S}	P _{H₂S} (bar)	K _h	[H ₂ S] (M)
6 horas	R1	0,035	0,0345	0,0010	2,82E-08	8,18E-07	2,03E-05	0,097	1,97E-06
6 horas	R2	0,034	0,0341	0,0009	2,52E-08	7,39E-07	1,83E-05	0,097	1,78E-06
1 día	R1	0,034	0,0340	0,0040	1,16E-07	3,43E-06	8,50E-05	0,097	8,25E-06
1 día	R2	0,034	0,0340	0,0028	8,11E-08	2,39E-06	5,92E-05	0,097	5,75E-06
3 días	R1	0,034	0,0340	0,0061	1,80E-07	5,28E-06	1,31E-04	0,097	1,27E-05
3 días	R2	0,033	0,0329	0,0059	1,74E-07	5,30E-06	1,31E-04	0,097	1,27E-05
5 días	R1	0,032	0,0317	0,0114	3,36E-07	1,06E-05	2,63E-04	0,097	2,55E-05
5 días	R2	0,032	0,0318	0,0067	1,98E-07	6,23E-06	1,54E-04	0,097	1,50E-05
10 días	R1	0,034	0,0344	0,0165	4,84E-07	1,41E-05	3,49E-04	0,097	3,38E-05
10 días	R2	0,034	0,0344	0,0140	4,13E-07	1,20E-05	2,97E-04	0,097	2,89E-05

Apéndice 4. Cálculo de la solubilidad teórica a 150 °C

Tiempo	#R	V gas (L)	moles gas	H ₂ S (mg)	moles H ₂ S	X _{H₂S}	P _{H₂S} (bar)	K _h	[H ₂ S] (M)
6 horas	R2	0,0346	0,0539	6,29E-05	1,85E-09	3,43E-08	1,32E-06	0,097	1,28E-07
1 día	R1	0,0349	0,0543	4,07E-05	1,20E-09	2,20E-08	8,50E-07	0,097	8,25E-08
1 día	R2	0,0349	0,0543	1,97E-04	5,80E-09	1,07E-07	4,12E-06	0,097	4,00E-07
3 días	R1	0,0348	0,0542	8,92E-05	2,62E-09	4,83E-08	1,86E-06	0,097	1,81E-07
5 días	R1	0,0344	0,0535	2,10E-04	6,18E-09	1,15E-07	4,45E-06	0,097	4,32E-07
5 días	R2	0,0344	0,0536	2,09E-04	6,16E-09	1,15E-07	4,43E-06	0,097	4,30E-07
7 días	R1	0,0352	0,0547	3,36E-05	9,89E-10	1,81E-08	6,97E-07	0,097	7,65E-07
7 días	R2	0,0350	0,0545	1,35E-04	3,97E-09	7,30E-08	2,82E-06	0,097	2,73E-07

Observaciones:

#R: Numero de reactor utilizado en el ensayo.

K_h: Constante de Henry a 25 °C (en bar/molar).

Apéndice 5. Cálculo del pH teórico.

