

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

MITIGACIÓN DEL H₂S EN LA TECNOLOGÍA DE INYECCIÓN DE VAPOR MEDIANTE EL USO DE FORMULACIONES CON AMINAS DE ORIGEN NATURAL

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Arteaga R., Blanca L.
Para optar al Título
de Ingeniera Química

Caracas, 2011

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

MITIGACIÓN DEL H₂S EN LA TECNOLOGÍA DE INYECCIÓN DE VAPOR MEDIANTE EL USO DE FORMULACIONES CON AMINAS DE ORIGEN NATURAL

TUTOR ACADEMICO: Prof. Alfredo Vilorio.

TUTOR INDUSTRIAL: Ing. Yefrenck Castro.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Arteaga R., Blanca L.
Para optar al Título
de Ingeniera Química

Caracas, 2011

Caracas, Junio de 2011

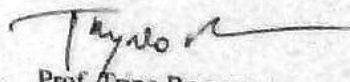
ACTA DE APROBACIÓN DE TESIS

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachillera Blanca Arteaga, titulado:

“Mitigación del H_2S en la Tecnología de Inyección de Vapor Mediante el Uso de Formulaciones con Aminas de Origen Natural”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.


Prof. Humberto Kum
Jurado


Prof. Trino Romero
Jurado


Dr. Alfredo Viloria
Tutor Académico

*Para Aidée,
inspiración, fuerza creadora,
razón de todas las cosas,
milagro de cada día*

*Para Diego, Camilo, Patricia y Juan Pablo,
mis primeros y mejores amigos*

*Para Juan Carlos,
amor de mi vida*

*Para Pedro,
autor de la idea original*

AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios por la vida maravillosa que he tenido junto a mi familia: Pedro Luis, mi Padre, una persona inteligente; Aidée, mi Madre, fuente inagotable de amor, el más hermoso ejemplo de vida; y mis amados hermanos Diego, Camilo, Patricia y Juan Pablo, con quienes he compartido las mejores cosas. A mis cuñadas Tania y Liliana, y a mis sobrinos Bebé, Camila y Juan Luis, les doy las gracias por existir. Los amo. Soy afortunada de tenerlos. Mención especial a Juan Luis, mi sobrino, sin cuyo *Pequeño Larousse Ilustrado de Ciencias* este trabajo no habría sido posible. ¡Gracias, mi niño!

A la Universidad Central de Venezuela, en cuyas aulas siempre quise estudiar. Gracias a los Profesores y Profesoras que contribuyeron con mi formación: Narciso Pérez, Alejandra Meza, Mary Luz Alonso, María Rodríguez, Luis García, Adriana García, Anubis Pérez, Johliny Casanova, Leonardo Oropeza y Johnny Vásquez.

Agradecimiento especial a los Profesores Alfredo Viloria, Trino Romero, Francisco Yáñez y Humberto Kum, por sus numerosas recomendaciones en el desarrollo de este trabajo.

Al personal de PDVSA INTEVEP, especialmente al Ingeniero Yefrenck Castro, no sólo por haberme dado la oportunidad de realizar mi Trabajo Especial de Grado en tan prestigioso instituto, sino también por darme ánimo y apoyo en todo momento para la consecución de los objetivos planteados; al Profesor Alfredo Viloria por compartir tan generosamente sus conocimientos, y a la Licenciada Alida Véliz por su ayuda y amable trato. Gracias también a Oswaldo Albornoz, Dixon Arellano, Yusmely Ayala, César Basanta, Roberto Bello, Carla Birbal, Sennis Calles, María Camacho, María Carrasquero, Migdalia Carrasquero, Jesús Carrero, Marina Cortez, Luis Fernández, Iván Figueroa, Richard García, Rafael Hincapié, Numan Izarra, Milton Lara, Néstor May, Arturo Mendoza, Cala Miranda, Raúl Mora, Rosa Nadales, Francisco Navarro, Geidy Navarro, Deivi Oliveros, Miguel Paraco, Loreni Pérez, Solange Rivero, Daniela Rodríguez, Mileidy Rodríguez, Viviana Rodríguez, Mónica Román, Romer Salas, Carlos Sánchez, Francis Sánchez, Raúl Saúd, Janexi Tarazona, Elluz Torín y Deivys Vázquez, por todo el apoyo brindado al trabajo experimental.

Tuve la dicha y la buena suerte de coincidir en mi tesis con mis amigos Giovanni, Nelson, Kevin y mi hermana Patty, a ellos mil gracias por su amistad, ayuda y compañía, que hicieron mucho más grata la experiencia del trabajo logrado. A mis colegas tesistas Roberto, Daniel, Anderson, Elvis, Yennifer, Keily, Jefferson, Nelson y Ubaldo, les agradezco todo el apoyo y los buenos momentos compartidos.

A mis amig@s de la Escuela, principalmente a Irma, Carmen, Francis, Reinaldo, Carolina, Priscilla, Luis, Ybeth, Vanessa, Eyra, Bambán, Chico, Mon, Vicente, Jean Carlos, Teresita, Mariellys, Bárbara, Miguel, Valedith y Keino, muchísimas gracias por todas las cosas maravillosas que pude aprender de cada un@ de ustedes.

De todo corazón quiero agradecer a dos bellas personas con quienes tuve el placer de compartir la carrera de Ingeniería Química: Patricia, mi hermana, que nunca me abandona y es capaz de dar su vida por mí, y Omaira, amiga desde siempre, dueña de muchos títulos: compañerita, cuñadita, amiguita, y ¡Profesora de la UCV! Estoy muy orgullosa de ti. Celebro (y seguiré celebrando) con gran alegría esta hermosa e importante faceta de tu vida.

A mi otra familia: Darsy, Will, Rudy, Rita y Rino, muchas gracias por todo el cariño que me han brindado. Los quiero mucho. A doña Omaira y don Juan, infinitas gracias por hacer de mí otra de sus hijas. No tengo palabras para agradecer todo lo que han hecho por mí.

A Juan Carlos, gracias por estar a mi lado, por darme tu amor y por inspirarme siempre con tu tenacidad y paciencia inagotable. Te amo mucho, vida mía.

Arteaga R., Blanca L.

MITIGACIÓN DEL H₂S EN LA TECNOLOGÍA DE INYECCIÓN DE VAPOR MEDIANTE EL USO DE FORMULACIONES CON AMINAS DE ORIGEN NATURAL

Tutor Académico: Prof. Alfredo Viloria. Tutor Industrial: Ing. Yefrenck Castro.
Tesis. Caracas, UCV. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
Año 2011, 107 págs.

Palabras Clave: AMINAS DE ORIGEN NATURAL, DESULFURACIÓN *IN SITU*, INYECCIÓN DE VAPOR, SECUESTRANTES DE H₂S, SULFURO DE HIDRÓGENO.

Resumen. Se evaluó el desempeño de varias mezclas, formuladas con Aminas de Origen Natural, concretamente con Concentrado de Melaza Soluble (CMS), en la mitigación de la concentración de sulfuro de hidrógeno (H₂S) observada en el gas efluente de pozos estimulados con vapor, ubicados en el Edo. Anzoátegui.

Se realizaron pruebas de capacidad de remoción de H₂S, en las cuales las formulaciones fueron puestas en contacto con H₂S puro, en un reactor de laboratorio de acero inoxidable, a presión inicial de 1,24 MPa y temperatura constante, por 24 horas. Se llevaron a cabo ensayos a distintas temperaturas (50°C, 100°C y 150°C), para evaluar su influencia en la capacidad de remoción de H₂S. En la mayoría de las formulaciones evaluadas, se observó un mínimo en la capacidad de remoción de H₂S a T = 100°C. La formulación MDEA/CMS exhibió el mejor desempeño a la condición extrema de temperatura (150°C), con una capacidad de remoción de 0,48 libras de H₂S por galón de formulación.

Asimismo, se llevaron a cabo pruebas de inyección de vapor, en las cuales el sistema arena – petróleo, característico del yacimiento, fue sometido a estimulación con vapor a T = 247°C y P = 3,79 MPa, bajo atmósfera de metano, en un reactor de laboratorio de acero inoxidable, por 24 horas. La concentración de H₂S en el gas efluente del reactor resultó muy similar a la observada en campo. Posteriormente, se evaluó el desempeño de cada formulación en pruebas de inyección de vapor, mediante su incorporación al sistema arena – petróleo antes mencionado, bajo las condiciones anteriormente citadas, y se determinó en cada ensayo la concentración de H₂S en el gas efluente del reactor. Las formulaciones CMS/DEA y MDEA/CMS presentaron el mejor desempeño, ya que en ambos casos la concentración de H₂S resultó 90% menor a la obtenida en las pruebas realizadas en ausencia de aditivos.

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	xii
ÍNDICE DE TABLAS.....	xiv
LISTA DE SÍMBOLOS	xvi
LISTA DE ABREVIATURAS	xvii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I FUNDAMENTO DE LA INVESTIGACIÓN	5
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	5
1.2. ANTECEDENTES	6
1.3. OBJETIVOS	10
1.3.1. Objetivo General.....	10
1.3.2. Objetivos Específicos.....	10
CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO	11
2.1. PETRÓLEO	11
2.1.1. Propiedades del Petróleo	12
2.1.1.1. Composición Química del Petróleo.....	12
2.1.1.2. Viscosidad	12
2.1.1.3. Gravedad API.....	13
2.1.1.4. Contenido de Azufre.....	14
2.1.1.5. Destilación Simulada.....	15
2.1.1.6. Contenido de Metales.....	15
2.1.2. Componentes Principales del Petróleo	16
2.1.2.1. Saturados.....	16
2.1.2.2. Aromáticos	18
2.1.2.3. Resinas y Asfaltenos.....	19
2.1.2.4. Compuestos Azufrados.....	21
2.2. YACIMIENTOS DE PETRÓLEO.....	24
2.2.1. Propiedades de los Yacimientos de Petróleo.....	25
2.2.1.1. Porosidad.....	26

2.2.1.2.	Saturación de Fluidos	27
2.2.1.3.	Permeabilidad.....	27
2.2.1.4.	Relación Gas – Petróleo	28
2.3.	PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO.....	28
2.3.1.	Producción Primaria.....	29
2.3.2.	Producción Secundaria	29
2.4.	RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO.....	29
2.4.1.	Procesos de Desplazamiento Miscible	30
2.4.2.	Métodos No Térmicos	30
2.4.3.	Métodos Térmicos.....	31
2.4.3.1.	Combustión In – Situ.....	31
2.4.3.2.	Inyección de Vapor.....	31
2.5.	AQUATERMÓLISIS.....	33
2.5.1.	Reacción de Aquatermólisis	33
2.5.2.	Generación de Compuestos Azufrados por Aquatermólisis.....	33
2.6.	REMOCIÓN DE H ₂ S	35
2.6.1.	Aminas	35
2.6.1.1.	Reacción de Aminas con Gases Ácidos.....	37
2.6.1.2.	Criterios de Selección de Aminas para la Remoción de H ₂ S.....	39
2.6.1.3.	Monoetanolamina (MEA)	39
2.6.1.4.	Dietanolamina (DEA)	41
2.6.1.5.	Metildietanolamina (MDEA)	41
2.6.1.6.	Mezclas de Aminas.....	42
2.6.2.	Capacidad de Remoción de H ₂ S	43
2.6.3.	Umbral de Aplicación.....	44
2.6.4.	Aminas de Origen Natural.....	44
2.6.4.1.	Condensado de Melaza Soluble (CMS)	45
2.6.4.2.	Efluente de la Industria Pesquera	47
2.7.	ESPECTROMETRÍA INFRARROJA (IR)	48
CAPÍTULO III MARCO METODOLÓGICO		50
3.1.	ESQUEMA EXPERIMENTAL GENERAL.....	50
3.1.1.	Descripción de las Actividades	51
3.1.2.	Reactores Utilizados en los Ensayos	53
3.2.	CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPONENTES DE ENSAYO	54
3.3.	PRUEBAS DE REMOCIÓN DE H ₂ S	57

3.3.1.	Preparación de las Soluciones Patrón.....	57
3.3.2.	Preparación de las Formulaciones.....	57
3.3.3.	Ejecución de las Pruebas de Remoción de H ₂ S	58
3.3.4.	Balance de Masa – Pruebas de Remoción de H ₂ S.....	60
3.4.	PRUEBAS DE INYECCIÓN DE VAPOR.....	62
3.4.1.	Preparación del Agua de Inyección Sintética.....	63
3.4.2.	Ejecución de las Pruebas de Inyección de Vapor	64
3.4.3.	Separación de la mezcla Arena – Petróleo por Soxhlet	66
3.4.4.	Separación Solvente – Petróleo.....	66
3.4.5.	Balance de Masa – Pruebas de Inyección de Vapor	67
3.5.	ANÁLISIS DE LOS EFLUENTES DE LAS PRUEBAS DE INYECCIÓN DE VAPOR	69
CAPÍTULO IV DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....		71
4.1.	CRITERIO	71
4.2.	CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPONENTES DE ENSAYO	71
4.2.1.	Agua de Inyección del Área de Producción.....	71
4.2.2.	Arena del Yacimiento	72
4.2.3.	Petróleo del Yacimiento.....	72
4.2.4.	Aditivos	73
4.2.4.1.	Propiedades Físicoquímicas de los Aditivos	73
4.2.4.2.	Termogramas (TGA) de los Aditivos	73
4.2.4.3.	Espectroscopia Infrarroja (IR) de los Aditivos.....	76
4.3.	PRUEBAS DE REMOCIÓN DE H ₂ S	81
4.3.1.	Pruebas de Capacidad de Remoción de H ₂ S en Función de la Presión Inicial de H ₂ S (P ₀)	81
4.3.2.	Pruebas de Capacidad de Remoción de H ₂ S en Función de la Temperatura	83
4.3.3.	Desempeño de los Aditivos en las Pruebas de Remoción de H ₂ S en función de su Contenido de Amina, a 100°C.....	88
4.3.4.	Resultados del Balance de Masa en Pruebas de Remoción de H ₂ S	89
4.4.	PRUEBAS DE INYECCIÓN DE VAPOR.....	89
4.4.1.	Aporte del Petróleo y la Arena a la Generación de H ₂ S	89
4.4.2.	Desempeño de los Aditivos en la Mitigación del H ₂ S en Pruebas de Inyección de Vapor	90
4.4.3.	Composición del Gas Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor	91
4.4.4.	Gravedad API (°API) del Petróleo Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor	92

4.4.5.	Relación Hidrógeno / Carbono del Petróleo Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor.....	92
4.4.6.	Distribución SARA del Petróleo Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor	93
4.4.7.	Destilación Simulada del Petróleo Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor	94
4.4.8.	Contenido de Metales del Petróleo Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor	96
4.4.9.	Contenido de Azufre del Petróleo Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor	96
4.4.10.	Viscosidad del Petróleo Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor	97
4.4.11.	Contenido de Azufre en la Arena Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor	99
4.4.12.	Contenido de Carbono en la Arena Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor	100
4.4.13.	Contenido de Minerales en la Arena Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor	101
4.4.14.	Resultados del Balance de Masa para las Pruebas de Inyección de Vapor.....	103
CAPÍTULO V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		105
5.1.	CONCLUSIONES	105
5.2.	RECOMENDACIONES.....	106
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		108
ANEXO 1.....		112

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Ejemplos de la Estructura Básica de Asfaltenos y Resinas.....	20
Figura 2	Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos	21
Figura 3	Esquema Básico de un Yacimiento de Petróleo	25
Figura 4	Esquema Operacional de la Inyección de Vapor.....	32
Figura 5	Descarboxilación de la Histidina	47
Figura 6	Espectro IR de la Dietanolamina (DEA)	48
Figura 7	Espectro IR de la Metildietanolamina (MDEA)	49
Figura 8	Esquema Experimental General.....	50
Figura 9	Esquema de los Reactores Utilizados en los Ensayos.....	53
Figura 10	Diagrama de las Pruebas de Remoción de H ₂ S.....	58
Figura 11	Orden de Ajuste de los Tornillos de la Tapa del Reactor	59
Figura 12	Diagrama de las Pruebas de Inyección de Vapor	64
Figura 13	Esquema del Sistema de Separación Arena - Petróleo por Soxhlet	66
Figura 14	Esquema del Sistema de Separación Solvente – Petróleo por Rotaevaporación	67
Figura 15	Termograma del MDEA/CMS.....	74
Figura 16	Termograma del CMS/DEA	74
Figura 17	Termograma de la Mezcla Comercial	75
Figura 18	Termograma del Derivado Pesquero.....	75
Figura 19	Espectros IR para el MDEA/CMS	77
Figura 20	Espectros IR para el CMS/DEA	78
Figura 21	Espectros IR para la Mezcla Comercial.....	79
Figura 22	Espectros IR para el Derivado Pesquero.....	80
Figura 23	Capacidad de Remoción de H ₂ S en Función de P ₀ , a 50°C, para DEA 30%v.....	82
Figura 24	Desempeño de los Aditivos en las Pruebas de Capacidad de Remoción de H ₂ S en Función de la Temperatura.....	84
Figura 25	Capacidad de Remoción de H ₂ S de los Aditivos a 50°C.....	85
Figura 26	Capacidad de Remoción de H ₂ S de los Aditivos a 100°C.....	86

Figura 27	Capacidad de Remoción de H ₂ S de los Aditivos a 150°C.....	87
Figura 28	Desempeño de los Aditivos en la Mitigación del H ₂ S en las Pruebas de Inyección de Vapor.....	90
Figura 29	Distribución SARA del Petróleo Proveniente del Reactor.....	94
Figura 30	Destilación Simulada del Petróleo Proveniente de la Reacción con Vapor.....	95
Figura 31	Viscosidad del Petróleo Proveniente del Reactor	98
Figura 32	Contenido de Azufre de la Arena Proveniente del Reactor.....	99
Figura 33	Contenido de Carbono en la Arena Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor.....	101
Figura 34	Contenido de Minerales en la Arena Proveniente del Reactor.....	102

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Propiedades del Yacimiento Ubicado en el Edo. Anzoátegui	5
Tabla 2	Condiciones de P y T del Vapor Generado en el Área de Producción	5
Tabla 3	Clasificación del Petróleo Según su Gravedad API	14
Tabla 4	Contenido de Azufre y Gravedad API de Algunos Crudos Venezolanos	14
Tabla 5	Algunas Parafinas Presentes en el Petróleo	17
Tabla 6	Algunos Naftenos Presentes en el Petróleo	18
Tabla 7	Algunos Aromáticos Presentes en el Petróleo.....	19
Tabla 8	Algunos Compuestos Azufrados Presentes en el Petróleo	22
Tabla 9	Aminas Utilizadas en la Remoción del H ₂ S.....	36
Tabla 10	Constantes de Antoine para MEA, DEA y MDEA	37
Tabla 11	Propiedades de las Aminas Utilizadas en el Endulzamiento del Gas Natural.....	40
Tabla 12	Condiciones Típicas de Operación para las Aminas	40
Tabla 13	Propiedades del Condensado de Melaza Soluble.....	45
Tabla 14	Grupos Funcionales Presentes en el CMS	46
Tabla 15	Picos Principales de Absorción – Espectro IR de DEA y MDEA.....	49
Tabla 16	Descripción de los Aditivos Evaluados.....	51
Tabla 17	Especificaciones de los Reactores Utilizados en los Ensayos.....	53
Tabla 18	Lista de Pruebas de Caracterización de los Componentes de Ensayo.....	54
Tabla 19	Componentes de los Sistemas de Ensayo de Inyección de Vapor.....	62
Tabla 20	Masas de los Componentes de los Sistemas de Ensayo de Inyección de Vapor	62
Tabla 21	Composición del Agua de Inyección del Área de Producción.....	63
Tabla 22	Lista de Pruebas Analíticas para los Efluentes de las Pruebas de Inyección de Vapor	69
Tabla 23	Caracterización de la Arena del Yacimiento	72
Tabla 24	Caracterización del Petróleo del Yacimiento	72
Tabla 25	Caracterización de los Aditivos	73
Tabla 26	Grupos Funcionales para el MDEA/CMS	77
Tabla 27	Grupos Funcionales para el CMS/DEA	78

Tabla 28	Grupos Funcionales para la Mezcla Comercial	79
Tabla 29	Grupos Funcionales para el Derivado Pesquero	80
Tabla 30	Proporción N_2 : H_2S , de la Mezcla Gaseosa para Inyección de H_2S a 3,79 MPa.....	81
Tabla 31	Capacidad de Remoción de H_2S en Función de P_0 para DEA 30%v a 50°C.....	82
Tabla 32	Desempeño de los Aditivos y Soluciones Patrón en las Pruebas de Capacidad de Remoción de H_2S	83
Tabla 33	Remoción de H_2S (%) de los Aditivos a 100°C, en función de su Contenido de Amina°	88
Tabla 34	Balance de Masa para las Pruebas de Capacidad de Remoción de H_2S	89
Tabla 35	Aporte del Petróleo y la Arena a la Generación de H_2S en Pruebas de Inyección de Vapor	89
Tabla 36	Concentración de H_2S en los Gases Efluentes de los Ensayos de Inyección de Vapor	90
Tabla 37	Composición Molar de los Gases Efluentes de las Pruebas de Inyección de Vapor	91
Tabla 38	Gravedad API del Petróleo Efluente de la Reacción con Vapor.....	92
Tabla 39	Relación H/C del Petróleo Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor	93
Tabla 40	Distribución SARA del Petróleo Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor.....	93
Tabla 41	Destilación Simulada del Petróleo Proveniente del Reactor.....	95
Tabla 42	Contenido de Metales del Petróleo Proveniente del Reactor.....	96
Tabla 43	Contenido de Azufre del Petróleo Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor....	97
Tabla 44	Viscosidad del Petróleo Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor	97
Tabla 45	Contenido de Azufre en la Arena Proveniente del Reactor.....	99
Tabla 46	Contenido de Carbono en la Arena Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor	100
Tabla 47	Contenido de Minerales en la Arena Proveniente de la Reacción con Vapor	102
Tabla 48	Balance de Masa para las Pruebas de Inyección de Vapor.....	103

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
$^{\circ}API$	Gravedad API del petróleo a 15,56°C ($^{\circ}API$)
$^{\circ}C$	Grados Celsius
C_R	Capacidad de Remoción de H_2S (lb H_2S /gal Aditivo)
ε	Cambio porcentual de una variable entre dos estados (%)
ϕ	Porosidad (%v)
GE	Gravedad específica del petróleo a 15,56°C (adimensional)
MPa	MegaPascal
P	Presión (MPa)
p_{parcial}	Presión Parcial de un gas en una mezcla (MPa)
P_0	Presión Inicial en pruebas de Remoción de H_2S (MPa)
S_o	Saturación de Petróleo (%v)
T	Temperatura ($^{\circ}C$)
TE	Temperatura de ebullición de las fracciones por Destilación Simulada ($^{\circ}C$)
%D	Porcentaje de petróleo destilado por Destilación Simulada (%v)
%mol	Porcentaje molar (%)
%p	Porcentaje en peso (%)
%R	Porcentaje de Remoción de H_2S en pruebas de Remoción de H_2S (%)
%T	Porcentaje de Transmitancia en Espectrometría IR (%)
%v	Porcentaje en volumen (%)

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
API	(<i>American Petroleum Institute</i>) Instituto Americano del Petróleo
CMS	Condensado de Melaza Soluble
DEA	Dietanolamina
EOR	(<i>Enhanced Oil Recovery</i>) Recuperación Mejorada de Petróleo
FPO	Faja Petrolífera del Orinoco
IBP	(<i>Initial Boiling Point</i>) Punto de Ebullición Inicial
IR	Infrarrojo
INTEVEP	Instituto Tecnológico Venezolano de Petróleo
MDEA	Metildietanolamina
MEA	Monoetanolamina
OPEP	Organización de Países Exportadores de Petróleo
PDVSA	Petróleos de Venezuela, S.A.
ppm	Partes por Millón en masa
ppmv	Partes Por Millón en volumen
RGP	Relación Gas – Petróleo (ft ³ normales gas / Bbl petróleo)
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos
TBP	(<i>True Boiling Point</i>) Punto de Ebullición Verdadero
TEA	Trietanolamina

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, el crecimiento industrial de los países desarrollados y las economías emergentes ha ocasionado un aumento progresivo en el consumo de energía, con el consecuente agotamiento de las reservas de petróleo liviano y mediano. A pesar de que se han estudiado varias alternativas para la obtención de energía, los combustibles fósiles siguen siendo la fuente más confiable y eficiente. En la Figura 1 se muestra la distribución porcentual de las fuentes de energía a nivel mundial para el año 2009. En ella se observa que el petróleo satisface el 35% de la demanda mundial de energía, y los combustibles fósiles en conjunto (petróleo, carbón y gas) cubren poco más del 80% de esta demanda (OPEP, 2009).

Uno de los depósitos naturales de petróleo más grandes del planeta se encuentra ubicado en Venezuela, específicamente en la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO). Las reservas probadas, a mediados de 2008, alcanzaron un valor cercano a 150 mil millones de barriles de petróleo, constituidos principalmente por crudos pesados y extrapesados (PDVSA, 2008).

Estos crudos se caracterizan por su alta densidad y viscosidad, por lo que requieren técnicas especiales para su extracción, transporte y procesamiento, lo que incrementa significativamente los costos de producción. A pesar de ello, la explotación de estos yacimientos es una alternativa económicamente viable en la actualidad, dada la creciente demanda de energía y los altos precios del petróleo (Curtis y otros, 2002).

Un pozo petrolero pasa por varias etapas de producción. En la primera de ellas, se utiliza la energía propia del yacimiento para que el petróleo fluya de manera natural. Cuando esta se agota, la producción disminuye y deben emplearse técnicas de recuperación mejorada, *EOR* (siglas de *Enhanced Oil Recovery*) (París, 2005).

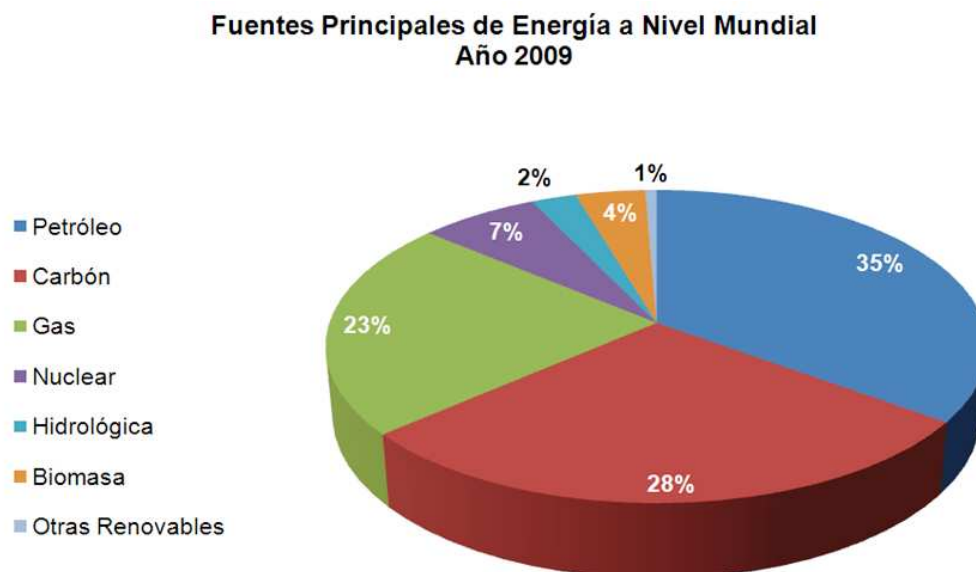


Figura 1 Fuentes Principales de Energía a Nivel Mundial – Año 2009

Fuente: OPEP (2009)

Entre las tecnologías contempladas para el desarrollo sustentable de la Faja Petrolífera del Orinoco, la más utilizada es la de Inyección de Vapor (Ford, 2010). Esta consiste en introducir vapor de alta temperatura y presión al yacimiento, bien sea bajo régimen alterno o continuo (Green y Willhite, 1998).

El efecto colateral de la inyección de vapor, observado en campo, ha sido la presencia de altos niveles de gases ácidos: dióxido de carbono (CO_2) y sulfuro de hidrógeno (H_2S). Este último presenta una acción tóxica y corrosiva que aumenta los riesgos de deterioro de la salud del personal, del ambiente y de las instalaciones, con lo cual los costos de operación se ven seriamente impactados.

Los gases ácidos generados durante la inyección de vapor a pozos petroleros, son producto de un fenómeno llamado “Aquatermolisis”, que consiste en la ruptura de los enlaces de los compuestos organosulfurados, por efecto térmico del vapor, y por interacciones fisicoquímicas en las que participan el petróleo, el vapor de agua y los minerales presentes en la roca del yacimiento (Hyne, 1986).

El CO₂ producido por aquatermolisis potencia las propiedades indeseables del H₂S, pero por otro lado es capaz de disolverse en el petróleo y disminuir su viscosidad, lo que favorece su movilidad. De allí surge la importancia de remover selectivamente el sulfuro de hidrógeno de los gases efluentes de los pozos.

En vista de lo anterior, la Gerencia Técnica de Crudos Pesados de PDVSA INTEVEP contempla entre sus proyectos de Investigación y Desarrollo, el estudio de la inyección de vapor con aditivos, con el fin de producir tecnologías para mitigar en sitio el H₂S generado, que permitan obtener un gas con menor carga de contaminante y disminuir la cantidad requerida de químicos, en las instalaciones de superficie, para el tratamiento del mismo. Este proceso se denomina “Desulfuración *in situ*”.

En las instalaciones de superficie para el tratamiento de gases ácidos, se emplean exitosamente diversas sustancias, principalmente aminas como Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA), Trietanolamina (TEA) y Metildietanolamina (MDEA). Actualmente, estos insumos se obtienen de la industria química; sin embargo, las proteínas y aminoácidos, presentes en la naturaleza en organismos animales y vegetales, constituyen un grupo de sustancias denominadas “aminas de origen natural”, que podrían exhibir un buen desempeño en la remoción de H₂S. por el hecho de contener al grupo amino ($- \ddot{N}R_2$) en su estructura química (A. Viloria, comunicación personal, 2009).

Los subproductos de la industria de alimentos constituyen una fuente importante de aminas de origen natural. Por ejemplo, en la obtención de etanol a partir de la caña de azúcar se generan grandes volúmenes de un desecho llamado “Vinaza”, que se concentra por evaporación para reducir su volumen, y de este modo facilitar su transporte y almacenamiento. El producto resultante de este proceso es llamado CMS: Condensado de Melaza Soluble (Sarría y Preston, 1992).

El CMS ha sido utilizado por la Gerencia de Manejo Integral del Gas Natural de PDVSA INTEVEP como componente importante de varias formulaciones líquidas, cuyo desempeño como agentes de remoción de H₂S de corrientes gaseosas, a nivel de laboratorio, a T = 60°C y P = 0,83 MPa, permitió concluir que las mismas presentan una potencial aplicación en este campo (Torín, 2008).

Asimismo, los efluentes de la industria pesquera contienen histamina, derivado de la histidina, un aminoácido esencial presente en los tejidos de algunos peces, cuya estructura química contiene grupos amino en varios grados de sustitución, lo que la convierte en una molécula con potenciales aplicaciones en la remoción de H_2S .

De este modo, al emplear materiales de desecho en la solución de un problema de gran impacto ambiental, se logra integrar exitosamente dos procesos industriales, con la consecuente reducción de costos y de emisiones peligrosas al ambiente.

En el presente trabajo de investigación se desea evaluar el desempeño de formulaciones con aminos de origen natural como aditivos de Inyección de Vapor, a fin de remover en sitio, el H_2S generado como producto de la Aquatermólisis.

A continuación, en el Capítulo I se presenta el Fundamento de la Investigación, que incluye el planteamiento del problema, la revisión de antecedentes y el planteamiento de los objetivos. En el Capítulo II, Marco Teórico, se describen los conceptos asociados al petróleo, sus métodos de producción, la tecnología de Inyección de Vapor y el fenómeno de Aquatermólisis asociada a la misma. En el Capítulo III, Marco Metodológico, se describen las actividades asociadas al trabajo experimental. En el Capítulo IV, Discusión de Resultados, se presentan los resultados obtenidos, acompañados de la correspondiente discusión. Por último, en el Capítulo V, se presentan las Conclusiones y Recomendaciones para trabajos futuros en este campo de investigación.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

En este Capítulo se exponen los elementos que dan origen a la presente investigación, a saber: el planteamiento del problema, la revisión de antecedentes y el enunciado de los objetivos propuestos.

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El caso de estudio de la presente investigación se basa en la concentración de H_2S observada en el gas efluente de un pozo sometido a inyección de vapor, en un Área de Producción ubicada en el Edo. Anzoátegui. Las propiedades del Yacimiento, determinadas en sitio, se presentan en la Tabla 1. Las condiciones de presión y temperatura del vapor generado en el Área de Producción se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1 Propiedades del Yacimiento Ubicado en el Edo. Anzoátegui

Propiedad	Valor
Porosidad, $\emptyset$ (%v)	27
Saturación de Petróleo, S_o (%v)	73
Relación Gas – Petróleo, RGP (pie ³ N gas / Bbl N petróleo)	79
Concentración de H_2S en el gas efluente del pozo (ppmv)	7000
Concentración de CO_2 en el gas efluente del pozo (%v)	21
Temperatura del pozo (°C)	50

Tabla 2 Condiciones de P y T del Vapor Generado en el Área de Producción

Propiedad	Valor
Temperatura del Vapor de Agua (°C)	247
Presión de Saturación del Vapor de Agua a 247°C (MPa)	3,79

1.2. ANTECEDENTES

Las operaciones de recuperación mejorada de petróleo tomaron auge en la época posterior a la II Guerra Mundial, puesto que se incrementó la demanda de energía por parte del sector industrial. Paralelamente, en muchos de los pozos en producción se comenzaba a observar un remanente importante de petróleo sin recuperar, y al mismo tiempo, se hacía menos frecuente el descubrimiento de nuevos yacimientos. Estas circunstancias motivaron la búsqueda de tecnologías para aumentar la cantidad de petróleo a extraer de los yacimientos (Green y Willhite, 1998).

