

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**ESTUDIO DE LA FACTIBILIDAD TÉCNICA DEL USO DE AMINAS  
BIOGÉNICAS EN LA MITIGACIÓN DE SULFURO DE HIDRÓGENO  
PRODUCTO DE LA TECNOLOGÍA DE INYECCIÓN DE VAPOR**

Presentado ante la Ilustre:

Universidad Central De Venezuela

Por el Br. Néstor J. Velásquez P

Para optar al Título de Ingeniero Químico

Caracas, 2012

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**ESTUDIO DE LA FACTIBILIDAD TÉCNICA DEL USO DE AMINAS  
BIOGÉNICAS EN LA MITIGACIÓN DE DE SULFURO DE LA  
IMPLEMENTACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE INYECCIÓN DE VAPOR**

**TUTOR ACADÉMICO: Ph. D. Alfredo Vilorio**

**TUTOR INDUSTRIAL: Msc. Yefrenck Castro**

Presentado ante la Ilustre:

Universidad Central De Venezuela

Por el Br. Néstor J. Velásquez P.

Para optar al Título de Ingeniero Químico

Caracas, 2012

Caracas, Noviembre de 2012

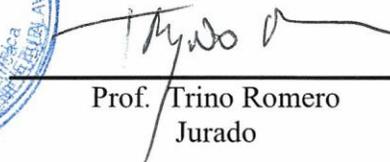
Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller Néstor José Velásquez Pérez, titulado:

**“Estudio de la factibilidad técnica del uso de aminas biogénicas en la mitigación de H<sub>2</sub>S producto de la tecnología de inyección de vapor”**

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



Prof. Luis García  
Jurado



Prof. Trino Romero  
Jurado



Prof. Alfredo Vilorio  
Tutor Académico



Msc. Yefrenck Castro  
Tutor Industrial

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar quiero agradecer a Dios por darme tantas cosas buenas en la vida y rodearme de personas con buenas intenciones.

En segundo lugar a mi madre Ingrid Xiomara Pérez, que me dio la vida y siempre me apoyó en todo los proyectos que emprendí durante la carrera, incluido este. Siempre tuve un apoyo incondicional por parte de ella, no importando la situación en la que me encontrase.

A mi padre quien me apoyó en todo momento, con unas palabras de consuelo cuando las necesité y por supuesto por sus mesadas de todos los viernes que siempre me salvaron la vida.

A mis tutores Yefrenck Castro y Alfredo Viloría, por permitirme la oportunidad de desarrollar mi Trabajo Especial de Grado en la empresa, quienes siempre me apoyaron y me brindaron toda la ayuda necesaria.

A mis familiares, como mis tías: Amelia, Josefina, Miroslava y Xiomara y mi tío: José Alexis; que desde muy temprana edad me ayudaron en mi desarrollo personal y me inculcaron tremendos valores para la vida, los que hacen posible que yo esté culminando esta etapa de mi vida.

A mi amigo de toda la vida Cristhian Maldonado por siempre darme apoyo y estar conmigo en las buenas y en las malas. Ojalá nuestra amistad siga prevaleciendo a través del tiempo hermano.

A mis compañeros de trabajo y amigos, como Jonathan Retes, Pedro García, Anderson Arcila, Andrea Meaño y Cristian Hidalgo, quienes siempre nos dimos muchos ánimos para seguir adelante, llevando el trabajo con seriedad pero también con buen humor, que definitivamente amenizó el ambiente y las actividades fueron más llevaderas.

A esa persona siempre tan especial, que supo aguantarse mis berrinches y cambios de ánimo como Daniela Márquez, que siempre ha sido especial conmigo en todo momento, dándome mucha fuerza y esperanza para que las cosas salgan bien, te quiero muchísimo.

A los trabajadores de PDVSA- INTEVEP, como Alida Veliz, Dario Delfín, Cala Miranda y Arturo Mendoza, quienes siempre estuvieron dispuestos a ofrecerme y brindarme su apoyo técnico incondicional a través de toda la realización de este trabajo.

En fin, a muchas personas que a lo largo de mi vida contribuyeron a que yo esté acá, de verdad muchas gracias a todos!

Velásquez P., Néstor J.

# ESTUDIO DE LA FACTIBILIDAD TÉCNICA DEL USO DE AMINAS BIOGÉNICAS EN LA MITIGACIÓN DE SULFURO DE HIDRÓGENO PRODUCTO DE LA TECNOLOGÍA DE INYECCIÓN DE VAPOR

**Tutor Académico: Prof. Alfredo Viloria. Tutor Industrial: Msc. Yefrenk Castro. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2012, 125 pág.**

**Palabras Clave:** Extracción con solventes, Aminas biogénicas, sulfuro de hidrógeno, Aquatermólisis, Inyección de vapor.

**Resumen.** El presente trabajo de investigación se dirigió al estudio de la mitigación del H<sub>2</sub>S mediante el empleo de diversos aditivos en el proceso de simulación a escala de laboratorio de inyección de vapor en reactores por carga, usando un crudo extrapesado proveniente de la Faja Petrolífera del Orinoco. Para ello fueron empleados aditivos de aminas biogénicas a base de efluente pesquero, usando metanol y etanol como disolventes en una extracción previa a desechos industriales de harinas de pescado. El estudio de los extractos por medio de la técnica de Cromatografía Líquida de Alta Definición (HPLC), permitió dilucidar que el extracto metanólico realizado a la matriz proveniente del efluente pesquero con 48 horas de descomposición (H<sub>2</sub>), fue el que presentó mayor contenido de aminas biogénicas con un total de 1472 ppm, además de que los extractos realizados con metanol fueron más eficientes en la extracción de aminas biogénicas, al promediar un total 592 ppm. Posteriormente en dichos reactores fue confinado un sistema de arena, crudo, agua y como aditivos, soluciones de un componente orgánico comercial, histamina de grado analítico y extractos de aminas biogénicas, realizados a una temperatura de 247°C y una presurización inicial con gas metano de 1379 KPa (214,5 psia), con tiempos de reacción de 24 horas. La caracterización de los gases de extracción para cada sistema, permitió determinar que los sistemas donde se emplearon extractos de aminas biogénicas con metanol, fueron más efectivos en el secuestro de H<sub>2</sub>S por presentar la menor concentración del gas al culminar el tiempo de reacción. Siendo más efectivo dentro de este grupo, el extracto H<sub>2</sub>, con una reducción de H<sub>2</sub>S de 700 ppm (sistema de reacción estudiado sin aditivo) hasta 100 ppm representando un 83,3% de remoción. La familia de aminas biogénicas que se producen por efecto de la descomposición en conjunto con la Histamina realizan un efecto sinérgico en pruebas de vapor (83,3%) al comparar con aditivos a base de solución al 5% de Histamina grado analítico y aditivos comerciales.

## INDICE

INTRODUCCIÓN .....	1
CAPITULO I.....	4
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	4
1.2 OBJETIVOS .....	6
1.2.1 General .....	6
1.2.2 Específicos .....	6
1.3 DESCRIPCIÓN DE ANTECEDENTES .....	7
CAPÍTULO II .....	13
2.1 ASPECTOS GENERALES SOBRE EL PETRÓLEO .....	13
2.2 COMPUESTOS ENCONTRADOS EN EL CRUDO .....	14
2.2.1 Compuestos azufrados .....	14
2.2.2 Alcanos o Parafinas.....	14
2.2.3 Resinas .....	15
2.2.4 Aromáticos .....	15
2.2.5 Asfaltenos.....	16
2.3 CLASIFICACIÓN DEL CRUDO.....	16
2.4 MÉTODOS DE RECUPERACIÓN DE CRUDO .....	17
2.4.1 Recuperación Primaria.....	17
2.4.2 Recuperación Mejorada .....	18
2.4.2.1 Métodos Térmicos.....	18

2.4.2.1.1 Inyección Alternada de Vapor .....	18
2.4.2.1.2 Inyección Continua de Vapor .....	19
2.5 FAJA PETROLIFERA DEL ORINOCO .....	20
2.6 AQUATERMOLISIS, GENERALIDADES .....	20
2.6.1 Reacciones químicas durante la aquatermólisis .....	22
2.6.2 Reacción de intercambio agua- gas.....	23
2.6.3 Hidrogenación e Hidrocraqueo .....	24
2.6.4 Hidrodesulfuración (HDS).....	24
2.7 ADITIVOS PARA SECUESTRO DE H <sub>2</sub> S EN SUPERFICIE.....	25
2.7.1 Adsorción de H <sub>2</sub> S con líquidos no regenerables .....	25
2.7.2 Secuestrantes de H <sub>2</sub> S con aminas conocidas industrialmente.....	25
2.9 AMINAS BIOGÉNICAS. GENERALIDADES .....	27
2.9.1 Temperatura de formación de aminas biogénicas.....	29
2.10 ELABORACIÓN DE HARINA DE PESCADO A NIVEL INDUSTRIAL..	29
2.10.1 Cocción .....	30
2.10.2 Prensado .....	30
2.10.3 Decantación.....	30
2.10.4 Centrifugación.....	30
2.10.5 Concentración .....	31
2.10.5 Secado .....	31
2.11 EXTRACCIÓN DE AMINAS BIOGÉNICAS.....	32
2.11.1 Extracción Líquida-Líquida .....	32
2.11.2 Cromatografía Líquida de Columna.....	33
2.11.3 Extracción en fase sólida.....	33

CAPITULO III.....	34
3.1 CASO DE ESTUDIO.....	34
3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	35
3.2.1 Preparación y caracterización de componentes de reacción (Arena, crudo, metano, agua de inyección, soluciones de histamina en grado analítico y componente orgánico comercial) .....	36
3.2.1.1 Caracterización del crudo pesado proveniente del Bloque Ayacucho de la FPO .....	36
3.2.1.1.1 Viscosidad.....	36
3.2.1.1.2 Gravedad API.....	36
3.2.1.1.3 Análisis SARA .....	37
3.2.1.1.4 Destilación Simulada .....	37
3.2.1.1.5 Contenido de Azufre .....	37
3.2.1.2 Caracterización de la arena proveniente del Bloque Ayacucho de FPO	38
3.2.1.2.1 Composición de azufre y carbono.....	38
3.2.1.2.2 Difracción de Rayos X.....	38
3.2.1.3 Preparación Agua de Inyección Sintética .....	39
3.2.1.4 Preparación de soluciones de histamina de grado analítico y componente orgánico comercial .....	39
3.2.5 Selección de matrices y solventes para extracción de aminas biogénicas en el efluente pesquero.....	40
3.2.5.1 Exposición del efluente pesquero a condiciones ambientales.....	40
3.2.5.2 Generación de diversas matrices: Preparación de Harinas de pescado .....	40
3.2.5.3 Selección del solvente más adecuado para extracción de aminas: Preparación de los extractos.....	42

3.2.5.3.1 Extracción con metanol/etanol.....	42
3.2.5.3.2 Caracterización de los extractos obtenidos mediante Cromatografía Líquida de Alta definición (HPLC).....	44
3.2.6 Evaluación en estático a condiciones de inyección de vapor.....	44
3.2.7 Recolección y separación de muestras provenientes del reactor .....	45
3.2.7.1 Extracción de gases .....	46
3.2.8 Cromatografía de gases .....	47
3.2.9 Extracción de mezcla crudo+arena .....	47
3.2.9.1 Separación de la mezcla de crudo con arena.....	47
3.2.9.1.1 Extracción Soxhlet .....	48
3.2.9.1.2 Destilación al vacío de la mezcla crudo con diclorometano .....	49
CAPÍTULO IV .....	50
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPONENTES DEL SISTEMA DE REACCIÓN .....	50
4.1.1 Caracterización inicial del crudo virgen y arena empleados.....	50
4.1.2 Determinación de histamina en los extractos obtenidos por medio de Cromatografía Líquida de Alta Definición (HPLC) .....	51
4.1.2.1 Detección de la presencia de histamina en los diversos extractos empleados.....	52
4.1.2.2 Cuantificación de histamina en los diversos extractos empleados.....	56
4.1.3 Caracterización de los gases generados producto de las pruebas con condiciones equivalentes a inyección de vapor saturado en un campo de la FPO .....	57
4.1.3.1 Efecto de los aditivos empleados en la producción final de H <sub>2</sub> S .....	57
4.1.3.2 Efecto de los aditivos en los gases provenientes de la reacción .....	60

4.1.4 Caracterización de la arena proveniente de las pruebas con condiciones equivalentes a la inyección de vapor saturado en un campo de la FPO.....	65
4.1.5 Caracterización del crudo proveniente de las pruebas a condiciones equivalentes de inyección de vapor saturado en un campo de la FPO.....	68
4.1.5.1 Comportamiento de la viscosidad del crudo posterior a la reacción...	68
4.1.5.2 Comportamiento de la gravedad API posterior a la reacción .....	71
4.1.5.3 Comportamiento en las fracciones SARA del crudo posterior a la reacción .....	72
4.1.5.4 Comportamiento en la destilación simulada del crudo posterior a la reacción .....	76
4.1.5.5 Comportamiento en el porcentaje en peso de azufre de los crudos posterior a la reacción .....	78
CAPÍTULO V .....	84
1.1 CONCLUSIONES .....	84
5.2 RECOMENDACIONES .....	86
ANEXOS .....	93

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de Crudo según su gravedad API .....	17
Tabla 2. Principales aminos encontradas en la descomposición del pescado .....	28
Tabla 3. Propiedades del Campo del Bloque Ayacucho de la FPO .....	34
Tabla 4. Temperatura y Presión para las pruebas de inyección de vapor .....	35
Tabla 5. Caracterización del agua de inyección sintética .....	39
Tabla 6. Matrices estudiadas en cuanto al contenido de aminos biogénicas.....	42
Tabla 7. Extractos obtenidos a partir de metanol y etanol en las diferentes matrices.	43
Tabla 8. Aditivos evaluados durante las pruebas en reactores por carga.....	44
Tabla 9. Caracterización del crudo virgen y arena empleada .....	50
Tabla 10. Concentración final de histamina para cada uno de los extractos.....	56
Tabla 11. Porcentaje de disminución de H <sub>2</sub> S de los diversos sistemas respecto al Blanco .....	59
Tabla 12. Gases resultantes para los sistemas tratados con soluciones de histamina de grado analítico y componente orgánico comercial.....	60
Tabla 13. Gases resultantes para los sistemas tratados con extractos de metanol y etanol.....	60
Tabla 14. Aumento o disminución del porcentaje molar del CO <sub>2</sub> de los diversos sistemas respecto al Blanco.....	63
Tabla 15. Porcentajes de Carbono y Azufre obtenidos para las diversas arenas después de la reacción.....	65
Tabla 16. Identificación mineralógica para las diversas arenas luego de la reacción.	67
Tabla 17. Porcentaje de azufre en peso en el crudo posterior a la reacción.....	79
Tabla 18. Balance de masa en azufre para los diversos sistemas estudiados.....	80
Tabla 19. Condiciones de reacción .....	93
Tabla 20. Datos del vapor a las condiciones de reacción.....	93
Tabla 21. Datos adicionales del crudo y la arena.....	94
Tabla 22. Valores de Z en los diferentes estados del metano .....	98

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Composición del crudo .....	13
Figura 2. Compuestos Azufrados .....	14
Figura 3. Inyección Alternada de Vapor .....	19
Figura 4. Inyección Continua de Vapor .....	20
Figura 5. Enlaces Químicos que sufren ruptura durante la aquatermólisis.....	22
Figura 6. Esquema de Reacción durante aquatermólisis.....	23
Figura 7. Aminas empleadas en la remoción de H <sub>2</sub> S .....	26
Figura 8. Fórmula semidesarrollada de las principales aminas formadas en el pescado en descomposición .....	28
Figura 9. Elaboración de Harina de pescado.....	32
Figura 10. Esquema Experimental .....	35
Figura 11. Bomba de muestreo de gases marca GASTEC GV-100S .....	46
Figura 12. Sistema de extracción Soxhlet .....	48
Figura 13. Rotavaporador Buchi modelo R-205 .....	49
Figura 14. Análisis cromatográfico para los sistemas H1, H2, H3 y H4 .....	52
Figura 15. Análisis cromatográfico para los sistemas H1*, H2*, H3* y H4* .....	54
Figura 16. Análisis cromatográfico para los sistemas H5 y H5* .....	55
Figura 17. Influencia de los aditivos en la producción de H <sub>2</sub> S .....	58
Figura 18. Viscosidad del crudo involucrado en los diversos sistemas posterior a la reacción .....	69
Figura 19. Gravedad API para los diversos sistemas estudiados posterior a la reacción .....	71
Figura 20. Comportamiento SARA en el crudo proveniente de los sistemas tratados con soluciones de histamina en grado analítico y componente orgánico comercial...	73
Figura 21. Comportamiento SARA en el crudo proveniente de los sistemas tratados con extractos de metanol y etanol .....	73
Figura 22. Valores de porcentajes evaporados de crudo según su rango de ebullición para muestras tratadas con soluciones de histamina de grado analítico.....	76

Figura 23. Valores de porcentajes evaporados de crudo según su rango de ebullición para muestras tratadas con soluciones de componente orgánico comercial .....	77
Figura 24. Valores de porcentajes evaporados de crudo según su rango de ebullición para muestras tratadas con extractos de metanol .....	77
Figura 25. Valores de porcentajes evaporados de crudo según su rango de ebullición para muestras tratadas con extractos de etanol .....	78
Figura 26. Muestra de hoja de cálculo empleada en la realización del cálculo de las fases.....	105

## INTRODUCCIÓN

Durante la implementación de una de las tecnologías de recuperación mejorada de petróleo, como lo es la Inyección de Vapor, se genera la reducción de la viscosidad temporal del crudo en sitio después de varios días de cierre del pozo, debido al intercambio energético que existe entre el vapor inyectado y el mismo crudo. Aunado a esto, existen un conjunto de reacciones químicas entre el crudo y el agua en estado vapor o líquido, que fueron denominadas por los investigadores Clark, P. y Hyne, J. 1984, como aquatermolisis. Estas implican el rompimiento de los componentes encontrados en el crudo pesado, produciendo componentes más livianos, que resultan en un mejoramiento de las características del crudo, tales como su viscosidad y gravedad API.

Durante este conjunto de reacciones se llegan a producir diversos compuestos gaseosos, como lo son nitrógeno, mercaptanos, agua, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. El sulfuro de hidrógeno es un gas que en condiciones ambientales es caracterizado por poseer alta toxicidad, poniendo en riesgo la vida del personal de trabajo y comunidades cercanas al yacimiento. Además, el gas ácido (Dióxido de Carbono y Sulfuro de Hidrógeno) genera problemas de operación, dañando las instalaciones a través de la corrosión de las tuberías.

De esta manera el gas de producción proveniente de yacimientos necesita ser acondicionado con el objeto de darle características comerciales y eliminar estos contaminantes. Esto se logra a través de los procesos de endulzamiento, donde el gas es procesado en superficie a través de centros operativos y en estaciones según su presión, riqueza, acidez, contenido de agua y volumen; mediante el empleo de secuestrantes sólidos y líquidos. Estos son compuestos que tienen la capacidad de absorber  $H_2S$  a través de una reacción química, convirtiendo el  $H_2S$  en sustancias más seguras y fáciles de disponer.

PDVSA-INTEVEP ha propuesto formular un secuestrante de H<sub>2</sub>S que pueda ser inyectado en conjunto con el vapor, motivado a que casi en su totalidad los secuestrantes comerciales no poseen resistencia térmica a condiciones de inyección de vapor.

El principio activo de este secuestrante son aminas biogénicas, que además de poseer una alta resistencia térmica, son capaces de absorber el H<sub>2</sub>S a través de una reacción química debido a su alto nivel de basicidad.

Se ha propuesto obtener estas aminas biogénicas a partir del pescado, en el cual se producen altas cantidades de estas mediante la degradación ambiental post mortem. Por lo que en este trabajo se plantea la extracción de este tipo de aminas en efluentes provenientes de la industria del pescado y evaluar la reacción de las mismas en pruebas de simulación de inyección de vapor, donde se espera que el H<sub>2</sub>S sea finalmente reducido en el gas de producción.

Para cumplir con ello, se evaluaron un conjunto de aditivos entre los cuales está un aditivo comercial, soluciones de una amina biogénica de grado analítico (histamina) y extractos de aminas biogénicas provenientes de harinas de pescado con diferentes tiempos de descomposición, en los cuales se usaron solventes como metanol y etanol.

Para la caracterización de las harinas y los extractos obtenidos, se emplearon técnicas de uso analítico como Cromatografía Líquida de Alta Definición (HPLC), con el fin de cuantificar la cantidad de aminas biogénicas contenidas en los extractos.

Posteriormente estos aditivos son evaluados en un sistema de reacción crudo-arena-agua-extracto-gas metano en reactores por carga, a una presión inicial de 1379 KPa (214,5 Psia) de gas metano inyectado, con el fin de obtener condiciones equivalentes a la inyección de vapor saturado en un campo de la Faja Petrolífera del Orinoco. La temperatura del reactor se mantiene a 247°C durante 24 horas.

Estos gases son cuantificados, donde se compara la producción de gases como el H<sub>2</sub>S y el CO<sub>2</sub> en los sistemas donde se emplearon los extractos, frente a los sistemas

donde se emplearon los aditivos comerciales y las soluciones de histamina. De esta manera poder evaluar el comportamiento aislado de la histamina como molécula dentro del sistema de reacción y por supuesto, el desempeño de los extractos de aminos biogénicas en la mitigación final de H<sub>2</sub>S.

Además de esto, las características de los componentes de reacción como lo son el crudo y la arena son medidas tanto antes como después del proceso de simulación de inyección, con el fin de determinar la posible influencia de los aditivos en las caracterización de los propios componentes.

## **CAPITULO I**

### **FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN**

A continuación se exponen los elementos que originan el presente trabajo de grado, estos son: planteamiento del problema, objetivos propuestos y descripción de antecedentes.

#### **1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

El petróleo es la principal fuente de energía de los países del mundo, el cual se conoce que es una mezcla de hidrocarburos con pequeñas cantidades de compuestos oxigenados, nitrogenados y sulfurados, del cual se pueden obtener productos derivados de alta importancia, que luego de ser procesados dan origen a los combustibles de automóviles, aviones, barcos, etc. Nuestro país ha sido exportador de este recurso por excelencia durante años, aproximadamente desde el año 1915, dónde se descubrió el potencial que se poseía en cuanto a materia petrolífera se refiere. El petróleo producido en Venezuela se ha caracterizado por ser entre liviano y mediano (gravedad API > 25°). Este fue extraído durante años por procesos convencionales donde se aprovecha el gradiente de presión existente entre el fondo de los pozos de producción y el seno del yacimiento, para bombear crudo hacia la superficie. En estos procesos se recupera alrededor del 5% de petróleo original en el sitio (POES) (Green, D. y Willhite, G. 1998).

Venezuela es el país con mayores reservas de hidrocarburos en el planeta con 297,5 MMMBBls de reservas, donde 220 MMMBBls corresponden a crudos pesado y extrapesados (CP/XP) de la Faja Petrolífera del Orinoco (Yoshinaga, D. y Frank, H. 1982). Debido a esto y a que la recuperación POES es muy baja, se han desarrollado métodos de recuperación mejorada de petróleo, dónde se estimula la producción de crudos pesados y extrapesados. Estos métodos de recuperación son aplicados

simultáneamente o después de los procesos convencionales, donde dependiendo de la tecnología usada, se puede alcanzar una recuperación hasta de un 70% del POES. Uno de estos métodos ampliamente estudiado para desarrollarse en la Faja Petrolífera del Orinoco, es la inyección de vapor, que ha sido la técnica más utilizada en sus diferentes versiones y con más experiencia en nuestro país, la cual tiene por objetivo principal la reducción temporal de la viscosidad del crudo en sitio producto del intercambio de energía entre el vapor (fluido caliente) y el yacimiento. Además de este hecho, durante la inyección de vapor se tiene un efecto colateral, donde se produce Dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ ) y ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Este efecto es debido a la interacción química entre el agua a altas temperatura y presión con los componentes reactivos del crudo, el cual fue definido como aquatermolisis (Clark. P. y otros. 1989).

Estos gases son altamente tóxicos, sobre todo el  $\text{H}_2\text{S}$ , donde se requiere el monitoreo constante y el uso de equipos especiales por parte del personal que está operando en las cercanías del pozo, debido al mismo nivel de toxicidad, que puede causar efectos adversos cuando es aspirado por los seres humanos. Además de esto, este gas es un contaminante potencial al medio ambiente a mediano y largo plazo, dando pie a la lluvia ácida y el calentamiento global.

De esta manera, en la búsqueda de un aditivo para mitigar la gran producción de sulfuro de hidrógeno a fondo de pozo y que soporte altas temperaturas durante el proceso de inyección de vapor, se han innovado estrategias que consisten básicamente en inyectar ciertos aditivos en conjunto con esta tecnología, los cuales inhiben con cierta eficacia la producción final de sulfuro de hidrógeno, dependiendo del tipo de compuesto y cantidad del mismo. Para este caso en específico se han realizado en PDVSA-INTEVEP pruebas de inyección con compuestos orgánicos de origen básico adquiridos comercialmente. Estos compuestos son a base de aminas que por su naturaleza básica promueven el equilibrio ácido-base durante el proceso de aquatermolisis; inhibiendo de esta manera la formación final del sulfuro de hidrógeno a través de la formación de otros compuestos de características neutrales menos tóxicos.

Muchas de las matrices donde se encuentran este tipo de aminas naturales de tipo biogénicas, son los tejidos musculares de algunos animales y peces cuando estos son sometidos a procesos de descomposición. La formación de estas aminas biogénicas se debe a la descarboxilación bacteriana del correspondiente aminoácido, donde la formación de las mismas se favorece a ciertas condiciones como: alto contenido de aminoácidos, humedad del medio que permita la reproducción bacteriana y largos tiempo de maduración/procesamiento del producto. Estas aminas además poseen una alta resistencia térmica.