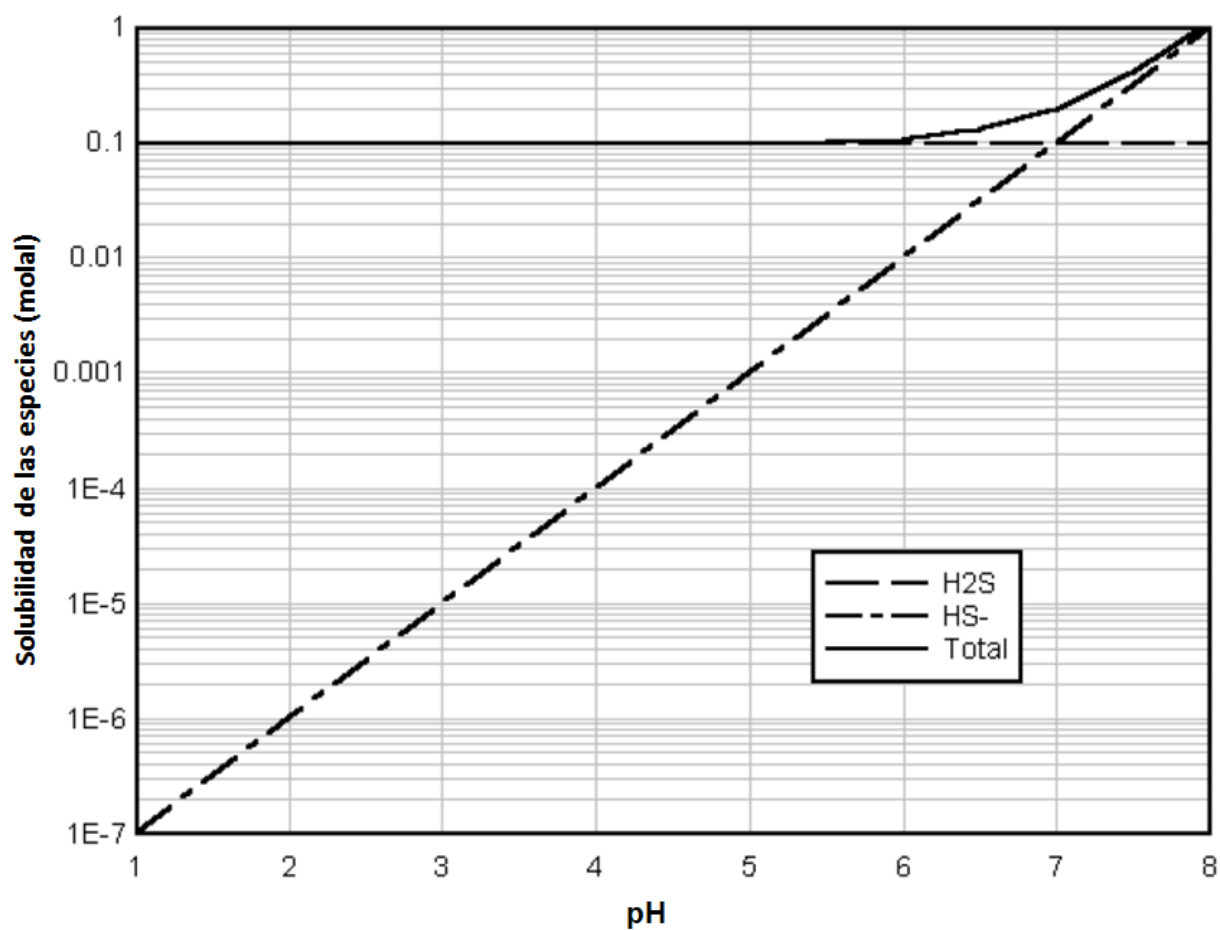
Apéndice 5. Cálculo de pH teórico a partir de la concentración de los resultados de espectrofotometría.

Tiempo	T (°C)	# Reactor	S (mg)	moles H ₂ S	V H ₂ O (L)	[H ₂ S] (M)	[H ⁺] (M)	pH
6 horas	250	Reactor 1	0,0279	8,69E-07	0,0305572	2,84E-05	1,608E-06	5,79376
6 horas	250	Reactor 2	0,0340	1,06E-06	0,0309133	3,43E-05	1,770E-06	5,752134
1 día	250	Reactor 1	0,0661	2,06E-06	0,0310085	6,65E-05	2,483E-06	5,605098
1 día	250	Reactor 2	0,0671	2,09E-06	0,0310085	6,75E-05	2,502E-06	5,601697
3 días	250	Reactor 1	0,1127	3,52E-06	0,0309474	1,14E-04	3,260E-06	5,486776
3 días	250	Reactor 2	0,0944	2,94E-06	0,031825	9,25E-05	2,937E-06	5,532119
5 días	250	Reactor 1	0,1053	3,28E-06	0,0327116	1,00E-04	3,062E-06	5,513988
5 días	250	Reactor 2	0,0763	2,38E-06	0,0326012	7,30E-05	2,603E-06	5,584498
10 días	250	Reactor 1	0,1494	4,66E-06	0,0307999	1,51E-04	3,770E-06	5,423687
10 días	250	Reactor 2	0,2317	7,23E-06	0,0307919	2,35E-04	4,707E-06	5,327298
6 horas	150	Reactor 1	0,0040	1,26E-07	0,0304348	4,15E-06	5,858E-07	6,232254
6 horas	150	Reactor 2	0,0050	1,56E-07	0,0374145	4,18E-06	5,882E-07	6,230504
1 día	150	Reactor 1	0,0187	5,84E-07	0,0301089	1,94E-05	1,320E-06	5,879526
1 día	150	Reactor 2	0,0047	1,47E-07	0,0301179	4,90E-06	6,403E-07	6,193603
3 días	150	Reactor 1	0,0066	2,06E-07	0,0303315	6,80E-06	7,626E-07	6,117724
3 días	150	Reactor 2	0,0025	7,95E-08	0,0303416	2,62E-06	4,565E-07	6,340555
5 días	150	Reactor 1	0,0014	4,49E-08	0,0306515	1,47E-06	3,307E-07	6,480584
5 días	150	Reactor 2	0,0003	1,05E-08	0,0306324	3,43E-07	1,399E-07	6,854175
7 días	150	Reactor 1	0,0098	3,07E-07	0,0302052	1,02E-05	9,427E-07	6,025641
7 días	150	Reactor 2	0,0008	2,46E-08	0,0302944	8,11E-07	2,354E-07	6,628107