El uso de la inyección de vapor comenzó entre los años 1931 – 1932, cuando se inyectó vapor por 235 días en una arena de 18 pies de espesor, a una profundidad de 380 pies, en la parcela de Wilson y Swain, cerca de Woodson, Texas, EE.UU. No hay registro aparente de la inyección con vapor en los siguientes 20 años, hasta el proyecto piloto que funcionó en Yorba Linda, California, EE.UU. Los primeros proyectos de inyección continua de vapor a gran escala se realizaron en Schoonebeek, Holanda y en Tía Juana, Venezuela (Prats, 1989).

Entre los trabajos de investigación relacionados con la inyección de vapor, el fenómeno de la aquatermólisis y la remoción del sulfuro de hidrógeno, se tienen los siguientes:

- **Brito, J. M. y Dos Ramos, A. (1983)** determinaron la distribución del azufre en la fase inorgánica (arena) y en la orgánica (petróleo) de arenas productoras de petróleo extrapesado, provenientes de los campos Cerro Negro y Pirital, ubicados en Maturín (Venezuela). Se encontró que el azufre inorgánico oscila entre 40 y 45%p y el orgánico entre 55 y 60%p. Se determinó que el máximo porcentaje de azufre removido del petróleo (azufre orgánico) por efecto térmico del vapor a $T = 240^{\circ}\text{C}$ es de 10%p.
- **Viloria, A. y colaboradores (1985)** estudiaron los efectos de la inyección de vapor en las propiedades fisicoquímicas de un petróleo extrapesado proveniente de la Faja Petrolífera del Orinoco, a $T = 240^{\circ}\text{C}$ y por un tiempo de reacción de hasta 16 días. Principalmente se estudió el comportamiento de la viscosidad del crudo en función del tiempo de estimulación

aquatermolítica. La viscosidad final resultó un 22,3% mayor a la del crudo original. Este incremento se atribuyó a reacciones de descarboxilación y condensación de la fracción asfáltica del petróleo.

- **Hyne, J. B. y otros (1986)**, cuyos trabajos se consideran pioneros en este campo de investigación, definieron el fenómeno de la aquatermolisis como una serie de reacciones que ocurren entre el petróleo, la arena productora y el vapor de agua, a temperaturas comprendidas entre 200 y 300°C, y encontraron que los minerales ácidos presentes en la arena tienen un efecto catalítico en dichas reacciones.
- **Rivas, O. (1989)** presentó un resumen de las actividades de investigación y desarrollo de métodos de recuperación mejorada de petróleo llevadas a cabo en PDVSA INTEVEP entre los años de 1983 y 1989. Entre los avances más importantes, se señalaron los siguientes: inyección de vapor con aditivos, factibilidad del empleo de polímeros y surfactantes en algunos yacimientos del lago de Maracaibo y aplicación de la inyección de CO₂ como método de recuperación mejorada en yacimientos del oriente del país.
- **Campos, R. y Hernández, J. (1994)** patentaron un método para la disminución in situ de la viscosidad del petróleo proveniente de los Campos Hamaca y Cerro Negro (Venezuela), mediante la inyección de una mezcla de urea y vapor a T = 204 – 260°C. Encontraron una reducción de la viscosidad del petróleo hasta en un 50%.
- **Vargas, J.C. (2002)** determinó la capacidad de remoción de H₂S por parte de diferentes secuestrantes comerciales, líquidos y sólidos, a escala de laboratorio, a P = 0,83 MPa, y a temperaturas comprendidas entre 60 y 120°C. Concluyó que, en el caso de los líquidos, la capacidad de remoción es menor a medida que aumenta la temperatura.
- **Castillo, L. (2005)** caracterizó y evaluó un biopolímero para determinar su potencial aplicación en la inhibición de corrosión e incrustaciones por H₂S, así como su compatibilidad con otras sustancias adicionadas a las formulaciones (reguladores de pH, anti-asfaltenos, etc.). Encontró que el

biopolímero evaluado alcanzó eficiencias de inhibición de incrustaciones de hasta 80%, lo cual supera los resultados obtenidos con inhibidores comerciales, que oscilan entre 15 y 38%. Por lo tanto, concluyó que esta sustancia de origen natural puede emplearse en formulaciones novedosas para inhibir corrosión e incrustaciones por H_2S en instalaciones de tratamiento de gas natural.

- **Lamoureux – Var, V. y Lorant, F. (2005)** realizaron un estudio cinético de las reacciones de aquatermólisis en arenas productoras de petróleo pesado, provenientes de Athabasca (Canadá). Para ello, realizaron una simulación física del yacimiento en un reactor a escala de laboratorio, utilizando tiempos de ensayo comprendidos entre 24 y 230 horas, a $T = 240 - 320^{\circ}C$. Determinaron la concentración de H_2S en el gas efluente, para relacionarla con las variables del proceso. Encontraron que la generación de sulfuro de hidrógeno depende principalmente de la temperatura. Las concentraciones de H_2S variaron entre 20 ppmv para $T = 240^{\circ}C$ y 900 ppmv para $T = 320^{\circ}C$. Cabe destacar que la concentración de H_2S en el gas efluente del reactor presentó una variación menor al 1%, para $T = 240 - 280^{\circ}C$, en un período comprendido entre 24 y 230 horas, por tanto, se estima que para $T = 240^{\circ}C$, un tiempo de reacción de 24 horas es suficiente para alcanzar la concentración de equilibrio.
- **Torín, G. (2008)** determinó el desempeño de soluciones acuosas de Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA) y Metildietanolamina (MDEA), en la remoción de gases ácidos, a nivel de laboratorio, a $T = 60^{\circ}C$ y $P = 0,83$ MPa. En primer lugar, evaluó cada amina en solución acuosa a la concentración recomendada comercialmente (ver Tabla 12), y posteriormente, cada solución de amina adicionada con un porcentaje de CMS como promotor. Utilizó diferentes gases, a saber: H_2S puro, CO_2 puro y mezcla H_2S/CO_2 , con el fin de evaluar la selectividad de las aminas y las formulaciones con CMS, con respecto a cada gas. El umbral de aplicación para estas formulaciones, a las condiciones citadas anteriormente, es de 0,50

a 0,60 libras de H_2S por galón de líquido. La formulación MDEA/CMS presentó la mayor capacidad de remoción de H_2S , equivalente a 0,62 libras de gas ácido por galón de formulación. En vista de lo anterior, concluyó que el CMS mejora el desempeño de la MDEA en la captura del CO_2 , y en consecuencia, tiene aplicación potencial como promotor en formulaciones para la captura de H_2S en gas natural.

- **Román, M. y otros (2009)** evaluaron el desempeño de varias formulaciones contentivas de Condensado de Melaza Soluble (CMS) en la remoción de gases ácidos, a $T = 60^\circ C$ y $P = 0,83$ MPa. Las aminas MEA, DEA y MDEA fueron utilizadas como promotores de captura de gases ácidos por parte de las aminas comerciales. Evaluaron la influencia del pH en el desempeño de las formulaciones, y encontraron que a $pH = 10 - 11$ se obtienen los valores máximos de capacidad de remoción de H_2S , que corresponden a 0,66 – 0,69 libras de H_2S por galón de formulación. El umbral de aplicación va de 0,55 a 0,77 libras de H_2S por galón de líquido. Por tanto, concluyeron que las formulaciones exhiben un desempeño similar al de las aminas comerciales y tienen una potencial aplicación en la remoción de H_2S del gas natural.
- **Sánchez, K. (2009)** estudió el efecto de algunas especies metálicas en la aquatermólisis de un petróleo extrapesado, proveniente de la Faja Petrolífera del Orinoco. Para ello, realizó pruebas estáticas en reactores de laboratorio contruidos en acero inoxidable, en los que puso en contacto arena y petróleo, provenientes del yacimiento bajo estudio, agua de inyección y diferentes aditivos a base de catalizadores metálicos, por un tiempo de 24 horas, tal como se ha establecido en trabajos de investigación anteriores, a una temperatura de $280^\circ C$, bajo una atmósfera de nitrógeno que ejerció una presión de 6,21 MPa a la temperatura de ensayo. Encontró un aditivo de naturaleza metálica que redujo la viscosidad del petróleo en un 93% y aumentó la gravedad API del mismo en 6° .

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo General

Evaluar el desempeño de formulaciones con aminas de origen natural en la mitigación del sulfuro de hidrógeno (H_2S) generado como consecuencia de la aplicación de los métodos de recuperación térmica, en condiciones simuladas de inyección de vapor.

1.3.2. Objetivos Específicos

1. Realizar la caracterización fisicoquímica de la arena y el petróleo del yacimiento, el agua de inyección y las formulaciones con aminas a utilizar como aditivos de inyección de vapor.
2. Evaluar la capacidad secuestrante de las formulaciones con aminas, mediante pruebas de remoción de H_2S .
3. Estudiar el aporte de las arenas y el petróleo extrapesado, provenientes de la Faja Petrolífera del Orinoco, en la generación de H_2S producto de la inyección de vapor.
4. Estudiar el efecto de las formulaciones con aminas sobre la producción de H_2S , en presencia del sistema petróleo – arena – agua, característicos del yacimiento, mediante la evaluación fisicoquímica de los efluentes del reactor.
5. Comparar el desempeño de las formulaciones con aminas con el de una mezcla comercial.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En este Capítulo se describen los conceptos relacionados con el petróleo y los métodos de producción del mismo, específicamente los procesos térmicos de recuperación mejorada, haciendo énfasis en la tecnología de Inyección de Vapor. Asimismo, se describe el fenómeno de la Aquatermólisis y la generación de sulfuro de hidrógeno asociada al mismo. Por último, se describen las sustancias empleadas para la captura del H_2S en corrientes gaseosas.

2.1. PETRÓLEO

El Petróleo, también denominado “Crudo”, es un producto oleoso formado por una mezcla de hidrocarburos, con frecuencia combinado químicamente con azufre, nitrógeno, oxígeno y algunos elementos metálicos, extraído en forma líquida del subsuelo, sin haber sido sometido a tratamiento térmico alguno, excepto aquellos que pudieron haber sido necesarios para facilitar su extracción del yacimiento original o para reducir su contenido de agua, sales minerales disueltas y gases asociados.

Es una compleja combinación de compuestos orgánicos hidrocarbonados de distinto peso molecular, en diferentes estados de agregación. Por esta razón, puede presentarse en forma de una mezcla gaseosa; o bien, como un líquido que puede ir de claro y poco viscoso a oscuro y altamente viscoso. Por último, puede ser una mezcla de compuestos sólidos y semisólidos. En general, se trata de una mezcla homogénea donde pueden coexistir todas estas fases (Gary y Handwerk, 2001).

El petróleo es la materia prima para la industria de la refinación, de donde proviene una amplia gama de productos químicos, que constan en su mayoría de combustibles para otras industrias. De allí surge la gran importancia de este producto en el ámbito energético mundial.

2.1.1. Propiedades del Petróleo

El petróleo, como ya se ha señalado, es una mezcla muy compleja. Sin embargo, para su caracterización se realizan pruebas analíticas relativamente sencillas, cuyos resultados son utilizados en correlaciones empíricas que permiten asignarle un valor comercial e industrial. A continuación se describen algunas de sus propiedades.

2.1.1.1. Composición Química del Petróleo

El petróleo se compone principalmente de carbono e hidrógeno. Puede contener otros elementos, denominados heteroátomos, entre los cuales destacan nitrógeno, azufre y oxígeno. Los porcentajes en peso de estos átomos presentes en el petróleo, independientemente de su densidad (liviano, mediano, pesado ó extrapesado), se encuentran dentro de rangos bien definidos. Así, el Carbono está presente entre 84%p y 87%p. El Hidrógeno, por su parte, entre 11%p y 14%p. El Azufre puede encontrarse en proporciones desde 0,10%p para petróleo liviano, hasta cerca de 6%p para petróleo extrapesado. El nitrógeno puede estar presente en el petróleo en porcentajes de hasta 0,60%p (Gary y Handwerk, 2001).

2.1.1.2. Viscosidad

El coeficiente de viscosidad es una medida de la resistencia de un fluido a desplazarse. Generalmente se mide en Poises, aunque también se utilizan otras unidades para expresarla (McCain, 1997).

El Poise se define como la fuerza (expresada en dinas) requerida para mover un plano de un centímetro cuadrado de área, sobre otro de igual área, separados entre sí por una distancia de un centímetro, y con el espacio relleno del líquido investigado, para obtener un desplazamiento de un centímetro en un segundo (Barberii, 1998).

La viscosidad de un fluido es directamente proporcional a la presión ejercida sobre el mismo, e inversamente proporcional a su temperatura.

Para un líquido, la viscosidad está relacionada directamente con el tipo y tamaño de las moléculas que lo constituyen. Su variación con respecto a la estructura molecular no se ha establecido con exactitud; sin embargo, se ha determinado que las

viscosidades de líquidos pertenecientes a una misma serie homóloga varían de forma regular. Por ejemplo, los hidrocarburos parafínicos líquidos exhiben un incremento uniforme en la viscosidad a medida que aumenta el tamaño y complejidad de las moléculas hidrocarbonadas que los componen (McCain, 1997).

Otras formas de expresar la viscosidad son las siguientes:

Viscosidad Relativa: Es la relación de la viscosidad de un fluido con respecto a la del agua. A 20°C la viscosidad del agua pura es de 1,002 centipoises.

Viscosidad Cinemática: Es equivalente a la viscosidad en centipoises dividida por la gravedad específica, a la misma temperatura. Se expresa en unidades de Stokes o Centistokes.

Viscosidad Universal Saybolt: Representa el tiempo en segundos para que un flujo de 60 centímetros cúbicos salga de un recipiente tubular por medio de un orificio, debidamente calibrado y dispuesto en el fondo del recipiente, el cual se ha mantenido a temperatura constante (Barberii, 1998).

2.1.1.3. Gravedad API

Para expresar la densidad del petróleo y sus derivados se utiliza la gravedad API (siglas de *American Petroleum Institute*) en lugar de la gravedad específica. Esta propiedad aplica para muestras líquidas a 15,56°C. Se calcula según la ecuación (1) y se expresa en grados API (°API).

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{GE} - 131,5 \quad (1)$$

Donde:

$^{\circ}\text{API}$ Gravedad API del petróleo a 15,56°C (°API)

GE Gravedad específica del petróleo a 15,56°C (adimensional)

Como se observa en la ecuación (1), un incremento en la gravedad API corresponde a una disminución de la gravedad específica.

El petróleo puede catalogarse como liviano, mediano, pesado o extrapesado, según el valor de la Gravedad API. Esta clasificación se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3 Clasificación del Petróleo Según su Gravedad API

Denominación	Gravedad API (°API)
Liviano	30,0 y más
Mediano	22,0 – 29,9
Pesado	10,1 – 21,9
Extrapesado	10,0 y menos

Fuente: Barberii, E. E. (1998)

2.1.1.4. Contenido de Azufre

El valor del petróleo está determinado por su gravedad API, porcentaje en peso de azufre y sus contenidos de nitrógeno y metales. El término “petróleo agrio” se refiere al que contiene azufre en un porcentaje suficiente para requerir tratamientos especiales antes de su procesamiento en refinerías. No existe una frontera clara entre “agrio” o “dulce”; sin embargo, el criterio empleado con frecuencia es un porcentaje mayor al 0,5 %p. (Gary y Handwerk, 2001).

En la Tabla 4 se muestran los valores de contenido de azufre y gravedad API de algunos crudos venezolanos, seleccionados de un cuadro comparativo elaborado por Barberii, E. (1998).

Tabla 4 Contenido de Azufre y Gravedad API de Algunos Crudos Venezolanos

Crudo	Gravedad API (°API)	Clasificación	Azufre (%p)
Boscán (Edo. Zulia)	10,1	Extrapesado	5,48
Lagunillas (Edo. Zulia)	18,0	Pesado	2,06
Guara (Edo. Anzoátegui)	24,5	Mediano	1,50
Ruiz (Edo. Guárico)	29,6	Mediano	0,90
Pirital (Edo. Monagas)	33,2	Liviano	0,80
Santa Rosa (Edo. Anzoátegui)	45,0	Liviano	0,10

Fuente: Barberii, E. E. (1998)

De acuerdo a la Tabla 4, en los petróleos livianos y medianos la composición de azufre es de 0,10 – 1,50%p, mientras que en los pesados y extrapesados, este porcentaje oscila entre 1,50 – 5,50%p. Tomando en cuenta que las mayores reservas de petróleo del planeta están expresadas en términos de crudos pesados y extrapesados, queda claramente demostrada la necesidad de llevar a cabo tratamientos cada vez más intensivos y costosos para la obtención de combustibles con menor contenido de azufre, de modo que sean amigables con el ambiente sin dejar de satisfacer los requerimientos de calidad.

2.1.1.5. Destilación Simulada

Para tener una idea general de los diferentes productos presentes en el petróleo, se lleva a cabo una Destilación Simulada del mismo. La más utilizada es conocida como Punto de Ebullición Verdadero (*TBP*, por sus siglas en inglés: *True Boiling Point*) y consta de emplear un equipo de laboratorio capaz de llevar a cabo un fraccionamiento razonable de la muestra. La destilación ASTM D – 285 es la prueba más comúnmente utilizada. Por lo general, se emplea un número de platos teóricos de 15 y una relación de reflujo de 5:1. (Gary y Handwerk, 2001)

Los resultados de la Destilación Simulada deben ser correlacionados con las destilaciones ASTM D – 86 y D – 1160.

2.1.1.6. Contenido de Metales

El contenido de metales se cuantifica en partes por millón (ppm), y puede ir desde unos pocos hasta más de 1000 ppm, y a pesar de estas concentraciones relativamente bajas, el porcentaje de metales reviste una importancia considerable. Es así como pequeñas cantidades de algunos de estos metales (níquel, vanadio y cobre) pueden afectar seriamente la actividad de los catalizadores y ocasionar una disminución en la calidad del producto tratado. Asimismo, pueden dar lugar a problemas de corrosión. Por ejemplo, una concentración de vanadio por encima de 2 ppm en aceites combustibles puede generar corrosión severa en los álabes de las turbinas y deterioro de los recubrimientos internos refractarios de los hornos y chimeneas.

El contenido de metales puede reducirse por extracción con propano o solventes similares, ya que los compuestos organometálicos son precipitados conjuntamente con los asfaltenos y resinas. (Gary y Handwerk, 2001)

2.1.2. Componentes Principales del Petróleo

Los componentes del petróleo se clasifican en cuatro grupos: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos. Al conjunto global se le conoce como SARA.

Adicionalmente, pueden encontrarse moléculas orgánicas que contienen átomos de oxígeno, azufre, nitrógeno, vanadio, níquel y cromo. Estos elementos, distintos al hidrógeno o al carbono, son llamados heteroátomos. Entre ellos, cabe destacar a los que contienen azufre en su estructura (compuestos azufrados), puesto que contribuyen a la generación de sulfuro de hidrógeno (Hyne y otros, 1986).

2.1.2.1. Saturados

Los Saturados están conformados por Parafinas y Naftenos.

En las parafinas, los átomos de carbono se conectan entre sí mediante enlaces simples, y los posibles enlaces restantes están saturados con átomos de hidrógeno. Su fórmula general es C_nH_{2n+2} . La parafina más sencilla es el metano, CH_4 , seguida por la serie homóloga de etano, propano, n-butano, i-butano, n-pentano, i-pentano, neopentano, etc. (ver Tabla 5).

Cuando el número de átomos de carbono en la molécula es mayor a tres, pueden existir varios hidrocarburos que contengan el mismo número de átomos de carbono e hidrógeno, pero diferentes estructuras. Esto se debe a que el carbono puede formar cadenas lineales o ramificadas, con ramas simples o dobles, lo cual da lugar a isómeros de propiedades notablemente diferentes.

El número de isómeros posibles aumenta en progresión geométrica a medida que aumenta el número de átomos de carbono. Existen 2 isómeros parafínicos del butano, 17 del octano y 60 533 del cetano (18 átomos de carbono). El petróleo contiene moléculas de hasta 70 átomos de carbono, de modo que el número de isómeros parafínicos posibles es bastante alto (Gary y Handwerk, 2001).

Tabla 5 Algunas Parafinas Presentes en el Petróleo

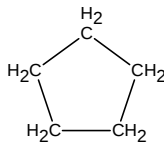
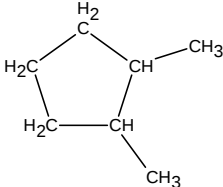
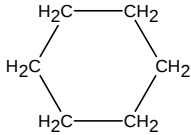
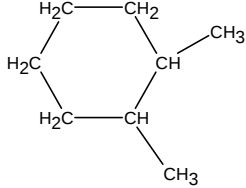
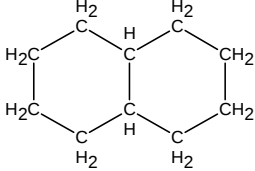
Nombre	Estructura
<i>Metano</i>	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
<i>Etano</i>	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$
<i>Propano</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$
<i>n-Butano</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
<i>i-Butano</i>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H}-\text{CH}_3 \end{array}$
<i>n-Pentano</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
<i>i-Pentano</i>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
<i>Neopentano</i>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Fuente: Gary y Handwerk (2001)

Por su parte, los Naftenos son hidrocarburos cicloparafínicos, en los cuales todos los enlaces disponibles para los átomos de carbono están saturados con hidrógeno.

En la Tabla 6 se muestran algunos naftenos presentes en el petróleo.

Tabla 6 Algunos Naftenos Presentes en el Petróleo

Nombre	Estructura
<i>Ciclopentano</i>	
<i>1,2-Dimetilciclopentano</i>	
<i>Ciclohexano</i>	
<i>1,2-Dimetilciclohexano</i>	
<i>Decalina (Decahidronaftaleno)</i>	

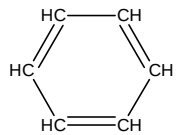
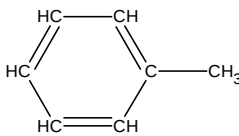
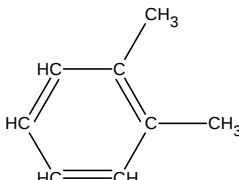
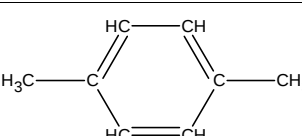
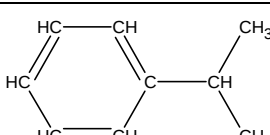
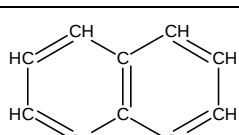
Fuente: Gary y Handwerk (2001)

2.1.2.2. Aromáticos

Los Aromáticos son hidrocarburos que contienen anillos bencénicos. A pesar de poseer enlaces dobles, son muy estables y con frecuencia se comportan como compuestos saturados. En la Tabla 7 se presentan algunos de ellos.

Los hidrocarburos cíclicos, tanto nafténicos como aromáticos, pueden presentar cadenas laterales parafínicas, en sustitución de algunos de los hidrógenos conectados a los carbonos miembros del anillo, de manera que forman una estructura mixta.

Tabla 7 Algunos Aromáticos Presentes en el Petróleo

Nombre	Estructura
<i>Benceno</i>	
<i>Tolueno</i>	
<i>Orto-Xileno</i>	
<i>Para-Xileno</i>	
<i>Cumeno</i>	
<i>Naftaleno</i>	

Fuente: Gary y Handwerk (2001)

2.1.2.3. Resinas y Asfaltenos

Las resinas y asfaltenos son moléculas grandes, compuestas principalmente por hidrógeno y carbono, con un contenido de uno a tres átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre por cada molécula (McCain, 1990). La estructura básica de resinas y asfaltenos es similar. Está conformada por anillos, principalmente aromáticos, y puede haber desde tres hasta diez o más en cada molécula. Los heteroátomos pueden ser parte del anillo, o bien, localizarse en los enlaces que interconectan los mismos (Figura 1).

Las resinas y asfaltenos pueden ser sintetizados a partir de la oxidación de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Ambos pueden ser reducidos a hidrocarburos mediante hidrogenación, produciendo agua, hidrocarburos de tamaño moderado a grande y sulfuro de hidrógeno. Además, las resinas pueden convertirse a asfaltenos por oxidación (McCain, 1990).

El conjunto formado por saturados, aromáticos y resinas, es denominado “maltenos”, y constituyen la fracción remanente del petróleo sometido a desasfaltación.

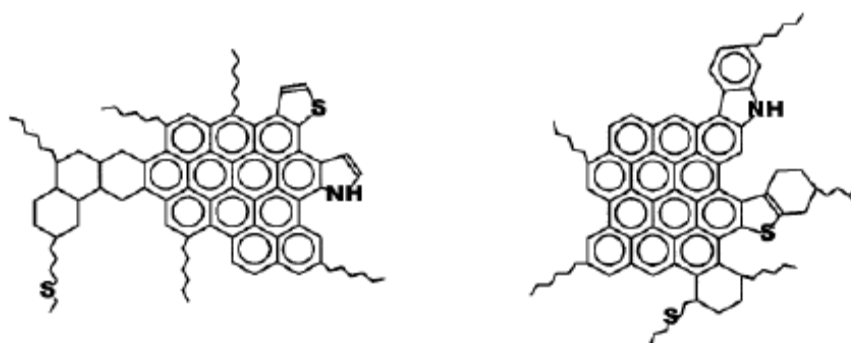


Figura 1 Ejemplos de la Estructura Básica de Asfaltenos y Resinas

Fuente: Delgado (2006)

Los asfaltenos se encuentran dispersos en el petróleo en forma de coloides (Figura 2). Las resinas, por el contrario, se encuentran disueltas en el sistema conformado por los saturados y aromáticos.

Los asfaltenos puros son sólidos no volátiles de color negro, mientras que las resinas son líquidos muy viscosos o pastas semisólidas y son tan volátiles como los hidrocarburos de tamaño comparable. Las resinas de alto peso molecular son de color rojo. Las resinas menos pesadas tienen un color más tenue (McCain, 1990).

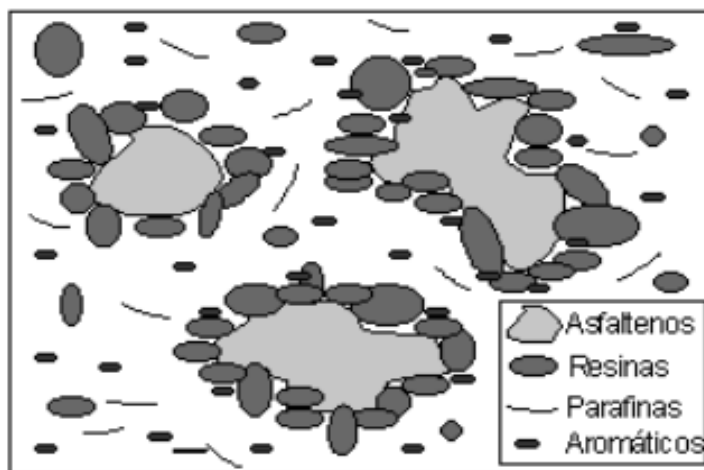


Figura 2 Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos

Fuente: Delgado (2006)

El asfalteno se aprecia por rayos X como un núcleo poliaromático, unido en los bordes por cadenas alifáticas. La capa estabilizante de resinas rodea los asfaltenos y evita que los mismos, de dimensión coloidal, precipiten. Este sistema se denomina micela, término que no sólo es aplicado al petróleo sino a todos los sistemas que presentan estas características, como por ejemplo, las emulsiones (Delgado, 2006).

2.1.2.4. Compuestos Azufrados

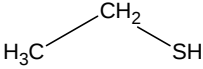
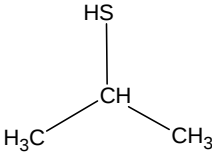
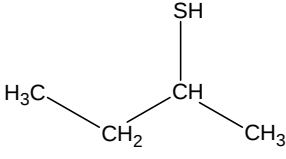
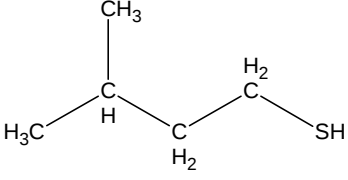
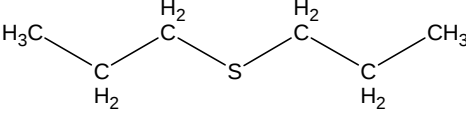
El azufre es indeseable en el petróleo, ya que su presencia en los destilados finales genera gases de combustión altamente contaminantes, y además puede desactivar total o parcialmente los catalizadores utilizados en los procesos de mejoramiento de los mismos (UOP, 1987). En la Tabla 8 se muestran algunos de estos compuestos. A continuación se describen algunos de ellos:

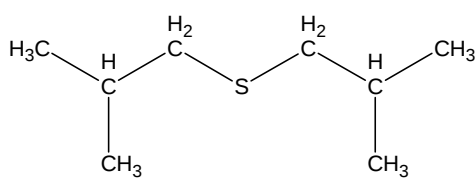
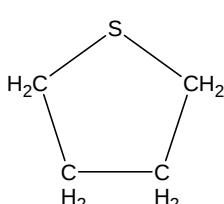
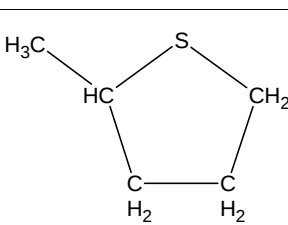
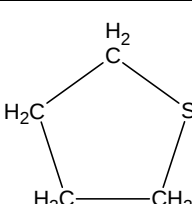
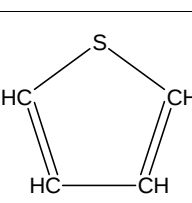
Azufre elemental: Cuando se halla azufre elemental en el petróleo, casi siempre es el resultado de la oxidación de sulfuro de hidrógeno (H_2S), de acuerdo a la ecuación (2):



Sulfuro de Hidrógeno (H₂S): El sulfuro de hidrógeno se encuentra en el petróleo, bien sea dentro del gas asociado al mismo, o bien como consecuencia de la inyección de vapor como técnica de recuperación mejorada. Este gas es extremadamente tóxico y peligroso. Ha sido responsable de muchas fatalidades entre los operadores petroleros y debe manejarse con cuidado en todo momento. A pesar de su olor altamente desagradable, este no indica concentraciones peligrosas, ya que el olfato se fatiga fácilmente y luego de un corto tiempo de exposición, no es posible detectarlo por su olor. Asimismo, El H₂S actúa como paralizante de los nervios que controlan los músculos de la respiración. Una pequeña inhalación de una gran concentración de este gas, puede causar la muerte por asfixia (UOP, 1987).

Tabla 8 Algunos Compuestos Azufrados Presentes en el Petróleo

Nombre	Estructura
<i>Etanotiol</i>	
<i>2-Propanotiol</i>	
<i>2-Butanotiol</i>	
<i>3-Metil-1-Butanotiol</i>	
<i>4-Tioheptano</i>	

Nombre	Estructura
<i>2,6-Dimetil-4-tioheptano</i>	
<i>Tiocielopentano</i>	
<i>2-Metiltiocielopentano</i>	
<i>Tiociclohexano</i>	
<i>Tiofeno</i>	

Fuente: Brito y Dos Ramos (1983)

Mercaptanos (RSH): Los mercaptanos o tioles son conocidos por su olor extremadamente desagradable y nauseabundo. No pueden ser eliminados del petróleo por destilación; por lo tanto, requieren tratamiento químico para su remoción. Sus concentraciones se encuentran entre unos pocos hasta varios miles de ppm. Los tioles o mercaptanos son los compuestos más sencillos de la serie y de menor estabilidad térmica, puesto que se descomponen a $T > 330^{\circ}\text{C}$.

Sulfuros y Disulfuros de Alquilo: Para los compuestos alifáticos azufrados se han observado las siguientes propiedades (Attar, 1978):

- Los tiofenos y sulfuros de arilo se descomponen a $T = 450^{\circ}\text{C}$ en hidrocarburos y sulfuro de hidrógeno.
- Los sulfuros alifáticos son menos estables que los anteriores, y se descomponen a $T > 380^{\circ}\text{C}$. La conversión se incrementa a temperaturas superiores a 450°C , durante 15 días de tratamiento térmico.
- Los tioles alifáticos son menos estables que los tiofenos y sulfuros alifáticos, y pueden descomponerse formando sulfuro de hidrógeno a temperaturas de 330°C durante 15 días de reacción. La descomposición ocurre vía radical libre y la velocidad es acelerada por superficies ácidas de minerales, tales como montmorillonita y sulfuros de metales de transición ($\text{FeS} - \text{NiS}$).

El orden decreciente de estabilidad térmica de los compuestos organosulfurados presentes en el petróleo es el siguiente: Tiofenos complejos > Tiofenos simples > Disulfuros > Sulfuros de arilo > Sulfuro de alquilo > tioles o mercaptanos.

2.2. YACIMIENTOS DE PETRÓLEO

El Petróleo se extrae del subsuelo, de formaciones geológicas conocidas como Yacimientos de Petróleo, definidos por Escobar (2007) como “Unidades geológicas de volumen limitado, poroso y permeable que contienen hidrocarburos en estado líquido y/o gaseoso” en cantidades comercialmente explotables.