De esta forma, evaluando posibles fuentes de aminas biogénicas que pueda permitir rentabilidad a largo plazo, se pudiera aprovechar los efluentes de otras industrias, como por ejemplo la industria pesquera. Así, evaluar posibles métodos de extracción de las aminas a este efluente, cuyos extractos logren mitigar la formación de  $H_2S$ , de igual o mejor manera que la inyección de aminas adquiridas comercialmente.

## **1.2 OBJETIVOS**

A continuación se presentan el objetivo general y los objetivos específicos.

### **1.2.1 General**

Estudiar la factibilidad técnica del uso de aminas biogénicas en la mitigación de la producción de Sulfuro de Hidrógeno durante la implementación de la tecnología de inyección de vapor, usado como método de recuperación mejorada de crudo.

### **1.2.2 Específicos**

1. Seleccionar y evaluar diferentes tipos de matrices donde se sospeche exista un contenido relativamente alto de aminas biogénicas.
2. Escoger la matriz más adecuada junto con el solvente más adecuado que promueva la mayor eficiencia en la separación.

3. Caracterizar físico-químicamente los componentes del sistema de reacción (Petróleo, Arena, Agua y Extracto de Aminas).
4. Evaluar los diferentes extractos de aminas en sistemas experimentales de reactores por carga, donde se promueva el contacto del sistema de reacción (Petróleo, Arena, Agua y Extracto) a condiciones de inyección de vapor.
5. Comparar los resultados obtenidos con pruebas previamente realizadas, a partir de soluciones preparadas a diferentes concentraciones de una amina adquirida comercialmente.

### 1.3 DESCRIPCIÓN DE ANTECEDENTES

Respecto a los estudios en aquatermolisis se tienen lo siguiente:

**P.D CLARK y J.B HYNE (1984)** estudiaron la interacción química del agua con crudo pesado proveniente de Alberta Canadá y Venezuela a temperaturas de 240°C. Los análisis de Crudo, agua y minerales de cada homogeneizado fueron hechos por medio de Cromatografía Líquida de Alta Definición (HPLC) de la parte desalfatenada de crudo.

La simulación con vapor de las muestras de núcleo fueron ejecutadas bajo dos técnicas: **a. En reactores por carga.** De volumen interno de 275 ml fueron cargadas con 150 gramos de la muestra de núcleo y 75 ml de agua donde los mismos fueron calentados a la temperatura deseada por el tiempo deseado, donde fueron enfriados a 20°C. **b. Tubos de cuarzo.** Cierta cantidad fueron llevados en tubos de cuarzo sellados (2mm de espesor) dentro del reactor. Toda la muestra, crudo separado, minerales y la fase acuosa fueron puestas dentro de los tubos de cuarzo. Los tubos fueron inmersos en nitrógeno líquido.

Comparando ambos métodos, en el de tubos de cuarzos se obtuvo más producción de H<sub>2</sub>S con 33 ml por cada Kg de crudo, respecto al obtenido en el reactor, que fue de 6

ml por cada Kg de crudo. Además de una mayor producción de CO<sub>2</sub> (880 ml por cada Kg de crudo respecto a 7980 ml por cada Kg de crudo) y de CO (217ml por cada Kg de crudo respecto a 82 ml por cada Kg de crudo).

**HONGFU FAN y YI ZHANG (2004)** estudiaron el efecto catalítico de minerales en aquatermólisis. Para llevar a cabo estos experimentos a escala de laboratorio, se realizó un tratamiento de la muestra tanto antes como después de la reacción. En este tratamiento el crudo, agua y minerales se extraen del reactor por medio de métodos manuales, en el cual está el recobro de crudo mediante la extracción con diclorometano. La mayoría del agua fue extraída en esta fase.

El proceso comienza cuando a la muestra de crudo pesado se le agregaron diferentes cantidades de agua y minerales de reservorios, donde fueron puestos en un reactor de 500 ml. El sistema fue llevado a calentamiento a temperaturas de 160-280°C por un tiempo deseado (48 horas).

Los resultados mostraron que cuando no había agua en el sistema de reacción, la viscosidad y el peso molecular no cambiaban, dejando claro que no existe reacción. Añadiendo 10% en peso de agua al sistema, luego de la reacción, la viscosidad del crudo decrece un 13,7%. En estos experimentos se demostró que los minerales tienen un claro efecto en la viscosidad y en el peso molecular, ya que añadiendo 10% de minerales al sistema de reacción la viscosidad de la mezcla disminuyó un 36,9%.

**LAMOREUX-VAR y F. LORANT (2005)** realizaron una simulación del proceso de aquatermólisis, en el cual realizaron experimentos de pirólisis hidratada, usando tubos de oro, conteniendo crudo, arena y agua desmineralizada, para así obtener condiciones de saturación similares entre el crudo y el agua. Luego estos fueron calentados a diferentes temperaturas (240, 260, 280,300°C) entre -0,5 y 10 MPa durante 24 y 203 horas. Obteniendo un modelo cinético para la formación de H<sub>2</sub>S, en las arenas bituminosas de 8°API en Athabasca, Canadá.

Para este propósito, se midió la cantidad de H<sub>2</sub>S generado durante la aquatermólisis a diferentes condiciones de temperatura y tiempo de reacción. La distribución de azufre fue cuantificada a través de un análisis SARA (Saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) y fracciones insolubles (minerales), antes y después de la aquatermólisis, donde originalmente la fracción pesada del crudo (C<sub>14+</sub>) estaba mayormente constituida por resinas y asfaltenos.

Concluyeron que a diferencia de la fracción insoluble y de saturados, los asfaltenos y resinas poseían alto contenido de azufre y además que la generación de H<sub>2</sub>S aumentaba con el tiempo y la temperatura a consecuencia de la reacción de estos últimos durante el proceso de aquatermólisis, en el rango de 24-203 horas y 240-320°C; donde luego de 24 horas, se puede alcanzar 1% en peso de azufre, en el gas formado.

**SÁNCHEZ U. KEVIN K. (2010)**, realizó un estudio del efecto de especies metálicas como el hierro, níquel y molibdeno en el proceso de aquatermólisis de un crudo extrapesado obtenido de la Faja Petrolífera del Orinoco. Para ello fueron llevadas a cabo pruebas en reactores autoclave en las que fue confinado un sistema de arena, crudo, agua y como aditivos sales metálicas en solución acuosa, nanopartículas metálicas en suspensión y el residuo de un catalizador de refinería, con una proporción másica 3:1 arena/crudo, agitados manualmente y sometidos bajo una atmósfera inerte de nitrógeno a una presión inicial de 6,20 MPa y calentados a 280°C durante un tiempo de reacción de 24 horas. Culminado el tiempo de reacción, se permitió el enfriamiento del reactor a temperatura ambiente. Luego se procedió a separar la mezcla obtenida del reactor para recuperar el crudo producto de reacción.

La posterior caracterización de los diversos productos de reacción permitió determinar que el aditivo con el efecto más favorable para el proceso de aquatermólisis, fue la suspensión de nanopartículas de aleación hierro/níquel, que redujo la viscosidad del crudo obtenido en un 93% y permitió una mejora de 6 °API en su gravedad, esto motivado a un aumento del 89% en su contenido de saturados y

una disminución de 25 y 21% en los contenidos de resinas y asfaltenos respectivamente. En cuanto la producción de gases de H<sub>2</sub>S con esta aleación, se obtuvo que el nivel de este gas aumentó a 82 ppm respecto a las pruebas realizadas sin aditivos, en el cual se obtuvieron 42 ppm de H<sub>2</sub>S. En cuanto al CO<sub>2</sub> se obtuvo un aumento de 8,33% molar (sin aditivo) a 66,67% molar, evidenciando que se favorecen las reacciones de descarboxilación en el proceso de aquatermólisis.

En cuanto a los estudios realizados a la extracción de aminas naturales se tiene lo siguiente:

**DERRICK H. YOSHINAGA y HILMER A. FRANK (1984)** realizaron un estudio a través del deterioro del pescado conocido como “bonito” (*Katsuwonus pelamis*), el cual fue estudiado bajo condiciones controladas por medio de la incubación del pescado fresco en agua de mar a 38°C mediante un baño de agua por 24 horas. Posteriormente porciones de diferentes secciones de pescado fueron congelados y analizados por medio de HPLC para conocer el contenido de histidina. Otra porción de pescado fue cocinada por 15 minutos con vapor a 104°C en una olla de presión. Esta sección fue secada, molida dos veces y analizada por medio de un método fluorométrico para determinar el contenido de histamina.

Estos resultados sugieren que la histamina en peces escombroides se producen a través de varias especies de bacterias durante la descomposición. Esta amina puede producirse tanto bajo condiciones anaeróbicas como bajo condiciones aeróbicas, dependiendo de cuál sea la bacteria productora de la misma.

**VALERIA FRATTINI y LIONETTI CLAUDIA (1999)** desarrollaron un procedimiento simple para la identificación de aminas en muestras de comida. Los procedimientos propuestos fueron probados en muestras de atún. Dos métodos diferentes fueron evaluados; método A: extracción con ácido perclórico, HClO<sub>4</sub>, con análisis de histamina con HPLC y detector de 210 nm, método B: extracción con ácido tricloroacético (TCA) o HClO<sub>4</sub> y un análisis de derivatización con detector de fluorescencia.

El método A resultó ser más simple y permitió análisis de tiempos más cortos, comparado con el método B, pero no puede ser usado cuando las comidas son pobres en sustancias absorbidas en 210-220 nm en la zona UV. El paso de extracción debe hacerse con  $\text{HClO}_4$  que es compatible en la zona de detección UV. De acuerdo con el método A, se observó que el método describe una separación razonable entre los dos componentes hasta en matrices complejas como atún en aceite sobre la fecha de expiración.

**CUSTÓDIO, F., TAVARES, E., ABREU, M. (2006)** realizaron una evaluación en HPLC, con una post derivatización usando oftalaldehído y una detección fluorimétrica para la separación y caracterización de las aminos bioactivas en comidas. Es evaluada la eficiencia de los ácidos clorhídrico, tricloroacético, perclórico, sulfosalisílico y acético junto con un buffer de borato, metanol y etanol; en la extracción de 10 aminos biogénicos en el queso parmesano. La eficiencia de la extracción es afectada por los niveles de aminos presente en la muestra y por el tipo, temperatura y concentración del extractor, además del método usado. Luego se prepararon soluciones estándar de cada amina, donde fueron usadas para preparar la curva estándar externa, que fue usada para cuantificar cada amina. Posteriormente se prepararon soluciones usando solventes diferentes con el queso adquirido comercialmente. De esta manera la eficiencia en la extracción varía significativamente dependiendo de la amina biogénica analizada y por los niveles de cada amina en la matriz del queso. Cuando se desea la selectiva extracción de aminos, las poliaminas, espermita y espermidina son extraídas con más eficiencia por HCl, agmantita con buffer de borato o HCl; las aminos alifáticas, putrescina y cadaverina con buffer de borato y HCl. El HCl a 1 M fue escogido como mejor solvente, ya que ofrece buenos resultados en cuanto a la recuperación para la mayor parte de aminos. (97,6% de recuperación para histamina; 62,2% para cadaverina; 80,3% para agmantina y 84.2% para espermidina)

**HWI-CHANG y YU RU CHANG (2010)** investigaron acerca de un accidente que hubo en Kaohsiung al sur de Taiwan, en junio de 2007, en el cual 347 personas

resultaron contaminadas en la ingesta de pescado frito, con síntomas alérgicos como náuseas y diarrea; los cuales se recuperaron a las 24 horas. Para elucidar el agente causante se colectó el pescado frito y se realizó un análisis para determinar la existencia de aminas biogénicas. Se prepararon soluciones estándar de aminas adquiridas comercialmente diluyéndolas en igualdad de concentraciones en ácido clorhídrico. Luego fue usada para análisis de Cromatografía Líquida de Alta Definición (HPLC), en donde se observan picos bien definidos de absorbancia en ciertos tiempos de retención para cada amina en particular. Un procedimiento similar se usó para preparar la muestra de pescado frito donde se llevó a un análisis por HPLC en el cual se observó que la histamina, se encontró en mayor proporción respecto a otras aminas biogénicas (52,3mg/100g respecto a menos de 12 mg/g de las otras aminas), concluyéndose que esta amina fue el principal causal del envenenamiento en las personas afectadas.

**ARTEAGA R. BLANCA (2010)** realizó la simulación física de inyección de vapor a un pozo en el Campo Bare, Edo. Anzoátegui, Venezuela, usando diversos aditivos (MDEA/CMS, CMS/DEA, secuestrante líquido de H<sub>2</sub>S a base de aminas, CMS/Piperazina y un efluente acuoso proveniente de la industria pesquera). El principio básico de estas pruebas consistió en poner en contacto en un reactor de acero inoxidable, a condiciones fijas de presión y temperatura (T=247°C, P=3,79 MPa), el crudo del yacimiento, la arena del mismo, agua de inyección, en una atmósfera de metano por 24 horas. 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 mismas condiciones de presión y temperatura, determinando en cada ensayo la concentración de H<sub>2</sub>S en el gas efluente del reactor. Las formulaciones CMS/DEA y MDEA/CMS presentaron el mejor desempeño, ya que ambos casos la concentración de H<sub>2</sub>S resultó 90% menor a la obtenida en las pruebas realizadas en ausencia de aditivos.

## CAPÍTULO II

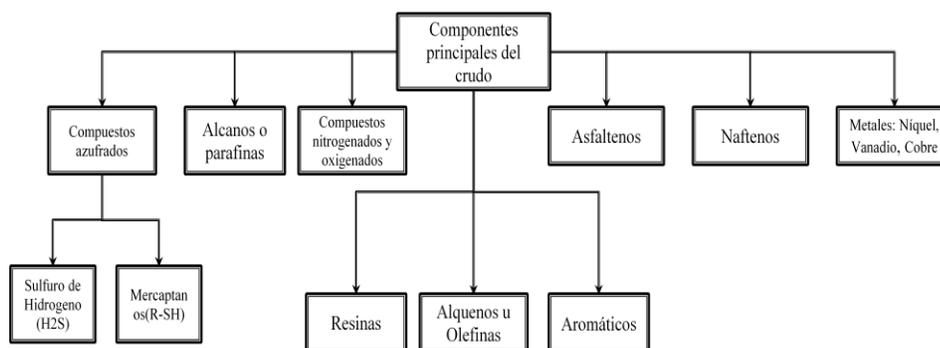
### MARCO TEORICO

#### 2.1 ASPECTOS GENERALES SOBRE EL PETRÓLEO

La palabra petróleo deriva del latín y significa literalmente aceite de piedra. Este término está aceptado para todas las sustancias existentes en depósitos naturales, que son mezclas predominantes de hidrocarburos. En estos depósitos están contenidos tres fluidos (aceite, gas y agua) que se separan en secciones distintas debido a sus gravedades variantes.

Una parte del petróleo existe en la fase gaseosa a condiciones atmosféricas de presión y temperatura conocida como gas asociado, otra porción como líquido en los depósitos naturales del subsuelo y una tercera parte en fase sólida o semisólida que usualmente contiene sulfuros, metales y otros compuestos no hidrocarbureados; cada una de esas porciones se ha llamado gas natural, petróleo crudo y bitumen natural, respectivamente (Lijó, J.C. y Sotomayor, J. 2008).

De esta manera, el crudo presenta la siguiente composición:



**Figura 1.** Composición del crudo

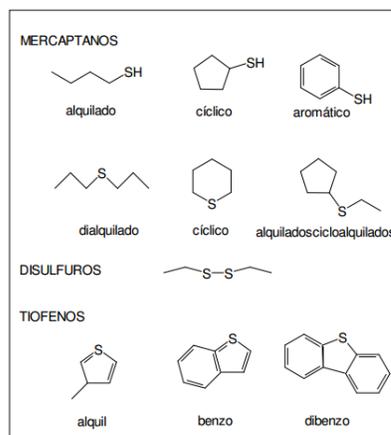
## 2.2 COMPUESTOS ENCONTRADOS EN EL CRUDO

### 2.2.1 Compuestos azufrados

El azufre está presente en el gas natural y el petróleo crudo en forma de ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S), bien sea formando compuestos como: tioles, mercaptanos, sulfuros y polisulfuros; o como azufre elemental. Cada gas y cada crudo tienen distintos tipos y cantidades de compuestos de azufre, pero por lo general la proporción, estabilidad y complejidad de los compuestos son mayores en las fracciones pesadas del crudo.

El sulfuro de hidrógeno se encuentra en el crudo original, bien sea dentro del gas asociado al crudo, o bien como consecuencia de la inyección de vapor como técnica de recuperación mejorada de crudo. Este gas es tóxico y peligroso.

Algunos compuestos a base de azufre contenidos en el crudo, se muestran a continuación:



**Figura 2.** Compuestos Azufrados (Arteaga, B. 2010)

### 2.2.2 Alcanos o Parafinas

Son hidrocarburos que contienen sólo átomos de carbono e hidrógeno y únicamente tienen enlaces sencillos en su estructura. Son conocidos como parafinas debido a su

estabilidad química, aunque pueden intervenir en reacciones de oxidación y pirolisis a altas temperaturas. Pertenecen al grupo de hidrocarburos saturados, debido a que en ellos, los átomos de carbono están saturados con el máximo número posible de átomos de hidrógeno. El alcano más sencillo es el metano, CH<sub>4</sub>, seguido por serie homóloga de etano, propano, n-butano, etc. (Lijó, J. y Sotomayor, J. 2008).

### **2.2.3 Resinas**

Son compuestos similares en estructura a los asfaltenos (ambas presentan color negro brillante) aunque son de menor tamaño y tienen mayor relación parafina/aromático que los asfaltenos.

A diferencia de los asfaltenos, las resinas son solubles en parafinas. Estas junto con los compuestos aromáticos y parafínicos constituyen los maltenos.

Cuando los núcleos de asfaltenos son recubiertos (rodeados) por las resinas, se constituye una interfase de transición entre el núcleo asfáltico y el resto de la matriz del crudo (fracciones aromáticas y parafínicas). De esta forma se constituye un agregado de tamaño coloidal.

### **2.2.4 Aromáticos**

Los hidrocarburos aromáticos son del tipo no saturado y pueden combinarse en múltiples cantidades de átomos de carbono y han recibido ese nombre porque la mayoría de ellos presentan un olor agradable.

Contienen un anillo bencénico que, a pesar de poseer enlaces dobles, es muy estable y con frecuencia se comporta como compuesto saturado. Pueden presentar cadenas laterales parafínicas, en sustitución de algunos de los hidrógenos conectados a los carbonos miembros del anillo, y de esta manera formar una estructura mixta (Arteaga, B. 2010).

### 2.2.5 Asfaltenos

Son moléculas planas, poli aromáticas y poli cíclicas que contiene heteroátomos y metales, que existen en un estado de agregación en suspensión y están rodeados y estabilizados por resinas (agentes peptizantes); no son puros, ni son moléculas idénticas, que tienen un carga eléctrica y están poli dispersos.

Los heteroátomos mayormente encontrados en asfáltenos de diferentes crudos son azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O). El nitrógeno se encuentra más como parte de los conjuntos aromáticos, mientras que el oxígeno y el azufre forman puentes entre ellos en una estructura cíclica o lineal.

### 2.3 CLASIFICACIÓN DEL CRUDO

El crudo de manera general es especificado por su densidad, a través de la escala de gravedad API, establecida internacionalmente en el año de 1922 por el Instituto Americano de Petróleo (American Petroleum Institute). Este asigna una relación a cierto valor en la escala con la gravedad específica del crudo medida a 15,5 °C.

La fórmula es la siguiente:

$$\text{—————} \quad (1)$$

Donde:

$GE_{15,5^{\circ}C}$  = Gravedad específica o densidad relativa al agua a 15,5°C.

De acuerdo a esto, la clasificación del petróleo según el rango de grados API es de la siguiente forma:

**Tabla 1.** Clasificación de Crudo según su gravedad API (Valdivieso, A. 2012)

<b>Tipo De Crudo</b>	<b>Rango de gravedad API</b>	<b>Densidad (Kg/m<sup>3</sup>)</b>
Condensado	50-45	0,780-0,802
Liviano	45-20	0,802-0,934
Pesado	20-10	0,934-1,000
Extra Pesado y Bitumen	10-0	1,000-1,076

## **2.4 MÉTODOS DE RECUPERACIÓN DE CRUDO**

Se denomina recuperación de crudos a la operación de extracción de crudo desde el yacimiento, donde el método aplicado depende de las características de la formación rocosa y del tipo de crudo contenido en el yacimiento.

Para la recuperación de petróleo en un yacimiento existen 2 mecanismos básicos, denominados recuperación primaria y recuperación mejorada.

### **2.4.1 Recuperación Primaria**

Durante este proceso el petróleo se drena naturalmente gracias a un gradiente de presión existente entre el fondo de los pozos de producción y el seno del yacimiento.

En diversos yacimientos profundos la presión es mayor que la presión hidrostática, lo que provoca que el crudo llegue a la superficie con el aporte energético del yacimiento. A medida que se produce más petróleo en la superficie del yacimiento, se expanden los fluidos, por tanto la presión tiende a bajar con cierta rapidez dependiendo de los mecanismos involucrados, como puede ser un mecanismo de compensación natural que reduzca la tasa de disminución de presión, como la compactación de sedimentos y la migración de un acuífero activo (Salager, J. 2005).

## **2.4.2 Recuperación Mejorada**

La recuperación mejorada de petróleo (EOR, siglas de Enhanced Oil Recovery) es un conjunto de técnicas cuyo objetivo es incrementar la capacidad de producción de un pozo (Green, D. y Willhite, G. 1998).

Los procesos de Recuperación Mejorada involucran la inyección de uno o varios fluidos de algún tipo dentro de un yacimiento. Los fluidos inyectados y los procesos de inyección suplantán a la energía natural presente en el yacimiento para desplazar el crudo a un pozo productor, o bien, interactúan con la roca y el crudo del yacimiento con el fin de crear condiciones favorables para la recuperación del crudo (Green, D. y Willhite, G. 1998).

### **2.4.2.1 Métodos Térmicos**

Consisten en suministrar energía térmica de manera directa al yacimiento con el fin de provocar una disminución en la viscosidad temporal del crudo, permitiéndole fluir con mayor facilidad a los pozos productores. Dependiendo del proceso, el efecto de viscorreducción puede ser temporal o permanente (Sánchez, K. 2009).

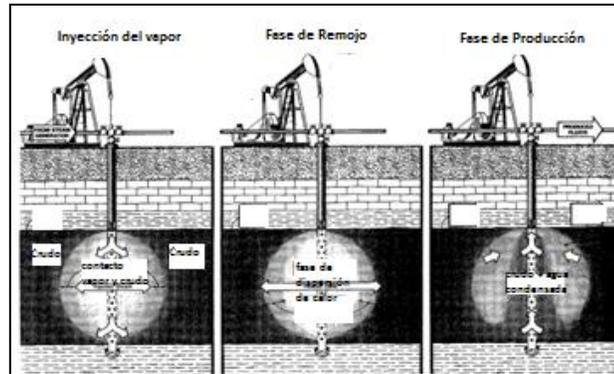
Entre los diversos procesos térmicos destacan la inyección Alternada de vapor y la inyección Continua de vapor.

#### **2.4.2.1.1 Inyección Alternada de Vapor**

El método consiste en inyectar vapor al yacimiento con el objeto de calentar localmente la formación en la zona del pozo próxima a la inyección. Posteriormente, el pozo es cerrado por cierto tiempo para que el vapor “remoje” al crudo y se produzca la transferencia de calor necesaria para disminuir su viscosidad (Sánchez, K. 2009).

Luego de un tiempo estimado, el pozo es abierto y comienza su producción hasta que esta alcance los niveles de producción en frío. El proceso se repite hasta que el factor de recobro empieza a disminuir (Sánchez, K. 2009).

La tasa de producción del pozo inyectado declina a medida que la formación se enfría por remoción del calor con los fluidos producidos, hasta un valor relativamente cercano al valor previo a la inyección de vapor. (Green, D. y Willhite, G. 1998).



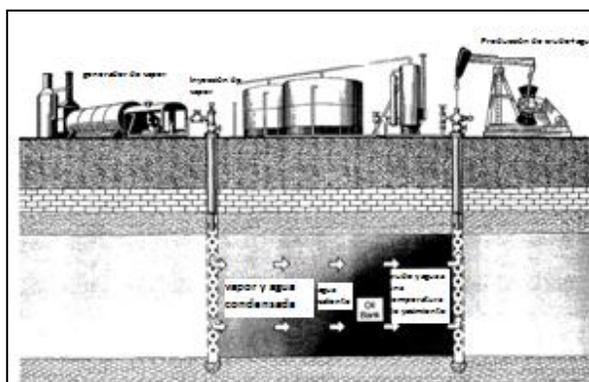
**Figura 3.** Inyección Alternada de Vapor (Green, D. y Willhite, G. 1998)

#### 2.4.2.1.2 Inyección Continua de Vapor

La inyección continua de vapor es un proceso de desplazamiento, y como tal más eficiente desde el punto de vista de recuperación última, que la estimulación con vapor. Consiste en inyectar vapor en forma continua a través de algunos pozos y producir el petróleo por otros. Los pozos de inyección y producción se perforan en arreglos, tal como en inyección de agua.

Cuando se inyecta vapor en forma continua en formación petrolífera, el petróleo es producido por causa de tres mecanismos básicos; destilación por vapor, reducción de viscosidad y expansión térmica; siendo la destilación con vapor el más importante.