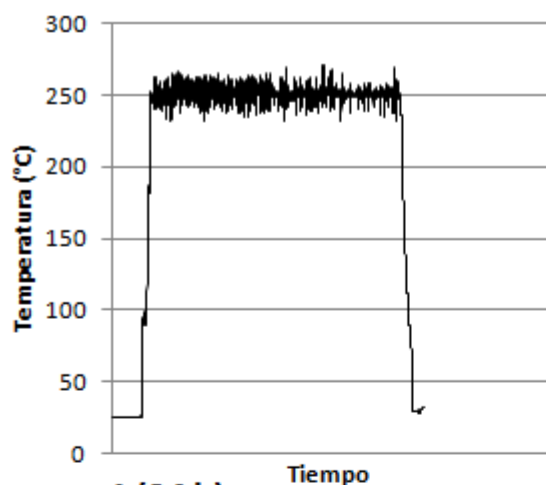
Observaciones:

Para este cálculo se asumió que todo el azufre detectado por espectrofotometría se encontraba como H₂S.

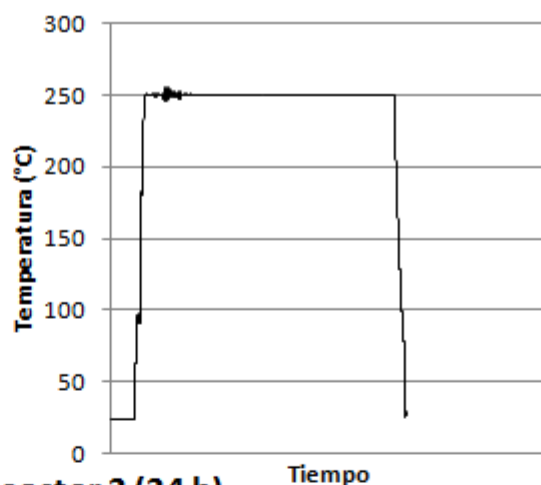
Apéndice 6. Modelo de solubilidad del H_2S en función del pH propuesto por Carroll (1998).



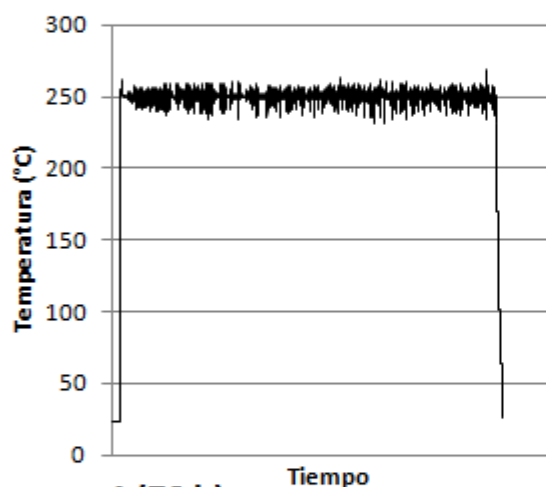
Apéndice 7. Gráficos de temperatura para el resto de los ensayos a 250 °C.



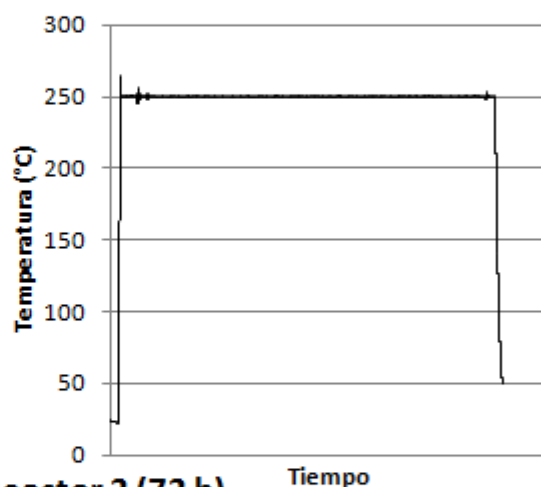
Reactor 1 (24 h)