Los cinco elementos básicos de un yacimiento de petróleo son:

- (1) Fuente
- (2) Camino migratorio
- (3) Trampa
- (4) Almacenaje/porosidad
- (5) Transmisibilidad / Permeabilidad.

Los yacimientos pueden clasificarse de acuerdo a diversos criterios; entre ellos:

- Geología del yacimiento.
- Punto de burbuja.

- Estado de agregación de los fluidos.
- Variación de volumen originalmente disponible a los hidrocarburos.
- Mecanismo de producción.

En la Figura 3 se muestra el esquema básico de un yacimiento de petróleo.

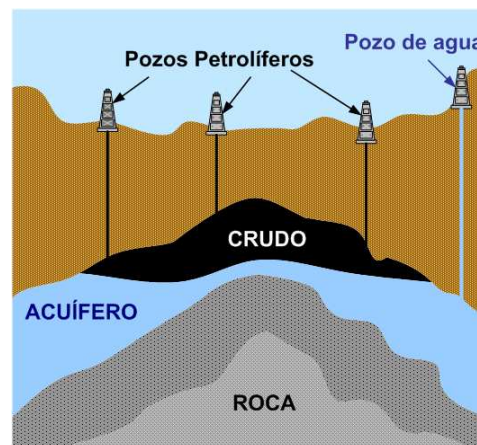


Figura 3 Esquema Básico de un Yacimiento de Petróleo
Fuente: Barberii, E. E. (1999)

2.2.1. Propiedades de los Yacimientos de Petróleo

En la caracterización de los yacimientos se extraen muestras de roca del subsuelo, llamadas “núcleo”, de proporciones considerables, obtenidas a profundidades predeterminadas durante la perforación de los pozos, mediante métodos especiales, preservando la integridad de la estructura geológica y sus características fisicoquímicas. Los análisis realizados a las mismas permiten obtener datos importantes para el desarrollo de programas de exploración, explotación, completación y operaciones de formaciones geológicas productoras de hidrocarburos (Norma PDVSA EIY-01-01-00, 2009). La roca del yacimiento también es denominada “medio poroso”. Entre sus propiedades más importantes se encuentran la porosidad (ϕ), permeabilidad (k), saturación de fluidos (S_o, S_w, S_g) y relación gas – petróleo (RGP).

2.2.1.1. Porosidad

Según Escobar (2007), la porosidad se define como la relación entre el volumen de poros presentes en la roca y el total del núcleo. En la ecuación (3) se muestra la expresión matemática para esta propiedad.

$$\phi = \frac{V_P}{V_T} \quad (3)$$

Donde:

ϕ	Porosidad
V_P	Volumen poroso
V_T	Volumen total

La porosidad se clasifica como absoluta, efectiva o no efectiva, en atención al grado de interconexión que presentan los poros.

Porosidad Absoluta: Esta propiedad es la que normalmente miden los porosímetros comerciales. Considera el volumen total de poros de la roca, independientemente de si estos se encuentran interconectados o no. Una roca puede tener una porosidad absoluta considerable; sin embargo, si la interconexión entre los poros es poca o nula, no puede esperarse que presente una capacidad apreciable de permitir el flujo de los fluidos presentes en el yacimiento.

Porosidad Efectiva: Es la relación existente entre el volumen poroso interconectado y el volumen total de roca. Permite obtener una estimación aproximada de la habilidad de la roca para conducir fluidos, sin embargo, no mide con exactitud la capacidad de una roca para permitir flujo.

Porosidad No Efectiva: Es la diferencia que existe entre la porosidad absoluta y efectiva (Escobar, 2007).

2.2.1.2. Saturación de Fluidos

Es la relación que expresa la cantidad de fluido que satura el medio poroso. Una vez determinada esta cantidad y el volumen poroso total, es posible estimar el volumen de fluido alojado en una roca. Así, la saturación de cada fluido en la roca se calcula de acuerdo a las ecuaciones (4), (5) y (6).

$$S_o = \frac{V_o}{V_p} \quad (4)$$

$$S_w = \frac{V_w}{V_p} \quad (5)$$

$$S_g = \frac{V_g}{V_p} \quad (6)$$

Donde:

S_o Saturación de petróleo

S_w Saturación de agua

S_g Saturación de gas

V_o Volumen de petróleo

V_w Volumen de agua

V_g Volumen de gas

2.2.1.3. Permeabilidad

La permeabilidad es la capacidad que tiene el medio poroso para permitir el flujo de fluidos. Para flujo lineal, la ley de Darcy establece que la velocidad de un fluido homogéneo, en un medio poroso, es proporcional a la fuerza de empuje (gradiente de presión) e inversamente proporcional a la viscosidad. Para que esta ley tenga validez, se requiere que el fluido se adhiera a los poros de la roca, sature el medio poroso en un 100% y el flujo sea homogéneo y laminar.

Permeabilidad Absoluta: Es aquella que se mide cuando un fluido satura el espacio poroso en un 100%. Normalmente, el fluido de prueba es aire o agua.

Permeabilidad Efectiva: Es la medida de la permeabilidad a un fluido que se encuentra en presencia de otro u otros fluidos que saturan el medio poroso. La permeabilidad efectiva es función de la saturación de fluidos.

Permeabilidad Relativa: Es la relación existente entre la permeabilidad efectiva y la absoluta. Esta medida es muy importante en ingeniería de yacimientos, ya que da una medida de la forma como un fluido se desplaza en el medio poroso. Las permeabilidades relativas siempre son menores que la absoluta, y su sumatoria siempre es menor que 1,00 (Escobar, 2007).

2.2.1.4. Relación Gas – Petróleo

La Relación Gas – Petróleo (*RGP*) es la razón entre el volumen de gas en solución y el del petróleo contenido en un yacimiento, ambos medidos a condiciones normales de presión y temperatura. Se expresa en PCN (pies cúbicos a condiciones normales de gas: $T = 0^{\circ}\text{C}$ y $P = 0,101 \text{ MPa}$) por unidad volumétrica de petróleo, expresado en Barriles a condiciones normales: $T = 15,56^{\circ}\text{C}$ y $P = 0,101 \text{ MPa}$ (Norma PDVSA EIY-01-01-00, 2009).

2.3. PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO

De acuerdo a Green y Willhite (1998), los métodos de producción de petróleo se clasifican en tres categorías:

- Métodos Primarios
- Métodos Secundarios
- Métodos de Recuperación Mejorada de Crudo

Esta clasificación no toma en cuenta el mecanismo particular utilizado para levantar el petróleo hasta la superficie una vez que este llega al fondo del pozo productor.

2.3.1. Producción Primaria

La recuperación primaria consiste en aprovechar la energía natural presente en el yacimiento como fuente principal para el desplazamiento del petróleo hacia los pozos productores. Estos fenómenos pueden ser: empuje por gas en solución, empuje por capa de gas, empuje por agua natural, expansión de roca y fluido, y drenaje por gravedad (Green y Willhite, 1998).

2.3.2. Producción Secundaria

La recuperación secundaria se basa en el aumento de la energía natural mediante la inyección de agua o gas para desplazar el crudo hacia los pozos productores (Green y Willhite, 1998).

La inyección de gas puede llevarse a cabo mediante la creación y expansión de una capa gaseosa que mantiene la presión en el pozo y propicia el desplazamiento del fluido. Asimismo, puede llevarse a cabo la inyección de agua a pozos que contienen columnas de petróleo, con el fin de desplazarlo de manera inmisible, de acuerdo a consideraciones de permeabilidad relativa y barrido volumétrico.

Un ejemplo de producción secundaria en Venezuela por inyección de gas se ilustra en los Proyectos de Inyección de Gas a Alta Presión (PIGAP I y II) con proyección a futuro mediante la planificación de PIGAP III y IV (A. Vilorio, comunicación personal, 2010).

2.4. RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO

La recuperación mejorada de petróleo (abreviada *EOR*, siglas de *Enhanced Oil Recovery*) es un conjunto de técnicas cuyo objetivo es incrementar la capacidad de producción de un pozo, e involucran la inyección de gases o compuestos químicos líquidos y/o el uso de energía térmica. Entre los gases utilizados se encuentran: Dióxido de Carbono (CO_2), Nitrógeno (N_2), hidrocarburos gaseosos y gases de combustión. Entre los líquidos, se encuentran los polímeros, surfactantes y solventes hidrocarbonados. Los procesos térmicos consisten por lo general, en el empleo de

vapor o agua caliente, o en la generación de calor en sitio mediante la combustión del petróleo presente en la roca del yacimiento. (Green y Willhite, 1998)

En estos procesos, los fluidos inyectados y los procesos de inyección proveen la energía necesaria para desplazar al petróleo hacia un pozo productor, o bien, interactúan en el yacimiento con la roca y el petróleo y crean condiciones favorables para la recuperación de este último. Se manifiestan, en general, como un comportamiento favorable de las fases: reducción de la tensión interfacial roca – petróleo, reducción de la viscosidad del petróleo, solución de gas en petróleo, o bien, modificación de la permeabilidad de la roca. Estos fenómenos pueden deberse a mecanismos químicos o físicos, o bien, a la adición o generación de energía térmica. (Green y Willhite, 1998).

En un caso típico, se inyecta una cantidad relativamente pequeña de un químico costoso (tapón primario), que posteriormente se desplaza con uno de menor costo (tapón secundario), con el fin de desplazar al tapón primario de manera eficiente con el menor detrimento del mismo. En ocasiones, como tapón secundario se agregan muchos otros fluidos de menor costo unitario, para reducir aún más los costos. Cuando se inyectan varios fluidos, todos ellos se consideran parte del proceso de recuperación mejorada, aun cuando el tapón final esté constituido por agua o gas seco, que se emplean en forma pura en el desplazamiento volumétrico de los fluidos inyectados en fases previas (Green y Willhite, 1998).

2.4.1. Procesos de Desplazamiento Miscible

Los Procesos de Desplazamiento Miscible emplean gases que se disuelven en la fase orgánica del crudo y promueven su desplazamiento. Como desventaja, se tiene que el CO_2 , uno de los gases más utilizados, puede conducir a la precipitación de carbonatos que obstruyen el pozo productor.

2.4.2. Métodos No Térmicos

Los Métodos No Térmicos incluyen inyección de polímeros, surfactantes o no, y otros compuestos, tales como NaOH. Reducen la tensión interfacial de los fluidos en

el pozo y mejoran el desplazamiento del crudo. Su desventaja radica en el alto costo de los fluidos de inyección. En el caso del NaOH, en muchas ocasiones puede formar silicatos que eventualmente podrían precipitar, con la consecuente obstrucción del pozo productor (Green y Willhite, 1998).

2.4.3. Métodos Térmicos

Los Métodos Térmicos consisten en la adición de calor al pozo, con el fin de aumentar la temperatura y reducir la viscosidad del petróleo.

2.4.3.1. Combustión In – Situ

Consiste en generar un frente de combustión localizado, con lo cual se minimizan las pérdidas de calor en el pozo. Su desventaja reside en que la temperatura del frente no se puede controlar, y podría alcanzar valores muy altos, alrededor de 820°C, que podrían conducir a la descomposición térmica del petróleo (Green y Willhite, 1998).

2.4.3.2. Inyección de Vapor

Consiste en introducir al pozo vapor de agua sobrecalentado. Este vapor cede su calor sensible y latente al petróleo, con lo cual se verifican fenómenos tales como: disminución de la viscosidad del crudo, destilación de volátiles por arrastre de vapor, solución de gases en crudo y barrido de petróleo con vapor. Existen dos modalidades para la Inyección de Vapor:

Alternativa: Se efectúa una inyección de vapor al pozo por un tiempo preestablecido. Posteriormente, se cierra el pozo por algún tiempo, al cabo del cual se reanuda la producción, y se verifica un aumento en la misma. En cuanto esta disminuye considerablemente, se retoma el ciclo de inyección.

Continua: En la Figura 4 se muestra un esquema operacional de la inyección continua de vapor, que consta de las siguientes etapas:

1. Generación de vapor de agua en las instalaciones de superficie. El agua utilizada con este propósito se denomina “Agua de Inyección”.
2. Introducción del vapor en el yacimiento a través del pozo inyector.

3. Condensación gradual del vapor inyectado, a medida que se mueve en el pozo y va cediendo su energía térmica al yacimiento.
4. Calentamiento del petróleo al contacto con la mezcla líquido – vapor proveniente de la condensación.
5. Desplazamiento del petróleo hacia el fondo del pozo productor. Generación de un banco de petróleo.
6. Obtención, en el fondo del pozo productor, de una zona de agua y crudo, a temperaturas cercanas a las del yacimiento en su estado original.
7. Bombeo mecánico del petróleo hacia las instalaciones de superficie.
8. Flujo de petróleo a través del pozo productor, al llegar a la superficie.
9. Separación Gas – Líquido por diferencia de densidad. El gas es transportado a las instalaciones en superficie para su tratamiento.
10. La fase líquida restante se bombea a los tanques de almacenamiento para su posterior tratamiento.

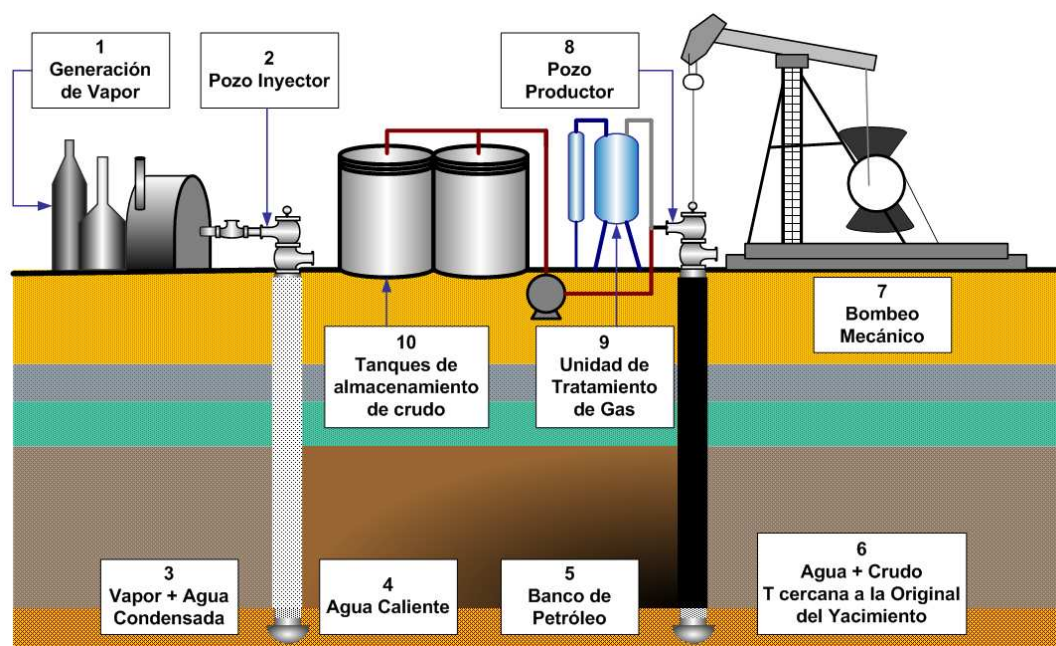
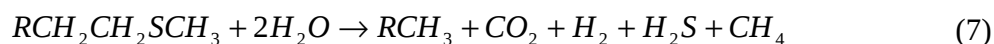


Figura 4 Esquema Operacional de la Inyección de Vapor
Fuente: Green y Willhite (1998)

2.5. AQUATERMÓLISIS

2.5.1. Reacción de Aquatermólisis

Los trabajos experimentales llevados a cabo por J.B. Hyne y colaboradores, entre los años de 1979 y 1986, demostraron que al confinar agua y arenas productoras de petróleo, a condiciones de inyección de vapor, se genera sulfuro de hidrógeno. Este fenómeno se explicó en términos de una reacción entre los compuestos organosulfurados, los minerales de la roca y el vapor de agua, al cual se denominó “aquatermólisis”, que consiste en la ruptura de enlaces químicos por efecto térmico del vapor, mediante el mecanismo global mostrado en la ecuación (7):



Los principales productos gaseosos generados durante la reacción descrita en la ecuación (7) son H_2S , CO_2 , CH_4 y H_2 . Los tres últimos gases pueden tener una acción favorable sobre el petróleo extraído del pozo puesto que al disolverse en el mismo disminuyen notablemente su viscosidad, con lo cual contribuyen a mejorar su movilidad hacia el pozo productor. Este fenómeno es conocido como “desplazamiento miscible” (Viloria y otros, 1984).

2.5.2. Generación de Compuestos Azufrados por Aquatermólisis

En la roca de yacimiento contentiva de petróleo en sus poros, (denominada “núcleo” en los estudios de laboratorio), el azufre puede encontrarse distribuido entre la fase inorgánica (arena) y la orgánica (petróleo).

En la arena del yacimiento pueden existir compuestos en forma de:

- Sulfuros de hierro, aluminio y otros metales.
- Sulfatos de calcio, hierro, magnesio, etc.
- Azufre elemental en pequeñas cantidades.

Los minerales ácidos presentes en la arena, así como los sulfuros metálicos de cinc, cadmio, hierro y cobre pueden tener un efecto catalítico en la descomposición de los tioles y sulfuros a $T > 300^{\circ}\text{C}$. Los productos de descomposición son H_2S y sulfuros de dialquilo (Hyne y otros, 1986).

Por su parte, el azufre puede estar presente en el petróleo de dos formas:

- Inorgánica: El azufre elemental presente en el petróleo, reacciona fácilmente con los hidrocarburos a $75 - 100^{\circ}\text{C}$, formando tioles, disulfuros y H_2S . Este gas se encuentra con mucha frecuencia en el petróleo, ya que tiende a disolverse en sistemas alifáticos y aromáticos, a altas presiones.
- Orgánica: En forma de numerosas estructuras químicas, desde mercaptanos hasta tiofenos, dibenzotiofenos, etc. (ver Tabla 8). Estos compuestos suelen concentrarse en las fases más pesadas del petróleo.

En 1948, el Instituto Americano del Petróleo (API) realizó un estudio para determinar la temperatura máxima a la cual una muestra de petróleo puede ser procesada sin sufrir descomposición térmica de sus compuestos organosulfurados. Sus conclusiones fueron las siguientes:

- La generación de H_2S en función de la temperatura no es continua; es decir, existen máximos que corresponden a la descomposición de los organosulfurados típicos de una fracción determinada. Posteriormente, al aumentar la temperatura en forma programada, un nuevo compuesto organosulfurado sufre descomposición térmica y se alcanza un nuevo pico de producción de H_2S .
- El azufre orgánico puede sufrir descomposición térmica mediante los siguientes mecanismos: bien sea efecto catalítico de la arena sobre la descomposición de los compuestos organosulfurados, tal como ya se ha señalado anteriormente, o bien, descomposición térmica de los compuestos organosulfurados.

Akstinat (1982) sometió petróleo a tratamiento térmico con vapor y concluyó lo siguiente:

- La generación de H_2S es función de la temperatura.
- A $240^{\circ}C$ y en presencia de vapor de agua, los volúmenes de H_2S son apreciables.
- El vapor actúa como un medio de arrastre de los compuestos organosulfurados. A $240^{\circ}C$ se remueve el 10% del azufre total.
- En ausencia de vapor de agua, este 10% de remoción de azufre se alcanza a $350^{\circ}C$.
- No todo el azufre removido por efecto térmico y de arrastre se encuentra bajo la forma de sulfuro de hidrógeno.

2.6. REMOCIÓN DE H_2S

Como consecuencia de la presencia de gases agrios en los efluentes de pozos sometidos a inyección de vapor, la industria petrolera se ha visto en la necesidad de instalar plantas de tratamiento donde se hace reaccionar el gas natural con algunos químicos, tales que los productos resultantes sean desechables y fáciles de separar, usualmente solubles en agua o en petróleo. Entre las sustancias líquidas empleadas para tal fin, se encuentran las aminas.

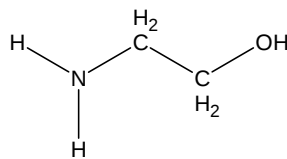
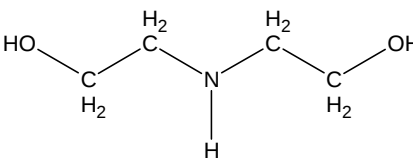
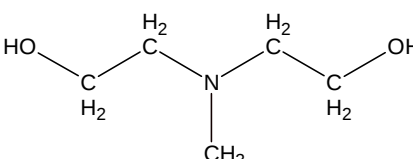
2.6.1. Aminas

Dentro de los procesos para el endulzamiento del gas natural, destacan los que emplean aminas tales como Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA) y Metildietanolamina (MDEA). En su estructura química, (ver Tabla 9), los grupos funcionales principales son alcohol ($R-OH$) y amino ($-NR_2$), por lo tanto, estas sustancias son llamadas “alcanolaminas”. En general, se puede considerar que el grupo hidroxilo sirve para reducir la presión de vapor e incrementar la solubilidad en agua, mientras que el grupo amino provee la alcalinidad necesaria en la solución acuosa para propiciar la absorción de gases ácidos (Kohl y Nielsen, 1997).

La efectividad de cualquier amina para la absorción de gases ácidos se debe principalmente a su alcalinidad. Las aminas que tienen dos átomos de hidrógeno enlazados directamente al nitrógeno central, tales como la Monoetanolamina (MEA), son llamadas “aminas primarias” y por lo general son las que presentan la mayor alcalinidad.

La dietanolamina (DEA) tiene un solo átomo de hidrógeno enlazado directamente al nitrógeno central, por lo que se clasifica como “amina secundaria”. La Metildietanolamina (MDEA) representa una molécula de amoniaco completamente sustituida, sin átomos de hidrógeno enlazados directamente al nitrógeno central, por lo cual es llamada “amina terciaria”.

Tabla 9 Aminas Utilizadas en la Remoción del H₂S

Nombre	Estructura
<i>Monoetanolamina (MEA)</i>	
<i>Dietanolamina (DEA)</i>	
<i>Metildietanolamina (MDEA)</i>	

Fuente: Kohl, A. y Nielsen. R. (1997)

En la ecuación (8) se muestra la correlación de Antoine para determinar la presión de vapor de las alcanolaminas en función de la temperatura. Los valores numéricos de las constantes de Antoine se presentan en la Tabla 10.

$$\log(P) = A - \frac{B}{T + C} \quad (8)$$

Donde:

P Presión de vapor (mmHg)

T Temperatura (°C)

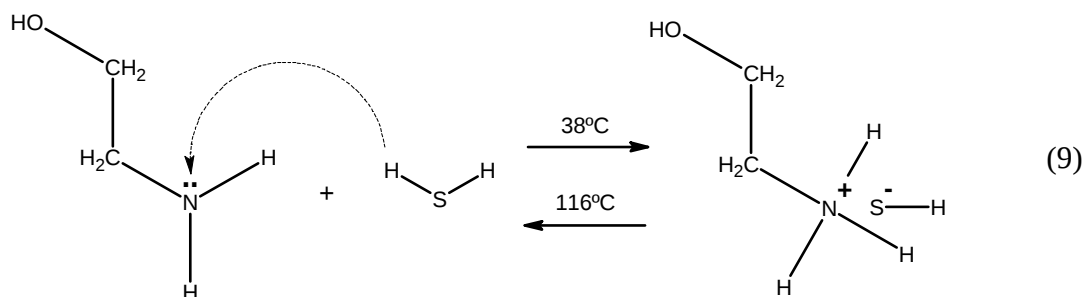
Tabla 10 Constantes de Antoine para MEA, DEA y MDEA

Constante	MEA	DEA	MDEA
A	8,02401	8,12303	16,23
B	1921,6	2315,46	7456,8
C	203,3	173,3	311,71

Fuentes: Maddox, R. (1982) / Kohl, A. y Nielsen, R. (1997)

2.6.1.1. Reacción de Aminas con Gases Ácidos

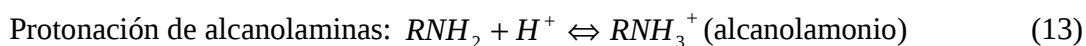
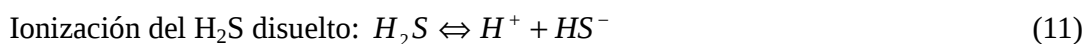
La remoción de H_2S con alcanolaminas se basa en la reacción de una base débil (alcanolamina) y un ácido débil (H_2S y/o CO_2) para producir una sal de amonio cuaternario, soluble en agua. Puede representarse según la ecuación (9):



Fuente: Gas Sweetening with Alkanolamines (s.f.)

La reacción descrita en (9) es reversible. El equilibrio puede desplazarse mediante manipulación de la temperatura. Adicionalmente, la presión parcial de los gases ácidos, y otros factores, afectan el equilibrio del sistema en alguna medida. Por lo general, la temperatura de contacto está entre 26 y 50°C, y se han empleado exitosamente presiones desde 0,10 hasta 6,89 MPa.

Las reacciones principales que ocurren al emplear soluciones de aminas primarias para la remoción de gases ácidos tales como CO₂ y H₂S pueden representarse de acuerdo a las ecuaciones (10) a (14).



Aunque las ecuaciones (10) a (14) están escritas expresamente para aminas primarias como MEA, también pueden ser aplicadas a aminas secundarias mediante una modificación adecuada de la fórmula de la amina. En las soluciones de aminas terciarias se verifican las reacciones (10) a (13), pero no pueden reaccionar directamente con CO₂ para formar carbamatos, de acuerdo a la reacción (14).

Las concentraciones al equilibrio de las moléculas de H₂S y CO₂ son proporcionales a sus presiones parciales en la fase gas, es decir, se cumple la Ley de Henry, de modo que las reacciones (11), (12) y (14) se desplazan a la derecha al aumentar la presión parcial de gas en el medio de reacción.

La reacción de equilibrio también es sensible a la temperatura, lo cual ocasiona que las presiones parciales de los gases aumenten rápidamente a medida que aumenta la temperatura. En consecuencia, es posible recuperar las aminas de los gases absorbidos mediante aplicación de calor (Kohl y Nielsen, 1997).

Las aminas primarias reaccionan según la ecuación (14), donde los aniones carbamato atraen los cationes alcanolamonio formados en (13), y la capacidad de la solución para la captura del CO_2 queda limitada a cerca de 0,50 moles de CO_2 por mol de amina, incluso con presiones parciales de CO_2 relativamente altas en el gas a tratar. La razón para esta limitación es la alta estabilidad del carbamato y su baja velocidad de hidrólisis a bicarbonato.

Para las aminas terciarias, en teoría se puede alcanzar una estequiometría de 1 mol de CO_2 por mol de amina, según la ecuación (14), que en la práctica es muy lenta. Dadas las diferencias en las velocidades de reacción del H_2S y CO_2 con las aminas terciarias, podría esperarse una absorción parcialmente selectiva de H_2S por parte de estas aminas. La tasa de absorción de CO_2 en MDEA puede incrementarse significativamente mediante la adición de concentraciones relativamente bajas de aminas primarias o secundarias, que actúan como promotores de reacción (Kohl y Nielsen, 1997).

2.6.1.2. Criterios de Selección de Aminas para la Remoción de H_2S

La selección de la solución de proceso para remoción de gases ácidos del gas natural, está determinada por las condiciones de presión y temperatura a las cuales está disponible el gas a tratar, su composición con respecto a sus componentes mayoritarios y minoritarios, y los requerimientos de pureza del gas tratado. Adicionalmente, se debe considerar si se desea remoción simultánea de CO_2 y H_2S , o bien, remoción selectiva de H_2S (Kohl y Nielsen, 1997). En la Tabla 11 se muestran las propiedades de las alcanolaminas utilizadas en el endulzamiento del gas natural. En la Tabla 12 se muestran las condiciones típicas de operación para el empleo de las aminas en la remoción de gases ácidos.

2.6.1.3. Monoetanolamina (MEA)

Las soluciones acuosas de MEA se emplean cuando se requiere la máxima remoción posible de H_2S y CO_2 en corrientes de gas a bajas presiones, con concentraciones relativamente bajas de H_2S y CO_2 y casi completamente exentas de COS y CS_2 .

La concentración de uso de la MEA, por lo general va de 10 a 20%p. Para evitar problemas de corrosión, usualmente la carga de gas ácido se limita a 0,30 – 0,35 moles de gas ácido por mol de amina, en el caso de equipos de tratamiento de gas construidos en acero al carbono. En equipos de acero inoxidable se han llegado a emplear cargas del orden de 0,70 – 0,90 moles de gas ácido por mol de amina, sin que se presenten problemas de corrosión (Kohl y Nielsen, 1997).

Tabla 11 Propiedades de las Aminas Utilizadas en el Endulzamiento del Gas Natural

Propiedad	MEA	DEA	MDEA
Fórmula	C ₂ H ₇ ON	C ₄ H ₁₁ O ₂ N	C ₅ H ₁₃ O ₂ N
Peso Molecular, g/mol	61,08	105,14	119,71
Punto de Ebullición, 0,1 MPa, °C	170,3	268,4*	247,2
Punto de Congelación, °C	10,5	28,0	-21,0
T Crítica, °C	341,3	442,1	322,0
P Crítica, MPa	4,47	3,27	5,88
Densidad, 20°C, g/cm ³	1,018	1,095	1,0426
Índice de Refracción, 20°C	1,4539	1,4776	–
Viscosidad, 20°C, cPo	24,1	350	101
Calor de Vaporización, 0,1 MPa, kJ/kg	825,18	669,44**	518,35

Fuentes: Maddox, R. (1982) / Kohl, A. y Nielsen, R. (1997)

* Se descompone

** A 3066 Pa (0,003 atm) y 168,5°C

Tabla 12 Condiciones Típicas de Operación para las Aminas

	MEA	DEA	MDEA
Concentración de la solución, %p	10 – 20	25 – 35	20 – 50
Carga, mol gas ácido /mol carga (acero al carbono)	0,30 – 0,35	0,30 – 0,35	Ilimitado
¿Absorbe H ₂ S selectivamente?	No	Bajo Ciertas Condiciones	Bajo Ciertas Condiciones

Fuente: Polasek y otros (2000)

2.6.1.4. Dietanolamina (DEA)

La DEA se emplea comúnmente en el rango de 25 a 35%p. La carga total de gas ácido para la DEA se limita a 0,30 – 0,35 moles/mol, para equipos construidos en acero al carbono. Si se emplean equipos de acero inoxidable o se añaden inhibidores de corrosión, la DEA puede ser cargada de manera segura hasta concentraciones de equilibrio cercanas a 1 mol/mol.

Los productos de degradación de la DEA son mucho menos corrosivos que los de la MEA. La exposición al oxígeno forma ácidos corrosivos. El sulfuro de carbonilo (COS) y el disulfuro de carbono (CS₂) podrían reaccionar irreversiblemente con DEA hasta cierto punto. La DEA no es recuperable en muchas unidades debido a que se descompone por debajo de su punto de ebullición a presión atmosférica, y los recuperadores a vacío han demostrado ser poco confiables a nivel operacional. Como la DEA es una alcanolamina secundaria, tiene menor afinidad por el H₂S y el CO₂ y a baja presión podría exhibir un desempeño deficiente y no ayudar a producir un gas dentro de especificaciones (Kohl y Nielsen, 1997).

2.6.1.5. Metildietanolamina (MDEA)

La MDEA se emplea comúnmente en concentraciones de 20 – 50%p. Se utilizan soluciones de menor concentración en aplicaciones de muy baja presión y requerimientos de alta selectividad. El empleo de la MDEA no representa serios problemas de corrosión, por tanto, se pueden manejar cargas del orden de 0,70 – 0,80 mol/mol, en equipos construidos en acero al carbono.

La exposición de la MDEA al oxígeno forma ácidos corrosivos que podrían ocasionar la acumulación de sulfuro de hierro en el sistema, si no se remueven a tiempo. La MDEA tiene varias ventajas en comparación a las aminas primarias y secundarias, lo cual incluye menor presión de vapor, menor calor de reacción, mayor resistencia a la degradación, menores problemas de corrosión y selectividad hacia el H₂S en presencia del CO₂.

La mayor ventaja de los procesos con MDEA en comparación con otras aminas, es su gran selectividad hacia el H₂S en presencia del CO₂. Sin embargo, a medida que

aumenta la proporción $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{S}$, esta amina pierde capacidad de remoción del CO_2 , y aumenta su capacidad de remoción de H_2S . Esto se debe a que la MDEA no posee átomos de hidrógeno enlazados al nitrógeno y por tanto no puede reaccionar directamente con el CO_2 para formar carbamato. En lugar de ello, el CO_2 debe disolverse en agua para formar un ion bicarbonato, según la ecuación (12), que luego es neutralizado por la amina en una reacción ácido – base (Kohl y Nielsen, 1997).

2.6.1.6. Mezclas de Aminas

Las mezclas de aminas se emplean para mejorar la capacidad de remoción de CO_2 por parte de la MDEA. En ellas se emplea MEA o DEA como amina secundaria, en concentración cercana al 20% de la amina total en base molar. A concentraciones menores de MEA y DEA, la concentración total de amina puede ser de hasta 55%p sin que se requieran equipos con aleaciones especiales (Polasek y otros, 2000).

Por lo general es preferible adicionar cantidades discretas de MEA o DEA a la solución de MDEA, hasta lograr la captura deseada de CO_2 , en lugar de implantar un cambio completo del sistema de solvente, de MDEA a MEA o DEA exclusivamente, ya que la carga del rehervidor de la torre de despojamiento de solvente podría ser insuficiente para dichos sistemas.