El petróleo delante de la zona de vapor se hace cada vez más rico en componentes livianos, lo cual causa efectos de extracción por solventes y desplazamientos miscibles en el petróleo original del yacimiento, aumentando así la recuperación (Green, D. y Willhite, G. 1998).



**Figura 4.** Inyección Continua de Vapor (Green, D. y Willhite, G. 1998)

## 2.5 FAJA PETROLIFERA DEL ORINOCO

La Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) es la reserva de petróleo pesado y extra pesado más grande del mundo, con un área geográfica de más de 55 mil kilómetros cuadrados y abarca los estados Monagas, Anzoátegui y Guárico, con 700 Km. de longitud y entre 35 y 100 Km de ancho; cubre una extensión de 55.314 Km<sup>2</sup> y un área de explotación actual de 11.593 Km<sup>2</sup> (Valdivieso, A. 2012).

Posee 220 MMMBBls de reservas probadas reservas de crudo pesado y extrapesado, que representan un 74% de los 297,5 MMMBBls totales de reservas en nuestro país. Se estima alcanzar 235 MMMBBls basadas en un factor de recobro total de 20% (Valdivieso, A. 2012).

## 2.6 AQUATERMOLISIS, GENERALIDADES

Se define aquatermólisis al grupo de reacciones químicas que ocurren entre el vapor a alta temperatura y al menos algunos componentes de la mezcla de los hidrocarburos pesados (Clark, P. y Hyne, J. 1984).

Estas reacciones compiten e influyen la viscosidad del los crudos pesados en direcciones opuestas. Una vez las especies reactivas son generadas por la ruptura aquatermolítica de las estructuras sensitivas de los diversos enlaces C-S, pueden

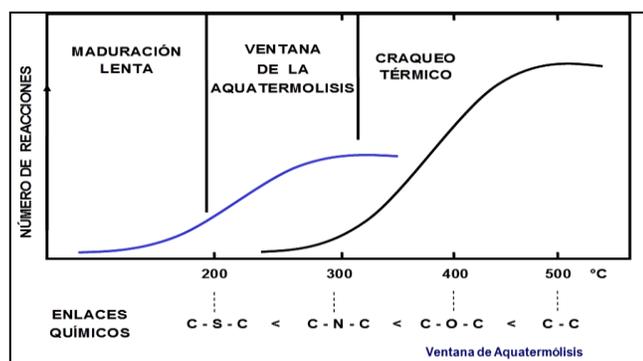
polimerizar y aumentar la viscosidad, o iniciar una serie de reacciones consecutivas que resultan en la generación de productos que pueden reducir la viscosidad.

De esta manera se define la polimerización ácida como aquella reacción en cadena que es posible debido a la conexión entre los compuestos reactivos generados durante la aquatermólisis. Estos compuestos reactivos son radicales libres que reaccionan con moléculas insaturadas en el crudo, generando nuevos intermediarios que a su vez reaccionan en cadena con otras moléculas insaturadas hasta que se produzca la unión entre dos cadenas carbonadas insaturadas, o aparezca una impureza que detenga el mecanismo. Estas reacciones traen consigo un severo aumento en el peso molecular promedio y la viscosidad del crudo (Sánchez, K. 2009).

Por otro lado, existe la posibilidad de iniciar un conjunto de reacciones que estimulan la generación de compuestos de menor peso molecular, cuya aparición en el crudo conduce a un efecto de mejora en cuanto a la reducción de su viscosidad. En dicho conjunto de reacciones intervienen procesos de descarboxilación que producen monóxido y dióxido de carbono (CO y CO<sub>2</sub> respectivamente). Adicionalmente se genera hidrógeno, que posteriormente, promueve reacciones de hidrogenación y desulfuración (Sánchez, K. 2009).

Estas reacciones de desulfuración de crudo generan Sulfuro de Hidrógeno (H<sub>2</sub>S), a partir de compuestos como los tioéteres y tiofenos. Esto es debido a que a temperaturas mayores de 200°C, se suministra una cantidad de energía que es capaz de estimular la ruptura de ciertos enlaces, como lo es el enlace C-S (Sánchez, K. 2009).

En la figura 5, se esquematiza el rango de temperatura en el que se tienen evidencias de cambio químico en el crudo por ruptura de los diversos enlaces contenidos en sus cadenas carbonadas.



**Figura 5.** Enlaces Químicos que sufren ruptura durante la aquatermolisis (Hyne, J. 1986)

Los diversos cambios químicos que experimenta en particular el crudo durante el proceso de aquatermolisis se ven favorecidos por la variación en las propiedades físicas que experimenta el agua a medida que la temperatura aumenta, tales como densidad, constante dieléctrica, que hacen que sea similares a las de algunos solventes orgánicos a temperatura ambiente (Clark. P. y otros. 1989).

El agua a altas temperaturas tiene un aumento en su constante de disociación de 3 órdenes de magnitud, permitiéndole actuar como reactivo y catalizador, bien sea ácido o básico (Sánchez, K. 2009). La reacción de autodisociación del agua es como sigue:

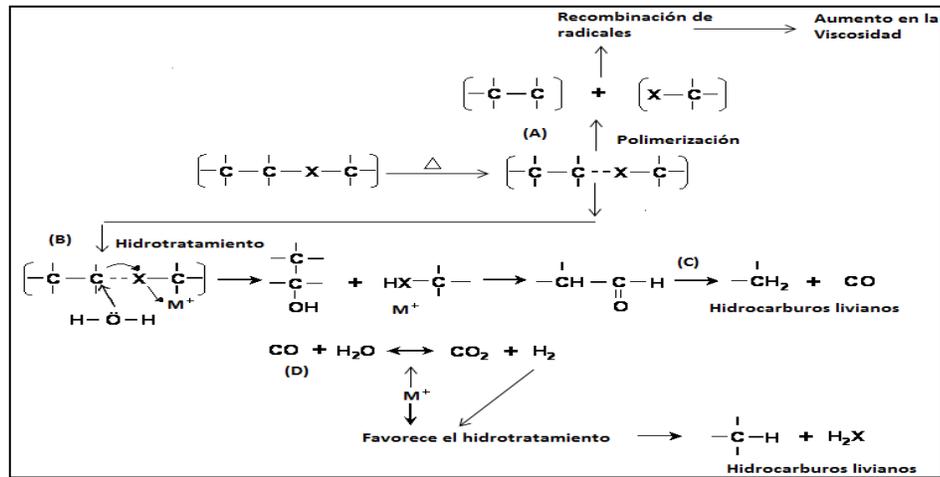


De esta manera se explica el porqué se ve favorecida la iniciación de la unión molecular vía radicales libres que sufren las cadenas carbonadas en los pasos iniciales del proceso de aquatermolisis, pues dicha etapa es básicamente una polimerización ácida.

### 2.6.1 Reacciones químicas durante la aquatermolisis

A continuación se presentan algunos esquemas de reacción propuestos:

De la investigación de Ovalles, C. y Vallejos C. en el año 2001, se tiene el siguiente esquema de reacción:



**Figura 6.** Esquema de Reacción durante aquatermolisis (Ovalles, C. y Vallejos C. 2001)

Existe otro esquema de reacción también propuesto por Ovalles, C. y Vallejos C. en el año 2001, para la aquatermolisis de crudo pesado en presencia de catalizadores y donadores de hidrógeno, logrando estimular el mejoramiento del crudo.

(3)

(4)

(5)

### 2.6.2 Reacción de intercambio agua- gas

También llamada WGSR (*Water-Gas Shift Reaction*), es un equilibrio que tiene lugar cuando las condiciones de aquatermolisis estimulan la producción de CO. La reacción tiene lugar como se muestre a continuación:

(6)

Se puede observar la importancia que tiene la aparición del CO como intermediario en el proceso de aquatermolisis, ya que al reaccionar con el agua para formar hidrógeno, puede contribuir a mejorar el crudo.

Sin embargo, La producción adicional de CO<sub>2</sub> mediante otras reacciones (como la descarboxilación de ácidos nafténicos y la descarboxilación de los carbonatos contenidos en la formación rocosa) acidifica el medio de reacción, pudiendo catalizar procesos de condensación por radicales libres (Yufeng Y. y colaboradores. 2009).

### 2.6.3 Hidrogenación e Hidrocraqueo

Mediante la hidrogenación se saturan las olefinas presentes en el crudo. Tiene la expresión general:

(7)

Este proceso también puede conducir a la ruptura de anillos aromáticos o la ruptura de enlaces carbono-carbono en las cadenas por craqueo. Por ejemplo:

(8)

### 2.6.4 Hidrodesulfuración (HDS)

Es una reacción en la que el azufre contenido en las cadenas carbonadas del crudo es sustituido por hidrógeno.

En el crudo, el azufre puede encontrarse en diversas formas. En las fracciones más livianas se tiene como tioles o mercaptanos, mientras que en las fracciones medianas y pesadas, se encuentra formando tiofenos y estructuras benzo y dibenzotiofénicas dependiendo de estas fracciones, ocurrirán diferentes reacciones HDS.

Mercaptanos: (9)

Sulfuros: (10)

Disulfuros:

(11)

## **2.7 ADITIVOS PARA SECUESTRO DE H<sub>2</sub>S EN SUPERFICIE**

### **2.7.1 Adsorción de H<sub>2</sub>S con líquidos no regenerables**

Estos compuestos son denominados secuestrantes y convierten el H<sub>2</sub>S en componentes sulfurados más fáciles y seguros de disponer.

Poseen como fase activa aminas no regenerables, nitritos, triazinas y otros componentes. En caso que el secuestrante líquido posea triazina (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>R<sub>3</sub>N<sub>3</sub>) como fase activa, el mecanismo de reacción sugiere primero una protonación de los nitrógenos existentes en el anillo de la triazina, a partir de un ión hidrógeno proveniente de la molécula de H<sub>2</sub>S (GPA. 2005).

Por razones económicas los secuestrantes de H<sub>2</sub>S son una alternativa tecnológica para GN que contenga menos de 2000 ppm v de H<sub>2</sub>S (Arteaga, B. 2010).

### **2.7.2 Secuestrantes de H<sub>2</sub>S con aminas conocidas industrialmente**

La Monoetanolamina (MEA) es una amina primaria, de color claro, siendo la más reactiva de las etanolaminas, y además es la base más fuerte de todas las aminas. Se usa preferiblemente en procesos no selectivos de remoción de CO<sub>2</sub> y de H<sub>2</sub>S. Por medio de la MEA se pueden lograr bajas concentraciones de CO<sub>2</sub>, alrededor de 4-5% molar, pero tiene problemas con la corrosión y con la formación de espumas. De esta manera se limita el porcentaje por peso de la solución en un 15% (Pino, F. 2005).

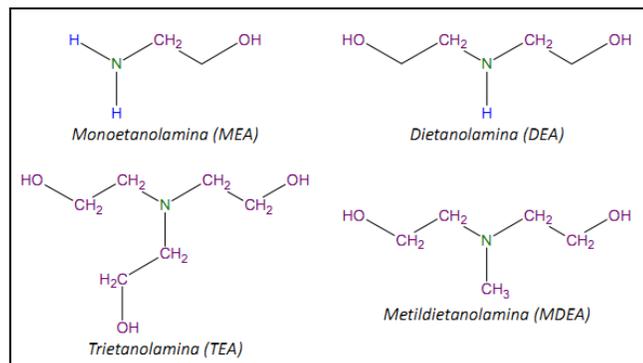
La Dietanolamina (DEA) es una amina secundaria que a temperaturas mayores al ambiente es un líquido claro, higroscópico y viscoso. Tiene la mayor aplicabilidad en el tratamiento de gas de refinerías, en los cuales pueden existir compuestos sulfurados que pueden degradar la MEA. Esta amina se recomienda para el tratamiento de vapores con alto contenido de H<sub>2</sub>S, siendo mucho menos corrosiva que la MEA, pero

la solución se vuelve muy viscosa a concentraciones altas. La reacción de la DEA con COS y CS<sub>2</sub> es muy lenta que con la MEA y los productos de la reacción son distintos, lo cual causa menores pérdidas de amina al reaccionar con estos gases (Pino, F. 2005).

La Metildietanolamina (MDEA) es una amina terciaria que reacciona lentamente con el CO<sub>2</sub>, por lo cual para removerlo requiere de un mayor número de etapas de equilibrio en la absorción. Su mejor aplicación en la absorción, es la remoción selectiva del H<sub>2</sub>S, cuando los gases ácidos están presentes (H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>). Esto convierte esta amina en un compuesto selectivo de alta efectividad, para remover el H<sub>2</sub>S. Las ventajas del uso de la MDEA incluye su bajo calor de reacción con los gases ácidos, bajos requerimientos energéticos para su regeneración y que no es fácilmente degradable para las corrientes gaseosas que contienen H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> (Pino, F. 2005).

La Trietanolamina (TEA) es un líquido ligeramente amarillo y viscoso, donde su mayor utilidad se relaciona con su capacidad humectante. Es una amina terciaria, donde es altamente selectiva hacia el H<sub>2</sub>S, ya que la reacción con el CO<sub>2</sub>, es muy lenta. Se puede utilizar como agente de alcalinización de ácidos grasos de cadena larga.

A continuación se presenta una figura con la representación de estos compuestos.



**Figura 7.** Aminas empleadas en la remoción de H<sub>2</sub>S (Arteaga, B. 2010)

## **2.9 AMINAS BIOGÉNICAS. GENERALIDADES**

Las aminas biogénicas son aquellas que se producen en ciertos alimentos como el pescado azul (escombridos) y productos fermentados como quesos, el vino o la cerveza por la acción de enzimas descarboxilasa de los microorganismos, a partir de aminoácidos libres del propio alimento. La formación de ciertas aminas biogénicas está causada por un defecto en el proceso de fermentación o por deficiencias de higiene en el proceso de fabricación y conservación (Hwang, C. y otros. 2009).

Las aminas biogénicas pueden acumularse en alimentos hasta llegar a alcanzar concentraciones elevadas de hasta 5000 ppm. Estas se forma en el pescado vía post mortem, debido a la manipulación y preservación inadecuada del mismo que conlleva a una proteólisis, que incrementa los niveles de aminoácidos libres en el músculo. Tras la captura y muerte, el pescado sufre un inmediato deterioro debido, a una primera etapa, a enzimas propias del músculo, y posteriormente a enzimas producidas por los microorganismos que rápidamente lo invaden. Generalmente los pescados almacenados en lugares con poca higiene y a temperaturas por encima de las de refrigeración, por un tiempo prolongado son susceptibles a formar grandes cantidades de histamina (Hwang, C. y otros. 2009).

La formación de las aminas biogénicas se incrementa potencialmente cuando se expone directamente el músculo y las vísceras del pescado a la acción bacteriana, es decir, durante el curso de las operaciones de evisceración y fileteado (Ramírez, N. y otros. 2006).

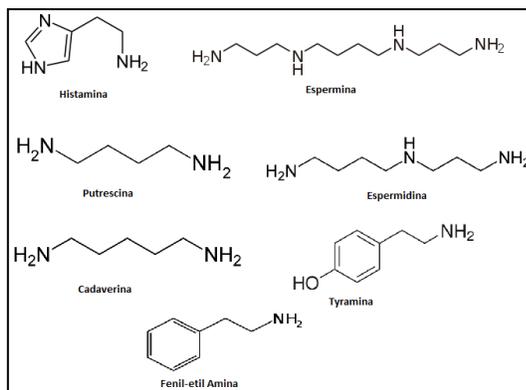
Algunas de las aminas biogénicas encontradas en la descomposición del pescado se reportan en la siguiente tabla.

**Tabla 2.** Principales aminas encontradas en la descomposición del pescado (Toribio, M. y Galceran, L. 2000)

Amina	Fórmula Molecular	Peso Molecular (g/mol)	Punto de ebullición normal (°C)
Histamina	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub>	111,15	209,5
Espermina	C <sub>10</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub>	202,34	150
Putrescina	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	88,15	160
Espermidina	C <sub>7</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub>	145,25	180
Cadaverina	C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	102,18	179
Tyramina	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO	137,179	207
Fenil-etil Amina	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N	121,18	195

Como puede observarse, estas aminas poseen una estabilidad térmica apreciable (puntos de ebullición mayores a 150°C), donde esta es debido a la cantidad de carbonos contenidos en la estructura lineal y a los anillos bencénicos que le confieren estabilidad a las mismas (Ramírez, N. y otros. 2006).

La conformación estructural de estas aminas se puede visualizar en la siguiente figura:



**Figura 8.** Fórmula semidesarrollada de las principales aminas formadas en el pescado en descomposición (Ramírez, N. y otros. 2006)

Entre las enzimas productoras de aminas, se encuentra la L-histidina-descarboxilasa (que genera histamina a partir de histidina) y su descarboxilación genera la acumulación de concentraciones de histamina, que pueden llegar a ser tóxicas en el consumo humano.

Esta última, es una amina biogénica que se produce por la acción de la actividad enzimática de ciertas bacterias, entre las cuales se encuentran *Escherichia Coli*, *Salmonella spp*, *Lactobacillus spp*, *Morganella morganii*.

### **2.9.1 Temperatura de formación de aminas biogénicas**

La temperatura es el factor más importante que influye en la calidad y velocidad del deterioro del pescado.

Tanto las reacciones enzimáticas como el rápido crecimiento microbiano están enormemente influenciados por la temperatura. Ambos procesos se aceleran a temperaturas superiores de  $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Todos los microorganismos tienen una temperatura óptima de crecimiento. Esto significa que a determinada temperatura la velocidad de duplicación o velocidad de crecimiento poblacional de los microorganismos es mayor.

En el grupo de bacterias mesófilas (bacterias con crecimiento a temperaturas de  $20\text{-}45^{\circ}\text{C}$ ) se encuentran la mayoría de bacterias que debido a su actividad enzimática sobre los aminoácidos libres en el pescado, son productoras de aminas biogénicas en presencia o ausencia de oxígeno.

## **2.10 ELABORACIÓN DE HARINA DE PESCADO A NIVEL INDUSTRIAL**

A nivel industrial la harina de pescado es elaborada a partir de materia prima fresca mediante el siguiente procedimiento (Sandbol, P. 1993):

### **2.10.1 Cocción**

El proceso de cocción se desarrolla en una caldera a una temperatura de 90°C, que consiste en un equipo cilíndrico, con eje térmico y en forma de tornillo, que permite el avance de la carga, y una camisa térmica que tiene, además de su función térmica, la de aislamiento. Los objetivos de la cocción son esterilizar, coagular la proteína y liberar los lípidos retenidos intra e intermuscularmente en la materia prima.

### **2.10.2 Prensado**

El objetivo de prensar es obtener una torta con una mínima cantidad de agua /lípidos y un licor de prensa pobre en sólidos solubles e insolubles. Con una cocción óptima, la materia debe poder soportar la presión relativamente alta que requiere para separar eficazmente el aceite. Se obtiene una mezcla de aceite y agua, y algunos sólidos son exprimidos a través de las perforaciones y el sólido remanente, conocido como torta de prensa, sale del extremo de la prensa.

### **2.10.3 Decantación**

El licor de prensa (lípidos, agua y un mínimo de sólidos solubles e insolubles) se procesa en el decantador, que consta de centrifugas horizontales, para separar los sólidos insolubles. El objetivo final es lograr una torta rica en sólidos insolubles y un mínimo de agua, aceite y solubles. El licor obtenido deberá contener una mínima cantidad de insolubles.

### **2.10.4 Centrifugación**

El licor de decanter, rico en aceite, se procesa en centrifugas verticales, las cuales separan este producto del agua y de los sólidos insolubles. Así mismo, los sólidos insolubles arrastrados de los procesos anteriores, son eliminados en forma pulsante, mediante procesos programados de vaciado de acumulaciones en el interior de los equipos.

De esta etapa se obtiene: aceite, agua de cola (compuesta por agua, sólidos solubles y un mínimo de aceite) y por otra parte, lodo de sólidos insolubles acompañados de agua, aceite y solubles. El aceite obtenido es purificado en centrifugas especiales y posteriormente deshidratado.

#### **2.10.5 Concentración**

El agua de cola debe ser concentrada a fin de eliminar el agua que la acompaña y recuperar los sólidos, que corresponden casi en su totalidad a proteínas solubles.

La deshidratación del agua de cola se obtiene mediante la evaporación del agua por tratamientos térmicos, mediante un evaporador convencional o de película descendente. En el primero, el líquido se arrastra por los tubos y por ende es sometido a temperaturas más elevadas. En el segundo el líquido se arrastra mediante una película perimetral en los tubos y se somete a menores temperaturas.

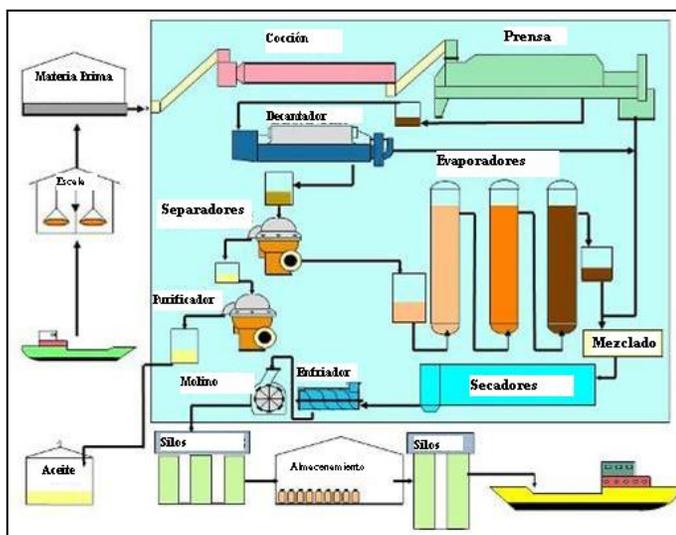
#### **2.10.5 Secado**

Consiste en deshidratar las tortas de prensa de decanter y los solubles concentrados, mezclados y homogeneizados previamente. La principal razón de secar es reducir la humedad del material no acuoso, para evitar el crecimiento de microorganismos. Se realiza a temperaturas cercanas a los 95°C.

#### **2.10.6 Molienda**

El objetivo de la molienda es producir un polvo homogéneo exento de sustancias extrañas, con buen aspecto, que pueda pesarse, ensacarse y transportarse.

A continuación se presenta un diagrama general para la realización de la harina de pescado a nivel industrial.



**Figura 9.** Elaboración de Harina de pescado (Sandbol, P. 1993)

## 2.11 EXTRACCIÓN DE AMINAS BIOGÉNICAS

En la extracción de aminos biogénicos, se usan generalmente 3 métodos de extracción que son usados a nivel analítico.

### 2.11.1 Extracción Líquida-Líquida

El primer paso es el aislamiento de los analitos de la matriz del pescado. Posteriormente se comienza con la homogenización de la muestra, para una posterior eliminación de sólidos y cambio del solvente usado si es necesario. Luego es llevada una partición ácido-base, donde la solución acida es obtenida directamente con un solvente orgánico como dietil éter o etil acetato para remover interferencias acídicas o neutras. Luego el analito es extraído con HCl. En la mayoría de los casos, las purificaciones de los analitos es alcanzada por los siguientes procesos de partición ácido-base o combinando esta técnica usando sólido de material inerte (Toribio, M. y Galceran, L. 2000).

### **2.11.2 Cromatografía Líquida de Columna**

La cromatografía líquida es basada en un proceso de separación física que envuelve una fase estacionaria y un líquido como fase móvil. Son puestos en contacto tanto la solución líquida que contiene los analitos como la fase estacionaria dispuesta en un recipiente adecuado, usualmente una columna. En general, la fase estacionaria interactúa con los analitos permitiendo la separación selectiva y, dependiendo de las condiciones de elución, la cromatografía líquida puede ser usada como una técnica de semipreparativa para coleccionar las fracciones con los diferentes compuestos (Toribio, M. y Galceran, L. 2000).

### **2.11.3 Extracción en fase sólida**

Esta puede ser considerada como un caso especial de la cromatografía líquida, donde la extracción de los analitos es llevada a cabo usando cartuchos comerciales, que típicamente contiene desde 100 mg a 500 mg de un sorbente sólido como fase estacionaria. En general, la fase sólida muestra una gran atracción por los analitos que por el solvente en donde los analitos están disueltos. Como se mencionó anteriormente, en un caso ideal, los compuestos en estudio son retenidos en la superficie del sólido, luego las interferencias son eliminadas por medio del lavado de la columna y finalmente los analitos son eluidos. Gran parte de los procedimientos en las extracciones permiten trabajar a escala microanalítica. Más aún, la sensibilidad y selectividad analítica puede ser optimizada con el uso de diferentes sorbentes y eluentes (Toribio, M. y Galceran, L. 2000).

## CAPITULO III

### MARCO METODOLÓGICO

En este capítulo se presenta el caso de estudio y la metodología empleada para el desarrollo del presente Trabajo Especial de Grado.