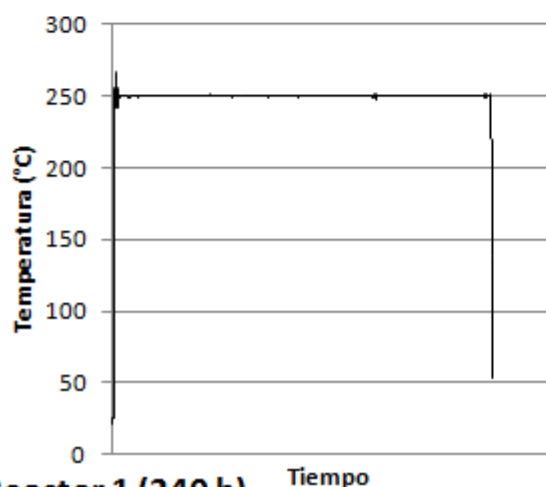
Reactor 2 (24 h)



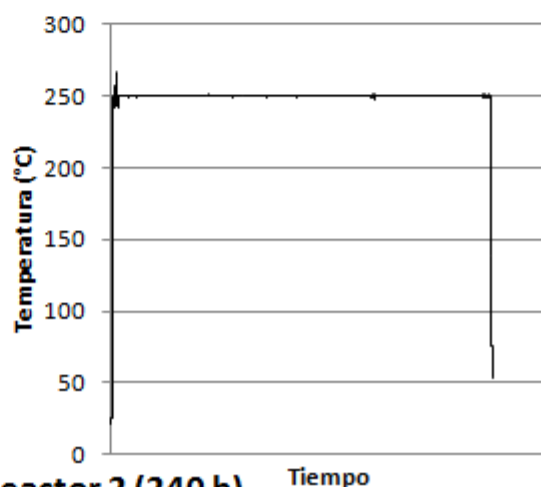
Reactor 1 (72 h)



Reactor 2 (72 h)



Reactor 1 (240 h)



Reactor 2 (240 h)

Apéndice 8. Resultados de la separación SARA.

Tiempo	T. (°C)	#R	% SAT.		% ARO.		% RES.		% ASF.	
6 horas	250	R1	12,69	± 0,30	44,41	± 0,33	35,22	± 0,33	7,68	± 0,03
1 día	250	R1	13,94	± 0.21	36,75	± 0.23	42,93	± 0.24	6,37	± 0.04
1 día	250	R2	12,23	± 0.19	38,21	± 0.21	39,53	± 0.21	10,03	± 0.03
3 días	250	R1	12,88	± 0.26	41,97	± 0.28	38,11	± 0.28	7,05	± 0.04
3 días	250	R2	13,36	± 0.24	37,98	± 0.26	34,65	± 0.26	14,01	± 0.04
5 días	250	R1	13,42	± 0.22	39,32	± 0.24	41,13	± 0.24	6,13	± 0.02
5 días	250	R2	12,62	± 0.25	35,96	± 0.27	44,10	± 0.28	7,32	± 0.03
10 días	250	R1	13,72	± 0.20	36,42	± 0.21	42,77	± 0.22	7,09	± 0.03
10 días	250	R2	12,75	± 0.19	34,55	± 0.21	40,30	± 0.21	12,40	± 0.04
6 horas	150	R1	12,64	± 0.23	43,14	± 0.25	34,00	± 0.24	10,22	± 0.02
1 día	150	R1	12,70	± 0.22	37,05	± 0.24	39,87	± 0.25	10,37	± 0.03
1 día	150	R2	12,54	± 0.26	35,89	± 0.29	40,61	± 0.30	10,96	± 0.06
3 días	150	R1	13,54	± 0.22	37,29	± 0.24	41,67	± 0.24	7,49	± 0.04
3 días	150	R2	10,11	± 0.21	39,76	± 0.23	40,28	± 0.23	9,85	± 0.04
5 días	150	R1	13,72	± 0.24	37,58	± 0.26	40,84	± 0.27	7,86	± 0.04
5 días	150	R2	12,90	± 0.22	37,82	± 0.24	39,40	± 0.24	9,88	± 0.05
7 días	150	R1	13,55	± 0.20	37,98	± 0.22	41,82	± 0.22	6,66	± 0.03
7 días	150	R2	12,74	± 0.20	38,11	± 0.22	40,58	± 0.22	8,57	± 0.03
Original			13,10	± 0.19	37,47	± 0.21	40,20	± 0.21	9,23	± 0.02

#R: Numero Reactor