Las mezclas de aminas son útiles en aplicaciones a bajas presiones, ya que a esas condiciones la MDEA va perdiendo capacidad de capturar CO_2 para cumplir las especificaciones. A presiones mayores, las mezclas de aminas no parecen tener ventajas sobre los sistemas basados en MDEA. Estas mezclas también presentan ventajas cuando la concentración de CO_2 aumenta debido al añejamiento del yacimiento (Kohl y Nielsen, 1997).

Los problemas operacionales encontrados en los sistemas de mezclas de aminas se refieren principalmente al monitoreo y control de la composición de la mezcla utilizada en la absorción de gases ácidos (Polasek y otros, 2000).

2.6.2. Capacidad de Remoción de H₂S

A nivel de laboratorio, el desempeño de una amina o formulación (“Aditivo”) en la remoción de H₂S, se evalúa mediante confinamiento del Aditivo con H₂S 100% puro, a temperatura constante, a una presión inicial prefijada, por 24 horas. Se expresa en libras de H₂S removido por galón de Aditivo, y se calcula mediante la ecuación (15):

$$C_R = \frac{\frac{(P_0 - P_1)}{14,696} \cdot \frac{(V_R - V_{AD})}{1000} \cdot M \cdot 0,0022046}{0,08206 \cdot (T + 273,15) \cdot V_{AD} \cdot 0,00026417} \quad (15)$$

Donde:

C_R	Capacidad de Remoción de H ₂ S (lb H ₂ S / gal Aditivo)
P_0	Presión inicial del sistema (psi)
P_1	Presión del sistema al transcurrir 24 h de reacción (psi)
V_R	Volumen del reactor (mL)
V_{AD}	Volumen de Aditivo utilizado en el ensayo (mL)
M	Peso Molecular del H ₂ S = 34,08 g/mol
T	Temperatura de ensayo (°C)

El porcentaje de Remoción de H₂S (%R) se calculó de acuerdo a la ecuación (16):

$$\%R = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \cdot 100\% \quad (16)$$

Donde:

$\%R$	Porcentaje de Remoción de H ₂ S (lb H ₂ S / gal Aditivo)
C_0	Cantidad molar inicial de H ₂ S (mol)
C_1	Cantidad molar final de H ₂ S (mol)

Las cantidades molares descritas en (16) se calculan utilizando la Ley de Gas Ideal:

$$C_0 = \frac{P_0 \cdot (V_R - V_{AD})}{14,696 \cdot \frac{1000}{0,08206 \cdot (T + 273,15)}} \quad (17)$$

$$C_1 = \frac{P_1 \cdot (V_R - V_{AD})}{14,696 \cdot \frac{1000}{0,08206 \cdot (T + 273,15)}} \quad (18)$$

Sustituyendo las ecuaciones (17) y (18) en (16), se obtiene:

$$\%R = \frac{P_0 - P_1}{P_0} \cdot 100\% \quad (19)$$

2.6.3. Umbral de Aplicación

La DEA y MDEA son compuestos utilizados por excelencia en la remoción de H₂S, por lo tanto, su desempeño constituye un modelo de comparación para los Aditivos evaluados. Los valores de Capacidad de Remoción de H₂S de las soluciones patrón de DEA y MDEA definen un rango de valores conocido como “Umbral de Aplicación”. Dada una temperatura y presión inicial de H₂S, los Aditivos evaluados deben presentar una Capacidad de Remoción de H₂S que se encuentre, bien sea dentro de dicho rango, o por encima del límite superior (Torín, 2008).

2.6.4. Aminas de Origen Natural

El grupo funcional amino ($-\ddot{N}R_2$) está presente en la naturaleza, en forma de proteínas y aminoácidos que constituyen los tejidos de los organismos animales y vegetales. Estas sustancias reciben el nombre de “Aminas de Origen Natural”.

Dada la presencia de grupos amino primarios, secundarios y terciarios en su estructura química, se infiere su posible aplicación en la remoción de H₂S. (A. Viloria, comunicación personal, 2009).

Los desechos de la industria alimentaria constituyen una fuente importante de estas sustancias. En la presente investigación se evaluaron las siguientes:

- Condensado de Melaza Soluble (CMS), un desecho de la industria de la caña de azúcar.
- Derivado Pesquero (DP), un residuo de la industria del procesamiento del pescado.

2.6.4.1. Condensado de Melaza Soluble (CMS)

En el proceso de obtención de etanol a partir de la caña de azúcar, específicamente en la separación por destilación de la mezcla agua – etanol, se genera un desecho acuoso llamado Vinaza, en proporción de 9 a 11 litros por cada litro de etanol producido. Esto representa un gran volumen de contaminante, y para facilitar su transporte y almacenamiento, la vinaza se concentra por evaporación parcial del agua, hasta obtener una sustancia denominada “Condensado de Melaza Soluble (CMS)” (Sarría y Preston, 1992). En la Tabla 13 se muestran sus propiedades.

Tabla 13 Propiedades del Condensado de Melaza Soluble

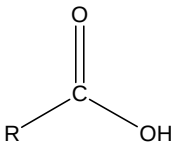
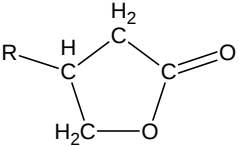
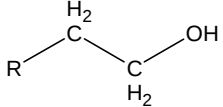
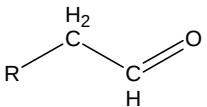
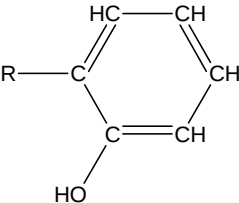
Propiedad	Valor
pH, 25°C	4,42
°Brix, 25°C	70
Densidad, 25°C (g/cm ³)	1,2411
Conductividad, 25°C (mS/cm)	24,6
Acidez total (%)	5,70
Sólidos totales (%p)	64,60
Sólidos en suspensión (%p)	10,00
Carbono (%p)	20 ± 1
Hidrógeno (%p)	8 ± 2
Azufre (%p)	0,135 ± 0,01
Nitrógeno (%p)	1,50 ± 0,05

Fuente: Torín, G. (2008)

Cabe destacar que en la industria de la caña de azúcar, los grados Brix representan los sólidos aparentes en una solución de azúcar, y su valor se correlaciona con la densidad de dicha solución. (Meade, 1967).

De acuerdo a los datos de equilibrio etanol - agua, la mezcla líquida de mayor pureza que puede obtenerse por destilación atmosférica contiene cerca de 89%mol en etanol, a una temperatura cercana a 78°C (Green, 1999). El CMS es una mezcla compleja de compuestos orgánicos en solución acuosa. En la Tabla 14 se presenta una lista de los grupos funcionales presentes en el mismo.

Tabla 14 Grupos Funcionales Presentes en el CMS

Nombre	Estructura
<i>Ácidos Carboxílicos</i>	
<i>Lactonas</i>	
<i>Alcoholes</i>	
<i>Aldehídos</i>	
<i>Fenoles</i>	

Fuente: Torín, G. (2008)

2.6.4.2. Efluente de la Industria Pesquera

En la industria del atún o macarela, en los efluentes de las calderas de lavado y cocción de estos alimentos, se puede encontrar una cantidad importante de histamina, derivado de la histidina, un aminoácido esencial presente en los tejidos de estos peces (Lehane y Olley, 2001).

La Histidina pierde el grupo carbonilo bajo la presencia de bacterias típicas del proceso de descomposición del pescado, para generar Histamina y Dióxido de Carbono, como se muestra en la Figura 5.

Esta sustancia contiene un grupo imidazolidinil (ciclo de cinco miembros, que contiene dos átomos de nitrógeno), cuyas propiedades tóxicas son deseables en formulaciones para la remoción de H_2S .

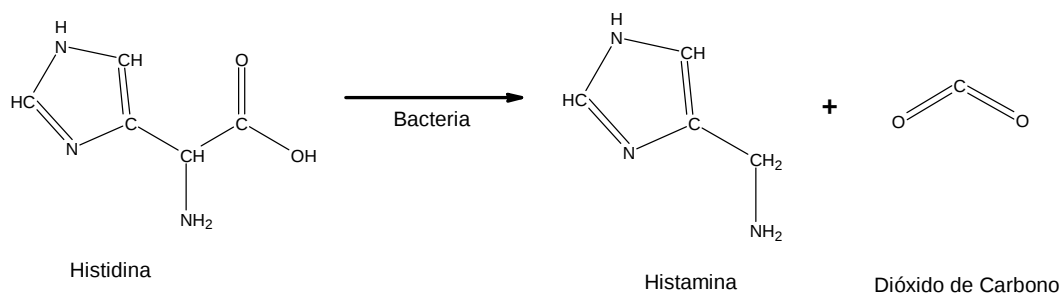


Figura 5 Descarboxilación de la Histidina

La Histamina es soluble en agua y resistente a las altas temperaturas, lo cual representa una ventaja para su evaluación a las condiciones de Inyección de vapor. Puede extraerse de su matriz original empleando agua como solvente, preferiblemente a pH ácido (Sandbol, 1999).

2.7. ESPECTROMETRÍA INFRARROJA (IR)

Para determinar cualitativamente la presencia de los grupos funcionales en los compuestos químicos, una de las técnicas más utilizadas es la Espectrometría Infrarroja (IR). Para asociar los grupos funcionales a ciertas bandas de absorción, se considera al espectro dividido en varias zonas (Skoog, Holler y Nieman, 2001):

4000 – 2900 cm^{-1} : Tensión de C-H, O-H y N-H

2500 – 2000 cm^{-1} : Tensión de triples enlaces y dobles enlaces acumulados

2000 – 1500 cm^{-1} : Tensión de C=O, C=N y C=C

1500 – 600 cm^{-1} : Zona de la huella dactilar (Flexión de enlaces CH, CO, CN, CC)

En la Figura 6 se presenta el Espectro IR para la Dietanolamina (DEA).

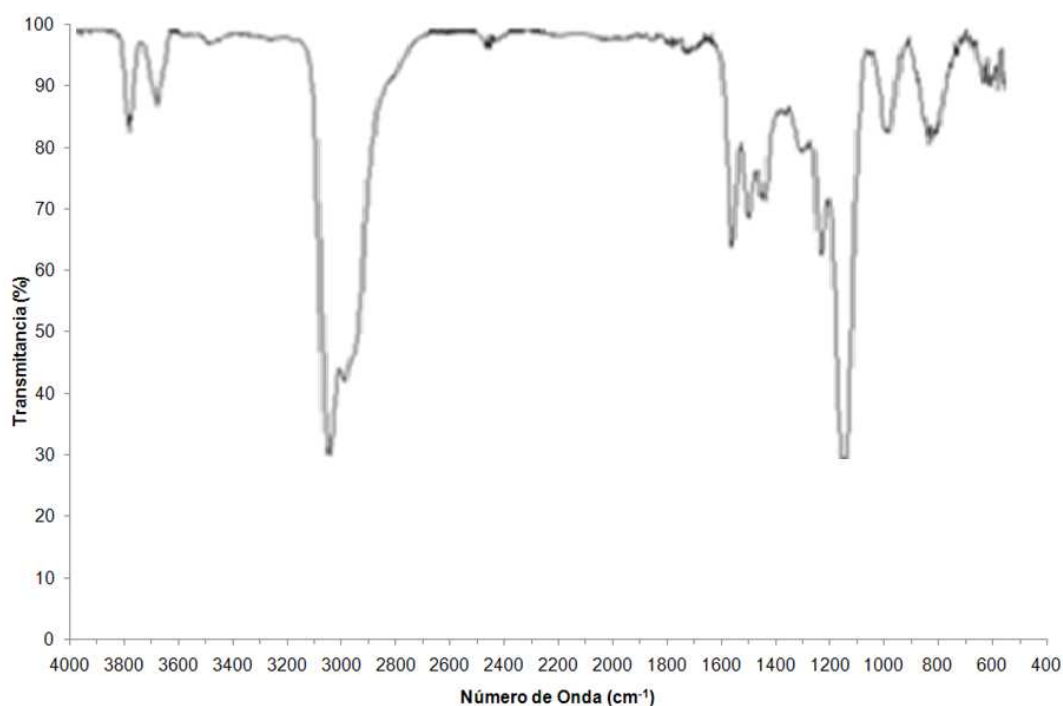


Figura 6 Espectro IR de la Dietanolamina (DEA)

Fuente: NIST (2010)

En la Figura 7 se presenta el Espectro IR para la Metildietanolamina (MDEA).

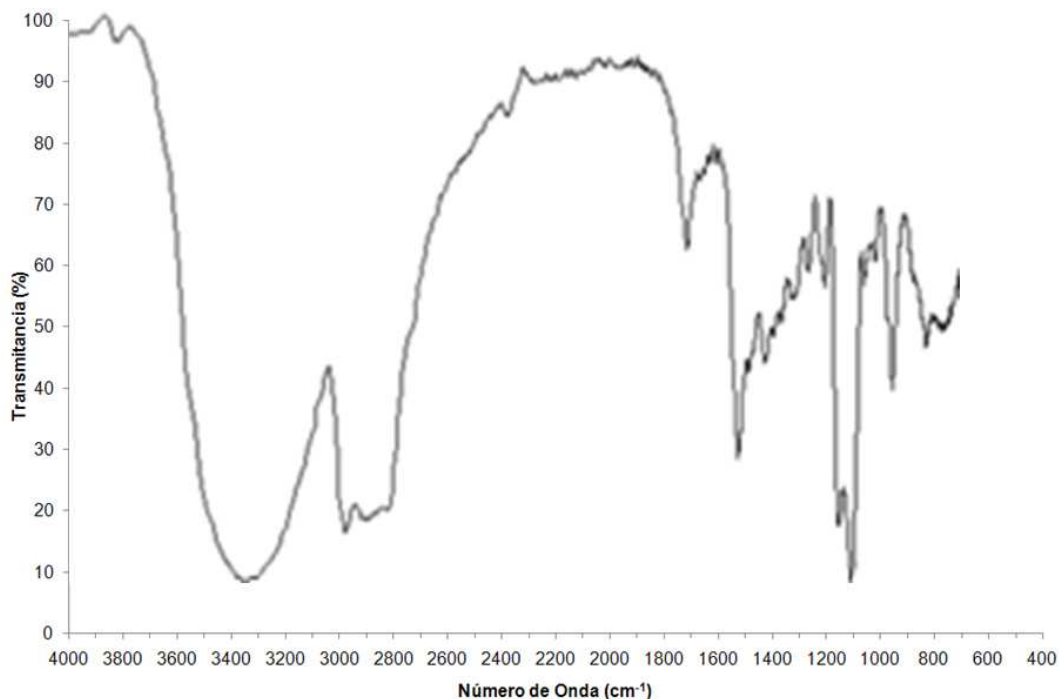


Figura 7 Espectro IR de la Metildietanolamina (MDEA)

Fuente: NIST (2010)

Los picos principales de absorción, observados en la DEA y MDEA de acuerdo a sus espectros IR, son presentados en la Tabla 15.

Tabla 15 Picos Principales de Absorción – Espectro IR de DEA y MDEA

Grupo Funcional	Números de Onda (cm⁻¹)
Tensión N – H (sólo en DEA)	3600 – 33600
Tensión O – H (sólo en MDEA)	3500 – 3200
Tensión C – H saturado (en DEA y MDEA)	3000 – 2800
Estiramiento C – O de alcohol (en DEA y MDEA)	1460 – 1400
Tensión C – N de amina (en DEA y MDEA)	1125 – 1025
Estiramiento C – O de alcohol (en DEA y MDEA)	1040 – 1010

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

En este Capítulo se describen los procedimientos llevados a cabo en la fase experimental de la presente Investigación, mediante esquemas, tablas y diagramas.

3.1. ESQUEMA EXPERIMENTAL GENERAL

En la Figura 8 se presenta el esquema experimental general utilizado en la presente Investigación.

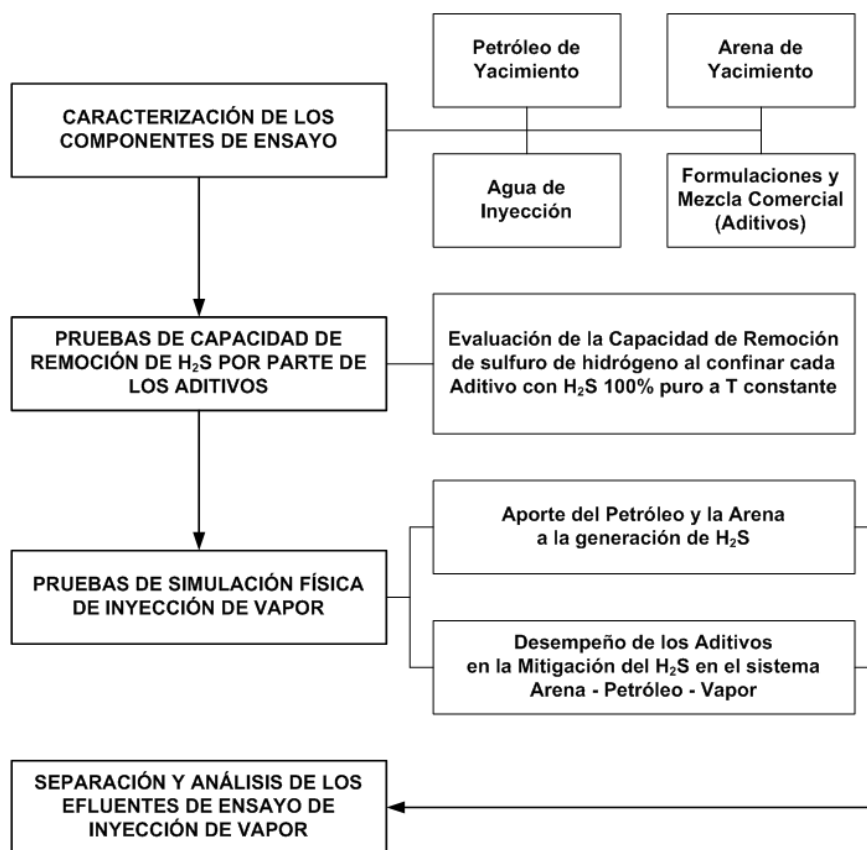


Figura 8 Esquema Experimental General

3.1.1. Descripción de las Actividades

Las actividades llevadas a cabo en la presente Investigación se describen a continuación:

Caracterización de los Componentes de Ensayo. Se realizaron pruebas analíticas para caracterizar los componentes de los sistemas de ensayo, a saber: petróleo y arena provenientes del yacimiento, agua empleada en el área de producción para la generación del vapor que se introduce al pozo (“Agua de Inyección”), así como las sustancias descritas en la Tabla 16, cuya capacidad secuestrante de H_2S fue evaluada, a las que se les dio el nombre genérico de “Aditivos”. En la Tabla 18 se presenta la lista de los métodos utilizados en la Caracterización de los Componentes de Ensayo.

Tabla 16 Descripción de los Aditivos Evaluados

Nombre del Aditivo	Composición / Descripción
MDEA/CMS	Agua Desionizada: 47,5%v MDEA: 47,5%v CMS: 5%v Inhibidor comercial: 50 ppm
CMS/DEA	CMS: 80%v DEA: 20%v
Mezcla Comercial	Secuestrante líquido de H_2S , a base de aminas, de naturaleza fílmica
Derivado Pesquero	Efluente de la industria pesquera

Pruebas de Capacidad de Remoción de H_2S por parte de los Aditivos. Cada uno de los Aditivos a evaluar fue puesto en contacto con H_2S 100% puro, en un reactor de laboratorio de acero inoxidable, a una presión inicial prefijada, a temperatura constante y por 24 horas. Este es el tiempo utilizado en evaluaciones de aditivos químicos, según la metodología establecida por PDVSA INTEVEP. Transcurrido el tiempo, se leyó la presión final. Con los datos del experimento, se calculó la Capacidad de Remoción de H_2S para el Aditivo evaluado, como se describió en la sección 2.6.2.

Las condiciones de presión y temperatura deseables para estos ensayos son las mostradas en la Tabla 2. Sin embargo, dadas las características fisicoquímicas de los Aditivos, fue necesario realizar un barrido de presión y temperatura, donde $T = 50^{\circ}\text{C}$, 100°C , 150°C , y $P = 0,69\text{MPa}$, $0,83\text{ MPa}$, $1,24\text{MPa}$ y $3,79\text{MPa}$, hasta alcanzar una condición extrema de temperatura de 150°C y una presión óptima de inyección de H_2S de $1,24\text{MPa}$.

Pruebas de Simulación Física de Inyección de Vapor. En un reactor de laboratorio de acero inoxidable, se pusieron en contacto arena y petróleo provenientes del yacimiento bajo estudio, en presencia de metano y vapor de agua, a las condiciones indicadas en la Tabla 2, por 24 horas.

Separación y Análisis de los Efluentes de los Sistemas de Ensayo de Inyección de Vapor. Una vez transcurrido el tiempo de ensayo en las pruebas de Inyección de Vapor, se recolectó el gas proveniente del sistema, y se determinó la concentración de Nitrógeno (N_2), Dióxido de Carbono (CO_2), Hidrógeno (H_2), Metano (CH_4) y Sulfuro de Hidrógeno (H_2S). Posteriormente, se llevaron a cabo procesos de separación de la mezcla arena – petróleo proveniente del reactor y se evaluaron las características fisicoquímicas de ambos componentes, principalmente su contenido de azufre, para establecer un balance de masa en este elemento y detectar los eventuales cambios ocurridos en las propiedades. En la Tabla 22 se presenta el listado de los métodos analíticos utilizados.

Las pruebas de Simulación Física de Inyección de Vapor se llevaron a cabo en dos etapas, a saber:

Aporte del Petróleo y la Arena a la generación de H_2S . Se evaluaron los sistemas de ensayo “arena – petróleo – vapor” y “petróleo – vapor”, con el fin de determinar la concentración de H_2S en el gas proveniente de cada sistema y establecer el aporte de cada uno a la generación de sulfuro de hidrógeno.

Desempeño de los Aditivos en la Mitigación del H_2S en el sistema Arena – Petróleo – Vapor. Se incorporó cada Aditivo al sistema de ensayo arena – petróleo – vapor, se llevaron a cabo los procesos de separación y análisis mencionados anteriormente, y se compararon los resultados obtenidos.

3.1.2. Reactores Utilizados en los Ensayos

Tanto las pruebas de Capacidad de Remoción de H_2S , como las de Simulación Física de Inyección de Vapor, fueron llevadas a cabo en reactores de laboratorio, contruidos en acero inoxidable, provistos de chaqueta de calentamiento y manómetro. En la Figura 9 se muestra un esquema de los reactores utilizados en los ensayos, y sus especificaciones se muestran en la Tabla 17.

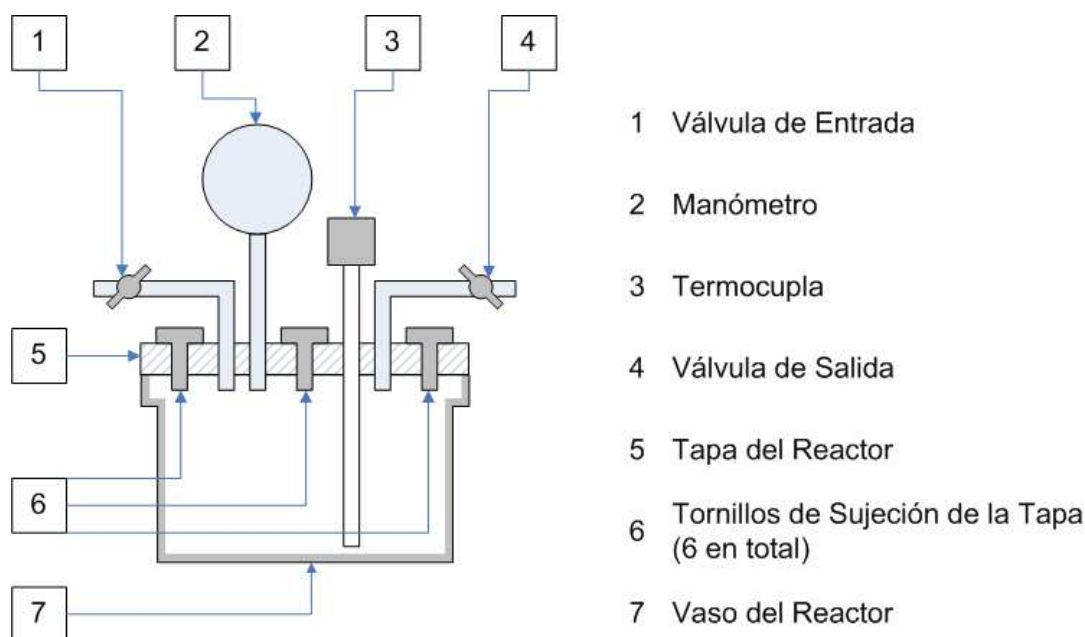


Figura 9 Esquema de los Reactores Utilizados en los Ensayos

Tabla 17 Especificaciones de los Reactores Utilizados en los Ensayos

Característica	Valor
Fabricante	<i>Parr Instrument Company</i>
Rango de Temperatura (°C)	0 – 350
Rango de Presión (MPa)	0,05 – 13,8
Volumen del Reactor de las Pruebas de Capacidad de Remoción de H_2S (cm ³)	50
Volumen del Reactor de las Pruebas de Simulación Física de la Inyección de Vapor (cm ³)	500

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPONENTES DE ENSAYO

En la Tabla 18 se presenta una lista de las pruebas realizadas para caracterizar los componentes de los Sistemas de Ensayo.

Tabla 18 Lista de Pruebas de Caracterización de los Componentes de Ensayo

Componente	Técnica Analítica	Principio Analítico	Objetivo de la Prueba
Petróleo pesado	Determinación de la Viscosidad Dinámica del Petróleo Crudo	Medición de la deformación del petróleo a $T = 50^{\circ}\text{C}$, a velocidad de corte de $\nu = 20 \text{ s}^{-1}$	Determinar el valor inicial de viscosidad del Petróleo, a la temperatura del Yacimiento ($T = 50^{\circ}\text{C}$).
Petróleo pesado	ASTM D 70-03 Determinación de la Gravedad API del Petróleo Crudo	Determinación de la masa correspondiente a un volumen fijo de un fluido a $T = 15,56^{\circ}\text{C}$.	Clasificar al petróleo según su gravedad API y establecer una relación entre su masa y volumen.
Petróleo pesado	Determinación del Contenido de Azufre en el Petróleo Crudo	Espectroscopia de Emisión de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP).	Determinar el porcentaje másico de azufre en el petróleo. Si es mayor a 0,5%p, se le considera “agrio”
Petróleo pesado	Contenido de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA) en el Petróleo Crudo	Cromatografía en capa fina acoplado a un detector de ionización a la llama.	Determinar la distribución inicial de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos en el petróleo.
Petróleo pesado	ASTM D 7169-05 Distribución de Puntos de Ebullición de Crudos (Destilación Simulada)	Columna de Destilación Cromatográfica de alta temperatura.	Provee una aproximación de la distribución de las fracciones del petróleo. A mayor cantidad de fracciones livianas, mejor calidad del petróleo

Componente	Técnica Analítica	Principio Analítico	Objetivo de la Prueba
Petróleo pesado	ASTM D 5291-02 Determinación de Carbono e Hidrógeno en Petróleo Crudo	Determinación del contenido de hidrógeno y carbono por combustión dinámica, por el método de Pregl – Lieb modificado	A mayor relación Hidrógeno / Carbono, mayor cantidad de saturados, mejor calidad del petróleo.
Petróleo pesado	Contenido de Níquel y Vanadio en Petróleo Crudo	Espectroscopia de Fluorescencia de longitud de onda Rayos X (DRX)	Determinar el contenido de níquel y vanadio, asociados a la presencia de resinas y asfaltenos.
Arena del Yacimiento	Contenido de Carbono y Azufre en Muestras Geológicas	Determinación de elementos mediante combustión a alta temperatura.	Determinar el contenido inicial de azufre y carbono en la arena del yacimiento, en caso de realizar Balances de Masa
Arena del Yacimiento	Análisis Mineralógico	Difracción de Rayos X.	Determinar el contenido inicial de minerales en la arena
Agua de Inyección	COVENIN 3142 : 1995 Determinación de Aniones en el Agua	Cromatografía iónica	Determinar la composición de iones en el Agua de Inyección de vapor en campo, a fin de reproducirla en el laboratorio para las pruebas de Inyección de Vapor.
Agua de Inyección, y Aditivos	ASTM D 1293 - 99 Determinación de pH	Diferencia de potencial entre un electrodo de hidrógeno y uno de referencia	Medir la acidez del agua empleada en la inyección de vapor en campo, así como la de los Aditivos cuya Capacidad de Remoción de H ₂ S fue evaluada.
Aditivos	Determinación de la Densidad de líquidos	Determinación de la masa correspondiente a un volumen fijo de un fluido por picnometría a T = 25°C	Establecer la relación entre la masa y el volumen de la formulación.

Componente	Técnica Analítica	Principio Analítico	Objetivo de la Prueba
Aditivos	Espectrometría Infrarroja (IR)	Registro de los picos de absorción a lo largo del espectro de energía infrarroja ($650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) por parte de un compuesto, como resultado de los cambios energéticos experimentados por sus enlaces químicos.	Comparar los espectros obtenidos con los picos de absorción característicos de los grupos funcionales amino y alcohol Determinar si ocurren cambios en dichos grupos funcionales luego de someter los Aditivos a degradación térmica ($T = 247^\circ\text{C}$ y $P = 3,79 \text{ MPa}$)
Aditivos	Termogravimetría Analítica (TGA)	Registro continuo de la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura, mientras se le somete a un barrido programado de temperatura, ($T = 25^\circ\text{C} - 247^\circ\text{C}$), normalmente de forma lineal con el tiempo.	Determinar la pérdida de masa de los Aditivos a $T = 247^\circ\text{C}$, a fin de evaluar su estabilidad térmica. Se establece que dicha pérdida no debe exceder un 40% a $T = 247^\circ\text{C}$
Aditivo: Derivado Pesquero	COVENIN 3186 – 1995 Determinación de Histamina en productos del Mar	Determinación del contenido de Histamina por cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC)	Determinar la cantidad de la amina presente en el Derivado Pesquero.

3.3. PRUEBAS DE REMOCIÓN DE H₂S

3.3.1. Preparación de las Soluciones Patrón

DEA 30%v. Para preparar 100 mL de solución patrón DEA 30%v, se colocaron 30 mL de DEA pura, medidos con pipeta graduada, en un vaso de precipitados de vidrio, de 100 mL de capacidad. Se adicionaron 20 mL de agua desionizada y se agitó con varilla de vidrio. Una vez disuelta la DEA, se trasvasó la mezcla a un balón aforado de 100 mL de capacidad y se completó el volumen con agua desionizada.

MDEA 50%v. Para la solución patrón MDEA 50%v, inicialmente se tomaron 50 mL de MDEA pura y se siguió el procedimiento descrito para la DEA 30%v.

3.3.2. Preparación de las Formulaciones

A continuación se describe el procedimiento para preparar 100 mL de formulación. Cabe destacar que para cada una de ellas se ha determinado un valor de pH en el cual su capacidad de absorción es óptima, por lo cual esta propiedad se debe medir en todo momento a lo largo de la preparación (Román y otros, 2009).

MDEA/CMS. Se colocaron 95 mL de solución patrón MDEA 50%v, medidos con cilindro graduado, en un vaso de precipitados de vidrio, de 250 mL de capacidad. Con una pipeta se dosificaron 5 mL de CMS puro, tomando nota del pH obtenido en función del volumen de CMS agregado, bajo agitación continua con varilla de vidrio. Posteriormente, con una microjeringa se dosificaron 50 ppm de inhibidor de corrosión. Se agitó la mezcla con varilla de vidrio.

CMS/DEA. Con un cilindro graduado, se midieron 80 mL de CMS puro y se colocaron en un vaso de precipitados de 250 mL de capacidad. Con una pipeta de 20 mL, se dosificó DEA pura, tomando nota del pH obtenido en función del volumen de CMS adicionado, bajo agitación continua con varilla de vidrio. No se adicionó inhibidor de corrosión a esta formulación.

3.3.3. Ejecución de las Pruebas de Remoción de H₂S

Se verificó que todo el equipo estuviera perfectamente limpio y seco. Todos los instrumentos fueron chequeados y calibrados para asegurar la exactitud de las mediciones y la operación adecuada del sistema de ensayo.

En la Figura 10 se muestra un diagrama de las pruebas de remoción de H₂S.

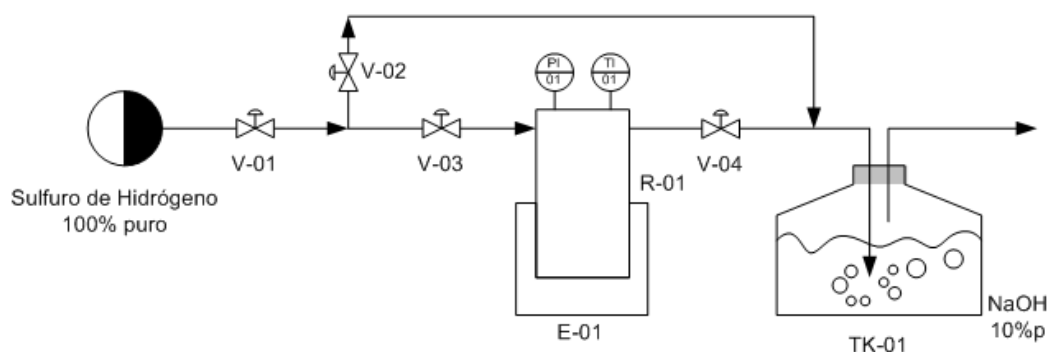


Figura 10 Diagrama de las Pruebas de Remoción de H₂S

En un cilindro graduado se midieron 5 mL del Aditivo a evaluar y se colocaron en el vaso del reactor R – 01. Se colocó la tapa y se ajustaron sus tornillos, en el orden indicado en la Figura 11. Se inyectó N₂ al reactor R – 01 hasta leer P = 0,69MPa en PI – 01, y se sumergió en un recipiente con agua, a fin de detectar burbujas que dieran indicio de fugas. Una vez verificada la hermeticidad del reactor, se procedió a ensamblarlo en el sistema en la posición indicada en la Figura 10.