#### 3.1 CASO DE ESTUDIO

Se desea llevar a cabo la simulación física de vapor de un crudo extrapesado del Bloque Ayacucho en la FPO. Las propiedades del campo, se presentan a continuación:

**Tabla 3.** Propiedades del Campo del Bloque Ayacucho de la FPO

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Porosidad, $\emptyset$ , % volumen	27
Saturación de rudo, $S_o$ , % volumen	73
Relación Gas- Petróleo, RGP, $\text{pie}^3\text{N Gas/Bbl N crudo}$	79
Cantidad de $\text{H}_2\text{S}$ producto de la inyección de vapor, ppm en volumen	4000
Cantidad de $\text{CO}_2$ producto de la inyección de vapor, % Volumen	21

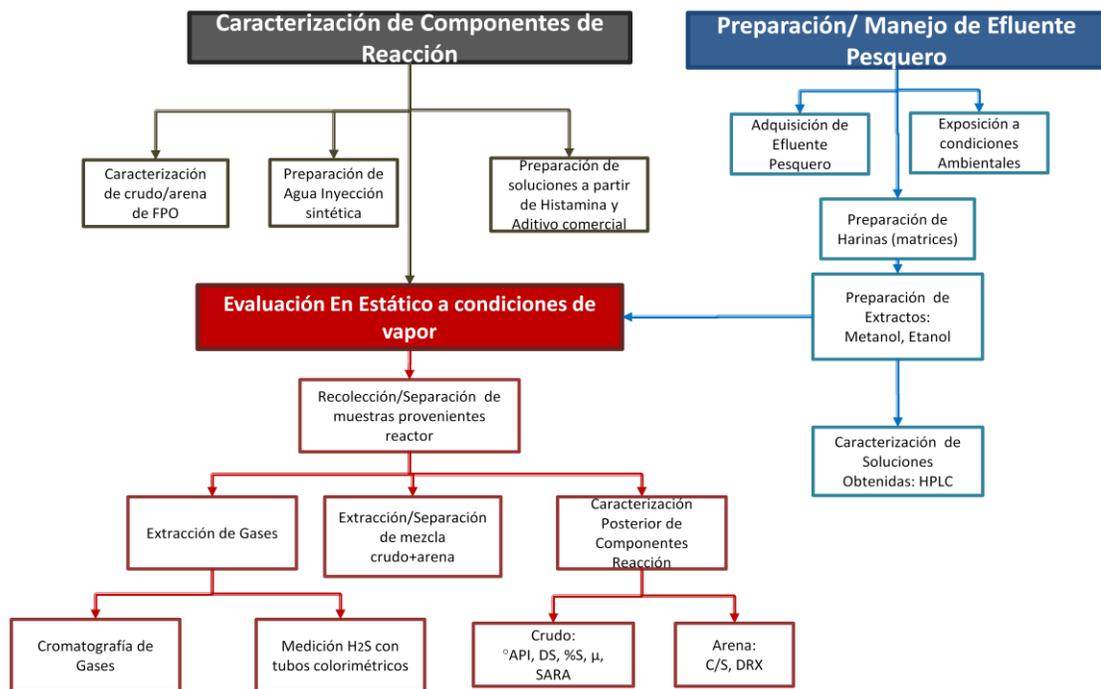
Para la realización de estas pruebas de inyección de vapor, se toman en cuenta las siguientes condiciones:

**Tabla 4.** Temperatura y Presión para las pruebas de inyección de vapor

Propiedad	Valor
Temperatura de inyección de Vapor, °C	247
Presión de Saturación, MPa (psia)	3,79 (550,13)

### 3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A continuación se presenta un esquema general de la metodología experimental desarrollada durante el trabajo especial de grado.



**Figura 10.** Esquema Experimental

### **3.2.1 Preparación y caracterización de componentes de reacción (Arena, crudo, metano, agua de inyección, soluciones de histamina en grado analítico y componente orgánico comercial)**

En esta sección se explica la preparación y caracterización de los componentes de reacción con lo cual se ejecutaron las pruebas en reactores por carga, equivalentes a la inyección de vapor saturado en un campo de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO).

#### **3.2.1.1 Caracterización del crudo pesado proveniente del Bloque Ayacucho de la FPO**

Para esta caracterización se realizaron diversos análisis al crudo, antes y después de las pruebas en estático, tanto con aditivos comerciales como con extractos preparados a partir de las matrices generadas a partir de pescado. Entre estos análisis se tiene:

##### **3.2.1.1.1 Viscosidad**

Esta medición se realizó con un reómetro modelo Anton Paar Modelo Physica MCR 301. Este mide el momento necesario para hacer girar un elemento, el husillo (“splinde”), en un fluido. Dicho husillo se mueve por medio de un motor síncrono a través de un muelle calibrado, donde los valores de momento de torsión, esfuerzo de cizalla y viscosidad como número aparecen en una pantalla digital. Este dispositivo tiene conexión a una computadora donde se permite el almacenamiento de datos y la representación real de la curva de flujo.

##### **3.2.1.1.2 Gravedad API**

La gravedad API, por sus siglas en inglés del *American Petroleum Institute*, es una medida de densidad que describe cuan pesado o liviano es el petróleo en comparación con el agua. Si los grados API son mayores a 10, es más liviano que el agua, y por lo tanto flotaría en esta.

La fórmula usada para obtener la gravedad API es la ecuación 1.

Donde:

$GE_{60^{\circ}F}$  = Gravedad específica o densidad relativa al agua a 4°C.

Esta densidad relativa tiene la siguiente ecuación:

$$\text{—————} \quad (12)$$

Para densidad relativa:

Esta densidad de petróleo se calcula según la norma ASTM D 70-09, ya que este método cubre la determinación de la densidad relativa y la densidad de los materiales bituminosos semi-sólidos, asfaltos y cementos mediante el uso de un picnómetro.

#### **3.2.1.1.3 Análisis SARA**

En este análisis se separaron las muestras de crudo en sus diferentes grupos constituyentes: saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos a partir de una muestra de maltenos, empleando HPLC. En la separación de compuestos el nivel de eficiencia está principalmente determinado por la selección de la fase móvil que es el solvente que es continuamente aplicado al relleno de la columna; y la fase estacionaria que está constituida por el soporte sólido o relleno de la columna sobre la cual la fase móvil fluye continuamente.

#### **3.2.1.1.4 Destilación Simulada**

Esta se realizó según la norma ASTM D 2887 donde se determinó la distribución del rango de ebullición de los productos provenientes del crudo. Esta destilación es realizada a partir de cromatografía de gases, donde es usada una columna empacada para eluir los componentes de hidrocarburos de la muestra, con la finalidad de aumentar la temperatura del sistema.

#### **3.2.1.1.5 Contenido de Azufre**

Estos análisis fueron realizados de acuerdo a la norma ASTM 1552-08 por medio de la cual se calcula el azufre total en productos de petróleo que contengan al menos 0.06% de masa en azufre y comience a destilar por encima de los 177°C. Este consiste en la combustión de la muestra dentro de dicho horno a 1371 °C con atmósfera de oxígeno. La mayor cantidad de azufre presente es convertido a SO<sub>2</sub>,

donde es medido con un detector infrarrojo luego de la remoción de humedad y polvo mediante trampas.

### **3.2.1.2 Caracterización de la arena proveniente del Bloque Ayacucho de FPO**

Estos análisis fueron realizados de igual manera antes y después de las pruebas en estático con aditivos comerciales y con las soluciones obtenidas a partir de harina de pescado. Se basa principalmente en dos análisis, composición de azufre/carbono y Difracción de Rayos X.

#### **3.2.1.2.1 Composición de azufre y carbono**

Esta prueba se realizó según la norma ASTM E-1090. Para la medición de azufre la muestra es quemada en presencia de oxígeno que convierte el azufre de la muestra en dióxido de azufre. El azufre es medido usando espectrometría infrarroja de absorción, donde el  $\text{SO}_2$  absorbe la energía infrarroja con una longitud de onda dentro del espectro infrarrojo. La energía de esta longitud de onda es absorbida, el gas pasa a través de una celda en donde la energía infrarroja es tramitada, otros tipos de energía infrarroja son eliminadas de alcanzar el detector por medio de un filtro con una longitud de onda precisa.

#### **3.2.1.2.2 Difracción de Rayos X**

Esta evaluación se realizó a través del método de polvo cristalino, a través de la norma ASTM D-5291-02, donde la muestra se pulveriza lo más finamente posible y se coloca en una cámara. En esta cámara un haz monocromático de rayos X pasa a través de un colimador dentro de un cilindro de metal en el centro del cual se encuentra la muestra de polvo. Los haces difractados al incidir sobre la muestra se registran en una delgada película fotográfica localizada en el interior de la pared del cilindro. La mayor aplicación del método del polvo es la identificación mineral, para la cual no es necesario conocer la estructura o simetría del mineral. Cada mineral tiene su propio diagrama de polvo característico diferente del de cualquier otro.

### 3.2.1.3 Preparación Agua de Inyección Sintética

El agua de inyección sintética fue preparada siguiendo el procedimiento del *American Petroleum Institute (API) RP 45: Recommended Practice for Analysis of Oil- Field Waters*. Las características del agua de inyección se resumen en la siguiente tabla:

**Tabla 5.** Caracterización del agua de inyección sintética

Ión	Fórmula Química	Concentración (g/L)
Sodio	Na <sup>+</sup>	0,2464
Carbonato	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	0,0840
Cloruro	Cl <sup>-</sup>	0,0350
Sulfato	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0,1085
Bicarbonato	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,2759

### 3.2.1.4 Preparación de soluciones de histamina de grado analítico y componente orgánico comercial

Fueron preparadas soluciones de histamina de grado analítico a concentraciones de 1, 2, 5 % p/p, 2000 y 5000 ppm. De igual manera se prepararon soluciones de un componente orgánico comercial a las mismas concentraciones que para las soluciones de histamina respectivamente. El procedimiento seguido se describe a continuación:

- Pesar la cantidad correspondiente del aditivo a emplear para preparar 50 g de solución. Ejemplo: Para 5% en p/p se pesan 2.5 gramos del aditivo, para 2000 ppm se pesan 0,1 gramos del mismo.
- Trasvasar la cantidad medida a un matraz aforado de 50 ml.
- Llenar con 50 gramos de agua destilada el matraz.
- Agitar vigorosamente durante 3 minutos.

### **3.2.5 Selección de matrices y solventes para extracción de aminos biogénicos en el efluente pesquero**

Esta sección está orientada al procedimiento a seguir para generar las matrices a partir del efluente pesquero en descomposición, además de la preparación/evaluación de los extractos realizados con dichas matrices.

#### **3.2.5.1 Exposición del efluente pesquero a condiciones ambientales**

Con el objetivo de inducir la formación de aminos biogénicos en el efluente pesquero, este una vez adquirido, se expuso al medio ambiente donde la temperatura promedio del sitio es de 25°C y la humedad relativa promedio del lugar es de 70%. Fue colocado en dos recipientes con tapas semi-abiertas y con presencia de 50 ml de agua en dichos recipientes.

El efluente es dividido en 3 partes iguales, donde una parte es dejada en exposición durante 24 horas, la segunda parte durante 48 horas y la tercera y última durante 72 horas seguidas de exposición.

#### **3.2.5.2 Generación de diversas matrices: Preparación de Harinas de pescado**

El siguiente procedimiento fue seguido para la preparación de harinas de pescado a partir del efluente puesto en descomposición durante 24, 48 y 72 horas. Con esto, se generaron 3 diferentes matrices diferentes a partir de un mismo efluente, donde el contenido de aminos biogénicos pudiera estar variando en cada caso según su tiempo de exposición a condiciones ambientales. Este procedimiento de preparación de harinas de pescado, es adaptado a escala de laboratorio, proveniente del preparado industrial de la misma, tomado de nueva tecnología en producción de harina de pescado para piensos (Sandbol, P. 1993).

El procedimiento es como sigue:

- Colocar la muestra en un reactor tipo batch de acero AISI 316 marca Parr de 500 ml de capacidad, se llena con 200 ml agua destilada. Posteriormente es tapado y se calienta a 121 °C mediante una chaqueta de calentamiento, temperatura que es controlada gracias en el sistema. Una vez se alcance la temperatura, se mantiene el calentamiento por 45 minutos. Se deja enfriar a temperatura del lugar.

- El cocido resultante una vez enfriado, se filtra a través de un kitasato conectado a una línea de vacío de -68,95 MPa (-4,5 psia) de presión de succión. Al kitasato se le coloca un embudo Buchner que contiene papel filtrante N° 2. A medida que se va filtrando, toda la muestra líquida va pasando al kitasato, esta es llamada agua de prensado. Los restos sólidos van formando una llamada torta de prensado que se va acumulando en el papel filtrante.
- Dejar decantar el agua de prensado en una nevera por aproximadamente 12 horas, posteriormente los sólidos remanentes de la muestra son agregados a la torta de prensado.
- El líquido remanente es colocado en un baño de agua a 75°C durante 1 hora, con el fin de evaporar la mayor parte del agua encontrada en la muestra. La muestra sólida remanente es colocada junto a la torta de prensado.
- La torta de prensado es colocada en un horno a 65 °C durante 2 días, de manera de reducir la humedad de la muestra al mínimo.
- Una vez reducida la humedad total de la muestra al mínimo, la misma es molida en partes finas, mediante el uso de un molino durante 3 minutos.
- El resultante es una harina de pescado totalmente molida, con olor característico a pescado en descomposición y con un porcentaje de humedad menor al 5%.

A continuación se presenta una tabla con las diferentes harinas (matrices) a evaluarle el contenido de aminos biogénicos, que incluye dos matrices adicionales que corresponden a harinas de Atún y Sardina adquiridas industrialmente.

**Tabla 6.** Matrices estudiadas en cuanto al contenido de aminos biogénicas

<b>Matriz</b>	<b>Descripción</b>
<b>H24</b>	Harina preparada a partir de pescado con 24 horas de descomposición
<b>H48</b>	Harina preparada a partir de pescado con 48 horas de descomposición
<b>H72</b>	Harina preparada a partir de pescado con 72 horas de descomposición
<b>Hatún</b>	Harina de Atún adquirida comercialmente
<b>Hsardina</b>	Harina de Sardina adquirida comercialmente

### **3.2.5.3 Selección del solvente más adecuado para extracción de aminos: Preparación de los extractos**

Para este procedimiento se empleó como referencia el trabajo de Custódio, F., Tavares, E., Abreu, M. (2006), en el cual se usaron varios solventes para extraer aminos biogénicas del queso parmesano. Entre los métodos destacan la extracción con metanol y etanol.

Estos solventes fueron escogidos en la realización del Trabajo Especial de Grado, para usarse en la extracción de aminos biogénicas en las matrices generadas, con el fin de determinar el solvente más eficiente en cuanto a la concentración final de dichas aminos.

#### **3.2.5.3.1 Extracción con metanol/etanol**

Fue seguido el mismo procedimiento para la extracción de aminos biogénicas contenidas en las matrices, tanto para metanol como para etanol. El procedimiento se describe a continuación:

- Se pesan 4 gramos de muestra de la matriz a emplear y se miden 20 ml del solvente. Agregar ambos a un beaker de 150 ml. Agitar la muestra con un agitador magnético a una intensidad de 7 por aproximadamente 10 minutos.
- La solución resultante es colocada en un baño de agua a 60 °C durante 15 minutos.

- Dejar enfriar la muestra a temperatura ambiente y transferir la muestra a un balón aforado de 50 ml.
- Completar hasta la línea de aforo con solvente fresco.
- Centrifugar la muestra por 10 minutos a 2500 rpm.
- Filtrar el sobrenadante a través de papel de filtro N° 1.
- El residuo sólido extraerlo 1 vez más bajo el mismo procedimiento anterior, pero esta vez con 7 ml iniciales del solvente usado.
- Luego de realizada la segunda extracción, recolectar ambos extractos en un mismo envase de vidrio con tapa, refrigerar a una temperatura no mayor de 5 °C.

Al completar la extracción con ambos solventes en las 5 diferentes matrices generadas, se obtendrán 10 extractos que fueron evaluados posteriormente. En la siguiente tabla se muestra la descripción y nombres asignados para cada caso. Además de esto, se muestra la leyenda asignada a los solventes puros.

**Tabla 7.** Extractos obtenidos a partir de metanol y etanol en las diferentes matrices

<b>Extracto</b>	<b>Descripción</b>
<b>H1</b>	Extracto de aminas biogénicas a partir de metanol y H24
<b>H2</b>	Extracto de aminas biogénicas a partir de metanol y H48
<b>H3</b>	Extracto de aminas biogénicas a partir de metanol y H72
<b>H4</b>	Extracto de aminas biogénicas a partir de metanol y Hsardina
<b>H5</b>	Extracto de aminas biogénicas a partir de metanol y Hatún
<b>H1*</b>	Extracto de aminas biogénicas a partir de etanol y H24
<b>H2*</b>	Extracto de aminas biogénicas a partir de etanol y H48
<b>H3*</b>	Extracto de aminas biogénicas a partir de etanol y H72
<b>H4*</b>	Extracto de aminas biogénicas a partir de etanol y Hsardina
<b>H5*</b>	Extracto de aminas biogénicas a partir de etanol y Hatún
<b>Puro</b>	Metanol puro
<b>Puro*</b>	Etanol puro

### 3.2.5.3.2 Caracterización de los extractos obtenidos mediante Cromatografía Líquida de Alta definición (HPLC)

Consiste en una técnica de separación de mezclas líquidas, en la cual se tiene un medio poroso acoplado a un soporte de vidrio que funciona como fase estacionaria, por medio del cual el líquido o disolvente (fase móvil) va eluyéndose y separándose a medida que se desplaza a través del medio. Vale destacar que esta caracterización determinó la presencia de aminas biogénicas en los diferentes extractos realizados.

### 3.2.6 Evaluación en estático a condiciones de inyección de vapor

A continuación se presenta una tabla con todos los aditivos evaluados en esta sección.

**Tabla 8.** Aditivos evaluados durante las pruebas en reactores por carga

<b>Aditivo</b>	<b>Descripción</b>
<b>H5%</b>	Solución acuosa de Histamina de grado analítico al 5% p/p
<b>H2%</b>	Solución acuosa de Histamina de grado analítico al 2% p/p
<b>H1%</b>	Solución acuosa de Histamina de grado analítico al 1% p/p
<b>H5000</b>	Solución acuosa de Histamina de grado analítico a 5000 ppm p/p
<b>H2000</b>	Solución acuosa de Histamina de grado analítico a 2000 ppm p/p
<b>C5%</b>	Solución acuosa del componente Orgánico Comercial al 5% p/p
<b>C2%</b>	Solución acuosa del componente Orgánico Comercial al 2% p/p
<b>C1%</b>	Solución acuosa del componente Orgánico Comercial al 1% p/p
<b>C5000</b>	Solución acuosa del Componente Orgánico Comercial a 5000 ppm p/p
<b>C2000</b>	Solución acuosa del Componente Orgánico Comercial a 2000 ppm p/p
<b>H1</b>	Extracto de aminas biogénicas a partir de metanol y H24
<b>H2</b>	Extracto de aminas biogénicas a partir de metanol y H48
<b>H3</b>	Extracto de aminas biogénicas a partir de metanol y H72
<b>H4</b>	Extracto de aminas biogénicas a partir de metanol y Hsardina
<b>H5</b>	Extracto de aminas biogénicas a partir de metanol y Hatún
<b>H1*</b>	Extracto de aminas biogénicas a partir de etanol y H24
<b>H2*</b>	Extracto de aminas biogénicas a partir de etanol y H48
<b>H3*</b>	Extracto de aminas biogénicas a partir de etanol y H72
<b>H4*</b>	Extracto de aminas biogénicas a partir de etanol y Hsardina
<b>H5*</b>	Extracto de aminas biogénicas a partir de etanol y Hatún
<b>Puro</b>	Metanol Puro
<b>Puro*</b>	Etanol Puro

Estas pruebas fueron llevadas a cabo en 4 autoclaves de acero AISI 316 marca Parr de aproximadamente 500 ml de capacidad, equipados con chaqueta de calentamiento y controladores de temperatura diseñados para resistir una temperatura máxima de 350°C y 21.000KPa (3046 psia). Vale destacar que estas pruebas son realizadas para las soluciones acuosas de histamina de grado analítico, componente orgánico y para los extractos obtenidos a partir de las matrices de pescado.

El procedimiento comienza como sigue a continuación:

- Los reactores son cargados con arena, agua de inyección, crudo y 5 ml de la solución en cuestión, con una relación másica de crudo/agua igual a 1,3. El cálculo de las fases se realizó según el anexo 1.
- Luego de ser cerrado, conectar a una línea de vacío a -68,95 KPa (-4,5 psia) durante 30 minutos.
- Inyectar de 1.379 KPa (214,5 psia) de metano al sistema de reacción.
- Conectar el reactor al controlador, colocando el set point de este último en 247 °C, temperatura a la cual se espera alcanzar una presión de 1.379 KPa (214,5 psia).
- Desde el momento en que se alcancen las condiciones deseadas, dejar el sistema montado (en calentamiento) durante 24 horas.
- Terminado el tiempo de reacción, dejar enfriar el reactor a temperatura ambiente hasta alcanzar sus condiciones iniciales de presión y temperatura.

### **3.2.7 Recolección y separación de muestras provenientes del reactor**

De igual manera, estas pruebas fueron realizadas tanto para las pruebas en estático con soluciones acuosas de histamina en grado analítico y componente orgánico comercial, como con los extractos obtenidos a partir de la harina de pescado, con la finalidad de evaluar el efecto del uso de estos componentes básicos en los fluidos luego de la reacción.

### 3.2.7.1 Extracción de gases

Con el fin de ejecutar la extracción de los productos gaseosos del reactor, específicamente del sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), se realizó un montaje con una columna de policarbonato de magnesio empacada con anillos tipo O marca vitón, a fin de extraer la humedad contenida en los gases.

El montaje consistió en una tubería conectada a la válvula de salida de reactor, donde su otro extremo es insertado a la columna empacada, donde se permite el flujo de los gases de reacción del reactor a través de la columna. En su salida superior la columna posee una manguera conectada, donde en un principio se conecta una bolsa de recolección de gases, para tomar una muestra de los mismos y ser analizados posteriormente por medio de cromatografía de gases.

Luego de tomada la muestra, el procedimiento se sigue de la siguiente manera:

- A la misma manguera se le inserta el tubo colorimétrico marca GASTEC para medición de  $H_2S$  en un rango correspondiente de 100-4000 ppm para comprobar la formación del gas dentro del reactor. Este último conectado a una bomba de muestreo de gases modelo GASTEC GV-100S el cual permite obtener una medición en el tubo colorimétrico realizando vacío en la misma, halando el asa para obtener 50 o 100 ml de volumen de vacío.



**Figura 11.** Bomba de muestreo de gases marca GASTEC GV-100S

- Posteriormente se abre a media apertura la válvula de salida de gases del reactor, se hala el pistón de la bomba hasta obtener una embolada de 50 ml durante 15 segundos (de adentro hacia fuera), permitiendo el paso de gas a través del tubo colorimétrico. Inmediatamente el tubo colorimétrico cambiará de color blanco a marrón oscuro, permitiendo la lectura final de H<sub>2</sub>S. Tomar nota de la lectura registrada en el tubo colorimétrico. Esta medición tiene un error asociado del 25%.

### **3.2.8 Cromatografía de gases**

Esta se le realizó a la muestra de gases proveniente del punto 3.2.7.1 y según la norma UOP 539 IHS. Consiste en la determinación de la composición por medio de cromatografía gaseosa. El hidrógeno y helio son determinados en una columna de tamiz molecular usando nitrógeno y un detector de conductividad térmica. Los componentes restantes son determinados mediante hidrógeno, en una serie de 4 columnas conectadas por válvulas rotativas. Los resultados cuantitativos son obtenidos a través de la medición de las áreas de los picos grabados por la aplicación de los factores de respuesta individuales, seguido de la normalización al 100%.

### **3.2.9 Extracción de mezcla crudo+arena**

Luego de tomada la muestra de gas del reactor, abrir el mismo y dejar que circulen los gases durante 30 minutos a través de una campana de extracción.

Recolectar en un envase con tapa la mezcla obtenida, para una posterior separación de la arena y el crudo.

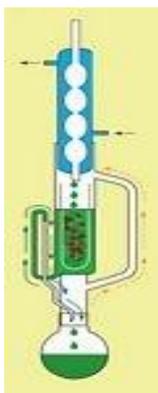
#### **3.2.9.1 Separación de la mezcla de crudo con arena**

Esta sección está basada en la extracción Soxhlet donde se separó el crudo de la arena a través del uso de un solvente; y la posterior destilación al vacío para separar dicho solvente del crudo.

### 3.2.9.1.1 Extracción Soxhlet

Consiste básicamente en el lavado sucesivo de una mezcla sólida (crudo+arena) con un determinado solvente de bajo punto de ebullición normal de 40°C (diclorometano), que va “lavando ó extrayendo” de la mezcla, los componentes más solubles en él.

El sistema de extracción Soxhlet está constituido por 3 partes esenciales que en conjunto permiten la extracción en fase sólida de un componente, el cual no podría ser volatilizado en fase gas. Este sistema de extracción lo constituye: un matraz de base redonda que contendrá el disolvente volátil, un contenedor intermedio en el cual se colocará la muestra en un cartucho que está abierto en su parte superior (contenedor de muestra a base de celulosa conocido como dedal) siendo poroso al disolvente y a la posterior disolución del analito. Por último se tiene el condensador en la parte superior, como se observa en la figura siguiente:



**Figura 12.** Sistema de extracción Soxhlet (Arteaga, B. 2010)

Montaje del sistema de extracción: consiste en montar la muestra (dedal con muestra) en el recipiente intermedio del sistema. Seguidamente se verifica que el balón inferior donde se coloca el solvente se encuentre limpio y se procede a llenarlo hasta la mitad aproximadamente con el solvente a emplear.

De esta manera se logró obtener la arena que queda remanente en el dedal y una mezcla diclorometano-crudo que es tratada posteriormente para recuperar el diclorometano. La arena es recolectada para posteriormente caracterizarla.

### **3.2.9.1.2 Destilación al vacío de la mezcla crudo con diclorometano**

Empleada para separar la mezcla de crudo/diclorometano obtenida en la extracción Soxhlet. Para esta operación se utilizó un rotavaporador marca Büchi, modelo R-205, equipado con un baño de calentamiento modelo B-490 con una temperatura máxima de operación de 180°C, capacidad de vacío máxima de 1 KPa (14,35 psia) y un controlador de presión.