Se puso en servicio la chaqueta de calentamiento E – 01 hasta alcanzar la temperatura de ensayo. Una vez alcanzada, se desalojó el N₂ del reactor mediante apertura de V – 04, la cual fue cerrada al cesar el burbujeo en el tanque TK – 01. Inmediatamente se abrieron V – 02 y V – 04 para inyectar H₂S hasta alcanzar la presión inicial deseada para el ensayo, momento para el cual se procedió a cerrar V – 02 y V – 04. El H₂S acumulado en la tubería fue purgado mediante apertura de V – 02, la cual descarga el gas a TK – 01 (trampa de burbujeo con NaOH 10%p), para su neutralización.

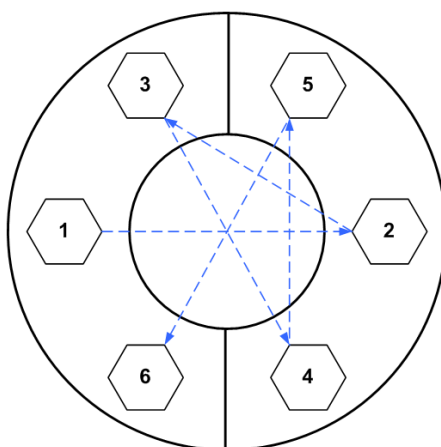


Figura 11 Orden de Ajuste de los Tornillos de la Tapa del Reactor

Transcurridas 24 h, se leyó la presión final en PI – 01. Entonces E – 01 fue puesta fuera de servicio y el sistema se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Se abrió V – 04 para desalojar el H_2S del sistema, con el fin de purgar y neutralizar los gases efluentes, hasta observar cese del burbujeo en TK – 01, momento para el cual se cerró V – 04.

Posteriormente, se hizo circular N_2 por todo el sistema. Para ello, Se desacopló del sistema el cilindro de H_2S y en su lugar se conectó un cilindro de N_2 al sistema a través de la válvula V -01.

Se abrieron gradualmente, en el siguiente orden, las válvulas: V – 01, V – 03, V – 04 y V – 02. La posición de las válvulas se mantuvo por 5 minutos.

Finalmente, se cerró la válvula V – 01. Al observar cese del burbujeo en TK – 01, se cerraron, en el orden especificado a continuación: V – 02, V – 03 y V – 04.

Una vez cerradas las válvulas, se desmontó el reactor R – 01 de su soporte y se desajustaron los tornillos de las tapas para abrir el reactor (Figura 11).

La tapa y vaso del reactor fueron lavados con solución acuosa de NaOH 10%p para neutralizar remanentes de H_2S .

3.3.4. Balance de Masa – Pruebas de Remoción de H₂S

El Balance de Masa en H₂S, para las pruebas de Capacidad de Remoción de H₂S, se plantea en la ecuación (20).

$$m_1 = m_2 + m_3 + m_4 \quad (20)$$

Donde:

- m_1 Masa de H₂S contenido inicialmente en R – 01 (g)
- m_2 Masa de H₂S removido por la sustancia líquida bajo prueba (g)
- m_3 Masa de H₂S neutralizado en TK – 01 (g)
- m_4 Masa de H₂S restante (g)

$$m_1 = \frac{P_0 \cdot (V_R - V_{AD}) \cdot M_{H_2S}}{14696 \cdot 0,08206 \cdot (T + 273,15)} \quad (21)$$

Donde:

- P_0 Presión de inyección del H₂S al reactor (psi)
- V_R Volumen del reactor (mL)
- V_{AD} Volumen de Aditivo evaluado (mL)
- M_{H_2S} Peso molecular del H₂S = 34,08 (g/mol)
- T Temperatura de ensayo (°C)

$$m_2 = \frac{(P_0 - P_1) \cdot (V_R - V_{AD}) \cdot M_{H_2S}}{14696 \cdot 0,08206 \cdot (T + 273,15)} \quad (22)$$

Donde:

- P_1 Presión final en el sistema de reacción (psi)

El Hidróxido de Sodio (NaOH) neutraliza al H₂S de acuerdo a la ecuación (23).



El H_2S procedente del reactor se burbujea en 1 litro de solución de NaOH al 10% p/p (2,77 M) previamente estandarizada con HCl 2,0 M. La concentración final de la solución de NaOH se calcula con la ecuación (24), comúnmente empleada en las titulaciones ácido – base.

$$M_B = \frac{M_A \cdot V_A}{V_B} \quad (24)$$

Donde:

M_B Concentración molar de la solución NaOH (mol/L)

M_A Concentración molar de la solución patrón HCl (mol/L)

V_A Volumen de solución patrón HCl requerido para titular el NaOH (mL)

V_B Volumen de alícuota de solución NaOH (mL)

Por la ecuación química (23), se tiene que $n(H_2S) = 1/2 n(NaOH)$. Por lo tanto:

$$m_3 = \frac{(M_0 - M_1)}{2} \cdot M_{H_2S} \quad (25)$$

Donde:

M_0 Concentración molar inicial de la solución NaOH (mol/L)

M_1 Concentración molar final de la solución NaOH (mol/L)

Finalmente, m_4 se despeja de (20):

$$m_4 = m_1 - m_2 - m_3 \quad (26)$$

3.4. PRUEBAS DE INYECCIÓN DE VAPOR

Las Pruebas de Simulación Física de Inyección de Vapor se llevaron a cabo en un reactor de laboratorio de acero inoxidable de 500 cm³ de capacidad, provisto de chaqueta de calentamiento y manómetro (Ver Figura 9 y Tabla 17).

Las condiciones de ensayo para estas pruebas son las indicadas en la Tabla 2. Cabe destacar que representan el caso más extremo de temperatura y presión que soportarían los Aditivos una vez que se encuentren dentro del pozo. En la Tabla 19 se presenta una lista de los diferentes sistemas de ensayo, y en la Tabla 20 se muestran las cantidades másicas de cada componente utilizadas en estos sistemas.

Tabla 19 Componentes de los Sistemas de Ensayo de Inyección de Vapor

Sistema de Ensayo	Componentes
Petróleo – Vapor (CV)	Petróleo, Agua de Inyección y Metano
Arena – Petróleo – Vapor (CAV)	Petróleo, Arena, Agua de Inyección y Metano
+ MDEA/CMS (CA1)	Petróleo, Arena, Agua de Inyección, Metano y MDEA/CMS
+ CMS/DEA (CA2)	Petróleo, Arena, Agua de Inyección, Metano y CMS/DEA
+ Mezcla Comercial (CA3)	Petróleo, Arena, Agua de Inyección, Metano y Mezcla Comercial
+ Derivado Pesquero (CA4)	Petróleo, Arena, Agua de Inyección, Metano y Derivado Pesquero

Tabla 20 Masas de los Componentes de los Sistemas de Ensayo de Inyección de Vapor

Componente	CV	CAV	CA1	CA2	CA3	CA4
Petróleo del Yacimiento (g)	41,34	31,20	31,20	31,20	31,20	31,20
Arena del Yacimiento (g)	–	259,90	259,90	259,90	259,90	259,90
Agua de Inyección (g)	10,34	23,96	23,96	23,96	23,96	23,96
Metano (g)	0,4124	0,3113	0,3113	0,3113	0,3113	0,3113
MDEA/CMS (g)	–	–	1,75	–	–	–
CMS/DEA (g)	–	–	–	1,75	–	–
Mezcla Comercial (g)	–	–	–	–	1,75	–
Derivado Pesquero (g)	–	–	–	–	–	5,00

3.4.1. Preparación del Agua de Inyección Sintética

Para las Pruebas de Simulación Física de Inyección de Vapor, en el laboratorio se preparó una solución acuosa de sales con la misma composición del Agua de Inyección del Área de Producción, mostrada en la Tabla 21.

Tabla 21 Composición del Agua de Inyección del Área de Producción

Propiedad	Valor
Sodio, Na^+ (mg/L)	397 ± 8
Carbonato, $\text{CO}_3^{=}$ (mg/L)	468 ± 9
Cloruro, Cl^- (mg/L)	575 ± 12
Sulfato, $\text{SO}_4^{=}$ (mg/L)	36 ± 1
Nitrato, NO_3^- (mg/L)	20 ± 1
Potasio, K^+ (mg/L)	100 ± 2

La solución preparada en el laboratorio se denomina “Agua de Inyección Sintética”. El procedimiento para prepararla se basó en la Norma API RP45:

En un balón aforado de 1000 mL se agregaron aproximadamente 500 mL de agua destilada, en la que se hizo burbujear Dióxido de Carbono (CO_2) por 30 minutos. Las sales fueron agregadas en el siguiente orden:

1. Bicarbonato de Sodio (NaHCO_3) y Sulfato de Sodio (Na_2SO_4).
2. Cloruro de Sodio (NaCl).
3. Cloruro de Calcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y Cloruro de Magnesio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Estas sales no fueron previamente secadas en el horno, ya que pierden su agua de cristalización.
4. Carbonato de Sodio (Na_2CO_3), Cloruro de Potasio (KCl) y Nitrato de Sodio (NaNO_3).

Después de haber añadido las sales y ajustado el volumen, se agitó el contenido del recipiente por 30 minutos más, burbujando simultáneamente con CO_2 .

3.4.2. Ejecución de las Pruebas de Inyección de Vapor

Se verificó que todo el equipo estuviera perfectamente limpio y seco. Todos los instrumentos fueron chequeados y calibrados para asegurar la exactitud de las mediciones y la operación adecuada del sistema de ensayo.

En la Figura 12 se muestra un diagrama experimental para las Pruebas de Simulación Física de Inyección de Vapor.

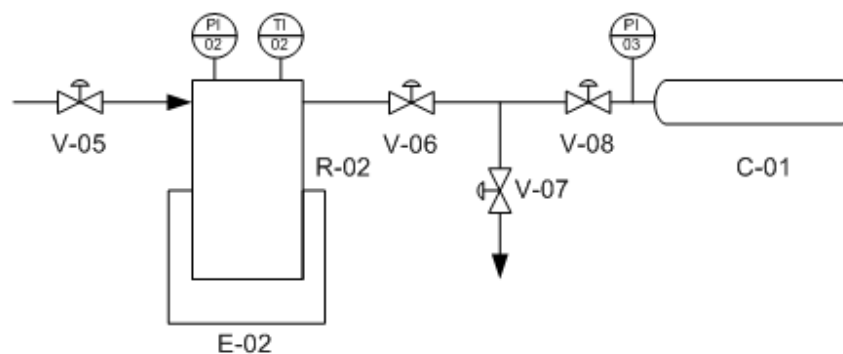


Figura 12 Diagrama de las Pruebas de Inyección de Vapor

Para preparar la mezcla arena – petróleo, este último fue calentado a 60°C por 10 minutos en un envase de vidrio, a fin de disminuir su viscosidad. Se transfirió a un vaso de precipitados de masa conocida. Se pesó este sistema y se adicionó la cantidad de arena de acuerdo a la ecuación:

$$m_N = \frac{1-\phi}{\phi} \cdot \frac{\rho_N}{S_o \cdot \rho_o} \cdot m_o \quad (27)$$

Donde:

m_N : Masa de Arena (g)

m_o : Masa de Petróleo (g)

ρ_N : Densidad de la Arena (g/cm³)

ρ_o : Densidad del Petróleo (g/cm³)

Para $S_o = 0,73$ y $\phi = 0,27$ (Tabla 1), $\rho_N = 2,2720 \text{ g/cm}^3$ y $\rho_o = 1,0097 \text{ g/cm}^3$, se obtiene la siguiente proporción para las masas de arena y petróleo:

$$m_N = \frac{1-0,27}{0,27} \cdot \frac{2,2720 \text{ g/cm}^3}{0,73 \cdot 1,0097 \text{ g/cm}^3} \cdot m_o = 8,33 \cdot m_o \quad (28)$$

Se agitaron los componentes a mano, con una espátula adecuada, hasta obtener una mezcla uniforme. Se trasvasó la mezcla al vaso del reactor R – 02, se agregó el Agua de Inyección Sintética y el Aditivo a evaluar. Se colocó la tapa y se ajustaron sus tornillos siguiendo el orden establecido en la Figura 11.

Se inyectó Nitrógeno (N_2) a R – 02 hasta que la lectura de PI – 02 fue $P = 5,70 \text{ MPa}$ (1,5 veces la P de ensayo), y se sumergió con cuidado en un envase con agua, para detectar la ausencia de burbujas que indiquen fugas.

Una vez verificada la hermeticidad de R – 02, se abrió la válvula V – 06 para desalojar el N_2 , y se le aplicó vacío para desalojar cualquier remanente de gas. Posteriormente se le inyectó Metano (CH_4) según la *RGP* (Tabla 1) y se le acopló al sistema de acuerdo al diagrama de la Figura 12.

Con las válvulas V – 05 y V – 06 cerradas, y V – 08 abierta, se aplicó vacío al sistema, a través de la válvula de purga V – 07, a fin de desalojar el aire contenido en el cilindro C – 01. Se cerraron V – 08 y V – 07. Se puso en servicio la manta de calentamiento E – 02 para que el sistema alcanzara $T = 247^\circ\text{C}$.

Transcurridas 24 horas, E – 02 fue puesta fuera de servicio y se esperó a que el sistema alcanzara $T = 25^\circ\text{C}$. El gas proveniente del reactor R – 02 fue recolectado en un cilindro de volumen conocido C – 01, provisto de manómetro PI – 03, mediante apertura de V – 07, con V – 08 cerrada. Posteriormente se conectó a V – 08 una trampa adecuada para medir el contenido de H_2S con tubos colorimétricos.

Se abrió el reactor y su contenido se vació en cartuchos Soxhlet para dar inicio a la separación de la mezcla Arena – Petróleo.

3.4.3. Separación de la mezcla Arena – Petróleo por Soxhlet

En la Figura 13 se muestra el esquema del montaje de laboratorio para la separación de la mezcla Arena – Petróleo por Soxhlet.

Se colocaron 400 mL de diclorometano en el balón de reflujo 1. Se colocó la mezcla arena – petróleo proveniente del reactor R – 02, en el cartucho adecuado para el aparato, y este a su vez, fue colocado en el tubo 2. Se conectó el condensador 4 y se puso en servicio el recirculador de agua fría 5. Se puso en servicio la manta de calentamiento 3 y se fijó $T = 40^{\circ}\text{C}$.

Transcurridos 30 minutos luego de alcanzar esta temperatura, el diclorometano se acumuló en el cartucho hasta inundarlo y comenzó a caer por rebose al balón 1 a través del tubo 2. Las gotas de líquido inicialmente tenían un color oscuro. La separación se dio por finalizada al observar que el líquido que caía al balón 1 era incoloro.

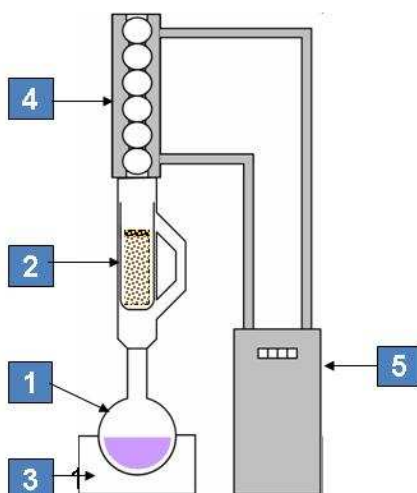


Figura 13 Esquema del Sistema de Separación Arena - Petróleo por Soxhlet

3.4.4. Separación Solvente – Petróleo

En la Figura 14 se muestra el esquema del montaje de laboratorio para la separación Solvente – Petróleo por Rotaevaporación.

Se conectaron los balones 1 y 2 al condensador 5. Se puso en servicio la bomba de vacío 3 para aplicar vacío de $P = 400$ mmHg al sistema. Se puso en servicio el recirculador de agua fría 4. Se puso en servicio el sistema de baño de agua con rotación 6. Se estableció la temperatura de operación en $T = 40^{\circ}\text{C}$.

Transcurridos 5 minutos luego de alcanzada la temperatura de operación, el líquido en el balón 1 se comenzó a evaporar y condensar en el condensador 5, para caer al balón 2. La separación se dio por terminada cuando dejó de caer líquido al balón 2.

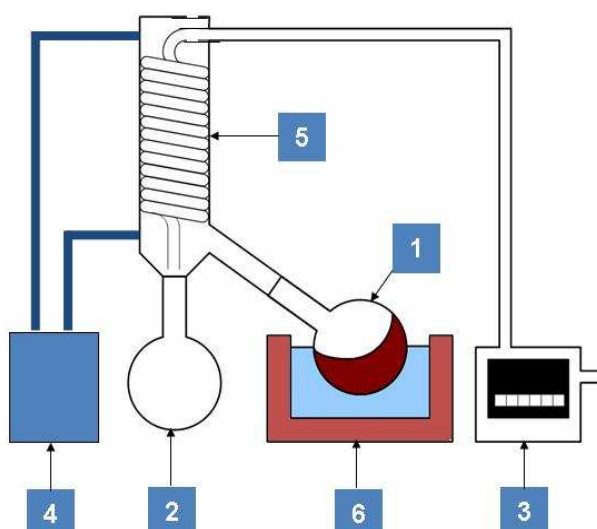


Figura 14 Esquema del Sistema de Separación Solvente – Petróleo por Rotaevaporación

3.4.5. Balance de Masa – Pruebas de Inyección de Vapor

El Balance de Masa para las pruebas de inyección de vapor, en términos de azufre total, se plantea en la ecuación (29).

$$m_p \cdot (Z_{p1} - Z_{p2}) + m_N \cdot (Z_{N1} - Z_{N2}) = m_G \cdot Z_G \quad (29)$$

Donde:

m_p Masa de petróleo presente en el sistema de reacción (g)

m_N Masa de arena presente en el sistema de reacción (g)

- m_G Masa total de gas generado (g)
- Z_{P1} Azufre total inicial en el petróleo (%p)
- Z_{P2} Azufre total final en el petróleo (%p)
- Z_{N1} Azufre total inicial en la arena (%p)
- Z_{N2} Azufre total final en la arena (%p)
- Z_G Azufre total en el gas recolectado del sistema de reacción (%p)

En todos los experimentos, la presión en PI – 03, a $T = 25^\circ\text{C}$, fue de $P = 3,17$ psia (0,22 MPa). El volumen del cilindro C – 01 es $V = 150 \text{ cm}^3$, por lo tanto, se obtiene que $n_G = 0,013223$ mol. La masa de gas se calcula en (30).

$$m_G = n_G \cdot \overline{M} \quad (30)$$

Donde:

$\overline{M}$ Peso molecular promedio del gas (g/mol)

El porcentaje másico de azufre total presente en el gas efluente del reactor se calcula en (31):

$$Z_G = \frac{C_{H_2S}}{\overline{M}} \cdot \frac{M_S}{M_{H_2S}} \cdot 10^{-4} \quad (31)$$

Donde:

C_{H_2S} Concentración de H_2S (ppmv)

M_S Peso molecular del azufre = 32 g/mol

M_{H_2S} Peso molecular del sulfuro de hidrógeno = 34,08 g/mol

3.5. ANÁLISIS DE LOS EFLUENTES DE LAS PRUEBAS DE INYECCIÓN DE VAPOR

En la Tabla 22 se presenta una lista de las pruebas realizadas para el análisis de los efluentes de los sistemas de ensayo.

Tabla 22 Lista de Pruebas Analíticas para los Efluentes de las Pruebas de Inyección de Vapor

Efluente	Técnica Analítica	Principio Analítico	Objetivo de la Prueba
Gas proveniente del reactor	ASTM D 4810 – 06 Determinación de H ₂ S en gas natural por tubos colorimétricos.	La muestra gaseosa se pasa por un tubo de vidrio, con un sólido empacado y una escala en su pared externa. El H ₂ S de la muestra reacciona con el sólido y hace una mancha proporcional a la concentración de H ₂ S.	Determinar la concentración de H ₂ S en el gas efluente de las Pruebas de Inyección de Vapor
Gas proveniente del reactor	ASTM D 2650 – 99 Determinación de Gases por Cromatografía	Cromatografía de Gases	Determinar la concentración de CH ₄ , CO ₂ , H ₂ , N ₂ , en el gas efluente de las Pruebas de Inyección de Vapor
Petróleo separado de las mezclas de ensayo	Determinación de la Viscosidad Dinámica del Petróleo Crudo	Medición de la deformación del petróleo a T = 50°C, a velocidad de corte de $\nu = 20 \text{ s}^{-1}$	Evaluar una posible disminución en la viscosidad del Petróleo, que implica mejoramiento del mismo.
Petróleo separado de las mezclas de ensayo	ASTM D 70-03 Determinación de la Gravedad API del Petróleo Crudo	Determinación de la masa correspondiente a un volumen fijo de un fluido a T = 15,56°C.	Evaluar un posible aumento en la Gravedad API, que implica mejoramiento del petróleo.

Efluente	Técnica Analítica	Principio Analítico	Objetivo de la Prueba
Petróleo separado de las mezclas de ensayo	Determinación del Contenido de Azufre en el Petróleo Crudo	Espectroscopia de Emisión de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP).	Determinar una posible disminución en el contenido de azufre, que implica mejoramiento del petróleo.
Petróleo separado de las mezclas de ensayo	Contenido de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA) en el Petróleo Crudo	Cromatografía en capa fina acoplado a un detector de ionización a la llama.	Evaluar posibles aumentos en Saturados y Aromáticos, o disminución de Resinas y Asfaltenos, que implican mejoramiento del petróleo.
Petróleo separado de las mezclas de ensayo	ASTM D 7169-05 Distribución de Puntos de Ebullición de Crudos (Destilación Simulada)	Columna de Destilación Cromatográfica de alta temperatura.	Evaluar un posible aumento en las fracciones livianas, que implican mejor calidad del petróleo
Petróleo separado de las mezclas de ensayo	ASTM D 5291-02 Determinación de Carbono e Hidrógeno en Petróleo Crudo	Determinación del contenido de hidrógeno y carbono por combustión dinámica, por el método de Pregl – Lieb modificado	A mayor relación Hidrógeno / Carbono, mayor cantidad de saturados, mejor calidad del petróleo.
Petróleo separado de las mezclas de ensayo	Contenido de Níquel y Vanadio en Petróleo Crudo	Espectroscopia de Fluorescencia de longitud de onda Rayos X (DRX)	Determinar los porcentajes de níquel y vanadio, asociados a la presencia de resinas y asfaltenos.
Arena separada de la mezcla de ensayo	ASTM D 70-03 Determinación de la Gravedad API de Petróleo Crudo	Determinación de la masa correspondiente a un volumen fijo de un fluido a $T = 15,6^{\circ}\text{C}$.	Evaluar cambios en la gravedad API. Un aumento en la misma implica mejoramiento del petróleo
Arena separada de la mezcla de ensayo	Contenido de Azufre en el Petróleo Crudo	Espectroscopia de Emisión de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP).	Determinar el porcentaje másico de azufre en el petróleo. Si es mayor a 0,5%p, se le considera “agrio”

CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este Capítulo se presentan los resultados obtenidos en el trabajo realizado, acompañados de la correspondiente discusión.

4.1. CRITERIO

Para la discusión de resultados, se calculó el cambio porcentual de una variable entre los estados inicial y final de cada proceso. Para ello se utilizó la definición del error relativo porcentual (Harvey, 2000), mostrada en la ecuación (32). Se consideró que el porcentaje de cambio en una variable es significativo si este es mayor a 10%.

$$\varepsilon = \frac{V_1 - V_0}{V_0} \cdot 100\% \quad (32)$$

Donde:

ε : Cambio porcentual de una variable entre dos estados (%)

V_0 : Valor inicial

V_1 : Valor final

4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPONENTES DE ENSAYO

4.2.1. Agua de Inyección del Área de Producción

La composición del Agua de Inyección utilizada en el Área de Producción se mostró en la Tabla 21. A partir de dicha composición se preparó el Agua de Inyección Sintética para las Pruebas de Inyección de Vapor.

4.2.2. Arena del Yacimiento

En la Tabla 23 se reporta la composición inicial de la Arena del Yacimiento, luego de ser separada del núcleo por Extracción Soxhlet (ver sección 3.4.3) y antes de su incorporación a los Sistemas de Ensayo en las Pruebas de Inyección de Vapor.

Tabla 23 Caracterización de la Arena del Yacimiento

Propiedad	Valor
Carbono (%p)	$1,19 \pm 0,02$
Azufre (%p)	$0,44 \pm 0,01$
Cuarzo SiO_2 (%p)	95 ± 2
Feldespato Potásico Si_3O_8AlK (%p)	$2,00 \pm 0,04$
Calcita $CaCO_3$ (%p)	$1,00 \pm 0,02$
Dolomita $CaMg(CO_3)_2$, (%p)	$2,00 \pm 0,04$
Arcillas	Trazas

4.2.3. Petróleo del Yacimiento

En la Tabla 24 se muestran los resultados de la caracterización del Petróleo proveniente del Yacimiento. Este crudo se clasifica como “Extrapesado” debido a que la Gravedad API es menor a 10,00 (ver Tabla 3).

Tabla 24 Caracterización del Petróleo del Yacimiento

Propiedad	Valor
Viscosidad, 50°C (Pa·s)	$28,0 \pm 0,6$
Gravedad API (°API)	$8,88 \pm 0,06$
Azufre (%p)	$3,36 \pm 0,14$
Níquel (ppm)	95 ± 5
Vanadio (ppm)	378 ± 20
Relación másica Hidrógeno / Carbono	$0,132 \pm 0,033$
Saturados (%p)	$9,5 \pm 0,5$
Aromáticos (%p)	$36,5 \pm 1,5$
Resinas (%p)	37 ± 2
Asfaltenos (%p)	17 ± 1

4.2.4. Aditivos

4.2.4.1. Propiedades Fisicoquímicas de los Aditivos

En la Tabla 25 se muestran las propiedades de los Aditivos. Cabe destacar que el porcentaje de amina, en el caso de las formulaciones MDEA/CMS y CMS/DEA, es un valor proveniente de su composición. En el caso de la Mezcla Comercial, dado su espectro IR (Figura 21), se supuso que se trata de una solución de MDEA, con una composición promedio entre 20%p y 50%p (Tabla 12). En el caso del Derivado Pesquero, el valor proviene de la determinación de Histamina por cromatografía de líquidos de alta eficacia (HPLC).

Tabla 25 Caracterización de los Aditivos

Aditivo	pH, 25°C	Densidad, 25°C (g/cm³)	Amina (%p)
MDEA/CMS	10,54 ± 0,05	1,051 ± 0,005	47,5 ± 0,5
CMS/DEA	9,89 ± 0,05	1,078 ± 0,005	20,0 ± 0,5
Mezcla Comercial	12,10 ± 0,05	1,013 ± 0,005	35,0 ± 0,5
Derivado Pesquero	6,82 ± 0,05	0,988 ± 0,005	3,6 ± 0,2

4.2.4.2. Termogramas (TGA) de los Aditivos

La estabilidad térmica de los Aditivos fue evaluada por Termogravimetría Analítica, TGA (ver Tabla 18), mediante un barrido de T = 25°C – 247°C. Se consideró que el Aditivo evaluado es térmicamente estable si a la temperatura de Inyección de Vapor (T = 247°C, ver Tabla 2), presenta una pérdida de masa igual o menor a 40%.

A continuación se presentan los termogramas de los Aditivos, en el siguiente orden: Figura 15: MDEA/CMS, Figura 16: CMS/DEA, Figura 17: Mezcla Comercial, y Figura 18: Derivado Pesquero. En cada figura se incluye una tabla de pérdida de masa a T = 247°C. Los Aditivos evaluados no presentaron estabilidad térmica, ya que sus pérdidas de masa oscilaron entre 54,5% y 97,5%. Estos resultados se ven afectados por la ebullición de los componentes líquidos de los Aditivos, a T < 250°C.

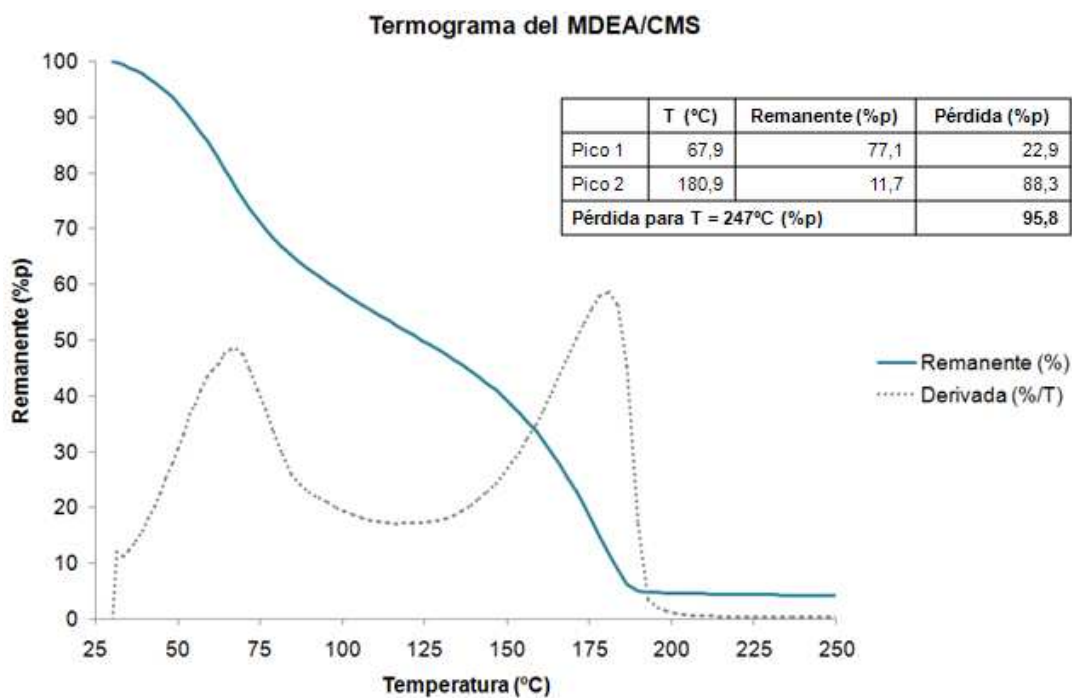


Figura 15 Termograma del MDEA/CMS

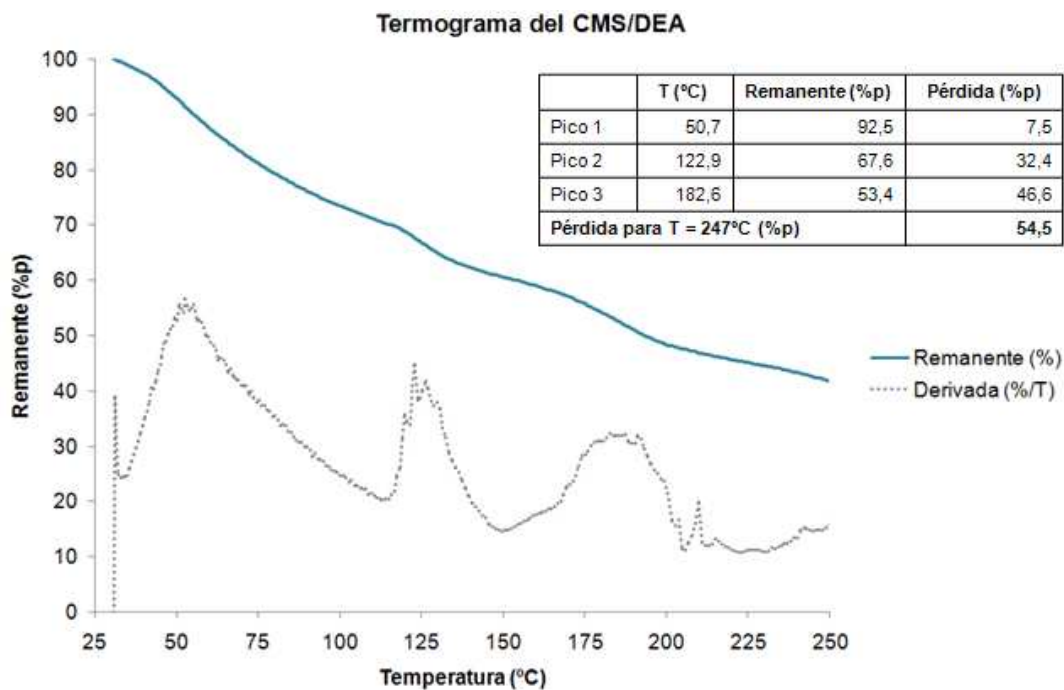


Figura 16 Termograma del CMS/DEA

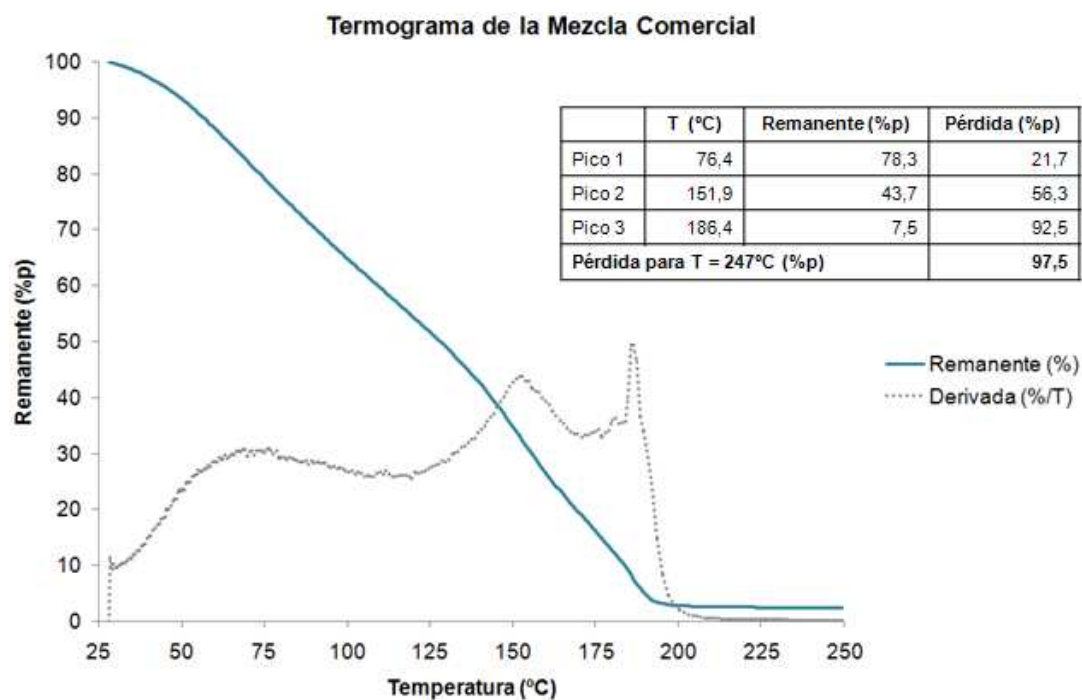


Figura 17 Termograma de la Mezcla Comercial

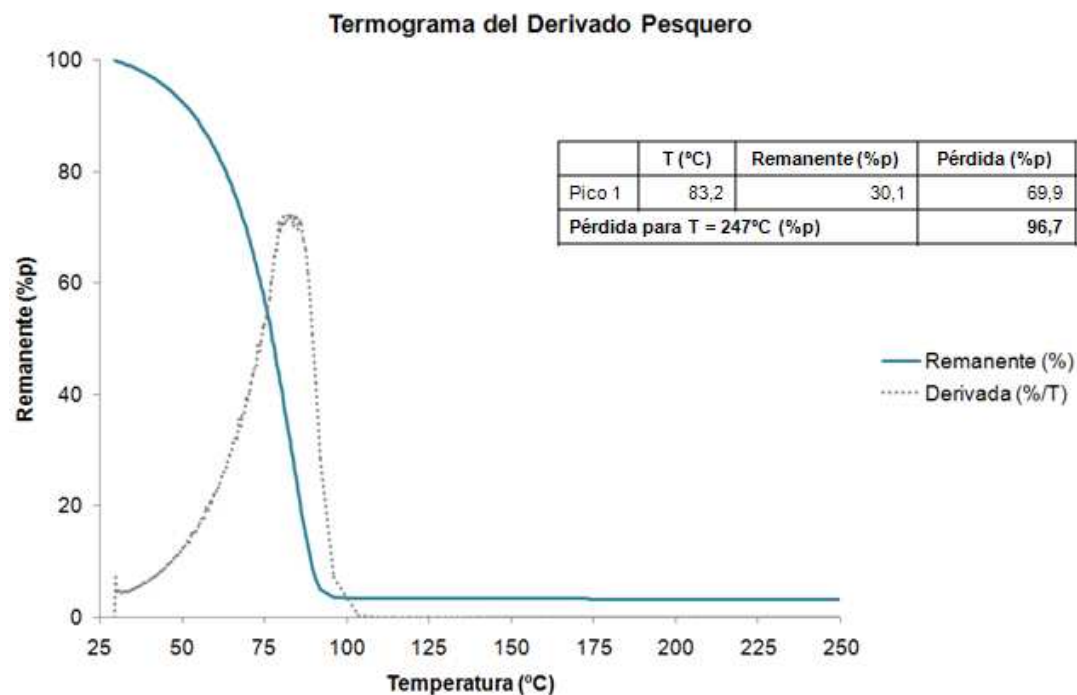


Figura 18 Termograma del Derivado Pesquero

4.2.4.3. Espectroscopia Infrarroja (IR) de los Aditivos

Para detectar cambios en la estructura química de los Aditivos, antes y después de ser sometidos a las condiciones de Inyección de Vapor (ver Tabla 2), se utilizó la técnica de Espectroscopia Infrarroja (IR), descrita en la sección 2.7.

Se tomaron muestras de los Aditivos para análisis IR en dos estados:

- (a) Aditivos sin tratamiento previo, a $T = 25^{\circ}\text{C}$ y $P = 0,1 \text{ MPa}$.
- (b) Aditivos sometidos a degradación térmica, al confinarlos con N_2 en un reactor de laboratorio de acero inoxidable, a $T = 247^{\circ}\text{C}$ y $P = 3,79 \text{ MPa}$, por 24 horas.

Una vez enfriado el sistema, se tomaron las muestras para el análisis IR.

En la sección 2.7 se mostraron los espectros IR de las aminas de origen industrial DEA y MDEA, y se identificaron los grupos funcionales principales de las mismas (Tabla 15). Estas bandas de absorción características se emplearon como patrón de comparación con los espectros IR de las muestras de Aditivos, antes y después de la degradación térmica, haciendo énfasis en la zona de la huella dactilar, comprendida entre 1400 y 600 cm^{-1} . De esta manera, la discusión de los espectros IR se basó en los cambios en el porcentaje de transmitancia (%T) observados en tres bandas principales de absorción:

Estiramiento C – O de alcohol primario ($1460 - 1400 \text{ cm}^{-1}$)

Tensión C – N de amina ($1125 - 1025 \text{ cm}^{-1}$)

Estiramiento C – O de alcohol primario ($1040 - 1010 \text{ cm}^{-1}$).

Se consideró que los Aditivos sufren descomposición térmica si para las bandas de absorción evaluadas se observa un cambio mayor al 10% en la transmitancia. Para los Aditivos MDEA/CMS, CMS/DEA y Mezcla Comercial, se encontró disminución de la transmitancia en porcentajes entre 20% y 80%. Esto corresponde a una reducción en la energía de enlace, que evidencia descomposición térmica. Esto es especialmente cierto en el caso del enlace C – O de los grupos alcohol. Se propone que al liberarse radicales $\text{OH}^{\cdot}$ al medio de reacción, se promueve la neutralización del H^{+} generado por la ionización del H_2S en solución.

En la Figura 19 se muestran los espectros IR del MDEA/CMS, antes y después de ser sometido a degradación térmica. En la Tabla 26 se correlacionan los picos de absorción y los grupos funcionales para este Aditivo.

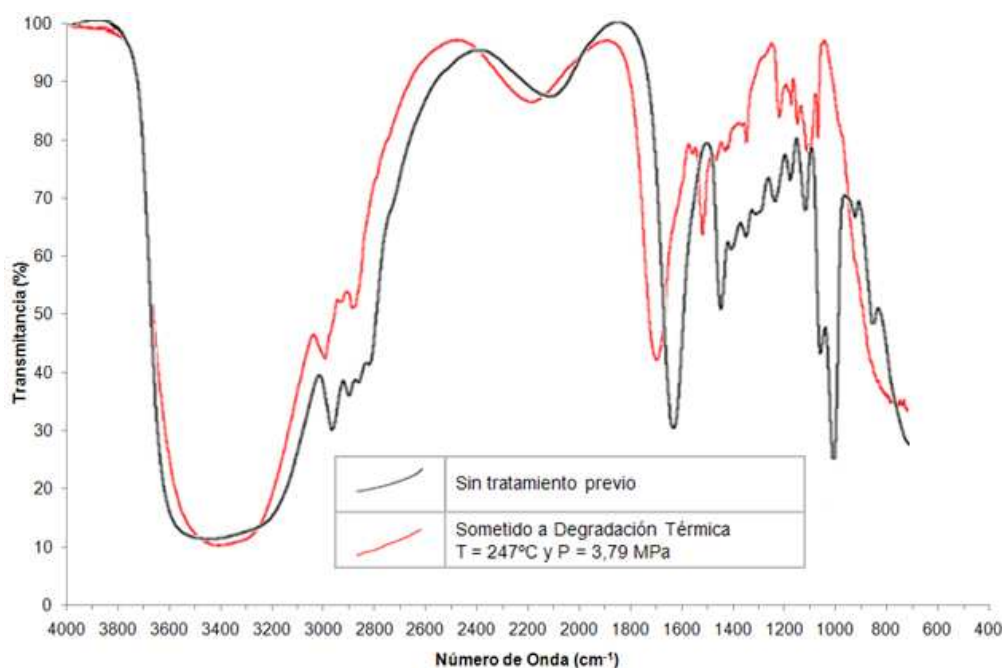


Figura 19 Espectros IR para el MDEA/CMS

Tabla 26 Grupos Funcionales para el MDEA/CMS

Frecuencias en cada estado, cm^{-1}					Grupo Funcional asociado
(a)	%T	(b)	%T	ε (%)	
1413	50	1405	75	- 25	Estiramiento C – O de alcohol primario
1078	40	1050	78	- 38	Tensión C – N de amina
1033	21	1033	80	- 59	Estiramiento C – O de alcohol primario

Se observa que el espectro IR del MDEA/CMS (Figura 19), presenta similitud en los picos de absorción, en la zona de la huella dactilar, con el espectro IR de la MDEA (Figura 7). Esto se atribuye al hecho de que la MDEA es el componente mayoritario de la formulación MDEA/CMS. El mayor porcentaje de cambio en la transmitancia se observa en el enlace C – O de alcohol primario (1033 cm^{-1}).

En la Figura 20 se muestran los espectros IR del CMS/DEA, antes y después de ser sometido a degradación térmica. En la Tabla 27 se correlacionan los picos de absorción y los grupos funcionales para este Aditivo.

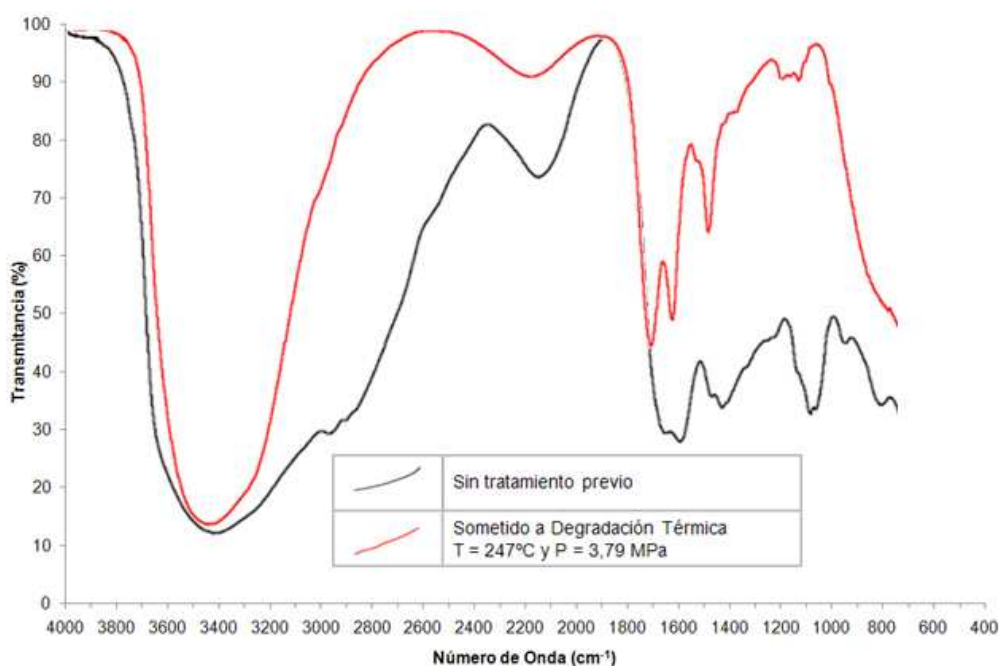


Figura 20 Espectros IR para el CMS/DEA

Tabla 27 Grupos Funcionales para el CMS/DEA

Frecuencias en cada estado, cm^{-1}					Grupo Funcional asociado
(a)	%T	(b)	%T	ε (%)	
1573	22	1555	44	- 22	Estiramiento C – O de alcohol primario
1092	28	1118	90	- 62	Tensión C – N de amina
927	40	1045	90	- 50	Estiramiento C – O de alcohol primario

Se observa una superposición de los picos de absorción en el espectro IR del CMS/DEA sin tratamiento previo (Figura 20). Esto se debe a que el CMS es el componente mayoritario de la formulación, y consta de grupos funcionales que presentan picos de absorción en gran parte del espectro. El mayor porcentaje de cambio en la transmitancia se observa en la tensión C – N (amina, 1092 - 1118 cm^{-1}).

En la Figura 21 se presentan los espectros IR de la Mezcla Comercial, antes y después de ser sometida a tratamiento térmico. En la Tabla 28 se correlacionan los picos de absorción y los grupos funcionales para este Aditivo.

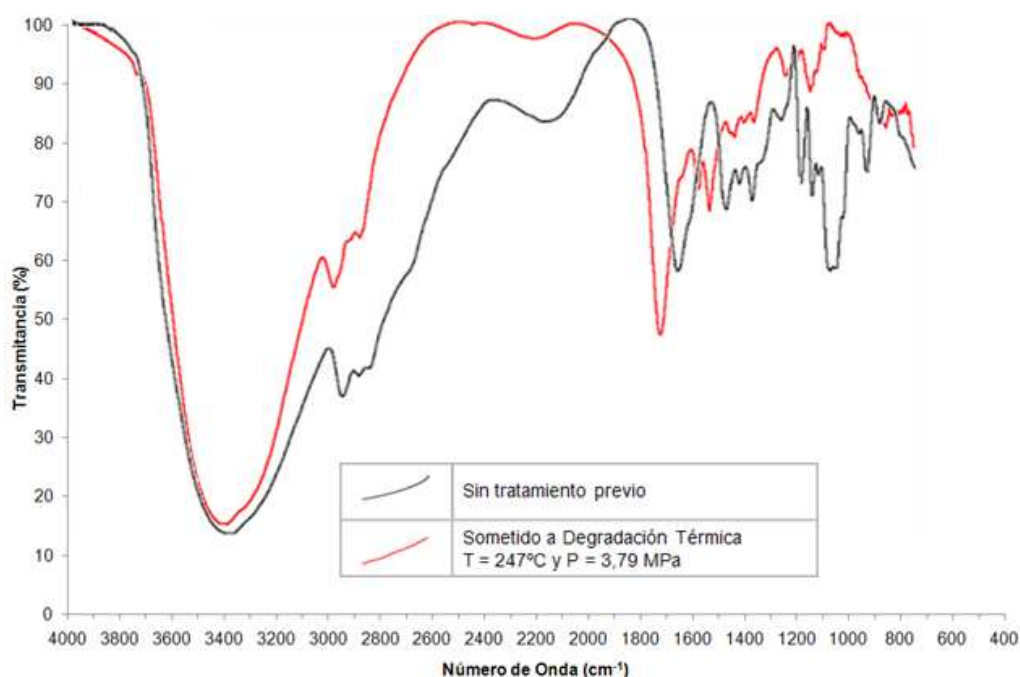


Figura 21 Espectros IR para la Mezcla Comercial

Tabla 28 Grupos Funcionales para la Mezcla Comercial

Frecuencias en cada estado, cm^{-1}					Grupo Funcional asociado
(a)	%T	(b)	%T	ϵ (%)	
1409	70	1460	66	4	Estiramiento C – O de alcohol primario
1131	56	1156	86	– 30	Tensión C – N de amina
1058	56	1061	84	– 28	Estiramiento C – O de alcohol primario

Se observa similitud entre los espectros IR de la Mezcla Comercial sin tratamiento previo (Figura 21) y el de la MDEA (Figura 7), en los picos de absorción O – H, a 3300 cm^{-1} , C – H a $3100 - 2800 \text{ cm}^{-1}$, y N – H, a 1058 cm^{-1} . Por tanto, se presume que esta formulación está constituida principalmente por MDEA. El estiramiento C – O de alcohol primario a $1409 - 1460 \text{ cm}^{-1}$, cambia en menos de 10%, por tanto, se considera que este grupo funcional no sufrió descomposición térmica.

En la Figura 22 se presentan los espectros IR para el Derivado Pesquero, antes y después de ser sometido a tratamiento térmico. En la Tabla 29 se correlacionan los picos de absorción y los grupos funcionales para este Aditivo.

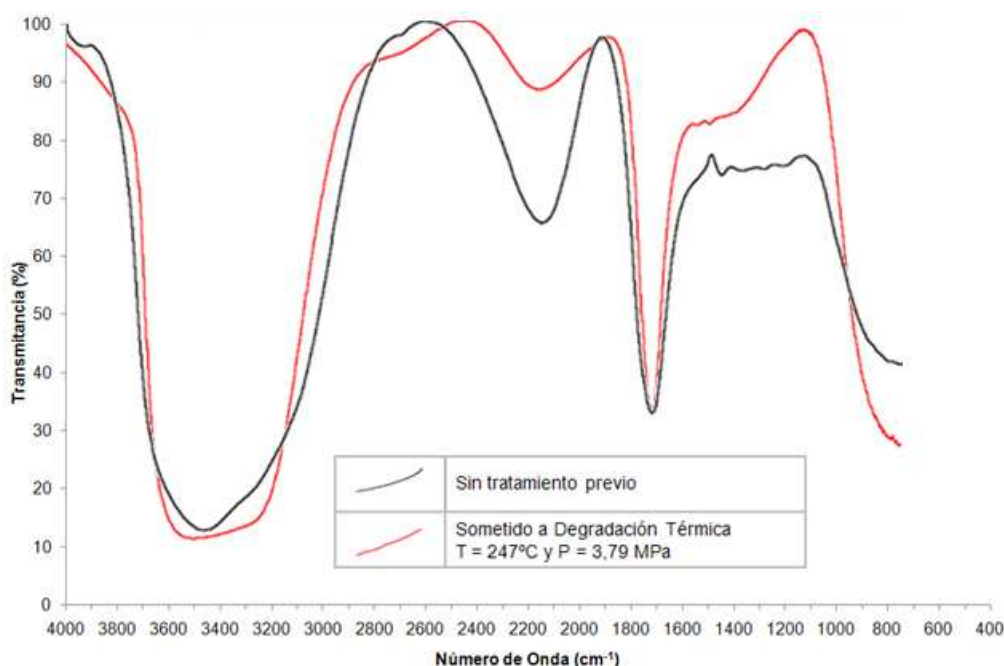


Figura 22 Espectros IR para el Derivado Pesquero

Tabla 29 Grupos Funcionales para el Derivado Pesquero

Frecuencias en cada estado, cm^{-1}					Grupo Funcional asociado
(a)	%T	(b)	%T	ε (%)	
1630	32	1642	30	2	Estiramiento C = O de grupo carbonilo
1356	72	1099	86	- 26	Tensión C – N de amina

Para el Derivado Pesquero, predomina un pico de absorción asociado al grupo carbonilo presente en la histidina, ubicado a $1630 - 1642 \text{ cm}^{-1}$. Dicho pico presenta un cambio de 2%, lo que indica que no se degradó térmicamente. Esto confirma la resistencia del Derivado Pesquero a las altas temperaturas. El enlace N – H, ubicado a $1356 - 1099 \text{ cm}^{-1}$, presentó un pico de absorción muy débil (86% – 72% T), lo cual explica la baja Capacidad de Remoción presentada por este Aditivo en las pruebas correspondientes.

4.3. PRUEBAS DE REMOCIÓN DE H₂S

4.3.1. Pruebas de Capacidad de Remoción de H₂S en Función de la Presión Inicial de H₂S (P₀)

Para estudiar el comportamiento de la Capacidad de Remoción de H₂S en función de la presión inicial del H₂S inyectado (P₀), se realizaron ensayos a T = 50°C, con los siguientes valores de presión inicial: P₀ = 0,69 MPa, 0,83 MPa y 1,24 MPa. Se utilizó la solución patrón DEA 30%v, puesto que su comportamiento como secuestrante de H₂S está reportado en trabajos anteriores (Torín, 2008).

Asimismo, con el fin de reproducir las condiciones de inyección de vapor (Tabla 2), se realizó un ensayo con P₀ = 3,79 MPa. La presión de saturación del H₂S a 25°C es de 1,72 MPa, por lo tanto, fue necesario preparar una mezcla de N₂ y H₂S, cuya composición y presión inicial se reporta en la Tabla 30.

Tabla 30 Proporción N₂ : H₂S, de la Mezcla Gaseosa para Inyección de H₂S a 3,79 MPa

Gas	<i>p</i> _{parcial} (MPa)	Concentración (%v)
Sulfuro de Hidrógeno (H ₂ S)	1,72	24,96
Nitrógeno (N ₂)	5,17	75,04
Total	6,89	100,00

En la práctica, los gases, tanto puros como en forma de mezcla, se inyectaron directamente desde el cilindro que los contenía, y la caída de presión, observada experimentalmente en cada inyección, fue cercana al 5% de la presión inicial del gas dentro del cilindro. Considerando que se debían realizar como máximo 8 inyecciones, se estableció que la presión inicial de la mezcla debía ser 6,89 MPa, de modo que esta pudiera mantenerse en un valor suficientemente alto a lo largo de todo el proceso.

En la Tabla 31 se muestran los resultados de estas pruebas. En la Figura 23 se muestra la gráfica del comportamiento de la capacidad de absorción en función de la presión inicial del gas, para la solución patrón DEA 30%v.

Tabla 31 Capacidad de Remoción de H₂S en Función de P₀ para DEA 30%v a 50°C

P ₀ (Mpa)	C _R (lb H ₂ S/gal DEA 30%v)
0,69	0,38 ± 0,05
0,83	0,50 ± 0,05
1,24	0,53 ± 0,05
3,79	0,49 ± 0,05

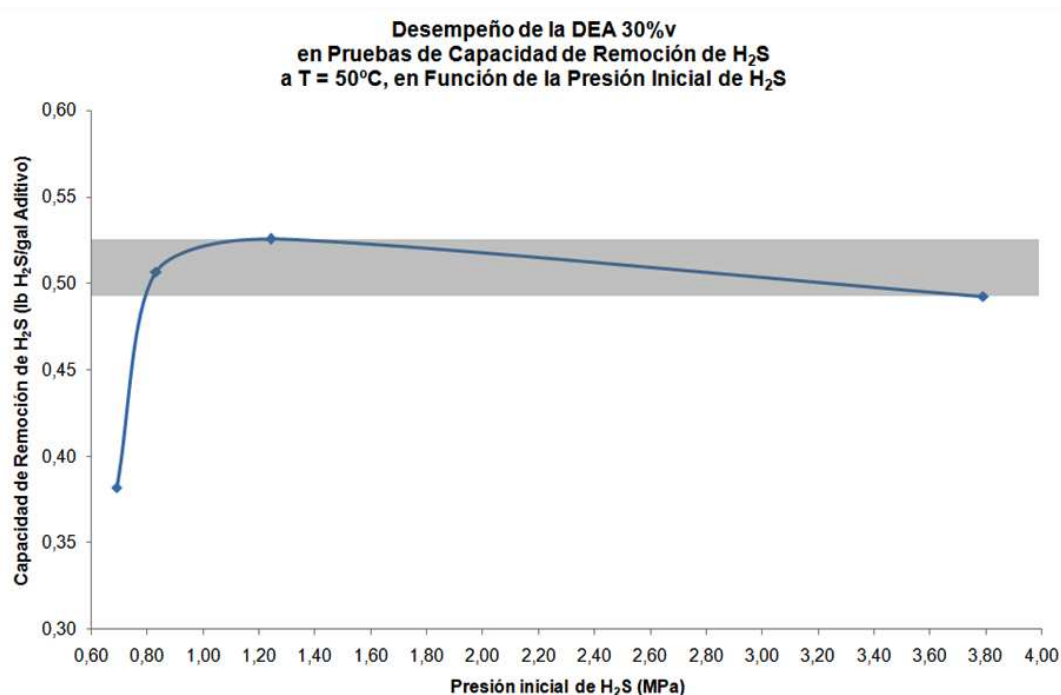


Figura 23 Capacidad de Remoción de H₂S en Función de P₀, a 50°C, para DEA 30%v

La Capacidad de Remoción de H₂S para DEA 30%v es creciente para P₀ = 0,83 – 1,24 MPa. A partir de este valor, y hasta P₀ = 3,79 MPa, se mantiene dentro de una banda de 0,49 – 0,53 libras de H₂S por galón de DEA 30%v. La máxima Capacidad de Remoción de H₂S se obtuvo con P₀ = 1,24 MPa (ver Tabla 31), por tanto, se seleccionó este valor de presión inicial en los experimentos subsiguientes. Aunque la práctica común es inyectar el gas a P₀ = 0,83 MPa, lo observado en la Figura 23 demuestra que para cualquiera de estas dos presiones iniciales (0,83 – 1,24 MPa) se obtendrían resultados similares.

4.3.2. Pruebas de Capacidad de Remoción de H₂S en Función de la Temperatura

Se evaluó el desempeño de las Soluciones Patrón y los Aditivos en las Pruebas de Capacidad de Remoción de H₂S, a T = 50°C, 100°C y 150°C. En la Tabla 32 se muestran los resultados. Se incluye entre paréntesis el cálculo del porcentaje de remoción de H₂S, definido en la sección 2.6.2.

En la Figura 24 se representan gráficamente los resultados obtenidos. Cabe destacar que para el Derivado Pesquero, se evaluó la Capacidad de Remoción de H₂S únicamente a T = 100°C, puesto que los experimentos con los demás Aditivos mostraron que a esta temperatura se obtuvo un mínimo en la Capacidad de Remoción de H₂S. De esta manera se realizó una visualización del desempeño de este Aditivo.

Tabla 32 Desempeño de los Aditivos y Soluciones Patrón en las Pruebas de Capacidad de Remoción de H₂S

Solución Patrón / Aditivo	C _R (lb H ₂ S/gal Aditivo) ± 0,05 (% R)		
	50°C	100°C	150°C
Solución Patrón DEA 30%v	0,46 (38,39%)	0,32 (31,11%)	0,38 (41,67%)
Solución Patrón MDEA 50%v	0,60 (50,56%)	0,22 (21,67%)	0,29 (32,22%)
CMS puro	0,39 (33,33%)	0,13 (12,22%)	0,09 (10,00%)
MDEA/CMS (47,5%v MDEA)	0,59 (27,78%)	0,33 (32,22%)	0,48 (52,78%)
CMS/DEA (20%v DEA)	0,30 (50,00%)	0,26 (25,00%)	0,13 (13,89%)
Mezcla Comercial	0,62 (25,00%)	0,34 (33,33%)	0,05 (5,56%)
Derivado Pesquero	–	0,10 (10,00%)	–

Para las Soluciones Patrón DEA 30%v y MDEA 50%v, a T = 50°C – 100°C, la Capacidad de Remoción de H₂S presenta un comportamiento decreciente. Sin embargo, para T = 100°C – 150°C, la Capacidad de Remoción de H₂S muestra un comportamiento creciente.

En el CMS, se observa un comportamiento decreciente de la Capacidad de Remoción de H₂S en función de la temperatura, atribuido a descomposición térmica. Asimismo, para el CMS/DEA, se observa muy baja Capacidad de Remoción de H₂S a T = 150°C. Ambos resultados indican descomposición térmica del CMS a T = 100 – 150°C.

La Mezcla Comercial, para $T = 50^{\circ}\text{C}$ y $T = 100^{\circ}\text{C}$, exhibió la mayor Capacidad de Remoción de H_2S . Sin embargo, a $T = 150^{\circ}\text{C}$, su Capacidad de Remoción de H_2S fue la más baja. Esto se atribuyó al hecho de que esta mezcla se emplea en el tratamiento de gas natural a $T = 50 - 120^{\circ}\text{C}$, por tanto, está diseñada para dicho rango de temperaturas, y perdió efectividad a $T = 150^{\circ}\text{C}$.

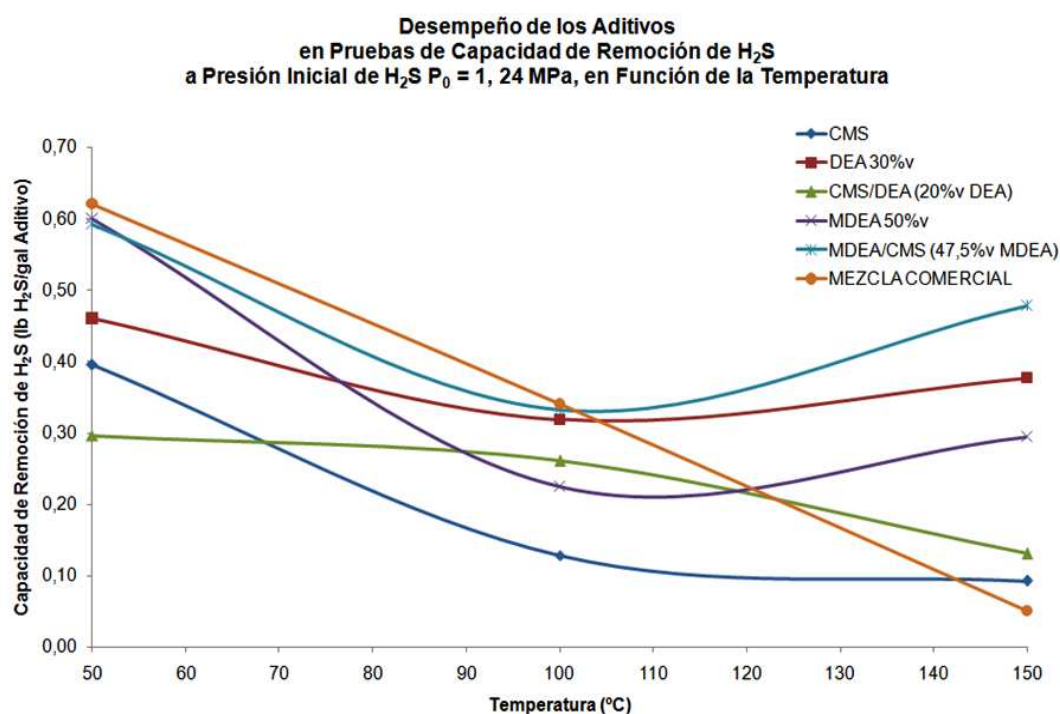


Figura 24 Desempeño de los Aditivos en las Pruebas de Capacidad de Remoción de H_2S en Función de la Temperatura

El MDEA/CMS, para $T = 50^{\circ}\text{C}$ presentó una Capacidad de Remoción de H_2S similar a la de la solución patrón MDEA 50%v. Cabe destacar que para $T = 100^{\circ}\text{C} - 150^{\circ}\text{C}$, se observaron desplazamientos positivos hacia arriba en la curva de Capacidad de Remoción de H_2S del MDEA/CMS con respecto a la de MDEA 50%v, lo cual indica que el CMS presente en esta formulación, efectivamente actúa como promotor de la Capacidad de Remoción de H_2S de la MDEA 50%v, cuando $T = 100 - 150^{\circ}\text{C}$.

El MDEA/CMS presentó la mejor Capacidad de Remoción de H_2S a la condición extrema de temperatura ($T = 150^\circ C$), con un valor de 0,48 libras de H_2S por galón de Aditivo.

A continuación se presentan los gráficos correspondientes al desempeño de las Soluciones Patrón y Aditivos en Pruebas de Capacidad de Remoción de H_2S , a las diferentes temperaturas evaluadas. En cada gráfico se muestra una zona sombreada en color gris, correspondiente al Umbral de Aplicación. Tal como se señaló en la sección 2.6.3, los Aditivos evaluados deben presentar una Capacidad de Remoción de H_2S cuyos valores se encuentren, bien sea dentro del Umbral de Aplicación, o bien, por encima del mismo.

En la Figura 25 se representa gráficamente el desempeño de los Aditivos en las Pruebas de Capacidad de Remoción de H_2S a $T = 50^\circ C$.