Cada mezcla obtenida se colocó en un balón de 500 ml y se sumergió en el baño de agua a 60°C mientras un rotor mantenía al balón en agitación constante. El solvente se separó por diferencia de volatilidad donde sus vapores pasaron al condensador para ser recuperados como líquido en el balón que se encuentra justo debajo del tubo condensador. El proceso se efectuó a una velocidad de agitación de 100 rpm durante 1 hora.



**Figura 13.** Rotavaporador Büchi modelo R-205

## CAPÍTULO IV

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación se presenta la caracterización del crudo y arena utilizados para el desarrollo del trabajo experimental

#### 4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPONENTES DEL SISTEMA DE REACCIÓN

En esta sección se analizará en detalle los componentes obtenidos en cada sistema de reacción estudiado, estos están conformados por la caracterización inicial del crudo y la arena de reacción, los extractos (al igual que sus respectivas matrices), la caracterización final del crudo y la arena de reacción, además de los gases resultantes de la reacción.

##### 4.1.1 Caracterización inicial del crudo virgen y arena empleados

A continuación se presenta una tabla con la caracterización inicial para el crudo virgen y arena empleados.

**Tabla 9.** Caracterización del crudo virgen y arena empleada

<b>Fracciones (% p/p)</b>	
Saturados	7±1
Aromáticos	35±1
Resinas	47±1
Asfaltenos	11±1
Azufre en crudo	3,48±0,14
Gravedad API	8,4±0,6
Viscosidad a 50°C (Pa.s)	32±1
Azufre en Arena	0,18±0,01
Carbono en Arena	1,05±0,01
Minerales en la Arena	SiO <sub>2</sub> , KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>

Como puede observarse las características del crudo corresponden a un crudo extrapesado, donde la clasificación hecha de la gravedad API en el capítulo II Sección 2.3, lo ubica dentro de este grupo, además de poseer una baja fracción de saturados (fracción más liviana del crudo) respecto a la fracción de resinas por ejemplo, que es una fracción donde están contenidos compuestos de elevado peso molecular (Clark. P. y otros. 1989). Además, su viscosidad también es bastante elevada, respecto a cortes de crudo más livianos, como lo son las naftas.

En cuanto a la arena se puede decir que contiene pequeñas cantidades de compuestos carbonados distribuidos en sus poros, debido a la presencia del elemento carbono en su estructura, donde estos pudieran estar enlazados a heteroátomos como lo es el azufre, ya que este está presente en la caracterización realizada, pero por supuesto en menor proporción respecto al carbono.

Los minerales contenidos en la arena, como el  $\text{SiO}_2$ , conocido como cuarzo, es el principal mineral contenido en la mayoría de los yacimientos venezolanos. Además la presencia del feldespato alcalino potásico, sugiere que este mineral puede participar como catalizador durante el decurso de las reacciones entre el agua y el crudo.

#### **4.1.2 Determinación de histamina en los extractos obtenidos por medio de Cromatografía Líquida de Alta Definición (HPLC)**

Para la evaluación de contenido histamínico en los diferentes extractos, se emplearon dos métodos, uno para detectar la presencia de histamina en los diversos sistemas, es decir el método de adición estándar, que consiste en agregarle solución patrón de histamina a cada uno de los extractos de etanol/metanol, con el fin de detectar la presencia de amina biogénica en los mismos. El segundo método usado es para cuantificar la cantidad de aminas biogénicas, en el cual se miden las áreas de los picos en los cromatogramas realizados para cada extracto, de manera de poder calcular la posible concentración de histamina a partir de una curva de calibración estándar, realizada con diversos patrones de histamina de concentración conocida. Con esta curva de calibración estándar se obtienen áreas de pico correspondientes a

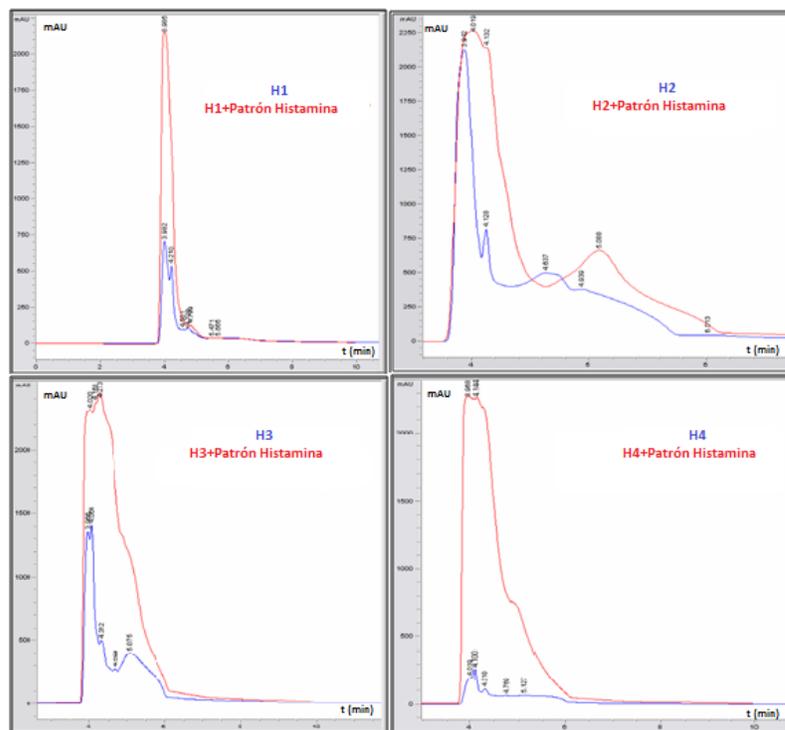
dichas concentraciones de histamina conocidas, con lo cual se construyó una recta que tiene la siguiente ecuación:

$$(13)$$

De esta manera cada área de pico registrada para cada uno de los extractos obtenidos corresponde a una concentración de histamina.

#### 4.1.2.1 Detección de la presencia de histamina en los diversos extractos empleados

A continuación se presentan los resultados obtenidos para el primer método de identificación por adición estándar:



**Figura 14.** Análisis cromatográfico para los sistemas H1, H2, H3 y H4

Para estos 4 casos se detectó la presencia de histamina en los extractos puros al coincidir el tiempo de retención de cada uno alrededor de los 4 minutos, ya que en un

sistema cromatográfico estable, el tiempo de retención de un soluto particular es constante, y por lo tanto puede utilizarse para identificar ese soluto. Así, aunque la cromatografía es primordialmente una técnica de separación, es posible identificar los compuestos separados de una mezcla compleja por medio de sus tiempos de retención (Cromatografía, Aspectos generales. 2012).

De esta manera, el método de adición estándar se puede utilizar para verificar el tiempo de retención del compuesto en cuestión. Por lo que en este caso comparando con las soluciones patrones se está tratando con histamina o una familia de ellas que poseen un tiempo de retención similar.

Se puede destacar que la resolución de la columna no fue la mejor, ya que no se permitió la separación de los picos apropiadamente, lo que es indicativo que posiblemente en cada caso se estén detectando otros compuestos con tiempos de retención muy similares.

Este solapamiento de picos se debe a la falta de un agente derivatizante pre o post columna como el *o*-ftalaldehído, empleado en los trabajos de Custódio, F., Tavares, E., Abreu, M. (2006). Este tiene como función la formación de derivados detectables a otras longitudes de onda o fluorescentes, ya que a la longitud de onda empleada está en un valor de 215nm, donde el solvente y otros componentes pueden absorberse en esta región del espectro. Por lo que las medidas realizadas posteriormente presentan un porcentaje de error debido a este hecho.

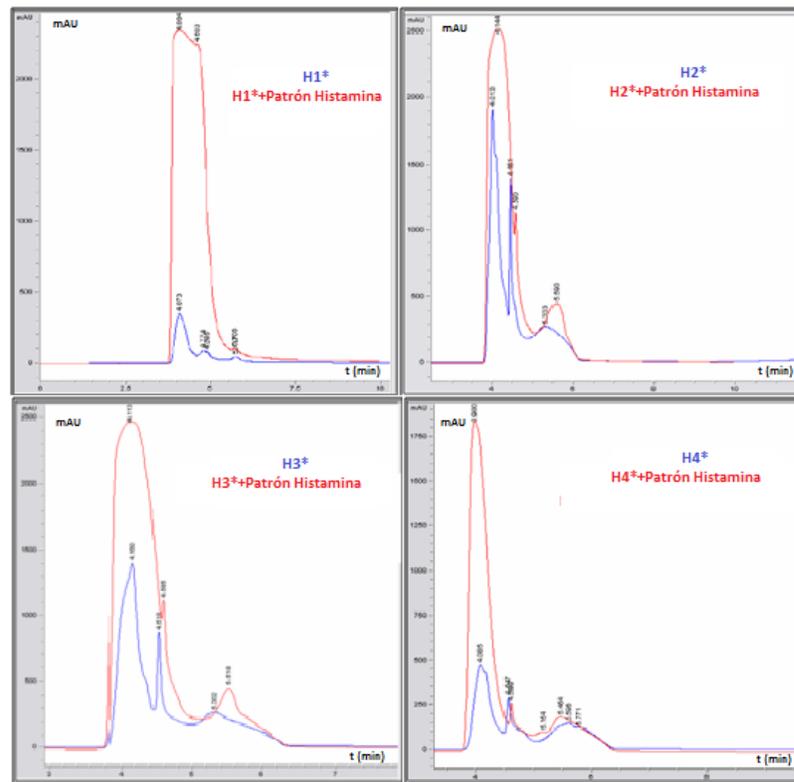
Se puede destacar que el extracto H2 presenta la mayor cantidad de histamina (o familia de aminas) presente de los 4 extractos, ya que el mismo al llegar al tiempo de retención de la histamina, la absorbancia es mayor que en el resto de los extractos puros. Al agregarle a este sistema la solución patrón de histamina, la absorción aumenta muy poco respecto al extracto puro, con la diferencia de que aumenta el ensanchamiento del pico, indicativo de que se está reteniendo por más tiempo el analito en la columna.

Para el caso de H4 puede observarse que fue el extracto con menos absorbancia en la longitud de onda empleada, lo que puede ser indicativo de la poca presencia de histamina y otro conjunto de aminas biogénicas, en la harina de sardina de donde se obtuvo este sistema.

H3 es el extracto que puede presentar mayor cantidad de histamina después de H2, mientras que H1 pudiera estar presentando una importante cantidad de histamina, debido a la buena definición del pico y área bajo la curva presentado.

En cuanto al agregado del patrón de histamina, ha de destacarse que el pico crece en forma ascendente en el mismo punto (o cercano) de retención de la muestra problema, hecho que acentúa la presencia de histamina en los sistemas estudiados.

A continuación se presenta la gráfica obtenida para los extractos que van desde H1\* hasta H4\*:



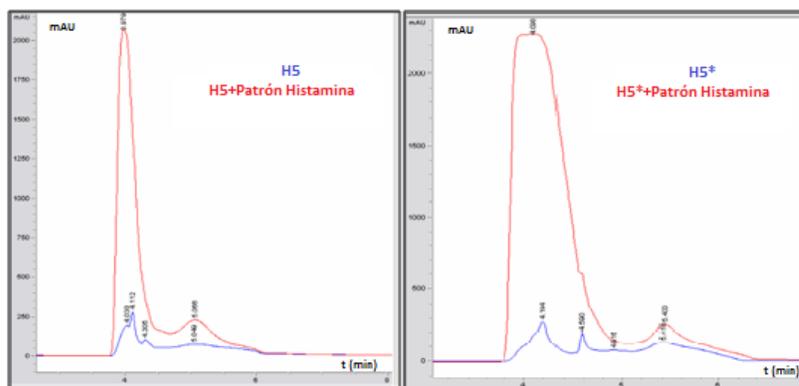
**Figura 15.** Análisis cromatográfico para los sistemas H1\*, H2\*, H3\* y H4\*

Una vez más se puede observar que la absorbancia para H2\* es mayor que en los otros casos, esto quiere decir que además de existir una buena extracción de Histamina por el etanol, la harina preparada a partir del efluente con 48 horas de descomposición, posiblemente contenga el mayor porcentaje de histamina formada.

De los sistemas mostrados, H1\* presenta la menor cantidad de histamina extraída, al igual que el caso de H4\*, por presentar la menor cantidad de absorbancia.

En el caso de H4\* coincide con el caso de H4, al tener poca formación de compuestos absorbidos en la longitud de onda empleada y por supuesto provienen de una harina de sardina realizada con pescado fresco y procesado a nivel industrial, la cual teóricamente presenta poca formación de aminas biogénicas.

Por último se tiene las gráficas obtenidas para los sistemas H5 y H5\*.



**Figura 16.** Análisis cromatográfico para los sistemas H5 y H5\*

Estos sistemas tienen una baja absorbancia en el tiempo de retención de interés, por lo que una vez más es indicio de que existe poca presencia de compuestos amínicos en una harina de pescado virgen, en este caso harina de atún.

#### 4.1.2.2 Cuantificación de histamina en los diversos extractos empleados

En este caso se realizó la cuantificación mediante el método de estándar externo en condiciones de triplicado. Vale destacar que estos valores presentan un error del 20% aproximadamente.

A continuación se presenta la tabla representativa de la cantidad de histamina encontrada en cada extracto:

**Tabla 10.** Concentración final de histamina para cada uno de los extractos

Extracto	Histamina (ppm)
H1	576,85
H2	1471,69
H3	747,34
H4	81,92
H5	80,48
H1*	273,89
H2*	1436,34
H3*	836,23
H4*	296,09
H5*	89,71

Como ha de esperarse por el método cualitativo de adición estándar, los extractos que presentan mayor porcentaje de histamina son H2 y H2\*. Esto es debido a que estos provienen de una matriz de efluente de pescado, donde se presume existe la mayor generación de aminas biogénicas. Ambas presentan una concentración de histamina muy parecida, por lo que la eficiencia en la extracción no tiene una diferencia marcada en esta harina para los extractos usados.

Analizando los sistemas H4, H4\*, H5 y H5\* se puede observar que coincide con lo discutido en la sección 4.1.2.1, en la cual se está en presencia de harinas vírgenes (pescado procesado fresco, con poca descomposición), el cual no poseen un contenido apreciable en aminas biogénicas.

Los extractos H3 y H3\* presentan una concentración parecida en cuanto a la histamina, mientras que en los sistemas H1 y H1\*, la eficiencia en la extracción está dominada por parte del extracto de metanol, por lo que la eficiencia global en extracción está ligada a este solvente como bien se referencia en los trabajos de Custódio, F., Tavares, E., Abreu, M. (2006).

En cuanto a cuán eficiente es un solvente respecto a otro, se puede observar que sacando un promedio de concentración de histamina para cada solvente usado, el solvente metanol es un poco más eficiente en la extracción con un promedio de 591,66 ppm de histamina extraídos en las 5 harinas estudiadas, respecto al etanol usado que tiene un promedio de histamina de 586,45 ppm para los extractos realizados. Sin embargo se puede notar que ambos son bien eficientes en la extracción de aminos ya que sólo difieren en pequeñas cantidades.

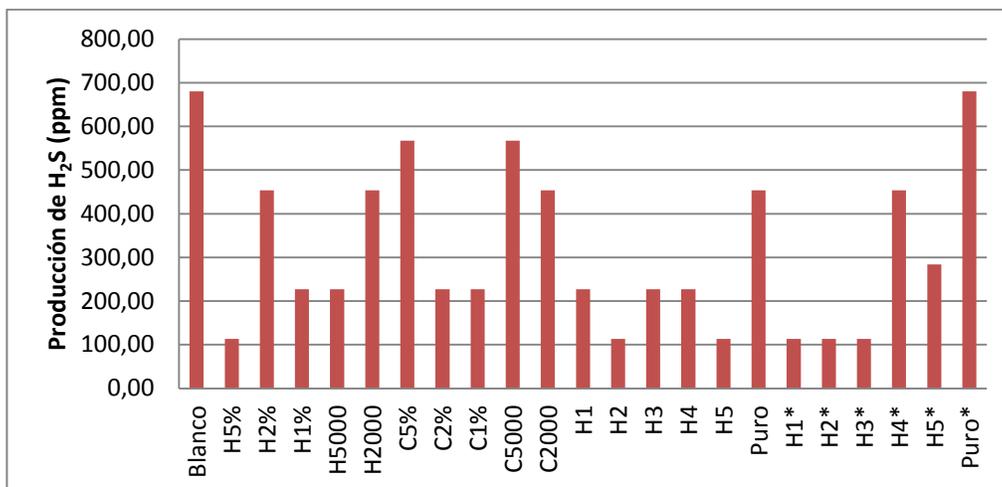
Esta relativa diferencia de extracción de aminos, es posiblemente debido a que el metanol es un compuesto que forma puentes de hidrógeno con más facilidad que el propio etanol, debido a que el primero es más ácido que el segundo ( $pK_a=15,5$  para metanol y  $pK_a= 15,9$  para etanol) (monografías.com, 2012) . Por lo que los puentes de hidrógeno formado por el metanol con los compuestos amínicos son más fuertes en comparación a los obtenidos por el etanol y las propias aminos.

#### **4.1.3 Caracterización de los gases generados producto de las pruebas con condiciones equivalentes a inyección de vapor saturado en un campo de la FPO**

A continuación se presenta una sección dedicada al efecto de los aditivos empleados en la producción final de  $H_2S$  y otra dedicada al resto de los gases encontrados en los sistemas.

##### **4.1.3.1 Efecto de los aditivos empleados en la producción final de $H_2S$**

A continuación se presenta un gráfico representativo de la producción de  $H_2S$  para los diversos sistemas de simulación de inyección estudiados



**Figura 17.** Influencia de los aditivos en la producción de H<sub>2</sub>S

Los componentes volátiles C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub> y el H<sub>2</sub>S provienen principalmente de la descomposición de los componentes orgánicos contenidos en el crudo, donde el agua reacciona con estos componentes y donde la formación de H<sub>2</sub>S está conectada con la formación de CO, CO<sub>2</sub> y los propios hidrocarburos livianos (Clark. P. y otros. 1989).

En la figura 17 se puede observar que los extractos con metanol y etanol en general fueron más efectivos en el secuestro de H<sub>2</sub>S que los sistemas tratados con soluciones del componente orgánico comercial e histamina. Esto es debido a la existencia de un grupo de aminas biogénicas producidas durante la descomposición del efluente de pescado, entre las cuales podrían estar presentes la histamina, cadaverina, putrescina, agmatina, entre otras; que potencian el efecto secuestrante del H<sub>2</sub>S como un conjunto o grupo amino secuestrante, a diferencia de las soluciones preparadas con histamina, en el cual se tiene el efecto de una sola amina, por tanto menor capacidad secuestrante.

Para comprobar esto, obsérvese que en los sistemas donde se tiene presencia de H5% y H2, se redujo el H<sub>2</sub>S en un 83,33% respecto al valor del sistema blanco. Sin embargo ha de destacarse que estas soluciones son diferentes en cuanto a la concentración de histamina, la solución H5% posee una concentración de histamina

del 5% en p/p, mientras que según la tabla 10, la concentración de histamina es de 1472 ppm. Este hecho pone de manifiesto que esta concentración de aminas para el extracto no es sólo de histamina, sino un posible grupo de aminas, ya que estas al tener una concentración de casi 1500ppm, tienen un efecto secuestrante que es equivalente a una solución de sólo histamina al 5% en p/p.

A continuación se presenta una tabla comparativa en cuanto al porcentaje de disminución de H<sub>2</sub>S respecto al blanco.

**Tabla 11.** Porcentaje de disminución de H<sub>2</sub>S de los diversos sistemas respecto al Blanco

Sistema	Disminución (%)	Sistema	Disminución (%)
<b>Blanco</b>	-	<b>H1</b>	66,67
<b>H5%</b>	83,33	<b>H2</b>	83,33
<b>H2%</b>	33,33	<b>H3</b>	66,67
<b>H1%</b>	66,67	<b>H4</b>	66,67
<b>H5000</b>	66,67	<b>H5</b>	83,33
<b>H2000</b>	33,33	<b>Puro</b>	33,33
<b>C5%</b>	16,67	<b>H1*</b>	83,33
<b>C2%</b>	66,67	<b>H2*</b>	83,33
<b>C1%</b>	66,67	<b>H3*</b>	83,33
<b>C5000</b>	16,67	<b>H4*</b>	33,33
<b>C2000</b>	33,33	<b>H5*</b>	58,33
		<b>Puro*</b>	0,00

Se puede notar que los extractos H2 y H2\* poseen igual efectividad a la hora de secuestrar el propio H<sub>2</sub>S con un porcentaje de disminución de 83,33% para ambos. Estos provienen como bien indica la tabla 6 de la matriz preparada a partir de efluente pesquero con 48 horas de descomposición, por lo que se puede intuir que en esta matriz, existe una mayor concentración de aminas biogénicas respecto a las otras matrices.

### 4.1.3.2 Efecto de los aditivos en los gases provenientes de la reacción

Se presenta una tabla de datos con los gases resultantes producto de las pruebas con condiciones equivalentes a inyección de vapor saturado en un campo de la FPO.

**Tabla 12.** Gases resultantes para los sistemas tratados con soluciones de histamina de grado analítico y componente orgánico comercial

Gas (%molar)/Sistema	Soluciones Histamina						Componente Orgánico Comercial				
	Blanco	H5%	H2%	H1%	H5000	H2000	C5%	C2%	C1%	C5000	C2000
H <sub>2</sub>	0,05	0,12	0,06	0,00	0,00	0,09	0,16	0,00	0,00	0,15	0,00
CO <sub>2</sub>	2,93	3,28	2,42	2,63	2,89	4,04	5,12	2,49	2,38	3,34	1,83
CH <sub>4</sub>	95,80	93,09	89,54	96,17	96,22	92,50	93,21	96,25	97,19	94,13	96,99
N <sub>2</sub>	1,20	3,46	7,97	1,18	0,82	3,34	1,31	1,11	0,42	2,16	1,17
C2-C5+	0,02	0,02	0,01	0,01	0,07	0,02	0,15	0,13	0,01	0,21	0,01
CO	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01	0,02	0,04	0,01	0,00	0,02	0,00
H <sub>2</sub> S (ppm)	680,43	113,41	453,62	226,81	226,81	453,62	567,03	226,81	226,81	567,03	453,62

**Tabla 13.** Gases resultantes para los sistemas tratados con extractos de metanol y etanol

Gas (%molar)/Sistema	Blanco	Extractos con Metanol						Extractos con Etanol					
		H1	H2	H3	H4	H5	Puro	H1*	H2*	H3*	H4*	H5*	Puro*
H <sub>2</sub>	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,04	0,00	0,04	0,07	0,12	0,09
CO <sub>2</sub>	2,93	2,04	2,28	2,46	2,16	2,73	2,98	2,14	2,57	2,26	3,44	3,39	2,98
CH <sub>4</sub>	95,80	96,82	96,32	96,37	94,14	96,50	94,05	94,37	95,94	97,14	93,22	95,58	96,07
N <sub>2</sub>	1,20	1,13	1,38	1,16	3,69	0,76	2,88	3,43	1,47	1,27	3,23	0,86	0,84
C2-C5+	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,04	0,02
CO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
H <sub>2</sub> S (ppm)	680,43	226,81	113,41	226,81	226,81	113,41	453,62	113,41	113,41	113,41	453,62	283,51	680,43

Se puede observar que existe una producción de  $N_2$  en todos los casos vistos. Como bien se referenció en el capítulo II: Sección 2.6, en el crudo existen fracciones pesadas que contienen enlaces entre el carbono y heteroátomos, como el enlace entre el carbono y nitrógeno. Durante el curso de las reacciones estos enlaces pueden romperse debido a que la energía de ruptura de estos se encuentran entre los 200 y 300°C, por lo que pueden descomponerse y producir nitrógeno molecular (Clark. P. y otros. 1989). Debido a esto, se puede atribuir la formación de  $N_2$  a la descomposición de compuestos con estos enlaces, ya que la temperatura de trabajo está en el rango donde se favorece la ruptura de estos (247°C).

Ha de notarse que la producción de  $N_2$  es mayor en los casos de H2, H4, H1\*, H4\*, H5% y H2% respecto al blanco. En estos casos existen aminas biogénicas, los cuales son compuestos básicos que contienen enlaces carbono-nitrógeno y nitrógeno-hidrógeno, formando parte de la estructura de las mismas, los cuales pueden llegar a romperse y liberar el gas en su forma molecular. Se demostró que estas al descomponerse terminan generando  $N_2$ . De modo que para estos sistemas se tienen dos fuentes de  $N_2$ , los compuestos nitrogenados provenientes del crudo y las propias aminas biogénicas encontradas en los extractos y soluciones acuosas preparadas con histamina de grado analítico.

La formación de Metano se obtiene mediante la hidrólisis de los compuestos organosulfurados en condiciones similares (Hyne, J. 1986). Sin embargo, la cantidad de metano obtenida es mayoritaria, ya que este es inyectado al sistema inicial, para promover las reacciones aquatermolíticas. Se puede observar que la producción de este metano se favorece con la adición de los extractos de metanol y etanol respecto al blanco, esto es indicio de que están ocurriendo una mayor cantidad de craqueos térmicos de enlaces Carbono-Heteroátomo, lo que termina de producir compuestos hidrocarbonados de menor peso molecular.

Como puede observarse, en todos los sistemas existe una producción de  $CO_2$  a destacar en comparación a los livianos producidos.

Este CO<sub>2</sub> producido puede provenir de diferentes vías, parte debido a la Reacción de Intercambio Agua- Gas (Ecuación 6) y a la descarboxilación de los derivados carboxílicos (presentes en el sistema de reacción). A continuación se explica el CO<sub>2</sub> proveniente debido a la Reacción de Intercambio Agua- Gas.

Según las investigaciones de Hyne, J. (1986), esta reacción es clave e importante, debido a que el equilibrio termodinámico está desplazado hacia el lado derecho a temperaturas mayores de 200°C, siendo promovida por los componentes minerales contenidos en el sistema. Esta reacción fue reportada en el capítulo II: Sección 2.6.2, tiene la siguiente fórmula:

(6)

La ruptura inicial aquatermolítica del enlace carbono azufre genera el monóxido, el cual participa en esta reacción produciendo CO<sub>2</sub> e Hidrógeno molecular, este último sugiere la disponibilidad de mejoramiento de crudo a través de la hidrogenación.

Desde que los componentes del crudo y sus minerales asociados pueden catalizar la Reacción de Intercambio Gas-Agua, se puede esperar que el CO<sub>2</sub> deba predominar sobre CO en los gases producidos. En algunos casos solo CO<sub>2</sub> es observado (Clark, P. y Hyne, J. 1984).

Como puede observarse en las tablas presentadas, las cantidades de CO reportadas son muy bajas o prácticamente nulas. Esto quiere decir que el CO generado durante el decurso de las reacciones aquatermolíticas terminó por convertirse en H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> respectivamente, según el postulado anteriormente explicado.

Sin embargo copiosas cantidades de CO<sub>2</sub> producidas por diferentes vías durante el decurso de las reacciones aquatermolíticas, limitan la reacción de intercambio Agua-Gas, desplazando el equilibrio hacia el lado del CO y H<sub>2</sub>O, reduciendo la producción de Hidrógeno, donde este CO<sub>2</sub> producido tiende a acidificar el sistema acuoso, fomentando la polimerización ácida, como se indica a continuación:

(14)

(15)

De esta manera se acidifica el medio, logrando catalizar reacciones poliméricas entre los distintos fragmentos generados durante la ruptura aquatermolítica de los compuestos organosulfurados.

A continuación se presenta una tabla con los porcentajes de aumento (signo positivo) o disminución (signo negativo) de los porcentajes molares del CO<sub>2</sub> respecto al sistema Blanco.

**Tabla 14.** Aumento o disminución del porcentaje molar del CO<sub>2</sub> de los diversos sistemas respecto al Blanco

Sistema	CO <sub>2</sub> (%) molar)	Comportamiento (%)	Sistema	CO <sub>2</sub> (%) molar)	Comportamiento (%)
Blanco	2,93	-	H1	2,04	-30,29
H5%	3,28	12,07	H2	2,28	-21,96
H2%	2,42	-17,26	H3	2,46	-16,00
H1%	2,63	-10,01	H4	2,16	-26,28
H5000	2,89	-1,22	H5	2,73	-6,62
H2000	4,04	38,21	Puro	2,98	1,84
C5%	5,12	75,10	H1*	2,14	-26,96
C2%	2,49	-14,82	H2*	2,57	-11,99
C1%	2,38	-18,61	H3*	2,26	-22,89
C5000	3,34	14,01	H4*	3,44	17,63
C2000	1,83	-37,52	H5*	3,39	15,91
			Puro*	2,98	2,01

Se puede observar en la tabla 14, el porcentaje de CO<sub>2</sub> producido disminuye para los extractos de metanol respecto al blanco, mucho más que para los sistemas tratados con etanol, histamina de grado analítico y componente orgánico comercial, donde inclusive en algunos casos estos porcentajes en lugar de disminuir aumentan (como lo

son los casos de H5%, H2000, C5%). Esto indica que se están generando menos condiciones acídicas en los sistemas tratados con metanol de solvente, posiblemente debido a la formación del conjunto de aminas, que al reaccionar con  $\text{CO}_2$  producen compuestos como carbonatos, carbamatos y bicarbonatos (Hwang, C. y otros. 2009), desfavoreciendo reacciones poliméricas, que dan lugar a la formación de compuestos más pesados en el crudo.

El camino de reacción explicado en el capítulo II (Figura 6) para la hidrólisis de los compuestos organosulfurados, muestra que el hidrógeno del agua termina por convertirse en el  $\text{H}_2\text{S}$  producido. Consecuentemente la ocurrencia de tal química podría denominarse una desulfuración en sitio con agua disminuyendo el contenido de azufre del crudo y afectando las características físicas del crudo como la viscosidad (Hyne, J. 1986). De esta manera se podría atribuir la poca presencia de  $\text{H}_2$  final en gran parte de los sistemas debido a que posiblemente este es usado en reacciones de hidrodesulfuración presentes en el crudo.

La presencia de hidrocarburos livianos (C2-C5+), sugiere que se obtienen mediante la hidrólisis de los compuestos organosulfurados en condiciones similares, donde algunos de estos hidrocarburos pueden resultar de la desgasificación del crudo desde que es conocido que el núcleo contiene gases de hidrocarburos disueltos.

En cuanto al efecto combinado del gas ácido ( $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ ) por parte de los extractos, se observa que la disminución en  $\text{H}_2\text{S}$  viene acompañada de una disminución de  $\text{CO}_2$  respecto al blanco para los extractos de harina realizados con metanol y etanol, esto puede visualizarse en las tablas 11 y 14 donde el efecto global de disminución de gas ácido se ve más marcado en los extractos metanólicos realizados a las harinas preparadas sintéticamente, ya que estos disminuyen su porcentaje de  $\text{CO}_2$  en todos los casos y también disminuye la formación final de  $\text{H}_2\text{S}$ . De esta manera se puede notar, que el efecto global de las aminas no sólo hace posible la reducción de  $\text{H}_2\text{S}$ , sino además de la disminución en conjunto del  $\text{CO}_2$ .

Las aminas reaccionan con los ácidos tanto orgánicos como inorgánicos (reacción de neutralización) dando lugar a sales, muchas de ellas cristalinas y estables (Carrol, J. 1998).

#### 4.1.4 Caracterización de la arena proveniente de las pruebas con condiciones equivalentes a la inyección de vapor saturado en un campo de la FPO

A continuación se presenta una tabla comparativa con el porcentaje de Azufre (%p/p) encontrado para cada una de las arenas luego de la reacción.

**Tabla 15.** Porcentajes de Carbono y Azufre obtenidos para las diversas arenas después de la reacción

Sistema	Carbono (%)	Azufre (%)	Sistema	Carbono (%)	Azufre (%)
Crudo Virgen	1,05±0,01	0,18±0,01	H1	0,38±0,01	0,20±0,01
Blanco	0,53±0,01	0,06±0,01	H2	1,24±0,01	0,07±0,01
H5%	1,08±0,01	0,25±0,01	H3	1,92±0,01	0,08±0,01
H2%	0,52±0,01	0,21±0,01	H4	1,91±0,01	0,10±0,01
H1%	0,58±0,01	0,22±0,01	H5	1,20±0,01	0,08±0,01
H5000	1,34±0,01	0,19±0,01	Puro	1,10±0,01	0,08±0,01
H2000	0,66±0,01	0,21±0,01	H1*	0,79±0,01	0,09±0,01
C5%	0,86±0,01	0,12±0,01	H2*	0,90±0,01	0,12±0,01
C2%	0,38±0,01	0,22±0,01	H3*	1,27±0,01	0,07±0,01
C1%	1,05±0,01	0,10±0,01	H4*	0,81±0,01	0,28±0,01
C5000	0,56±0,01	0,09±0,01	H5*	0,42±0,01	0,08±0,01
C2000	1,34±0,01	0,13±0,01	Puro*	1,38±0,01	0,11±0,01

Según los trabajos de Hyne (1986), los minerales no son la fuente primaria de H<sub>2</sub>S, ya que no se ha encontrado generación de H<sub>2</sub>S de sólo la arena a temperaturas cercanas a los 240°C. Cuando el crudo separado de la arena es sometido a la reacción de aquatermólisis, la generación de H<sub>2</sub>S es mínima. Esto sugiere que los minerales contenidos en la arena tienen un importante rol catalítico en la hidrodesulfuración de los compuestos organosulfurados del crudo. Por el contrario, cuando la arena es sometida a aquatermólisis, la generación de CO<sub>2</sub> era equivalente al generado por la reacción entre la arena y el crudo. Se demostró que esta generación de CO<sub>2</sub> proviene

de la descomposición de los ácidos carboxílicos que son fuertemente retenidos en la arena. De esta manera, se puede observar que la disminución del porcentaje de carbono en la arena, como en los casos de las soluciones de histamina de grado analítico y componente orgánico, se puede atribuir al hecho de la descarboxilación de los ácidos carboxílicos retenidos en esta fase.

Esta reacción se da como sigue:

(16)

El ácido pierde un protón, produciendo iones carboxilo cargados negativamente que posteriormente sufren una ruptura heterolítica para generar  $\text{CO}_2$  y un ión alquilo cargado negativamente, que finalmente se combina con el protón producido en el primer paso, obteniéndose el hidrocarburo correspondiente (Sánchez, K. 2009).

El aumento en el porcentaje de carbono para algunos sistemas tratados con extractos, se puede deber al desfavorecimiento de esta última reacción, por lo que se generan los ácidos carboxílicos, pero estos quedan retenidos en el medio poroso. De hecho la disminución de  $\text{CO}_2$  para los sistemas tratados con extractos de metanol y etanol, confirman este hecho (Ver tabla 14).

Se ha demostrado que existe azufre en la arena en forma de sulfuros metálicos que son importantes como catalizadores del proceso de generación de  $\text{H}_2\text{S}$  y en ocasiones son fuente de generación del mismo (Fan, H., Zhang, Y., Yujuan, L. 2004).

Comparando los casos H1 y H2, se puede notar que la producción de  $\text{H}_2\text{S}$  del primero fue un tanto mayor que el segundo (226,81ppm para H1 y 113,41ppm para H2), sin embargo el porcentaje de azufre en arena para H1 es mayor que para el sistema H2 (0,20% para H1 y 0,07% para H2), lo que refleja que el azufre aumenta en la fase mineral a través de la formación de sulfuros metálicos que se forman a partir del  $\text{H}_2\text{S}$ .

Sin embargo, se puede observar que para la mayoría de los casos estudiados se pudo reducir el porcentaje de azufre en la arena, sobre todo para las arenas que se trataron con los extractos de metanol y etanol. Esto se presume es debido a la propia formación de H<sub>2</sub>S a partir de los sulfuros metálicos presentes en la arena como de Aluminio y Níquel, los cuales no poseen una estabilidad marcada dentro del proceso.

A continuación se presenta un cuadro comparativo de los resultados obtenidos de la arena o fase mineral por medio de Difracción de Rayos X, mediante el empleo de la técnica de polvo cristalino.

**Tabla 16.** Identificación mineralógica para las diversas arenas luego de la reacción

Sistema/Mineral	SiO <sub>2</sub>	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Sistema/Mineral	SiO <sub>2</sub>	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Crudo Virgen	SI	SI	H5*	SI	NO
Blanco	SI	NO	Puro*	SI	NO
H1	SI	NO	H5%	SI	NO
H2	SI	NO	H2%	SI	NO
H3	SI	NO	H1%	SI	NO
H4	SI	SI	H5000	SI	NO
H5	SI	SI	H2000	SI	NO
Puro	SI	NO	C5%	SI	NO
H1*	SI	NO	C2%	SI	NO
H2*	SI	NO	C1%	SI	NO
H3*	SI	SI	C5000	SI	NO
H4*	SI	NO	C2000	SI	NO

Como puede observarse, existe en todos los casos existencia de cuarzo (SiO<sub>2</sub>) con una buena probabilidad, por tratarse de arenas de tipo areniscas, encontradas en los yacimientos venezolanos. Ha de destacarse la presencia del feldespató alcalino potásico (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) en la arena inicial virgen antes de reacción alguna. A excepción de los casos H4, H5 y H3\*, el feldespató alcalino potásico no está presente en el resto de las arenas luego de la simulación de inyección de vapor, por lo que es indicio de que durante este proceso está ocurriendo una reacción con este componente.

En la investigación de Fan, H., Zhang, Y., Yujuan, L. (2004), se propuso el siguiente esquema de reacción para el feldespató alcalino:

(17)

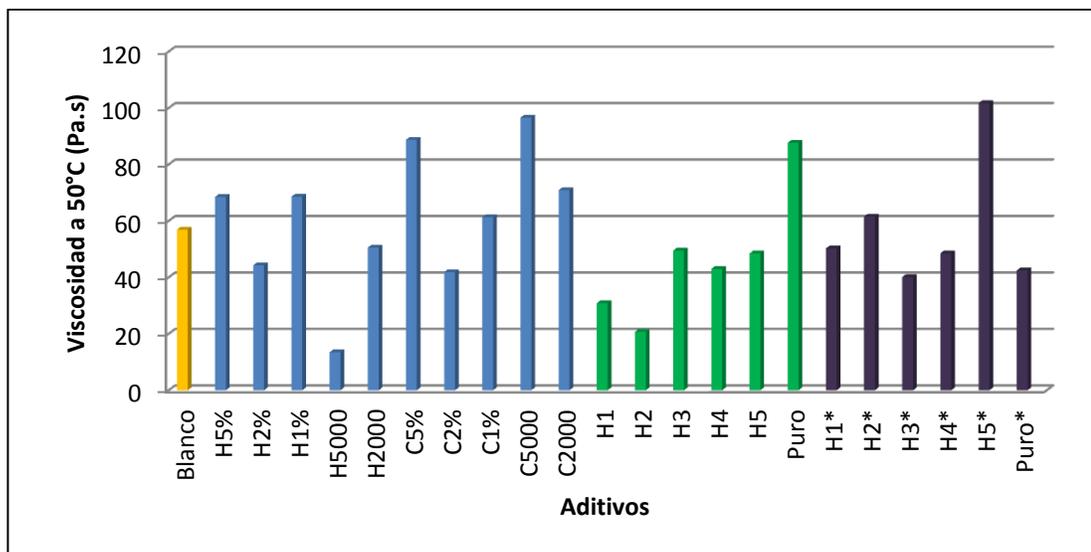
Una vez que se genera el  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , el  $\text{Al}^{3+}$  presente en el medio se puede incorporar al sistema de reacción como complejo de ión metálico  $\text{M}^+$  en el conjunto de reacciones definidas en el capítulo II (Figura 6), donde actúa como intermediario en la reacción de hidrotreatmento y de hidrodeshulfuración del crudo. Apoyando este hecho de favorecimiento de reacciones de mejoramiento de crudo para el  $\text{Al}^{3+}$ , se han realizado estudios de reacciones de aquatermolisis con sales de este metal, en donde se demuestra que el mismo, tiene una influencia marcada en el mejoramiento posterior del crudo (Hyne, J. 1986).

#### **4.1.5 Caracterización del crudo proveniente de las pruebas a condiciones equivalentes de inyección de vapor saturado en un campo de la FPO**

En esta sección se presenta a continuación las diversas caracterizaciones hechas para cada crudo, luego de la separación física con la arena hecha por medio de la extracción Soxhlet.

##### **4.1.5.1 Comportamiento de la viscosidad del crudo posterior a la reacción**

A continuación se presenta un gráfico comparativo con las viscosidades medidas para los diversos crudos tratados.



**Figura 18.** Viscosidad del crudo involucrado en los diversos sistemas posterior a la reacción

Como puede observarse, para la mayoría de las soluciones tratadas con histamina y componente orgánico, existe un aumento notable en la viscosidad del crudo en comparación al crudo virgen, a excepción de la mezcla tratada con solución de histamina de grado analítico a 5000ppm, el cual su tendencia fue la de disminuir su viscosidad final. Mientras que para los sistemas H1 y H2 se logra reducir la viscosidad del crudo notoriamente. Para el resto de los extractos usados existe una tendencia en cuanto al aumento de viscosidad se refiere, sobre todo para el caso de la muestra tratada con metanol puro (Puro) y H5\*, que es el componente donde menos se favorece la disminución de la viscosidad.

Según los postulados de Clark. P. y otros. (1989), cuando se somete un crudo a condiciones propicias para generar aquatermólisis, el principal mecanismo comprende reacciones entre el vapor/agua y los sulfuros orgánicos del crudo pesado en los cuales sus enlaces C-S son fácilmente rotos bajo estas condiciones de inyección. Además de esto, son atacados otros enlaces como C-N y C-O. Las especies reactivas producidas a través de la aquatermólisis, probablemente de los compuestos organosulfurados, pueden polimerizar o reaccionar con agua para producir fragmentos más pequeños que participan en series subsecuentes de reacciones que se

consideran una parte esencial del proceso de aquatermolisis total. La polimerización ácida conduce a incrementos de la viscosidad indeseados, debido a la conexión entre los fragmentos activos o radicales formados por aquatermolisis, que pueden generar moléculas mucho más largas.

De esta manera, para el conjunto de sistemas en los que se incluye el blanco y soluciones diversas como los sistemas tratados con histamina de grado analítico, componente orgánico comercial, extractos de metanol y etanol, aparte de producir compuestos livianos por medio de la aquatermolisis, se favorecen reacciones de polimerización ácida, las cuales dan como resultado un aumento de viscosidad en el crudo. Es decir que durante la ruptura de los enlaces Carbono-Heteroátomo de las diferentes fracciones del crudo, a pesar de estar formando compuestos más livianos, parte de estos fragmentos reactivos están reordenándose al formar compuestos más pesados mediante la unión de los mismos. Esto ocurre por diversas razones. Una de ellas es la acidificación del medio, la cual viene apoyada por una generación excesiva de  $\text{CO}_2$ , como fue explicado en la sección 4.1.3.2

En la figura 18 se puede notar que en los casos donde se obtuvo una disminución de viscosidad del crudo como lo son H5000, H1 y H2; existe una menor producción de  $\text{CO}_2$  respecto al blanco (Tabla 14). Este hecho evidencia que mientras menor es la producción de  $\text{CO}_2$  en el medio, menor es la acidificación del mismo y por supuesto, se acentúa la disminución de la viscosidad en el crudo tratado, debido a que el  $\text{CO}_2$  y el agua reaccionan formando ácido carbónico que propicia la acidificación del medio (explicado en la sección 4.1.3.2).

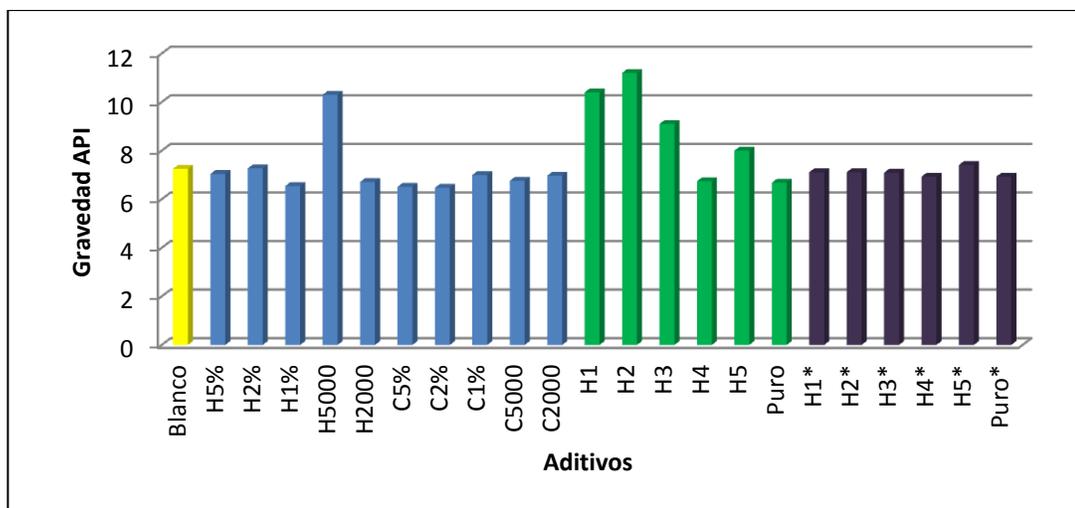
También al comparar H5000 con un porcentaje de disminución de 1,22% y H2000 con un porcentaje de aumento en  $\text{CO}_2$  de 38,21% respecto al blanco, se observa que para H5000 se pudo obtener una reducción de crudo acompañado por una menor producción final de  $\text{CO}_2$  (Tabla 14), mientras que para H2000, que corresponde al más alto porcentaje de aumento en la producción de  $\text{CO}_2$  para el conjunto de sistemas, sugiere que se acidificó el medio en un mayor porcentaje al aumentar la

viscosidad (Figura 18), cuando el equilibrio de la reacción de intercambio Agua-Gas es desplazado hacia la izquierda, denotando una menor disponibilidad de hidrógeno, lo que conlleva a la existencia de una menor producción de compuestos livianos como bien se indica en la tabla 14 (0,02 para H2000 y 0,07 para H5000), por lo que la viscosidad del crudo final tiende a aumentar en lugar de disminuir.

Una comparación entre los sistemas H2 contra y H5000, permite realzar la importancia de la producción de CO<sub>2</sub> de estos (Tabla 14) al notarse que la reducción de CO<sub>2</sub> para H2 fue de 21,96% mientras que para H5000 fue de 1,22%, sin embargo en este último sistema se obtuvo una reducción de viscosidad más acentuada que para el caso de H2 (13,46 Pa.s para H5000 y 20,71 Pa.s para H2). Esto refleja que durante el decurso de la propia aquatermolisis existe un conjunto de causas que pueden dar lugar al aumento o disminución de la viscosidad, como lo son las propias características de los reactivos o soluciones usadas como aditivos en cada caso.

#### 4.1.5.2 Comportamiento de la gravedad API posterior a la reacción

A continuación se presenta el gráfico obtenido de gravedad API para los sistemas tratados con soluciones acuosas del componente orgánico e histamina, además de extractos de metanol y etanol.



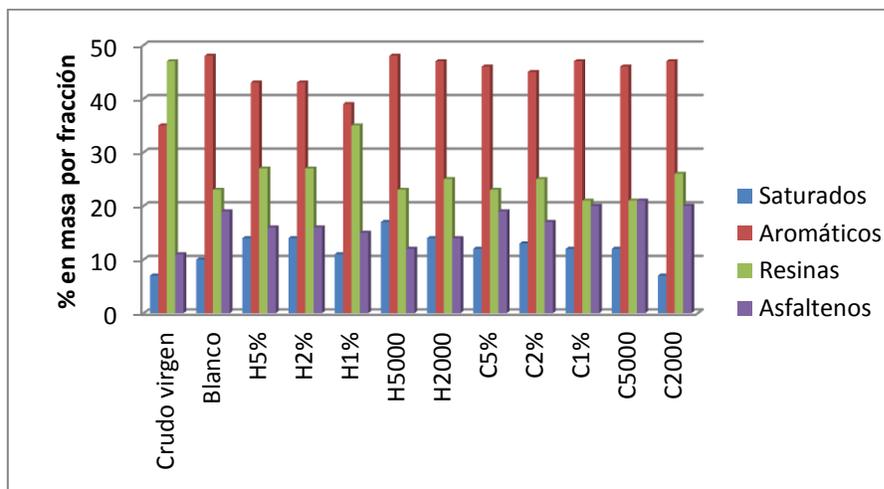
**Figura 19.** Gravedad API para los diversos sistemas estudiados posterior a la reacción

Se puede observar que los sistemas que presentan mayor gravedad API son H5000, H1, H2 y H3 respectivamente. Para los 3 primeros casos mencionados, existe una correspondencia entre los valores de gravedad API que llevan a destacar que hubo una mejora en el crudo, ya que estos también disminuyen su valor en viscosidad respecto al crudo virgen (Porcentajes de disminución respecto al crudo virgen: 58,60% para H5000, 5,04% para H1 y 36,29% para H2). Para el caso de H3 se tiene que su viscosidad aumenta respecto al valor del crudo virgen (52,25% de aumento respecto al crudo virgen), pero su gravedad API aumenta, por lo que se considera que el crudo se está mejorando, ya que la viscosidad es una propiedad que cuantifica cuán fácil fluye el mismo bajo cierta presión y temperatura, por lo que su valor no depende directamente de cuán pesado o cuan liviano sea el crudo por naturaleza.

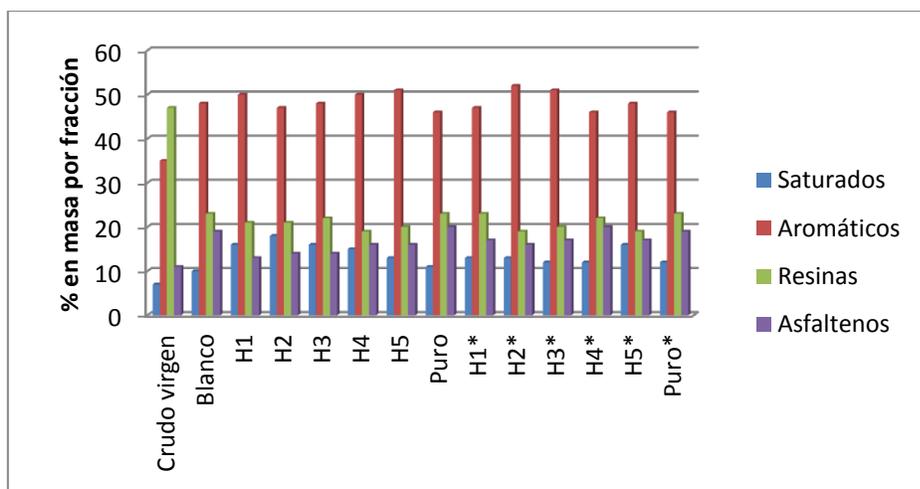
Para el resto de los casos, la gravedad API se mantiene en un valor cercano al crudo virgen, siendo igual a este, o haciéndose más pesado al caer su valor por debajo del blanco, por lo que se debería probar la eficiencia con pruebas de permeabilidad en medio poroso.