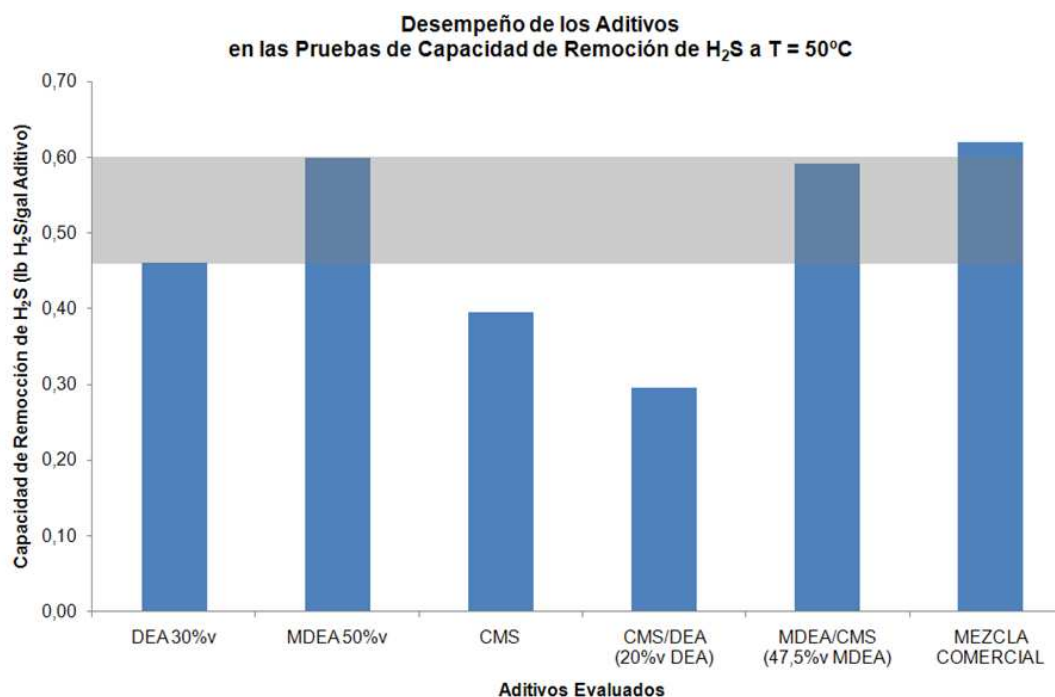


Figura 25 Capacidad de Remoción de H_2S de los Aditivos a $50^\circ C$

En la Figura 25 se observa que el CMS y el CMS/DEA presentan una Capacidad de Remoción de H_2S por debajo del Umbral de Aplicación a $50^\circ C$. Por su parte, el MDEA/CMS presenta un desempeño aceptable, ya que se encuentra dentro del Umbral de Aplicación a $50^\circ C$. La Mezcla Comercial presenta el mejor desempeño, con una Capacidad de Remoción de H_2S mayor a la del Umbral de Aplicación.

En la Figura 26 se representa gráficamente el desempeño de los Aditivos en las Pruebas de Capacidad de Remoción de H_2S a $T = 100^\circ C$.

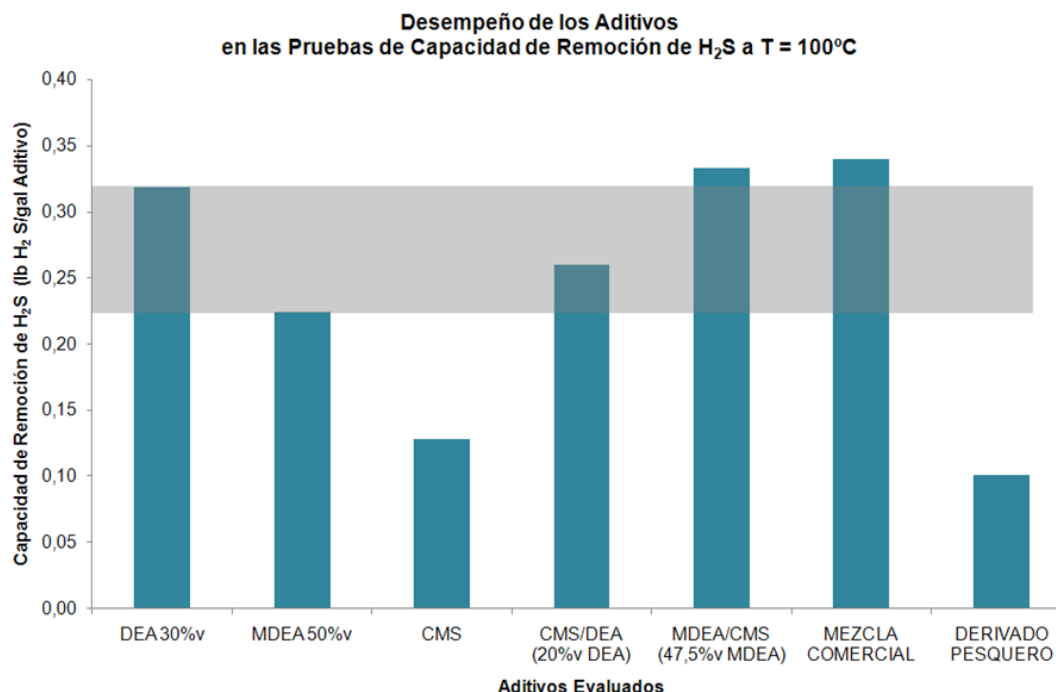


Figura 26 Capacidad de Remoción de H_2S de los Aditivos a $100^\circ C$

En la Figura 26, cabe destacar que el MDEA/CMS exhibe una Capacidad de Remoción muy superior a la de la Solución Patrón MDEA 50%v, lo cual confirma la acción promotora del CMS en la reacción de la MDEA con el H_2S , a $T = 100^\circ C$.

La formulación CMS/DEA exhibe un desempeño aceptable, por encontrarse dentro del Umbral de Aplicación a $T = 100^\circ C$.

En la Figura 26 se observa que el Derivado Pesquero presenta una Capacidad de Remoción de H_2S por debajo del Umbral de Aplicación. Este resultado indica la necesidad de llevar a cabo procesos de reformulación de este Aditivo, a fin de encontrar una composición óptima que permita mejorar el desempeño del mismo en las Pruebas de Capacidad de Remoción de H_2S .

En la Figura 27 se representa gráficamente el desempeño de los Aditivos en las Pruebas de Capacidad de Remoción de H_2S a $T = 150^\circ C$.

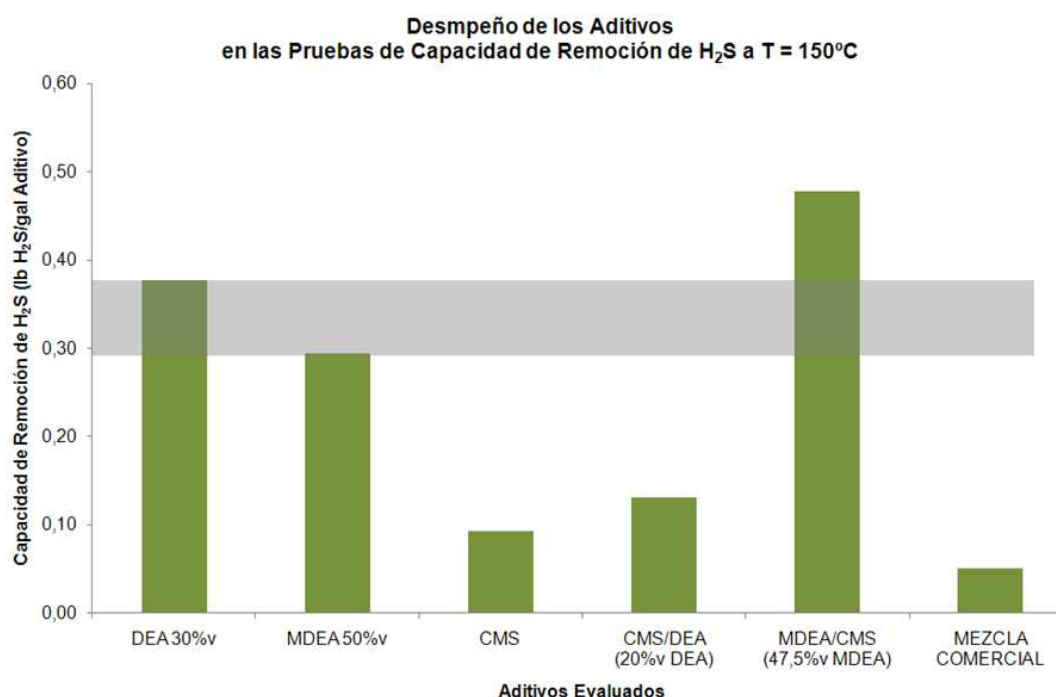


Figura 27 Capacidad de Remoción de H_2S de los Aditivos a $150^\circ C$

En la Figura 27 se observa que el Aditivo MDEA/CMS, exhibe un desempeño superior al establecido por el Umbral de Aplicación a $150^\circ C$. Los demás Aditivos presentan una Capacidad de Remoción de H_2S por debajo de lo esperado según el Umbral de Aplicación, lo cual se atribuye a la descomposición térmica exhibida por cada uno de ellos a $T = 150^\circ C$.

4.3.3. Desempeño de los Aditivos en las Pruebas de Remoción de H₂S en función de su Contenido de Amina, a 100°C

Para la condición de temperatura donde fueron evaluados todos los Aditivos y Soluciones Patrón (100°C), se observaron los resultados mostrados en la Tabla 33.

Tabla 33 Remoción de H₂S (%) de los Aditivos a 100°C, en función de su Contenido de Amina°

Solución Patrón / Aditivo	Contenido de Amina (%v) ± 0,05	Remoción de H₂S a 100°C (%) ± 0,05
Solución Patrón MDEA 50%v	50,00	21,67
MDEA/CMS (47,5%v MDEA)	47,50	32,22
Mezcla Comercial (estimado)	35,00	33,33
Solución Patrón DEA 30%v	30,00	31,11
CMS/DEA (20%v DEA)	20,00	25,00
Derivado Pesquero	3,60	10,00

En la Tabla 33 se observa que, tal como cabe esperar, a mayor contenido de amina en el Aditivo, se obtiene un mayor porcentaje de remoción de H₂S. Esta tendencia se observa con claridad en el caso del Derivado Pesquero, el Aditivo CMS/DEA y la Solución Patrón DEA 30%v.

Para la Mezcla Comercial, se observa el mayor porcentaje de remoción de H₂S, a pesar de que su contenido de amina se encuentra dentro del promedio de aplicación de la MDEA. Su desempeño se atribuye a la presencia de inhibidores de corrosión, reguladores de pH y promotores de reacción, de concentraciones patentadas.

Para el Aditivo MDEA/CMS, cabe destacar que su porcentaje de remoción de H₂S difiere solamente en 1 punto porcentual al exhibido por la Mezcla Comercial, y se encuentra a poco más de 10 puntos porcentuales por encima del exhibido por la Solución Patrón MDEA 50%v, a pesar de que esta última contiene un mayor porcentaje de amina que el MDEA/CMS.

Se concluye que el MDEA/CMS presenta un mejor desempeño que la Solución Patrón MDEA 50%v, debido a la presencia del CMS, que actúa como promotor para la reacción de la MDEA con H₂S.

4.3.4. Resultados del Balance de Masa en Pruebas de Remoción de H₂S

En la Tabla 34 se presentan los resultados del Balance de Masa planteado en las ecuaciones (20) a (26), para $T = 100^{\circ}\text{C}$; $P_0 = 1,24 \text{ MPa}$; $m_1 = 0,6135 \text{ g H}_2\text{S}$; $M_B = 2,77 \text{ M}$; $M_A = 2 \text{ M}$; $V_{A0} = 13,85 \text{ mL}$

Tabla 34 Balance de Masa para las Pruebas de Capacidad de Remoción de H₂S

Aditivo	P_1 (MPa)	m_2 (g)	V_{A1} (mL)	m_3 (g)	m_4 (g)	Total (g)
MDEA/CMS	0,83	0,20448	13,77	0,2726	0,1364	0,6135
CMS/DEA	1,10	0,06816	13,74	0,3749	0,1705	0,6135
Mezcla Comercial	1,17	0,03408	13,71	0,4771	0,1023	0,6135
Derivado Pesquero	1,21	0,01704	13,72	0,4430	0,1534	0,6135

Se observa que el Balance de Masa para las Pruebas de Capacidad de Remoción de H₂S, cierra sin diferencias entre la entrada y la salida del proceso.

4.4. PRUEBAS DE INYECCIÓN DE VAPOR

4.4.1. Aporte del Petróleo y la Arena a la Generación de H₂S

En la Tabla 35 se muestran las concentraciones de H₂S en los gases efluentes de los Sistemas de Ensayo “Arena – Petróleo – Vapor” y “Petróleo – Vapor”, y el aporte de cada componente a la generación de H₂S.

Tabla 35 Aporte del Petróleo y la Arena a la Generación de H₂S en Pruebas de Inyección de Vapor

Sistema de Ensayo	Componente	C H ₂ S (ppmv)	Aporte (ppmv)	Aporte (%)
Arena – Petróleo – Vapor	Arena	5148 ± 250	5084 ± 250	98,76
Petróleo – Vapor	Petróleo	64 ± 16	64 ± 16	1,24

La Arena de Yacimiento aporta el 98,76% del H₂S generado, por lo cual se confirma su contribución al aumento del H₂S, tal como lo describieron Hyne y otros (1986).

4.4.2. Desempeño de los Aditivos en la Mitigación del H₂S en Pruebas de Inyección de Vapor

En la Tabla 36 se presenta la concentración de H₂S obtenida para cada Sistema de Ensayo de Inyección de Vapor, y en la Figura 28 se representan gráficamente estos resultados. Para cada Sistema de Ensayo se reporta el cambio en la concentración de H₂S con respecto al Sistema Arena – Petróleo – Vapor (prueba sin Aditivos).

Tabla 36 Concentración de H₂S en los Gases Efluentes de los Ensayos de Inyección de Vapor

Sistema de Ensayo	H ₂ S (ppmv)	ε (%)
Arena – Petróleo – Vapor	5148 ± 257	–
+ MDEA/CMS	514 ± 3	– 90,16
+ CMS/DEA	514 ± 3	– 90,16
+ Mezcla Comercial	2574 ± 129	– 50,00
+ Derivado Pesquero	3089 ± 155	– 39,99

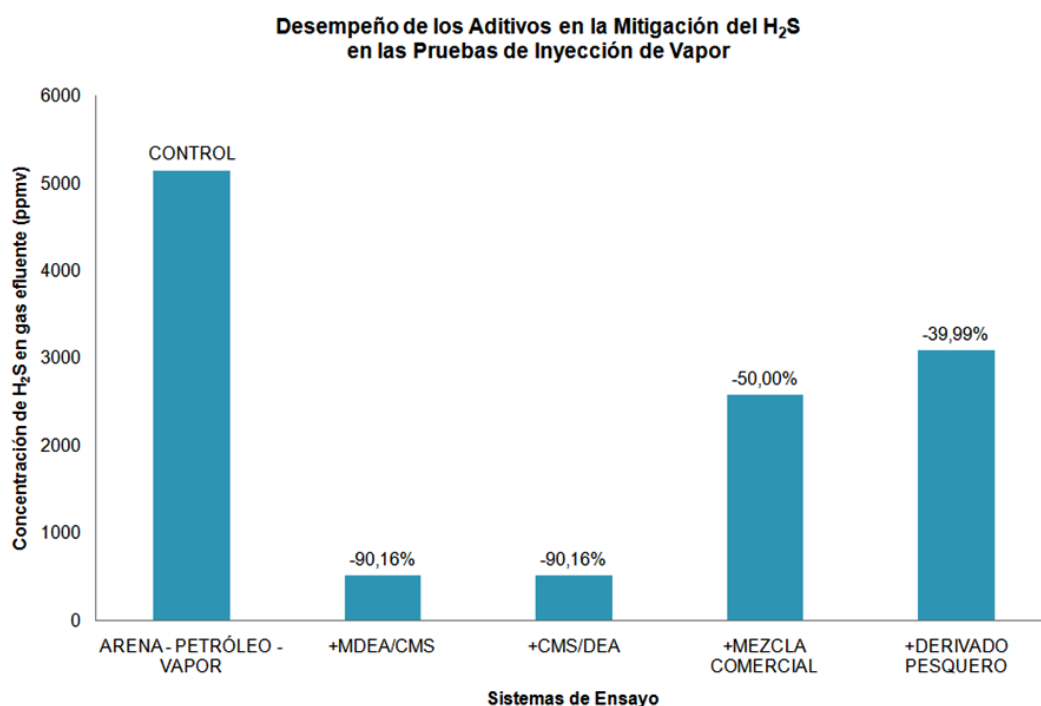


Figura 28 Desempeño de los Aditivos en la Mitigación del H₂S en las Pruebas de Inyección de Vapor

En la Tabla 36 se observa que todos los Aditivos contribuyen a la mitigación del H_2S en los gases efluentes de los Sistemas de Ensayo de Inyección de Vapor. Los Aditivos MDEA/CMS y CMS/DEA presentan el mayor porcentaje de reducción de la concentración de H_2S , ambos con un 90,16%. Para la Mezcla Comercial y el Derivado Pesquero se encontraron porcentajes de reducción de H_2S de 50,00% y 39,99% respectivamente.

4.4.3. Composición del Gas Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor

En la Tabla 37 se presenta la composición de los gases efluentes de las Pruebas de Inyección de Vapor. En ella se observa que para el sistema de ensayo Arena – Petróleo – Vapor (prueba realizada en ausencia de Aditivos), la concentración de CO_2 es de 21,4%mol, tal como se reporta a nivel de Campo (Tabla 1).

Tabla 37 Composición Molar de los Gases Efluentes de las Pruebas de Inyección de Vapor

Compuesto		Arena – Petróleo – Vapor	+ MDEA/CMS	+ CMS/DEA	+ Mezcla Comercial	+ Derivado Pesquero
M (g/mol)	Gas (%mol)					
2	H_2	0,8960	1,0510	0,2595	0,0000	0,2225
16	CH_4	54,8500	43,6660	78,9445	83,2060	69,5465
28	N_2	19,1240	43,0360	13,8020	11,9540	20,1630
32	O_2	3,6210	5,1220	1,0525	2,0520	3,7220
34	H_2S	0,5148	0,0514	0,0514	0,2574	0,3089
44	CO_2	21,4360	6,2770	5,8670	2,5860	6,3125
$\bar{M}$ (g/mol)		24,74	23,46	19,42	18,45	20,75

En el sistema de ensayo con Mezcla Comercial, se observó el más bajo porcentaje de CO_2 , equivalente a 2,58%mol. Esto se atribuye a la disolución del CO_2 en el petróleo. Para los restantes sistemas de ensayo, el porcentaje molar de CO_2 se mantuvo entre 5,9 y 6,3%mol, lo cual indica disolución de CO_2 en el petróleo, pero en menor grado que en el caso del sistema con Mezcla Comercial.

4.4.4. Gravedad API (°API) del Petróleo Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor

En la Tabla 38 se muestran los resultados de Densidad, determinada por picnometría a 15,6°C y la Gravedad API calculada según la ecuación (1), para el petróleo proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor.

Tabla 38 Gravedad API del Petróleo Efluente de la Reacción con Vapor

Sistema de Ensayo	Densidad (g/cm ³)	°API	Δ °API	ε (%)
Petróleo Original	1,0080	8,88	–	–
Arena – Petróleo – Vapor	1,0076	8,93	0,05	1
+ MDEA/CMS	0,9880	11,72	2,84	32
+ CMS/DEA	0,9997	10,04	1,16	13
+ Mezcla Comercial	1,0025	9,65	0,77	9
+ Derivado Pesquero	1,0049	9,31	0,43	5

Para todos los sistemas de ensayo se observó incremento de la gravedad API. El sistema con MDEA/CMS presentó 32% de aumento en esta propiedad. Para los demás sistemas, sin embargo, el porcentaje de aumento en la gravedad API se encontró en un rango de 1 – 13%, por lo que no se consideró significativo.

4.4.5. Relación Hidrógeno / Carbono del Petróleo Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor

En la Tabla 39 se presentan los valores de Relación Hidrógeno / Carbono (H/C), del petróleo proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor, así como el contenido de H₂ en los gases efluentes del reactor. La Relación H/C permaneció dentro de una banda de ±5%, no se observaron cambios significativos. Esto se atribuye a que la concentración de H₂ en los gases generados es menor a 1% molar, por lo cual resultó insuficiente para propiciar mejoramiento del petróleo.

Tabla 39 Relación H/C del Petróleo Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor

Propiedad	Petróleo Original	+ MDEA/CMS	+ CMS/DEA	+ Mezcla Comercial	+ Derivado Pesquero
Relación H/C (p/p)	0,125	0,122	0,125	0,126	0,121
ε (%)	—	2	0	— 1	3
H ₂ (%mol)	0,896	1,051	0,260	0,000	0,223

4.4.6. Distribución SARA del Petróleo Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor

En la Tabla 40 se presenta el porcentaje másico de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA), y se representa gráficamente en la Figura 29.

Tabla 40 Distribución SARA del Petróleo Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor

Sistema de Ensayo	Saturados (ε)	Aromáticos (ε)	Resinas (ε)	Asfaltenos (ε)
Petróleo Original	9,5 $\pm$ 0,2	36,5 $\pm$ 0,7	37,0 $\pm$ 0,7	17,0 $\pm$ 0,3
Arena – Petróleo – Vapor	4,0 $\pm$ 0,1 (– 58)	43,0 $\pm$ 0,9 (18)	34,0 $\pm$ 0,7 (– 8)	19,0 $\pm$ 0,4 (12)
+ MDEA/CMS	4,0 $\pm$ 0,1 (– 58)	45,0 $\pm$ 0,9 (23)	36,0 $\pm$ 0,7 (– 3)	15,0 $\pm$ 0,3 (– 12)
+ CMS/DEA	8,0 $\pm$ 0,2 (– 16)	39,0 $\pm$ 0,8 (7)	38,0 $\pm$ 0,8 (3)	15,0 $\pm$ 0,3 (– 12)
+ Mezcla Comercial	3,0 $\pm$ 0,1 (– 68)	39,0 $\pm$ 0,8 (7)	41,0 $\pm$ 0,8 (11)	17,0 $\pm$ 0,3 (0)
+ Derivado Pesquero	8,0 $\pm$ 0,2 (– 16)	40,0 $\pm$ 0,8 (10)	37,0 $\pm$ 0,7 (0)	15,0 $\pm$ 0,3 (– 12)

En todos los casos se observa una importante reducción del contenido de saturados en el petróleo proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor, con porcentajes de cambio comprendidos entre 16% y 58%. Esto se atribuye a pérdidas de livianos por arrastre del solvente, durante la separación Arena – Petróleo – Solvente a las que fueron sometidas las mezclas provenientes de los ensayos.

Para los Aromáticos, se observó aumento de su concentración en el petróleo, en porcentajes ente 7% y 23%.

En cuanto a la concentración de Resinas y Asfaltenos, se observaron cambios porcentuales de $\pm 12\%$, por lo tanto, se puede considerar que la composición del petróleo en estos componentes permaneció inalterada.

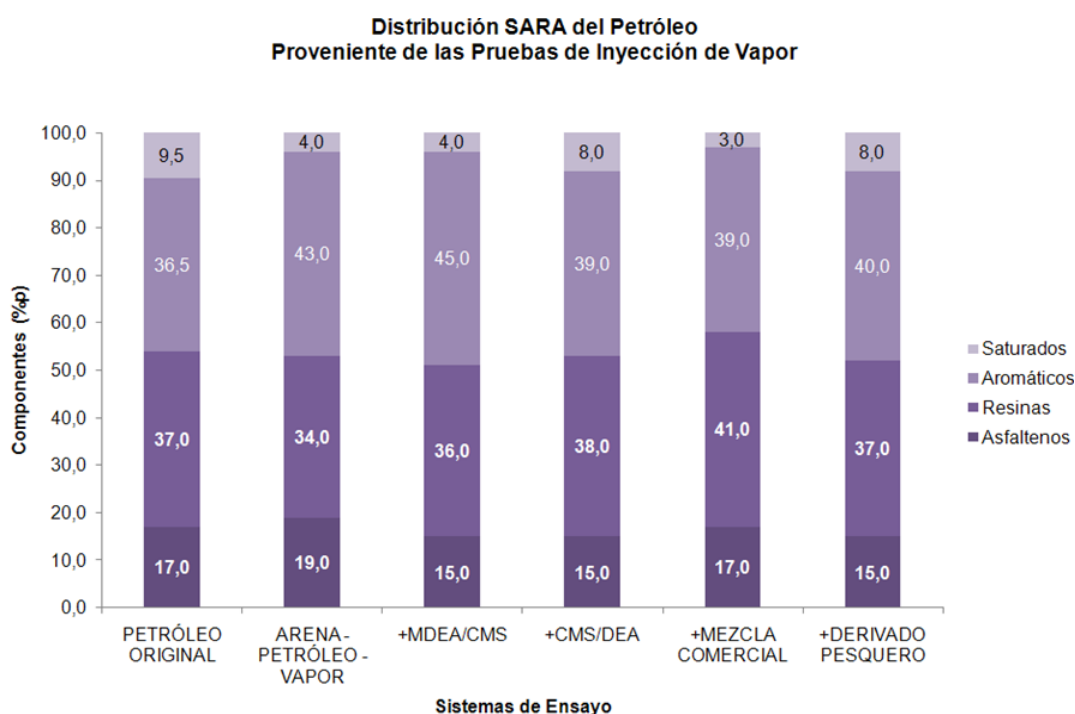


Figura 29 Distribución SARA del Petróleo Proveniente del Reactor

4.4.7. Destilación Simulada del Petróleo Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor

En la Tabla 41 se muestran los resultados de la Destilación Simulada en el petróleo proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor. En la primera columna de dicha tabla se presentan los rangos de ebullición, y en la correspondiente a cada Sistema de Ensayo, se presenta el porcentaje volumétrico de destilado obtenido para cada rango de ebullición.

En la Figura 30 se representan gráficamente los resultados de la Destilación Simulada.

Tabla 41 Destilación Simulada del Petróleo Proveniente del Reactor

	Petróleo Original	Arena – Petróleo – Vapor	+ MDEA/CMS	+ CMS/DEA	+ Mezcla Comercial	+ Derivado Pesquero
TE (°C)	%D	%D (ε)	%D (ε)	%D (ε)	%D (ε)	%D (ε)
IBP – 220	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
220 – 350	13,2	10,7 (-19)	9,6 (-27)	11,4 (-14)	10,6 (-20)	12,4 (-6)
350 – 500	25,7	26,2 (2)	24,4 (-5)	26,6 (4)	26,2 (2)	27,0 (5)
> 500	61,1	63,1 (3)	66,0 (8)	62,0 (1)	63,2 (3)	60,6 (-1)

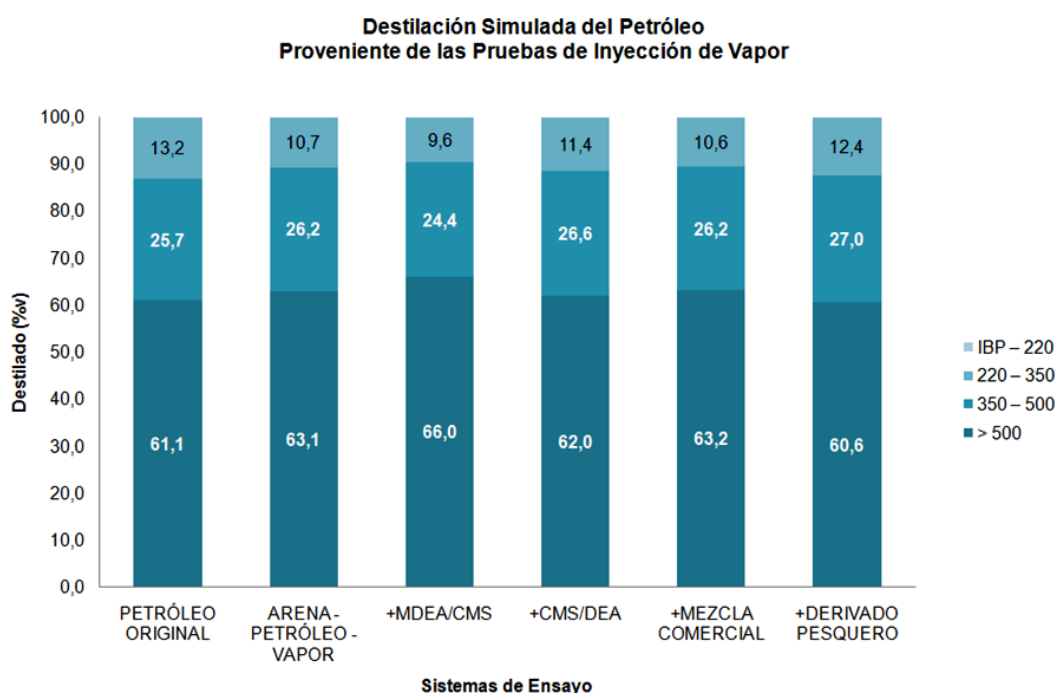


Figura 30 Destilación Simulada del Petróleo Proveniente de la Reacción con Vapor

Para el rango de ebullición comprendido entre 220°C y 350°C se observaron porcentajes de cambio entre -6% y -27%, lo cual se corresponde con la pérdida de compuestos saturados del petróleo, observada en la sección 4.4.7, correspondiente a la distribución SARA del petróleo proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor. Para los rangos de ebullición restantes, los cambios porcentuales en las composiciones varían dentro de $\pm 10\%$, por lo cual, se considera que en estas fracciones no ocurrieron cambios apreciables.

4.4.8. Contenido de Metales del Petróleo Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor

En la Tabla 42 se presenta el contenido de Níquel y Vanadio en el petróleo proveniente de los diferentes sistemas de ensayo de las Pruebas de Inyección de Vapor.

Tabla 42 Contenido de Metales del Petróleo Proveniente del Reactor

Sistema de Ensayo	Níquel (ppm)	ε (%)	Vanadio (ppm)	ε (%)
Petróleo Original	95 ± 5	—	394 ± 20	—
Arena – Petróleo – Vapor	95 ± 5	0	378 ± 19	– 4
+ MDEA/CMS	111 ± 6	17	401 ± 20	2
+ CMS/DEA	109 ± 5	15	370 ± 19	– 6
+ Mezcla Comercial	91 ± 5	– 4	375 ± 19	– 5
+ Derivado Pesquero	112 ± 6	18	382 ± 19	– 3

Para el Níquel, se observan aumentos en su concentración cercanos al 20%, mientras que para el Vanadio se observa tendencia a disminuir en la mayoría de los casos. Sin embargo, el porcentaje de cambio no supera al 10%, por lo tanto se considera que su concentración permaneció prácticamente inalterada. Esto queda soportado por los resultados de la Distribución SARA, en los que no se observó mayores cambios en el contenido de Resinas y Asfaltenos, que son fracciones del petróleo asociadas a la presencia de metales.

4.4.9. Contenido de Azufre del Petróleo Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor

En la Tabla 43 se presenta el contenido de Azufre en el petróleo proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor.

Para todos los Sistemas de Ensayo, se observó un aumento en el porcentaje de azufre. Dicho incremento no supera al 10%, de modo que se considera que la concentración

de azufre en el petróleo experimentó aumentos poco significativos. Se propone que, para todos los Sistemas de Ensayo, la disminución del contenido de compuestos saturados en el petróleo (Tabla 40) ocasionó un aumento aparente en la concentración de azufre en el mismo.

Tabla 43 Contenido de Azufre del Petróleo Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor

Sistema de Ensayo	Azufre (%p)	ε (%)
Petróleo Original	$3,36 \pm 0,07$	—
Arena – Petróleo – Vapor	$3,52 \pm 0,07$	5
+ MDEA/CMS	$3,60 \pm 0,07$	7
+ CMS/DEA	$3,45 \pm 0,07$	3
+ Mezcla Comercial	$3,58 \pm 0,07$	7
+ Derivado Pesquero	$3,51 \pm 0,07$	5

4.4.10. Viscosidad del Petróleo Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor

En la Tabla 44 se muestran los resultados de viscosidad en el petróleo proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor. En la Figura 31 se representan gráficamente estos valores, con el fin de apreciar visualmente los cambios en esta propiedad.

Tabla 44 Viscosidad del Petróleo Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor

Sistema de Ensayo	Viscosidad (Pa·s)	ε (%)
Petróleo Original	28 ± 1	—
Arena – Petróleo – Vapor	27 ± 1	– 3
+ MDEA/CMS	78 ± 2	177
+ CMS/DEA	31 ± 1	12
+ Mezcla Comercial	$1,13 \pm 0,02$	– 96
+ Derivado Pesquero	30 ± 1	7

Salvo dos notables excepciones, la viscosidad del petróleo presentó porcentajes de cambio con respecto a la del Petróleo Original, entre –3% y 12%. Se considera que en

estos casos los cambios no son significativos. En el sistema con Mezcla Comercial se observó reducción de la viscosidad del petróleo de -96% . En el otro extremo, para el sistema con MDEA/CMS la viscosidad aumentó en 177% .

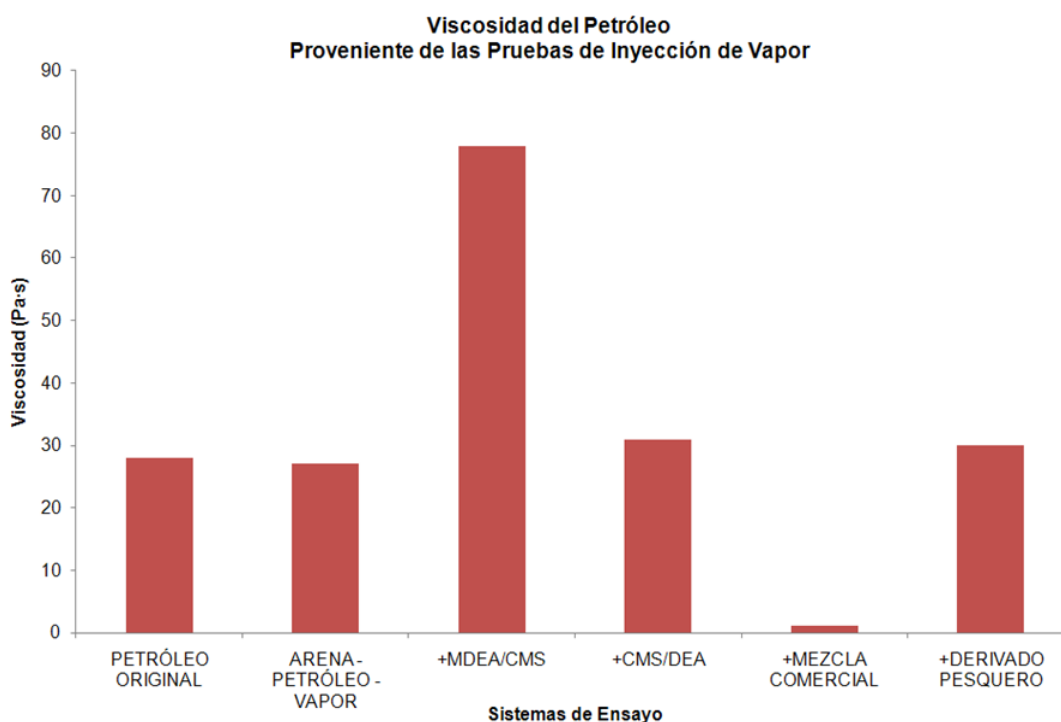


Figura 31 Viscosidad del Petróleo Proveniente del Reactor

El comportamiento en la viscosidad del petróleo puede explicarse en términos del sistema coloidal conformado por Resinas y Asfaltenos, descrito en la sección 2.1.2.3. En el caso del sistema con MDEA/CMS, el aumento de la viscosidad se atribuye al hecho de ser el sistema con el mayor porcentaje de azufre en petróleo (Tabla 43). Se propone que las moléculas producto de la neutralización del H_2S quedan retenidas en el seno del líquido, formando parte del sistema coloidal Resina – Asfalteno, lo cual aumenta la cantidad de interacciones entre las moléculas, y a su vez incrementa la viscosidad del fluido.