#### **4.1.5.3 Comportamiento en las fracciones SARA del crudo posterior a la reacción**

A continuación se presenta las figuras representativas de la evaluación SARA para cada uno de los sistemas estudiados



**Figura 20.** Comportamiento SARA en el crudo proveniente de los sistemas tratados con soluciones de histamina en grado analítico y componente orgánico comercial



**Figura 21.** Comportamiento SARA en el crudo proveniente de los sistemas tratados con extractos de metanol y etanol

La variación de las distintas fracciones de las muestras analizadas permite determinar que existe un aumento de las fracciones de saturados, aromáticos y asfaltenos vinculado a una disminución notable del porcentaje de resinas, comparando el crudo virgen respecto a los crudos tratados solo con agua de inyección (Blanco), con

diversas soluciones de histamina, componente orgánico, además de extractos de metanol y etanol.

El aumento significativo del porcentaje de aromáticos en todos los sistemas presentados en el gráfico respecto al crudo virgen, puede atribuirse al hecho una disminución de las resinas y a la conversión de algunos hidrocarburos cíclicos. Las resinas son estructuras ramificadas de cadena larga que presentan diversos grupos funcionales tanto lineales como aromáticos en toda su estructura, que debido a un reordenamiento molecular terminan por producir saturados y aromáticos (Lamoureux-Var, V. y Lorant, F. 2005). Durante este reordenamiento se rompen enlaces con heteroátomos, específicamente enlaces con azufre. De esta manera, también existe la generación de compuestos más ramificados y de estructura compleja como son los asfaltenos. Esto anteriormente explicado, coincide con los postulados de Hyne, J. (1986), en el cuales los cambios en viscosidad también pueden deberse al resultado de cambios en cuanto a la forma y conformación molecular. El abierto o recierre de los vínculos de azufre en especies de alto peso molecular pueden resultar en un considerable reordenamiento de los arreglos espaciales de la fase asfáltica y otras estructuras moleculares. Por esta razón se puede observar como el contenido de asfaltenos aumenta en la mayoría de los casos.

La formación de  $H_2S$  posterior a la reacción, se presume que proviene de la fracción resínica contenida en el crudo, ya que esta fracción y la asfáltica son caracterizadas por contener heteroátomos a lo largo de su larga estructura, tal es caso de azufre que como se determinó en los trabajos de Lamoureux-Var, V. y Lorant, F. (2005), las resinas pueden llegar a contener hasta un 45% de azufre. Sin embargo la parte asfaltenada del crudo tiende a aumentar posterior a los experimentos mientras que la parte resínica en todos los casos tiende a disminuir.

Casos donde se observa la mayor generación de  $H_2S$  como el blanco y el extracto de etanol puro (680,43 ppm generados para cada uno, Figura 17) y otros que generan también una apreciable cantidad de  $H_2S$  como C5% y C5000 (567,03 ppm generados)

permite destacar la disminución en el contenido de resinas respecto al crudo original (de 47% a 23% para Blanco y Puro\*; de 47% a 23% para C5%; de 47% a 21% para C5000). Como se observa, el porcentaje de resinas disminuye notablemente para todos los casos, por lo discutido anteriormente en lo cual se ven envueltos los compuestos organosulfurados presentes en el crudo.

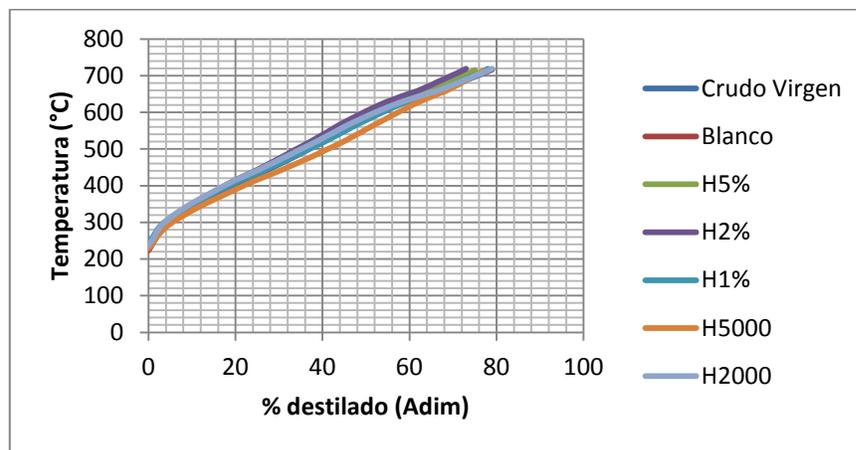
Existen casos que por el contrario la generación de  $H_2S$  no es tan alta respecto al blanco, como por ejemplo H2, H5% (113,41 ppm) y H1, H5000 (226,81 ppm) que también tienen una disminución importante en cuanto al contenido de resinas posterior a la reacción (de 47% a 21% para H2; de 47% a 27% para H5%; de 47% a 21% para H1; de 47% a 23% para H5000). Este alto porcentaje de disminución de resinas manifiesta que también existe una ruptura de compuestos organosulfurados en el crudo para esta serie de sistemas, así como su posterior desprendimiento de compuestos azufrados típicos como mercaptanos y  $H_2S$ . Sin embargo, la producción final de este último no es tan alta como los casos discutidos en el párrafo anterior, por lo que se tiene la hipótesis de que este es de igual manera es generado, donde su cantidad final disminuye debido a que parte del gas ácido participa un conjunto de reacciones que lo transforman en otros compuestos, que posiblemente estén presentes en otros estados del sistema de reacción (agua principalmente).

Puede notarse que la fracción de saturados aumenta ligeramente pero no lo suficiente en algunos casos como para solubilizar todo el contenido final de asfaltenos producidos, ya que estos últimos representan la fracción más pesada del crudo y donde están contenidos la mayoría de los heteroátomos; como resultado se obtiene un aumento en la viscosidad del propio crudo, tal es el caso del sistema tratado con metanol puro (Puro). De esta manera el aumento en la viscosidad para la mayor parte de los aditivos empleados, se le atribuye al aumento de la estructura asfáltica en cada caso correspondiente, que llega a ser más influyente que la producción de saturados y aromáticos en cuanto a los efectos de la viscosidad del crudo (Hyne, J. 1986).

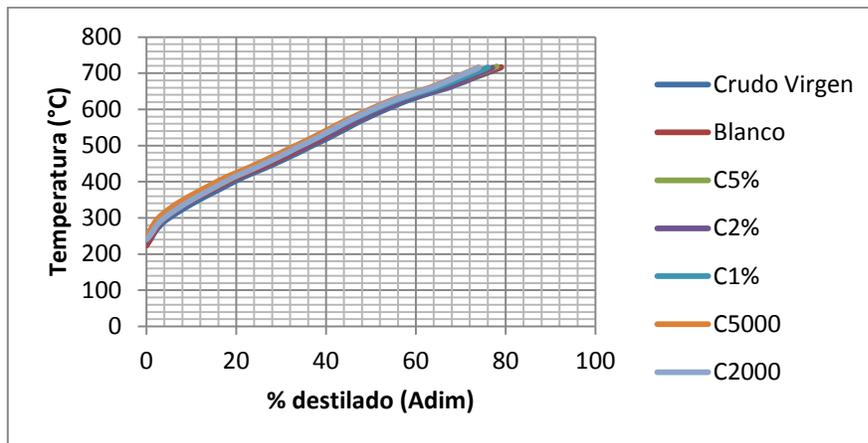
En los casos donde existe disminución de la viscosidad del crudo respecto al original, H5000, H1 y H2 (Figura 18), puede notarse que existe una mayor producción de saturados respecto al sistema blanco (de 10 a 17% para H5000; de 10 a 16% para H1; de 10 a 18% para H2) y una menor producción de asfaltenos respecto al sistema blanco (de 19 a 12% para H5000; de 19 a 13% para H1; de 19 a 14% para H2). Por lo que este hecho podría justificar en parte la disminución de viscosidad al producirse más compuestos saturados que solubilizan una menor cantidad de asfaltenos en comparación al blanco que resultó en un aumento de su viscosidad.

#### 4.1.5.4 Comportamiento en la destilación simulada del crudo posterior a la reacción

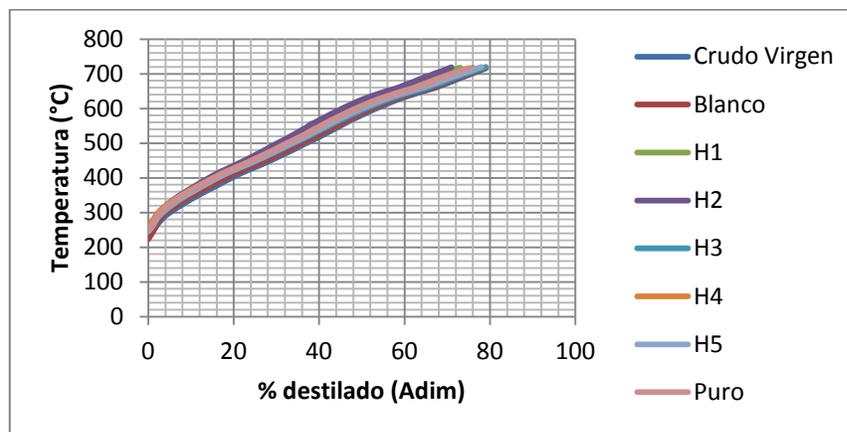
A continuación se presenta los diversos gráficos comparativos con los diversos rangos de ebullición de los crudos, posterior a la reacción para los sistemas estudiados.



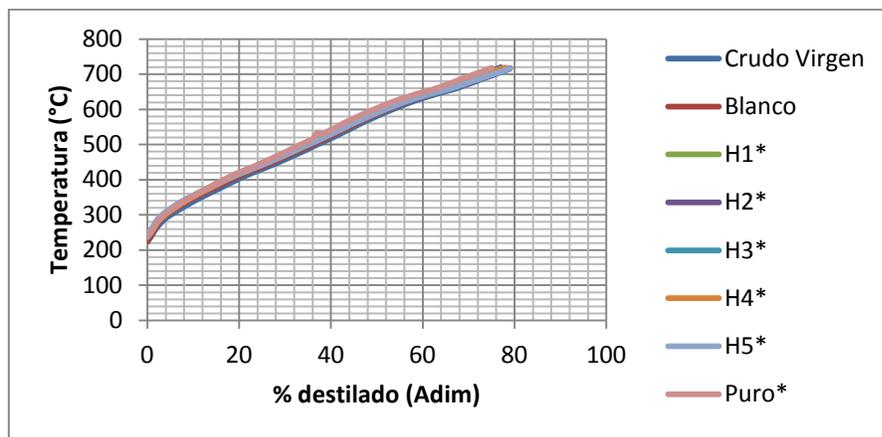
**Figura 22.** Valores de porcentajes evaporados de crudo según su rango de ebullición para muestras tratadas con soluciones de histamina de grado analítico



**Figura 23.** Valores de porcentajes evaporados de crudo según su rango de ebullición para muestras tratadas con soluciones de componente orgánico comercial



**Figura 24.** Valores de porcentajes evaporados de crudo según su rango de ebullición para muestras tratadas con extractos de metanol



**Figura 25.** Valores de porcentajes evaporados de crudo según su rango de ebullición para muestras tratadas con extractos de etanol

Puede observarse que para la mayoría de los casos, no existe un cambio notable en cuanto a la composición del crudo, ya que para todos los sistemas estudiados, los puntos iniciales de ebullición están cercanos al valor reportado para el crudo virgen. Además de esto, en las diversas representaciones se puede observar que se están interponiendo unas curvas con otras, lo que da por hecho que básicamente el crudo resultante sigue siendo un crudo extrapesado, como bien se reflejó en la sección 4.1.5.2.

Sin embargo puede notarse que para el caso de H5000, las temperaturas disminuyen respecto a los valores obtenidos para el crudo virgen, por lo que se evidencia que existe un leve mejoramiento del mismo, tal cual como lo indica su gravedad API de 10,1; reportado en la sección 4.1.5.2.

#### **4.1.5.5 Comportamiento en el porcentaje en peso de azufre de los crudos posterior a la reacción**

A continuación se presenta una tabla con los valores de azufre para cada crudo tratado.

**Tabla 17.** Porcentaje de azufre en peso en el crudo posterior a la reacción

Sistema	Valor (% p/p)	Sistema	Valor (% p/p)
Crudo Virgen	3,48±0,14	H1	3,04±0,13
Blanco	3,21±0,13	H2	3,08±0,13
H5%	3,05±0,13	H3	3,40±0,14
H2%	3,09±0,13	H4	3,15±0,13
H1%	3,44±0,14	H5	3,24±0,13
H5000	3,40±0,14	Puro	3,27±0,13
H2000	3,41±0,14	H1*	3,21±0,13
C5%	3,65±0,15	H2*	3,30±0,13
C2%	3,10±0,14	H3*	3,35±0,13
C1%	3,33±0,13	H4*	3,01±0,13
C5000	3,06±0,13	H5*	3,14±0,13
C2000	3,17±0,13	Puro*	3,18±0,13

De acuerdo a las investigaciones de Hyne (1986), la cantidad de H<sub>2</sub>S generado durante el proceso de inyección de vapor está bien correlacionado a la cantidad de azufre orgánico en el crudo. Es decir, que consecuentemente de la ocurrencia de la descomposición de los compuestos organosulfurados del crudo a partir de la hidrólisis de los mismos, se disminuye el contenido de azufre en del crudo, afectando las características físicas del mismo. De acuerdo a esto, ha de esperarse que el porcentaje de azufre en los sistemas estudiados disminuya en cuanto al porcentaje de azufre contenido en el crudo, respecto al valor original del crudo virgen, ya que se está produciendo H<sub>2</sub>S, indicio de descomposición de compuestos organosulfurados.

Se puede notar que para los casos de H1 y H2 existe una disminución marcada del porcentaje de azufre en crudo para H1 (de 3,48% a 3,04%) y para H2 (de 3,48% a 3,08%) respecto al porcentaje del crudo virgen. Mientras tanto el porcentaje de disminución de Azufre para el blanco fue menor que estos últimos (de 3,48% a 3,21%). Según esto, se espera que como la disminución del porcentaje de azufre en crudo es más marcada para H1 y H2, estos presenten mayor cantidad de H<sub>2</sub>S

generado durante el proceso aquatermolítico. Sin embargo esto no sucede así. He aquí donde se puede destacar el rol del efecto secuestrante que tienen los extractos, ya que al no obtenerse finalmente la cantidad de H<sub>2</sub>S esperada por la desulfuración del crudo, esto afianza el hecho de que se están generando compuestos con contenido de azufre a partir del H<sub>2</sub>S generado y la disposición de los compuestos amínicos durante el proceso aquatermolítico.

A continuación se presenta una tabla con el balance de masa en azufre para los diversos sistemas estudiados:

**Tabla 18.** Balance de masa en azufre para los diversos sistemas estudiados

Sistema	Antes de la reacción			Después de la reacción				Total
	Azufre en Crudo	Azufre en Arena	Azufre Total	Azufre en Crudo	Azufre en Arena	Azufre en gas	Azufre Total	Entrada-Salida
<b>Blanco</b>	0,479	0,179	0,659	0,442	0,060	0,003	0,505	0,154
<b>H5%</b>	0,459	0,179	0,639	0,403	0,249	0,001	0,652	-0,014
<b>H2%</b>	0,458	0,179	0,637	0,407	0,209	0,002	0,618	0,019
<b>H1%</b>	0,458	0,179	0,637	0,452	0,219	0,001	0,673	-0,036
<b>H5000</b>	0,457	0,179	0,637	0,447	0,189	0,001	0,637	0,000
<b>H2000</b>	0,456	0,179	0,636	0,447	0,179	0,002	0,628	0,007
<b>C5%</b>	0,458	0,179	0,638	0,481	0,120	0,003	0,603	0,035
<b>C2%</b>	0,459	0,179	0,639	0,409	0,219	0,001	0,629	0,009
<b>C1%</b>	0,460	0,179	0,640	0,440	0,100	0,001	0,541	0,099
<b>C5000</b>	0,457	0,179	0,637	0,402	0,090	0,003	0,494	0,142
<b>C2000</b>	0,458	0,179	0,638	0,418	0,130	0,002	0,549	0,089
<b>H1</b>	0,460	0,179	0,639	0,402	0,199	0,001	0,602	0,037
<b>H2</b>	0,459	0,179	0,638	0,406	0,070	0,001	0,476	0,162
<b>H3</b>	0,458	0,179	0,637	0,447	0,080	0,001	0,528	0,109
<b>H4</b>	0,458	0,179	0,637	0,414	0,100	0,001	0,515	0,122
<b>H5</b>	0,459	0,179	0,638	0,427	0,080	0,001	0,507	0,131
<b>Puro</b>	0,459	0,179	0,638	0,431	0,080	0,002	0,513	0,125
<b>H1*</b>	0,457	0,179	0,636	0,421	0,090	0,001	0,511	0,125
<b>H2*</b>	0,458	0,179	0,638	0,435	0,120	0,001	0,555	0,083
<b>H3*</b>	0,457	0,179	0,637	0,440	0,070	0,001	0,511	0,126
<b>H4*</b>	0,456	0,179	0,636	0,395	0,279	0,002	0,676	-0,040
<b>H5*</b>	0,422	0,179	0,601	0,381	0,080	0,001	0,462	0,140
<b>Puro*</b>	0,457	0,179	0,636	0,418	0,110	0,003	0,530	0,106

Se puede notar que para los casos de H1 y H2 existe una disminución marcada del azufre en crudo, (12,64% para H1 y 11,49% para H2). Mientras tanto el porcentaje de disminución de Azufre para el blanco fue menor que estos últimos (7,76% para blanco). De acuerdo a esto, es de esperarse que como la disminución del porcentaje de azufre es más marcada para H1 y H2, estos presenten mayor cantidad de H<sub>2</sub>S generado durante el proceso aquatermolítico. Sin embargo esto no sucede así. He aquí donde se puede destacar el rol del efecto secuestrante que tienen los extractos, ya que al no obtenerse finalmente la cantidad de H<sub>2</sub>S esperada por la desulfuración del crudo, esto afianza el hecho de que se están generando compuestos con contenido de azufre a partir del H<sub>2</sub>S generado y la disposición de los compuestos amínicos durante el proceso aquatermolítico. Vale destacar que estos compuestos pudieran no estar reflejados en la fase oleica.

En los sistemas de H5%, H2% y C2% en existe un aumento del azufre en arena (respecto al valor inicial) de 38,88% para H5, de 16,68% para H2 y de 22,22% para C2%. Para el caso de H5% es bastante razonable que aumente el porcentaje de azufre en arena, ya que es uno de los sistemas que produce menos H<sub>2</sub>S, disminuyendo su cantidad de azufre en el crudo. Esto da indicio que se forman compuestos estables conteniendo azufre, que a su vez son adsorbidos en la matriz porosa. No se descarta que estos compuestos puedan llegar a ser los propios sulfuros metálicos de alta estabilidad, como los postulados Clark, P. y otros (1989), sulfuros metálicos de iones Co<sup>+2</sup>, Mn<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup> que poseen gran estabilidad y que se forman a partir del H<sub>2</sub>S producido y reducen los niveles del mismo.

Una comparación entre los sistemas H2 y H5% permite establecer que ambos coinciden con la cantidad de H<sub>2</sub>S generado y sus cantidades de crudo remanente en la fase oleica es muy cercana (0,403 g para H5% y 0,406 para H1). Sin embargo para el sistema H5% existe un aumento en el azufre de la fase mineral (38,8% de aumento) mientras que para el sistema con H2 el azufre en arena disminuye (61,11% de disminución). Esto deja en claro que en el sistema H2 se están promoviendo la descomposición de posibles sulfuros metálicos presentes en la fase mineral, además

que este H<sub>2</sub>S producido por esta fase está siendo absorbido por los componentes básicos contenidos en el extracto H2. De esta manera se presume que el extracto H2 es igual o más efectivo que el H5%, en cuanto al secuestro de H<sub>2</sub>S final. Esto además afianza el hecho de que se pudieran estar generando un conjunto de aminas, como anteriormente fue explicado, que contribuyen en conjunto a tener un efecto global de secuestro del mismo mejorado, respecto a sólo la histamina.

Para los casos H5, H1\*, H2\* y H3\* se puede observar en la figura 17, tienen la misma concentración final de H<sub>2</sub>S producido con un valor bien marcado de 113,41 ppm al igual que H2. Sin embargo, la cantidad de azufre en crudo para cada muestra es mayor que H2, (H5=0,427g; H1\*=0,421g; H2\*=0,435g; H3\*=0,440g. Respecto a H2=0,406g). Esto refleja que la capacidad secuestrante de H<sub>2</sub>S es mayor para H2 respecto a los otros casos, debido a que se generan más ruptura de compuestos organosulfurados, lo que conlleva a mayor generación inicial de H<sub>2</sub>S que los otros sistemas (H5, H1\*, H2\*, H3\*) y que este efecto secuestrante es suficientemente severo, para llegar a dar como resultado la misma cantidad de H<sub>2</sub>S final que para el resto de los sistemas.

Sin embargo, la aquatermólisis no afecta a todos los componentes organosulfurados presentes en el crudo. Solo una parte de ellos, térmicamente lábil, se pueden convertir en H<sub>2</sub>S y otros compuestos azufrados. Como la temperatura aumenta, los compuestos organosulfurados más estables son envueltos en la aquatermólisis (Hyne, J. 1986).

De acuerdo a esto, al aumentar la temperatura del sistema, se produce una mayor descomposición de compuestos organosulfurados, debido a que en el rango de trabajo, existe estabilidad térmica de algunos de estos. Al generarse una mayor descomposición de estos, se genera mucho más H<sub>2</sub>S y la capacidad secuestrante del mismo, es más apreciable en cada caso. Por lo que se recomienda en futuras investigaciones incrementar la temperatura de las simulaciones de inyección de vapor, en pro de resaltar la capacidad secuestrante de los aditivos empleados.

Se puede observar que para la mayoría de los casos el balance de masa no se hace cero, es decir que la entrada y la salida no se hacen iguales. Esto se debe a que no se está contabilizando la cantidad de azufre que puede estar presente en el agua de inyección agregada en los sistemas de reacción, en la cual pueden estar disueltos los compuestos generados a partir de la histamina y demás aminas biogénicas, que por supuesto contienen azufre y el propio  $H_2S$  que es soluble en esta.

El  $H_2S$  formado, a bajas presiones se disuelve en el agua formando  $HS^-$  y  $H^+$ , de acuerdo a las siguientes ecuaciones (Carrol, J. 1998):

(18)

(19)

(20)

De esta manera puede el  $H_2S$  formado solubilizarse en la fase acuosa, no pudiendo contabilizarse esta físicamente, debido a la poca cantidad de agua utilizada, además que se suele perder durante las posteriores separaciones entre arena y el crudo tratado.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 1.1 CONCLUSIONES

- Es factible técnicamente el uso de aminos biogénicas en la mitigación del H<sub>2</sub>S producto de la tecnología de inyección de vapor, ya que una concentración menor de estas en una solución alcohólica, posee un efecto combinado de secuestro de H<sub>2</sub>S igual de notable, que soluciones acuosas de la molécula de histamina en grado analítico, con una concentración mayor de la misma.
- La harina sintética preparada a partir de efluente de pescado con 48 horas de descomposición, presentó un mayor contenido de aminos biogénicas respecto a las harinas sintéticas obtenidas de pescado con 24 y 72 horas de descomposición, harina de atún y harina de sardina.
- El metanol es el solvente más efectivo en la extracción de aminos biogénicas, ya que se obtuvo un promedio de extracción de 592 ppm de dichas aminos, en las 5 matrices evaluadas.
- El extracto realizado con metanol sintética preparada a partir de pescado con 48 horas de descomposición (H<sub>2</sub>), resultó ser el más efectivo en el secuestro de H<sub>2</sub>S y en general en la reducción del gas ácido (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S).
- La generación de H<sub>2</sub>S en los diversos sistemas estudiados proviene de la fracción resínica contenida en el crudo y de otros compuestos como tioles, sulfuros y disulfuros.

- Las harinas de atún y de sardina adquiridas comercialmente no poseen un contenido significativo de aminos biogénicas.
- Los extractos de aminos hechos con metanol fueron más efectivos en el secuestro de  $H_2S$ , respecto a las soluciones acuosas de histamina de grado analítico.

## 5.2 RECOMENDACIONES

- Optimizar los tiempos de reacción en los procesos de simulación de inyección de vapor realizados en reactores por carga, en los cuales se pretenda evaluar el comportamiento de diversos secuestrantes de H<sub>2</sub>S.
- Durante la cuantificación de histamina por el método de Cromatografía Líquida de Alta Definición, utilizar un agente derivatizante junto con otros estándares de aminas biogénicas, a fin de cuantificar con mayor precisión cada amina por separado.
- Durante el empleo de extracción de aminas biogénicas a partir del pescado, optimizar la separación de los lípidos y sus derivados de los extractos principales.
- Optimizar temperaturas de reacción, a fin de obtener una mayor producción de H<sub>2</sub>S y con esto obtener una mejor evaluación de los secuestrantes estudio.
- Realizar pruebas en conjunto de secuestrantes de H<sub>2</sub>S con aditivos que disminuyan la viscosidad del crudo, a fin de posiblemente obtener un efecto combinado de mejoramiento de crudo y a su vez menor generación de gases ácidos.
- Evaluar el comportamiento de los diferentes aditivos empleados en medio poroso.

## BIBLIOGRAFÍA

Arteaga, B. (2010). Mitigación del H<sub>2</sub>S en la tecnología de inyección con vapor mediante el uso de formulaciones con aminas de origen natural. Trabajo Especial de Grado presentado ante la Ilustre Universidad Central De Venezuela para optar al título de Ingeniero Químico. Caracas. Venezuela

Balza, Alejandra. Estudio de compatibilidad de tratamientos químicos en sistemas de gas para control de corrosión. Tesis de grado. Universidad Central de Venezuela. Ciudad Universitaria, noviembre de 2001.