Para el Sistema con Mezcla Comercial, la disminución en la viscosidad se atribuye al hecho de ser el sistema con la mayor disolución de CO_2 (Tabla 37). Este gas, al disolverse en el petróleo, disminuye su viscosidad.

4.4.11. Contenido de Azufre en la Arena Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor

En la Tabla 45 se presenta el contenido de azufre en la arena proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor. En la Figura 32 se representan gráficamente los resultados obtenidos.

Tabla 45 Contenido de Azufre en la Arena Proveniente del Reactor

Sistema de Ensayo	Azufre (%p)	ε (%)
Arena Original	0,44	–
Arena – Petróleo – Vapor	0,83	89
+ MDEA/CMS	1,32	200
+ CMS/DEA	1,27	189
+ Mezcla Comercial	0,11	– 75
+ Derivado Pesquero	1,29	193

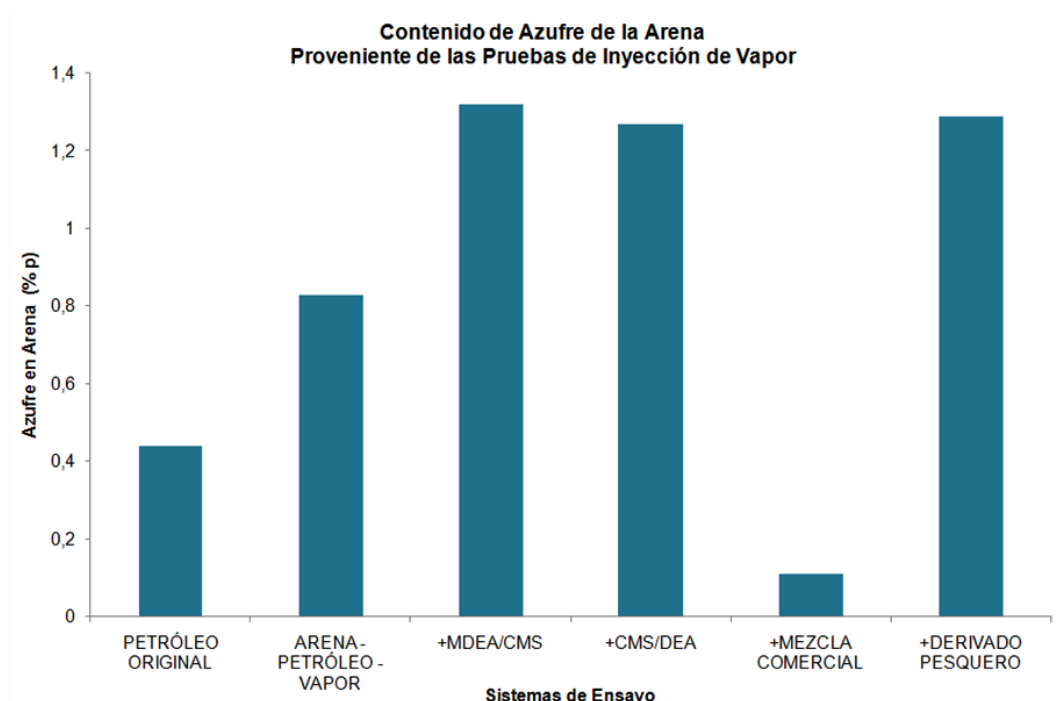


Figura 32 Contenido de Azufre de la Arena Proveniente del Reactor

Salvo en el caso del sistema con Mezcla Comercial, se observa que la concentración de azufre en la arena se incrementa de forma considerable, en porcentajes entre 89% y 200%, que representan aumentos sumamente importantes. Se propone que a las condiciones de temperatura y presión de la Inyección de Vapor, ocurre adsorción del sulfuro de hidrógeno, o bien, de las sales resultantes de la reacción de H_2S con los Aditivos, por parte de la arena presente en el sistema de ensayo.

4.4.12. Contenido de Carbono en la Arena Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor

En la Tabla 46 se muestra el contenido de carbono en la arena proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor, y en la Figura 33, estos valores son representados gráficamente.

En general se observa una importante reducción del contenido de carbono en la arena, que oscila entre 44% y 60%. Esta pérdida de carbono se atribuye a la descomposición de los minerales de la arena para generar CO_2 , según lo postulado por Hyne y otros (1986). Sin embargo, no todo el CO_2 presente en el gas proviene de la arena, sino también de los ácidos carboxílicos presentes en el petróleo.

Tabla 46 Contenido de Carbono en la Arena Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor

Sistema de Ensayo	Carbono (% p/p)	ε (%)
Arena Original	1,19	–
Arena – Petróleo – Vapor	0,47	– 60,50
+ MDEA/CMS	0,67	– 43,70
+ CMS/DEA	0,64	– 46,22
+ Mezcla Comercial	0,49	– 58,82
+ Derivado Pesquero	0,49	– 58,82

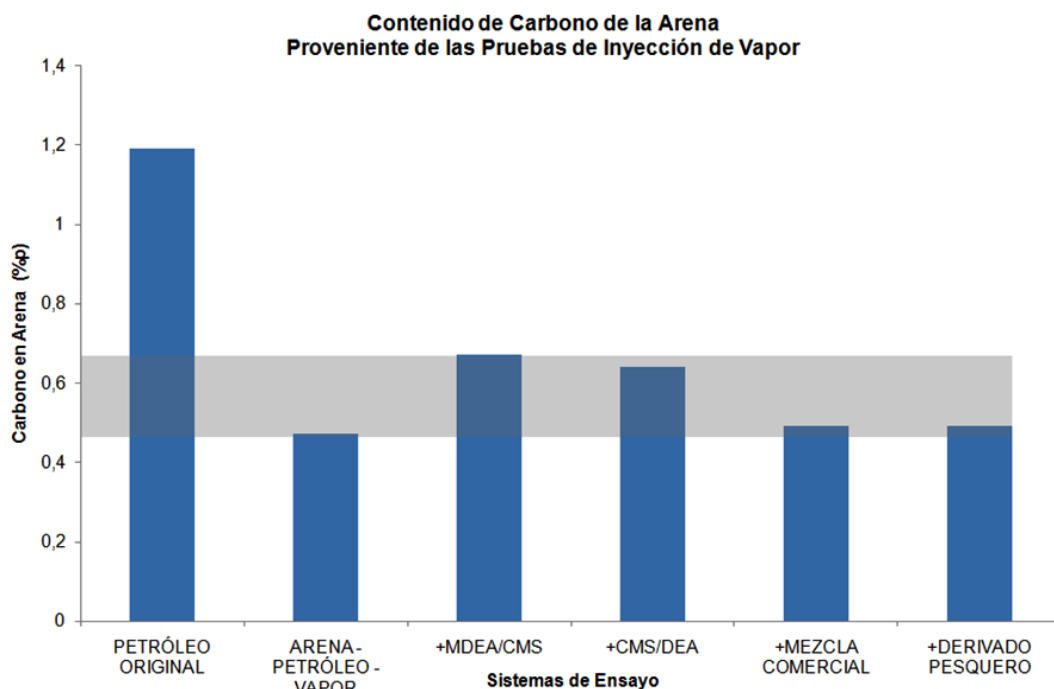


Figura 33 Contenido de Carbono en la Arena Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor

4.4.13. Contenido de Minerales en la Arena Proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor

En la Tabla 47 se muestra el contenido de minerales en la arena proveniente de las Pruebas de Inyección de Vapor. Estos valores se representan gráficamente en la Figura 34.

La arena está compuesta principalmente por cuarzo. Contiene, como mínimo, un 95% de este mineral. En todos los casos se detectan arcillas en cantidades muy pequeñas (trazas). Hyne (1986) atribuye a las arcillas una acción catalítica que potencia la generación de H_2S . Asimismo, los compuestos inorgánicos de azufre presentes en la arena también pueden jugar este papel. La concentración del cuarzo en la arena experimenta cambios desde 0% hasta 4%. Los otros minerales: Feldespato Potásico, Calcita y Dolomita, están presentes en cantidades de hasta 2%. En general, no se observan cambios significativos en la composición de la Arena de Yacimiento, antes y después de la Inyección de Vapor.

Tabla 47 Contenido de Minerales en la Arena Proveniente de la Reacción con Vapor

Sistema de Ensayo	Concentración de Minerales (%p)				
	Cuarzo (%)	Feldespatos K (%)	Calcita (%)	Dolomita (%)	Arcillas (%)
Arena Original	95	2	1	2	Trazas
Arena – Petróleo – Vapor	98 (3)	–	2 (50)	–	Trazas (0)
+ MDEA/CMS	95 (0)	2 (0)	2 (50)	1 100	Trazas (0)
+ CMS/DEA	96 (1)	3 (33)	1 (0)	–	Trazas (0)
+ Mezcla Comercial	98 (3)	–	1 (0)	1 100	Trazas (0)
+ Derivado Pesquero	99 (4)	–	1 (0)	–	Trazas (0)

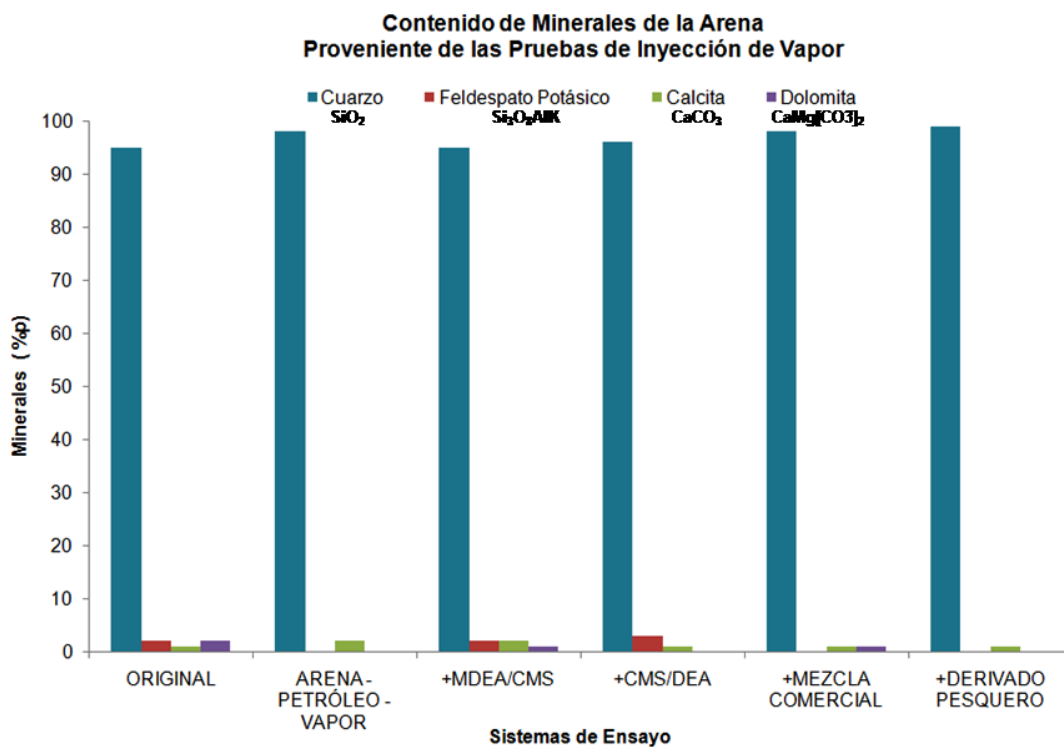


Figura 34 Contenido de Minerales en la Arena Proveniente del Reactor

4.4.14. Resultados del Balance de Masa para las Pruebas de Inyección de Vapor

En la Tabla 48 se presentan los resultados obtenidos para el Balance de Masa en las Pruebas de Inyección de Vapor.

Tabla 48 Balance de Masa para las Pruebas de Inyección de Vapor

Arena – Petróleo – Vapor (C_{H2S} = 5147 ppmV)		Entrada		Salida (ε = 51%)	
Componente	Masa	S, %p/p	M·S	S, %p/p	M·S
Petróleo	31,20	3,360	1,0483	3,520	1,0982
Arena	291,35	0,440	1,2819	0,830	2,4182
Metano	0,3115	0,000	0,0000	0,000	0,0000
Gases	0,3271	–	–	0,01953	0,0001
TOTAL			2,3303		3,5165

+ MDEA/CMS (C_{H2S} = 514 ppmV)		Entrada		Salida (ε = 113%)	
Componente	Masa	S (%p)	M·S	S (%p)	M·S
Petróleo	31,20	3,360	1,0483	3,600	1,1232
Arena	291,35	0,440	1,2819	1,320	3,8458
Metano	0,3115	0,000	0,0000	0,000	0,0000
Gases	0,3102		0,0000	0,002057	0,0000
TOTAL			2,3303	0,000	4,9690

+ CMS/DEA (C_{H2S} = 514 ppmV)		Entrada		Salida (ε = 105%)	
Componente	Masa	S (%p)	M·S	S (%p)	M·S
Petróleo	31,20	3,360	1,0483	3,450	1,0764
Arena	291,35	0,440	1,2819	1,270	3,7001
Metano	0,3115	0,000	0,0000	0,000	0,0000
Gases	0,2568		0,0000	0,002057	0,0000
TOTAL			2,3303		4,7766

Tabla 47 (Continuada) Balances de Masa en Pruebas de Inyección de Vapor

+ Mezcla Comercial (C_{H2S} = 2574 ppmV)		Entrada		Salida (ε = - 38%)	
Componente	Masa	S (%p)	M·S	S (%p)	M·S
Petróleo	31,20	3,360	1,0483	3,580	1,1170
Arena	291,35	0,440	1,2819	0,110	0,3205
Metano	0,3115	0,000	0,0000	0,000	0,0000
Gases	0,2440		0,0000	0,01310	0,0000
TOTAL			2,3303		1,4375

+ Derivado Pesquero (C_{H2S} = 3089 ppmV)		Entrada		Salida (ε = 108%)	
Componente	Masa	S (%p)	M·S	S (%p)	M·S
Petróleo	31,20	3,360	1,0483	3,510	1,0951
Arena	291,35	0,440	1,2819	1,290	3,7584
Metano	0,3115	0,000	0,0000	0,000	0,0000
Gas Total	0,2744		0,0000	0,01398	0,0000
TOTAL			2,3303		4,8536

El Balance de Masa en las Pruebas de Simulación Física de Inyección de Vapor presenta porcentajes de cierre entre $\pm 38\%$ y $\pm 120\%$. Esto se debe al aumento en el contenido de azufre, tanto en el petróleo como en la arena. En el petróleo, dicho aumento no fue mayor al 10% (Tabla 43), pero se atribuyó a la pérdida de saturados, debida a los procesos de separación a los que fueron sometidas las mezclas de ensayo, donde el cambio en la composición del petróleo ocasionó un aumento aparente en la concentración de azufre. Para la arena, el aumento en el contenido de azufre fue mucho más importante, se incrementó entre 89 y 200% (Tabla 45), y se atribuyó a fenómenos de adsorción física de los compuestos azufrados, producto de la reacción del H₂S con los Aditivos, por parte del medio poroso. Estos cambios en los porcentajes de azufre afectan el cierre del Balance de Masa.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este Capítulo se presentan las conclusiones derivadas de los resultados obtenidos, así como recomendaciones para nuevos trabajos en este campo de investigación.

5.1. CONCLUSIONES

1. Los Aditivos evaluados no son térmicamente estables, ya que, de acuerdo a los análisis de TGA, para la temperatura de Inyección de Vapor ($T = 247^{\circ}\text{C}$), presentaron pérdidas de masa superiores al 40%p.
2. Los espectros IR de los Aditivos sometidos a degradación térmica muestran disminución de la energía de enlace, especialmente en el caso del C – O de los grupos alcohol ($R - OH$). Se propone que, a las condiciones de presión y temperatura, típicas de la Inyección de Vapor, los iones OH^- liberados al medio de reacción, promueven la captura de H_2S mediante la neutralización del H^+ generado por el H_2S en solución.
3. En las Pruebas de Capacidad de Remoción de H_2S a 150°C , el Aditivo MDEA/CMS presentó el mejor desempeño, con un valor de 0,48 libras de H_2S por galón de Aditivo, que equivalen a una remoción del 52,78% del H_2S presente inicialmente en el medio de reacción. Asimismo, el comportamiento creciente de la Capacidad de Remoción de H_2S para este Aditivo, observado a $T = 100^{\circ}\text{C} - 150^{\circ}\text{C}$, permite inferir su posibilidad de aplicación a temperaturas mayores.
4. En las Pruebas de Capacidad de Remoción de H_2S , se concluye que el Aditivo MDEA/CMS presenta un mejor desempeño que la Solución Patrón MDEA 50%v, debido a la presencia del CMS, que actúa como promotor para

la reacción de la MDEA con H_2S .

5. En las Pruebas de Inyección de Vapor, se encontró que la Arena del Yacimiento aporta el 98,76% del H_2S total generado.
6. En las Pruebas de Inyección de Vapor, los Aditivos MDEA/CMS y DEA/CMS presentaron el mejor desempeño, ya que en los gases efluentes de ambos sistemas se obtuvo la más baja concentración de H_2S (514 ppmv), equivalente a una reducción del 90,16% con respecto al ensayo sin Aditivos.

5.2. RECOMENDACIONES

1. Optimizar la composición de formulaciones con Derivado Pesquero, a fin de mejorar el desempeño de esta sustancia en la mitigación del H_2S generado en la Inyección de Vapor. Para ello se recomienda concentrar el Derivado, tal como se hace con la Vinaza para obtener CMS, o bien, incorporarlo en formulaciones como promotor de aminas (DEA y MDEA).
2. Complementar el análisis de la estructura química de los Aditivos empleados en la presente investigación, mediante el empleo de técnicas analíticas adicionales a la Espectrometría IR, tales como Espectrometría de Masas, RMN y análisis elemental, con el fin de estudiar el mecanismo que rige la captura del H_2S por parte de los Aditivos evaluados a las condiciones de presión y temperatura de Inyección de Vapor.
3. En las Pruebas de Remoción de H_2S , se recomienda preparar una mezcla gaseosa $H_2S:N_2$ con la misma concentración de H_2S encontrada en campo, con el propósito de realizar las pruebas en condiciones más cercanas a lo observado en la práctica, y reducir los riesgos asociados a la manipulación de H_2S 100% puro.
4. Llevar a cabo las Pruebas de Remoción de H_2S utilizando algún sistema de medición de concentración de H_2S antes y después de la reacción. Dicho sistema puede ser: un cromatógrafo en línea, un manómetro de alta precisión, o los tubos colorimétricos para H_2S (ASTM D 4810). Esto se

propone debido a que, si se utiliza una mezcla gaseosa muy diluida en H_2S , puede ocurrir que la cantidad de moles de H_2S removidos por el Aditivo evaluado sea tan pequeña, que la apreciación del manómetro no permita detectar el cambio en la presión del sistema.

5. Alternativamente, se propone llevar a cabo las Pruebas de Remoción de H_2S utilizando un sistema de inyección de H_2S donde una cantidad predeterminada de gas (cuantificada por P, V y T) sea confinada en un cilindro de acero inoxidable u otra aleación adecuada, de volumen conocido, provisto de manómetro y válvula de entrada/salida. Conectar el cilindro a la válvula de entrada del reactor a lo largo de toda la prueba, de manera que el gas del cilindro se encuentre en equilibrio térmico con el reactor en el momento de la inyección de H_2S , y cuantificar los moles de H_2S con mayor exactitud con las lecturas de los manómetros y la ley de gas ideal.
6. Llevar a cabo pruebas de Remoción de H_2S en el Petróleo y la Arena del Yacimiento, para cuantificar la cantidad de H_2S absorbida por cada uno de ellos a las condiciones de presión y temperatura de Inyección de Vapor.
7. Realizar las pruebas de Remoción de H_2S a temperaturas intermedias entre 100 y 150°C, con el fin de afinar el estudio de la tendencia de la Capacidad de Remoción de H_2S en dicho rango de temperaturas.
8. Para las Pruebas de Inyección de Vapor, llevar a cabo los análisis de carbono, hidrógeno, SARA, metales y azufre total en los sistemas de ensayo Arena – Petróleo – Vapor – Aditivo, antes y después del ensayo, omitiendo la separación con solvente, ya que esta introduce errores en los análisis químicos.
9. Evaluar el desempeño de las Formulaciones con Aminas de Origen Natural en Pruebas Dinámicas de Inyección de Vapor.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Attar, A. (1978) On the Distribution of Organic Sulfur Functional Groups in Coal. Am. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem. Prepr., 23 (2) 44.
- 2 Akstinat, M. H. (1982) Hydrogen Sulfide Evolution and Changes in Oil Composition during Steam Flooding. II Sem. Int. INTEVEP, Avances en Técnicas en Recuperación Mejorada de Crudos. Los Teques (Venezuela)
- 3 Barberii, E. E. (1998). El Pozo Ilustrado. 1era. Ed. (CD-ROM). Caracas (Venezuela)
- 4 Brito, J.M. y Dos Ramos, A. (1983). Generación de Sulfuro de Hidrógeno durante la Aplicación de Métodos de Recuperación Mejorada por Inyección de Vapor de los Yacimientos de Cerro Negro y Piritál. Trabajo Especial de Grado presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela para optar al título de Licenciado en Química. Caracas (Venezuela).
- 5 Campos, R. y Hernández, J. (1994). In-Situ Reduction of Oil Viscosity during Steam Injection Process in EOR. Patente Número 5314615 del 24/05/1994. Caracas (Venezuela)
- 6 Castillo, L. (2005). Estudio de la Factibilidad Técnica de Aplicación de Biopolímeros y Efecto de las Nanopartículas en el Tratamiento de Incrustaciones y Corrosión en la Industria del Gas. Trabajo Especial de Grado presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela para optar al título de Ingeniero Químico. Caracas (Venezuela).
- 7 Curtis, C. y otros. (2002). Yacimientos de Petróleo Pesado. Oilfield Review. 14 (3), 32 – 35. Houston (EEUU).
- 8 Delgado, J.G. (2006). Asfaltenos. Cuaderno FIRP S369A. (Documento en línea) Consultado el 05/08/2010 en la página web: <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S369A.pdf>.
- 9 Escobar, F. (2007). Fundamentos de Ingeniería de Yacimientos. Neiva (Colombia).
- 10 Ford, M. (2010). Proyectos Tecnológicos que Apalancan la Explotación y Mejoramiento de los Crudos Pesados de la Faja Petrolífera del Orinoco (Documento en línea) Consultado el 03/03/2011 en la página web: <http://www.camarapetroleramonagas.com>
- 11 Gas Sweetening with Alkanolamines. (s.f). Dow Chemical Company. Midland (EEUU).
- 12 Gary, J. H. y Handwerk, G. E. (2001). Petroleum Refining – Technology and

- Economics. Nueva York (EEUU).
- 13 Green, D., y otros (1999). Perry's Chemical Engineers' Handbook. 7ma. Ed. (CD-ROM). Nueva York (EEUU).
 - 14 Green, D. y Willhite, G. (1998) Enhanced Oil Recovery. Sociedad de Ingenieros de Petróleo SPE. Houston (EEUU).
 - 15 Harvey, D. (2000). Modern Analytic Chemistry. International Edition. McGraw – Hill. Boston (EEUU)
 - 16 Hyne, J. B. y otros (1986). Aquathermolysis. A Synopsis of Work on the Chemical Reactions between Water (Steam) and Heavy Oil Sands during Simulated Steam Stimulation. Calgary (Canada).
 - 17 Kidnay, A. y Parrish, W. (2006) Fundamentals of Natural Gas Processing. Boca Raton (EEUU).
 - 18 Kohl, A. y Nielsen, R. (1997). Gas Purification. Houston (EEUU).
 - 19 Lamoureux – Var, V. y Lorant, F. (2005). H₂S Artificial Formation as a result of Steam Injection for EOR: A Compositional Kinetic Approach. Paris (Francia).
 - 20 Lehane, L., Olley, J. (2000). Histamine Fish Poisoning Revisited. International Journal of Food Microbiology (58) 1-37. Tasmania (Australia).
 - 21 Maddox, R. (1982). Gas Conditioning and Processing. Norman (EEUU).
 - 22 McCain, W. D., Jr. (1990). The Properties of Petroleum Fluids. Tulsa (EEUU).
 - 23 Meade, G. (1967). Manual del Azúcar de Caña. Edición Española. Montaner y Simón. Barcelona (España).
 - 24 Ministerio de Energía y Petróleo. (2005). Petróleo y Otros Datos Estadísticos. (Documento en línea) Consultado el 24/01/2011 en la página web: <http://www.menpet.gob.ve>
 - 25 National Institute of Standards and Technology, NIST (2010). Base de datos de Espectros Infrarrojos (Documento en línea). Consultado el 30/02/2011 en la página web: <http://webbook.nist.gov/cgi/>
 - 26 Norma API RP45 (2001). Recommended Practice for Analysis of Oil – field Waters.
 - 27 Norma ASTM D 70-03 (2003). Standard Test Method for Density of Solid Bituminous Materials (pycnometer method).
 - 28 Norma ASTM D 1293-05 (2005). Standard Test Methods for pH of Water.
 - 29 Norma ASTM D 4810-06 (2006). Standard Test Method for Hydrogen Sulfide in Natural Gas Using Length-of-Stain Detector Tubes.
 - 30 Norma ASTM D 5291-02 (2002). Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants.
 - 31 Norma ASTM D 7169-05 (2005). Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues such as Crude Oils and Atmospheric

- Residues by High Temperature Gas Chromatography.
- 32 Norma Venezolana COVENIN 3186 – 25 (1995). Productos del Mar. Determinación de Histamina.
 - 33 Norma Venezolana COVENIN 3142 – 95 (1995). Aguas Naturales, Industriales y Residuales. Determinación de Aniones por Cromatografía Iónica.
 - 34 Norma PDVSA EIY-01-01-00. (2009) Glosario para Estudios Integrados de Yacimientos. Caracas (Venezuela).
 - 35 Organización de Países Exportadores de Petróleo OPEP (2009). World Oil Outlook. (Documento en línea) Consultado el 24/01/2011 en la página web: http://www.opec.org/opec_web/statistic_files/project/media/downloads/publications/WOO2009.pdf.
 - 36 París, M. (2001). Inyección de Agua y Gas en Yacimientos Petrolíferos. Maracaibo (Venezuela).
 - 37 Petróleos de Venezuela, S. A. (2008). Informe Operacional Financiero al 30 de Septiembre de 2008. (Documento en línea) Consultado el 07/01/2011 en la página web: <http://www.pdvsa.com>.
 - 38 Prats, M. (1987). Procesos Térmicos de Extracción de Petróleo. Ediciones Técnicas INTEVEP. Los Teques (Venezuela).
 - 39 Polasek, J. C. , Iglesias-Silva, G. A. y Bullin, J. A. (2000) Using Mixed Amine Solutions for Gas Sweetening. (Documento en línea). Consultado el 27/10/2010 en la página web: <http://www.bre.com/portals/0/technicalarticles/Using%20Mixed%20Amine%20Solutions%20for%20Gas%20Sweetening.pdf>.
 - 40 QUIORED. Universidad de Granada (2004) Elucidación Estructural: Espectroscopia Infrarroja. (Documento en línea) Consultado el 06/12/2010 en la página web: <http://www.ugr.es/quiorred/espec/ir.htm>
 - 41 Rivas, O. (1989). Investigación y Desarrollo en INTEVEP sobre los Métodos de Recuperación Mejorada de Petróleo. Revista Técnica INTEVEP 9 (2). Los Teques (Venezuela).
 - 42 Román, M., Vilorio, D. y Yoll, R. (2009). Estudio para la Aplicación de las Aminas Convencionales como Promotores en un Sistema de Condensado de Melaza Soluble (CMS) para el Endulzamiento del Gas Natural. Informe Técnico INT-12899. Los Teques (Venezuela).
 - 43 Sánchez, K. (2009). Evaluación de Aditivos en el Tratamiento Aquatermolítico de Crudo Extrapesado como Método de Recuperación Mejorada. Trabajo Especial de Grado presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela para optar al título de Ingeniero Químico. Caracas (Venezuela).
 - 44 Sandbol, P. (1993). Nueva Tecnología en la Producción de Harina de Pescado para Piensos: Implicaciones sobre la Evaluación de la Calidad. Esbjerg

- (Dinamarca).
- 45 Sarria, P. y Preston, R. (1992) Reemplazo Parcial del Jugo de Caña con Vinaza y Uso del Grano de Soya a cambio de Torta en Dietas de Cerdos de Engorde. (Documento en línea) Consultado el 20/09/2010 en la página web: <http://www.lrrd.org/lrrd4/1/sarria.htm>
- 46 Skoog, D. A., Holler, F. J. y Nieman, T. A. (2001) Principios de Análisis Instrumental. McGraw – Hill. Madrid (España).
- 47 Torín, G. (2008). Evaluación de Diferentes Formulaciones para la Aplicación del CMS como Agente de Remoción de Gases Ácidos en el Endulzamiento del Gas Natural. Trabajo Especial de Grado presentado ante la Ilustre Universidad de Carabobo para optar al título de Ingeniero Químico. Valencia (Venezuela).
- 48 Universal Oil Products, UOP (1987). Merox Process Manual. Houston (EEUU).
- 49 Vargas, J. C. (2002). Evaluación de Diferentes Opciones de Secuestrantes de H₂S y su Impacto en la Infraestructura. Trabajo Especial de Grado presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela para optar al título de Ingeniero Químico. Caracas (Venezuela).
- 50 Verona, D., Vilorio, A. y Parisi, S. (1983) Generación de Sulfuro de Hidrógeno en Métodos Térmicos de Recuperación de Crudos (I) Caracterización del Crudo. Revista Técnica INTEVEP 3 (2). Los Teques (Venezuela).
- 51 Vilorio, A. y otros (1984). Caracterización y Distribución de Azufre en Arenas Productoras de Yacimientos de Crudos Pesados Sometidos a Inyección de Vapor. Revista Técnica INTEVEP 4 (2). Los Teques (Venezuela).
- 52 Vilorio, A., Parisi, S. y Borges L. (1984) Generación de Sulfuro de Hidrógeno en Métodos Térmicos de Recuperación de Crudos (II) Pruebas de Laboratorio y Predicción. Revista Técnica INTEVEP 4 (1). Los Teques (Venezuela).
- 53 Vilorio, A., Parisi, S. y Martínez, E. (1985). Efectos de la Inyección de Vapor sobre la Calidad de un Crudo Extrapesado de la Faja Petrolífera del Orinoco. Revista Técnica INTEVEP 5 (1). Los Teques (Venezuela).

ANEXO 1

CÁLCULO TIPO CAMBIO PORCENTUAL DE UNA VARIABLE

Para calcular el cambio porcentual de una variable entre dos estados diferentes, se utilizó la ecuación (32). A continuación se presenta, como ejemplo, el cálculo del porcentaje de cambio exhibido por la concentración de H_2S (ppmv) en el gas efluente del sistema de ensayo Arena – Petróleo – Vapor – MDEA/CMS con respecto a la obtenida para el sistema Arena – Petróleo – Vapor (sin aditivos). En el primer caso, $C_{H_2S} = 5148$ ppmv, mientras que en el segundo caso, $C_{H_2S} = 514$ ppmv. Al aplicar la ecuación (32), se obtiene:

$$\varepsilon = \frac{C_1 - C_0}{C_0} \cdot 100\% \quad (33)$$

Donde:

- ε : Cambio porcentual de la concentración de H_2S en el sistema con MDEA/CMS con respecto al sistema Arena – Petróleo – Vapor (%)
- C_0 : Concentración de H_2S en el Sistema Arena – Petróleo – Vapor (ppmv)
- C_1 : Concentración de H_2S en el Sistema Arena – Petróleo – Vapor – MDEA/CMS (ppmv)

$$\varepsilon = \frac{5148 \text{ ppmv} - 514 \text{ ppmv}}{5148 \text{ ppmv}} \cdot 100\% = \frac{4634 \text{ ppmv}}{5148 \text{ ppmv}} \cdot 100\% = 90,16\% \quad (34)$$

De esta manera, se estableció que el Aditivo MDEA/CMS redujo en un 90,16% la concentración de H_2S encontrada en el sistema Arena – Petróleo – Vapor.