Barrios, G. José L. (2010). *Estimation of the H<sub>2</sub>S Formation Under Steam Injection Conditions for the Orinoco Oil Belt. (2010). Society of Petroleum Engineers*. Universidad de Oriente- Núcleo Anzoátegui. Venezuela

Campbell, John M. *Gas Conditioning and Processing. Volumen 1. 8va edición. Editorial John M. Campbell and Company. EE.UU. 2000.*

Carrol, J. (1998). *A discussion of the Effect of pH on the solubility of Hydrogen Sulfide. Aqualibrium.*

Clark, P. y Hyne, J. (1984). *Steam- Oil Chemical reactions: Mechanisms for the Aquathermolysis of Heavy Oils. AOSTRA. Número de páginas: 15-20. Calgary Canadá.*

Clark. P. y otros. (1989) *Studies on the Chemical Reactions of Heavy Oils Under Steam Stimulation Conditions. AOSTRA Journal of Research. Department of Chemistry, University of Calgary, Canadá.*

Custódio, F., Tavares, E., Abreu, M. (2006). *Extraction of bioactive amines from grated Parmesan cheese using acid, alkaline and organic solvents. Journal of Food Composition and Analysis. Páginas usadas: 280-288. Belo Horizonte Brasil.*

Delgado, J. (2006). Asfaltenos Composición, agregación, precipitación. Laboratorio de formulación, interfases reología y procesos. Cuaderno FIRP S369-A-Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela.

Enciclopedia Encarta 2003. "Gas natural". Microsoft Corporation ® ©, 2003.

Fan, H., Zhang, Y., Yujuan, L. (2004). *The catalytic effects of mineral son aquathermolysis of heavy oils*. Fuel 83. Páginas: 2035-2039. Daqing Petroleum Institute. Daqing, China.

Fao, Documento Técnico de Pesca 348, Laboratorio Tecnológico. (1999). El pescado Fresco: Su Calidad y sus Cambios. Ministerio de Pesca.

Fisher, Kevin S. y otros. *H<sub>2</sub>S scavenger process selection for natural gas treatment*. Gas Research Institute. GasTIPS, edición Fall, 2000.

Frattini, V. y Lionetti, C. (1998). *Histamine and histidine determination in tuna fish samples using High-performance liquid chromatography, Derivatization with o-phthaldehyde and fluorescence detection or UV detection of "free" species*. *Journal of Chromatography A*, 809. Páginas: 241-245. Milán, Italia.

Escobar, F. (2004). Fundamentos de Ingeniería de Yacimientos. Editorial Universidad Sur colombiana Primera Edición. Colombia.

Green, D. y Willhite, G. (1998) Enhanced Oil Recovery. Society of Petroleum Engineers. Richardson, Texas.

GPA. (2005) Estudios y Servicios Petroleros S.R.L. Nota Técnica. Buenos Aires, Argentina.

Hwang, C. y otros. (2009). *Biogenic amines content, histamine-forming bacteria and adulteration of bonito in tuna candy products*. *Food Control* N° 21 845-850. Science Direct. Department of Food Science, National Taiwan University.

Hwi-Chang Chen y colaboradores. (2009). *Determination of histamine and biogenic amines in fish cubes (Tetrapturus angustirostris) implicated in a food-borne poisoning*. Food Control número 21. Páginas usadas: 13-18. Taiwan.

Hyne, J. (1986). *A synopsis of work on the chemical reactions between water (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation*. AOSTRA. Department of Chemistry. The University of Calgary. Calgary, Alberta.

Jiang, S. y Liu, X. (2005). *In Situ Upgrading Heavy Oil by Aquathermolytic Treatment Under Steam Injection Conditions*. Society of Petroleum Engineers. Daqing Petroleum Institute. Liaohe, China.

Lijó, J.C. y Sotomayor, J.A. (2008). Los Asfaltenos. ¿Qué son y cuáles son sus propiedades más importantes? Nota Técnica 39 de la empresa GPA. Buenos Aires ,Argentina.

Martínez, A. (2002). Diccionario del petróleo venezolano. Colección Minerva. Editorial CEC, S.A. Primera Edición. Páginas usadas: 132,133.

Norma API RP45. *Recommended Practice for Analysis of Oil-field Waters*.

Norma ASTM D 5291-10. *Standard Test Method for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants*.

Norma ASTM D 1552-08. *Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (High- Temperature Method)*.

Norma ASTM D 7169-11. *Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples With Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography*.

Norma ASTM E 1252- 98. *Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis*.

Norma ASTM D 2887-08. *Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography.*

Norma ASTM E 1019-11. *Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen in Steel, Iron, Nickel, and Cobalt Alloys by Various Combustion and Fusion Techniques.*

Norma UOP 539-97. *Refinery Gas Analysis by Gas Chromatography.* Ovalles, C. y colaboradores. (2001). *Extra-Heavy Crude Oil Downhole Upgrading Process using Hydrogen Donors under Steam Injection Conditions.* Society of Petroleum Engineers. PDVSA-INTEVEP. Caracas, Venezuela.

Ovalles, C. y Vallejos C. (2001). *Heavy oil downhole upgrading process using Hydrogen donors under steam injection conditions.* Society of petroleum engineers N° 69692. SPE International.

Página de Sulfaclear. consultada el 09/06/2012.  
<http://www.cwichem.com/sulfaclear.html>

Página de Cromatografía, Aspectos generales. Consultada el 02/10/2012.  
<http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8246/7/T2cromagraf.pdf>.

Página de monografías.com. Consultada el 01/10.  
<http://www.monografias.com/trabajos31/lipidos/lipidos.shtml>

París, F. (2001). *Inyección de agua y gas en yacimientos petrolíferos.* Ediciones Astro Data SA. Segunda Edición. Maracaibo, Estado Zulia. Venezuela.

Pino, F. (2005). *Endulzamiento del Gas Natural.* Universidad de Oriente. Escuela de Ingeniería de Petróleo. Maturín, Monagas. Venezuela.

Presentación PDVSA – Intevep. “Desempeño del ZnO, Ca(OH)<sub>2</sub> y CaO como adsorbentes de H<sub>2</sub>S. Venezuela, septiembre de 2003.

Ramírez, N. y otros. (2006) Microorganismos extremófilos. Actinomicetos halófilos en México. Volumen 37. N° 3. Universidad Autónoma Metropolitana. Departamento de Sistemas Biológicos. México.

Riesgos ocupacionales (Módulo B). Exposición al Sulfuro de Hidrógeno H<sub>2</sub>S. PDVSA – CIED. Venezuela, 1998.

Rodríguez, C. (2004). Estudio de la influencia del tratamiento térmico en lechos sólidos para la remoción de H<sub>2</sub>S del gas natural. Trabajo Especial de grado presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela.

Toribio, M. y Galceran, L. (2000). *Separation of heteroaromatic amines in food products. Journal of Chromatography B*. Departamento de Química Analítica, Universitat de Barcelona. Número de páginas: 103-109.

Rodríguez, J. (2007). Ingeniería Básica de Yacimientos. Universidad de Oriente, Núcleo Anzoátegui. Páginas usadas: 9,10.

Salager, J. (2005). Métodos de Recuperación Mejorada. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Universidad Los Andes. Mérida, Venezuela.

Sánchez, K. (2009). Evaluación de aditivos en el tratamiento aquatermolítico de crudo extra pesado 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.

Sandbol, P. (1993). Nueva tecnología en la producción de harina de pescado para piensos: Implicaciones sobre la evaluación de la calidad. IX Cursos de especializadora FEDNA. Páginas utilizadas: 4-6. Barcelona, España.

Shoubin, W. y colaboradores. (2007). *A Study on catalytic aquathermolysis of heavy crude oil during steam simulation. Society of Petroleum Engineers. Daqing Petroleum Institute*. Texas, USA.

Tratamiento de corrosión. consultada el 25/06/2012.<http://www.lenntech.com/espanol/tratamiento-corrosion.htm> [39]

Lamoureux-Var, V. y Lorant, F. (2005). *H<sub>2</sub>S Artificial Formation as a Result of Steam Injection for EOR: A compositional Kinetic Approach*. Canadian Heavy Oil Association. Alberta, Canadá.

Valdivieso, A. (2012). Inventario de Emisiones atmosféricas en la cadena de valorización de 200 MBPD de crudo extrapesado de la faja petrolífera del Orinoco. Trabajo Especial de Grado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela para optar al título de Magíster en Ingeniería Química.

Yoshinaga, D. y Frank, H. (1982). *Histamine-producing bacteria in decomposing skipjack tuna (Katsuwonus pelamis)*. *Applied and Environmental Microbiology*. 44(2) página 447. University of Hawaii at Manoa, USA.

Yufeng Y. y colaboradores. (2009) *Change of asphaltene and resin properties after catalytic Aquathermolysis*. *Petroleum Science*. Número de páginas 194-200.

Zhang, A. y otros. (2006). *Naphtenic acid removal from crude oil throug catalytic decarboxylation on magnesium oxide*. *Applied Catalysis A, General* 303. Número de páginas: 103-109.

## ANEXOS

### ANEXOS 1. CÁLCULOS TIPO

#### Cálculo de las fases involucradas en el sistema

**Tabla 19.** Condiciones de reacción

Presión manométrica, psig(*)	534,696
Presión absoluta, psia (*)	550,129
Presión absoluta, MPa(*)	3,7930059
Temperatura de saturación a P absoluta, °C	247,22
Temperatura de saturación a P absoluta, K	520,22
Calidad del vapor: $x$	0,8
RGP (Relación Gas- Petróleo), pie <sup>3</sup> N gas/ BBl N crudo	79
Relación másico Crudo/Vapor	1,3
V reactor, cm <sup>3</sup>	488,6126
tiempo de reacción, h	24
Constante Universal de gases, R(cm <sup>3</sup> *Mpa/K*mol)	8,314972

(\*) Datos obtenidos de la tabla de vapor de Keenan

**Tabla 20.** Datos del vapor a las condiciones de reacción

Presión absoluta, psia	550,129
T de saturación a P absoluta, °C	247,22
$\nu_L$ , cm <sup>3</sup> /g	1,24844
$\nu_V$ , cm <sup>3</sup> /g	52,7711

**Tabla 21.** Datos adicionales del crudo y la arena

<b>Saturación de crudo, <math>S_o</math> (adim)</b>	0,73
<b>Porosidad, <math>\Phi</math> (adim)</b>	0,27
<b><math>\rho_o</math>(g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,10807293
<b><math>\rho_{arena}</math>(g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,272
<b><math>\rho</math>(arena+crudo) (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,94413

### Ruta de cálculo

Se tiene la ecuación principal a condiciones de inyección de vapor ( $T= 247,22^{\circ}\text{C}$ ;  $P=550,129$  psia), la cual restringe el sistema al volumen del reactor:

$$(21)$$

Donde:

$V_r$ : Volumen del reactor en  $\text{cm}^3$  (495,3714  $\text{cm}^3$ )

$V_v$ : Volumen ocupado por el agua (mezcla vapor y líquido) en  $\text{cm}^3$ .

$V_{\text{gas}}$ : Volumen ocupado por el gas en  $\text{cm}^3$ .

$V_{ao}$ : Volumen ocupado por la mezcla crudo y arena en  $\text{cm}^3$ .

De esta manera, para poder caracterizar todo el sistema, se proponen las siguientes ecuaciones que involucran cada fase, con el objetivo de cada volumen expresarlo en un término común, en este caso se trabajó en función de colocar todas las variables en función de la masa del crudo.

### **Primer término.** Volumen del Vapor ( $V_v$ )

Para calcular el volumen del vapor, se determina en primer lugar la masa del mismo, que esta expresada en la relación másica Crudo/ Vapor, de la siguiente manera:

Con la relación másica Crudo/Vapor, se tiene la siguiente expresión:

$$\text{--- (22)}$$

Donde:

RCV: Relación másica Crudo/Vapor (adim)

$m_o$ : masa del crudo involucrada en el sistema (g)

$m_v$ : masa del agua involucrada en el sistema (g)

Despejando  $m_v$  de la ecuación 22, se tiene:

$$\text{--- (22)}$$

Luego, se tiene que el volumen específico del vapor se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$(23)$$

Donde:

$x$ : Calidad del vapor (g vapor / g mezcla líquido – vapor)

$U_v$ : Volumen específico de la mezcla líquido – vapor ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )

$U_f$ : Volumen específico del agua líquida ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )

$U_g$ : Volumen específico del vapor de agua ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )

Nota: Todos los volúmenes específicos descritos anteriormente son funciones de la presión y temperatura absolutas del sistema, por lo que este valor puede ser calculado.

De igual manera, se conoce la siguiente expresión que involucra el volumen específico de la mezcla líquido-vapor y la masa del mismo.

$$(24)$$

Sustituyendo las ecuaciones 22 y 23 en la ecuación 24, se obtiene:

$$\text{—} \quad (25)$$

De esta manera se obtiene una expresión del volumen de agua en función de la masa del crudo, que es la única incógnita de la ecuación.

**Segundo termino.** Volumen del gas metano ( $V_{\text{gas}}$ )

En primer lugar, se tiene la siguiente ecuación de la relación Gas Petróleo:

$$\text{—————} (26)$$

Donde:

RGP: Relación Gas – Petróleo ( $\text{pie}^3$  normales gas/Bbl normales crudo)

$V_{\text{gasPCN}}$ : Volumen de gas en pies cúbicos normales, PCN ( $\text{pie}^3$ )

$V_{\text{oBN}}$ = Volumen de petróleo en barriles normales (15,56°C), BN (Bbl)

De esta manera se necesita llevar los volúmenes del gas y crudo a  $\text{cm}^3$ , mediante las siguientes equivalencias:

$$1 \text{ pie}^3 = 28316,85 \text{ cm}^3; 1 \text{ BBl} = 158987,29 \text{ cm}^3$$

Esto se logra mediante la siguiente conversión de Barriles y pies cúbicos en centímetros cúbicos:

$$\text{—————} \quad \text{—————} \quad \text{—————} \quad \text{—————} (27)$$

Donde:

$V_{\text{gas cm}^3 \text{N}}$  = Volumen ocupado por el gas en  $\text{cm}^3$  Normales.

$V_{\text{o cm}^3 \text{N}}$  = Volumen del crudo en  $\text{cm}^3$  Normales.

La expresión 27, queda finalmente de la siguiente forma:

$$\text{—————} \quad (27)$$

Donde:

C1= Constante producto de la conversión de unidades (0,178108)

Se tiene ahora la ley de los estados correspondientes, mediante la siguiente expresión:

$$(28)$$

Donde:

P: Presión del sistema en MPa.

V: Volumen ocupado por el gas en  $\text{cm}^3$

Z: Factor de compresibilidad el gas a determinadas condiciones de P y T.

n: moles del gas.

R: Constante Universal de los gases  $\text{cm}^3 \cdot \text{Mpa} / \text{K} \cdot \text{mol}$ .

T: Temperatura del sistema en K.

Ahora bien, se definen los siguientes estados con sus respectivos valores de Temperatura y Presión, en la siguiente tabla:

**Tabla 22.** Valores de Z en los diferentes estados del metano

Descripción	Psistema, Mpa (psia)	T( K)	Z
Condiciones normales (N)	0,101325 (14,696)	273	1,000234
Condiciones de laboratorio (L)	1,378947369 (214,696)	293	0,99822568
Condiciones de Reacción (R)	3,7930059 (550,129)	520,22	1,00188529

Ahora bien, se plantea la ecuación 28 para condiciones normales:

$$(29)$$

Donde:

$P_N$ : Presión Normal del sistema en MPa.

$Z_N$ : Factor de compresibilidad del metano a condiciones normales.

$n_N$ : moles del gas metano a condiciones normales.

$T_n$ : Temperatura Normal en K.

De la ecuación 29 se despeja  $V_{\text{gas cm}^3 \text{ N}}$ , obteniéndose:

$$\text{—————} (29)$$

Planteando la ecuación 28 para las condiciones de reacción, se tiene:

$$(30)$$

Donde:

$P_R$ = Presión del metano a condiciones de reacción en MPa.

$Z_R$ : Factor de compresibilidad del metano a condiciones de reacción.

$n_R$ : moles del gas metano a condiciones de reacción.

$T_R$  = Temperatura de reacción en K.

Como el sistema es cerrado, la cantidad de gas no varía a lo largo de los cambios de estado. Por lo tanto, para los cálculos de volumen que prosiguen se conserva la cantidad de moles, con lo que:  $n_N = n_R$

Despejando los moles de la ecuación 30, queda la siguiente expresión:

$$\text{————— (30)}$$

Sustituyendo la ecuación 30 en la ecuación 29, se obtiene:

$$\text{————— (31)}$$

Ahora bien, esta nueva expresión 31 se introduce en la ecuación 27, quedando de la siguiente forma:

$$\text{————— (32)}$$

Despejando  $V_{\text{gas}}$ , se obtiene:

$$\text{————— (32)}$$

Se tiene la siguiente expresión que relaciona el volumen del crudo con su densidad:

$$\text{— (33)}$$

Donde:

$\rho_o$ : Densidad del crudo en  $\text{g/cm}^3$

Sustituyendo la ecuación 33 en la ecuación 32, se obtiene:

$$\text{————— (34)}$$

De esta manera queda el segundo término en función de valores conocidos y de la masa del crudo.

**Tercer Término.** Volumen de la mezcla crudo arena. ( $V_{ao}$ )

Se tiene la siguiente expresión para la saturación de crudo:

$$\text{— (35)}$$

Donde:

$S_o$ : Saturación de crudo, adim.

$V_p$ : Volumen poroso en  $\text{cm}^3$ .

La siguiente expresión representa la porosidad del sistema crudo y arena:

$$\text{———— (36)}$$

Donde:

$V_a$ : Volumen de la arena en  $\text{cm}^3$ .

Despejando  $V_p$  de la ecuación 36, se obtiene:

$$\text{———— (36)}$$

Sustituyendo la ecuación 36 en la 35, se obtiene:

$$\text{———— (37)}$$

Despejando  $V_o$  de la ecuación 37, se obtiene:

$$\text{---} \quad (37)$$

Existe una relación másica de arena y crudo, la cual posee la siguiente ecuación:

$$\text{---} \quad (38)$$

Donde:

RAC: Relación másica Arena/Crudo, adim.

$m_a$ : masa de arena en g.

Se conoce que la masa de la arena está relacionada con su volumen, a través de la densidad de la misma, mediante la siguiente expresión:

$$(39)$$

Donde:

$\rho_a$ : Densidad de la arena en  $\text{g/cm}^3$ .

$V_a$ : Volumen de la arena en  $\text{cm}^3$ .

Sustituyendo las ecuaciones 39 y 33 en la ecuación 38, se tiene:

$$\text{---} \quad (40)$$

Ahora, se sustituye la ecuación 37 en la ecuación 40, quedando de la forma:

$$\text{---} \quad (41)$$

Esta ecuación también se puede escribir como:

$$\text{---} \quad (41)$$

Despejando la masa de la arena, se tiene:

$$\text{————— (41)}$$

La ecuación de densidad, también se puede escribir para la mezcla arena/crudo, donde esta tiene la siguiente forma:

$$\text{— (42)}$$

Donde:

$m_{ao}$ : Masa de la mezcla arena/crudo en g.

$\rho_{ao}$ = densidad de la mezcla arena/crudo en  $g/cm^3$ . (Medida experimentalmente)

De esta manera, se sustituye la ecuación 42 en la ecuación 41, quedando de la siguiente forma:

$$\text{————— (43)}$$

Así, queda el tercer término expresado en función de variables conocidas y de la masa del crudo.

### **Calculo de masa de crudo**

Ahora volviendo a la ecuación principal de restricción de volúmenes, se sustituyen las expresiones de las ecuaciones 43, 34 y 25 en la ecuación 21.

$$\text{— ————— ————— (44)}$$

Despejando la masa del crudo ( $m_o$ ) de la expresión anterior, queda:

$$\frac{\text{-----}}{\text{-----}} \quad (44)$$

Para facilitar el cálculo, se calcula término por término del denominador.

$$T1 = \frac{\text{-----}}{\text{-----}}$$

$$T2 = \frac{\text{-----}}{\text{-----}}$$

$$T3 = \frac{\text{-----}}{\text{-----}}$$

De esta manera, la expresión 44 queda de la siguiente manera:

$$\frac{\text{-----}}{\text{-----}} \quad (g)$$

Esta es la masa de crudo a usarse en cada una de las pruebas.

Para el cálculo de la masa de vapor, se emplea la ecuación 22 de RCV, quedando de la siguiente forma:

$$\frac{\text{-----}}{\text{-----}} \quad g$$

Para el cálculo de la masa de arena, se emplea la ecuación 41, de la siguiente manera:

$$\frac{\text{-----}}{\text{-----}} \quad g$$

Para el cálculo del volumen del gas a inyectar a T, P de laboratorio, se comienza por calcular el  $V_{\text{gas}}$  de la ecuación 32, de la siguiente manera:

---

cm<sup>3</sup>

Luego se calculan los moles de gas metano contenidos en el sistema por medio de la ecuación 30, de la siguiente manera:

---

E-3 moles

Aplicando la ley de estados correspondientes (Ecuación 28) para las condiciones de Temperatura de laboratorio y Presión de inyección inicial de 1,379 MPa (214,696 psia) para el gas se tiene:

————— (45)

Donde:

$V_{\text{gas L}}$  = Volumen del gas metano a inyectar en cm<sup>3</sup> a una presión de 1,379 MPa (214,696 psia) del gas.

$P_{\text{gas L}}$  = Presión del gas metano a condiciones de laboratorio, 1,379 MPa (214,696 psia)

$Z_1$  = Factor de compresibilidad del metano a condiciones de laboratorio, adim.

$T_L$  = Temperatura de laboratorio en K.

Sustituyendo los valores en la ecuación 45, se tiene que:

————— cm<sup>3</sup>

A continuación se presenta una figura con la hoja de cálculo seguida para el cálculo de las fases previamente explicado.

	A	B	C	D	E	F	G
1	Temp. (K)	520,22		Vreact(cm <sup>3</sup> )	488,6126	Zagua	0,674579134
2	Presión(MPa)	3,79300659				Zgas	1,001885291
3	Calidad Vapor (X)	0,8		p(arena+crudo) (g/cm <sup>3</sup> )	1,944	Zgas a T,P lab	0,998225682
4				Tlab(K)	293	ρvap(g/cm <sup>3</sup> ) a P,T	0,019022763
5	R(cm <sup>3</sup> *Mpa/K <sup>3</sup> *mol)	8,314972		Plab(Mpa)	0,1021249	Z normal	1,000234
6	Magua(g/mol)	18		parena(g/ml)	2,272		
7	Mmetano(g/mol)	16		pagua(g/cm <sup>3</sup> ) Tlab,Plab	0,997196		1,24844
8	So(adim)	0,73		ρol(g/cm <sup>3</sup> )	1,108072926		52,7711
9	Porosidad(Φ)	0,27	Ec 23.	Uv(cm <sup>3</sup> /g)	42,466568		0,976308098
10	RGP	79		RCV(mo/mvapor)	1,3		
11	Pn (Mpa)	0,101325					
12	Tn(K)	273					
13	Condiciones de inyección			Condiciones de laboratorio			
14	Cálculo principal Ec.44	mo(g)	13,1277266			PgasL (Mpa)	1,379
15	Ec.22	mv(g)	10,098251			VgasL(cm <sup>3</sup> )	13,14943845
16	Ec.24	Vv(cm <sup>3</sup> )	428,8380726				
17	Ec.41	ma(g)	99,6932474				
18	Ec. 42	mao(g)	99,6932474				
19	Ec.43	Vao(ml)	61,27910551				
20	Ec.34	Vgas(ml)	8,501727698				
21	Ec.21 Vr=Vv+Vao+Vgas (?)		488,6189058				
22	Ec.30	ngas(mol)	0,00744089				
23	Ec. 45	VgasL(ml)	13,12303637				
24							
25							

**Figura 26.** Muestra de hoja de cálculo empleada en la realización del cálculo de las fases

Las celdas resaltadas en amarillo representan los valores cálculos para las fases involucradas en el reactor.

### Cálculo del azufre en cada uno de los componentes

Antes de la reacción se tiene la siguiente ecuación:

$$(46)$$

Donde:

$m_{Azufre\ Total\ Inicial}$  = masa de azufre total presente inicialmente en el sistema medida en gramos

$m_{Azufre\ Crudo}$  = masa de azufre presente inicialmente en el crudo medida en gramos.

$m_{Azufre\ Arena}$  = masa de azufre presente en la arena medida en gramos.

Para el cálculo de  $m_{Azufre\ Crudo}$  se aplica la siguiente ecuación:

$$(47)$$

Donde:

$\%_{\text{Azufre Crudo}}$  = Porcentaje en p/p de azufre en el crudo Virgen

$m_{\text{crudo}}$  = masa de crudo medida experimentalmente para cada sistema en gramos

De esta manera haciendo los cálculos para el blanco, se sustituyen los valores de  $\%_{\text{Azufre Crudo}}=3,48$  y  $m_{\text{crudo}}= 13,778$  g en la ecuación 47, obteniéndose:

(47')

Para el cálculo de  $m_{\text{Azufre Arena}}$  se tiene la siguiente ecuación:

\_\_\_\_\_ (48)

Donde:

$\%_{\text{Azufre Arena}}$  = Porcentaje en p/p de azufre en la arena antes de aquatermólisis

$m_{\text{Arena}}$  = masa de Arena medida experimentalmente para cada sistema en gramos

De esta manera haciendo los cálculos para el blanco, se sustituyen los valores de  $\%_{\text{Azufre Arena}}= 0,18$  y  $m_{\text{Arena}}= 99,6976$  g en la ecuación 48, obteniéndose:

(48')

Sustituyendo los valores encontrados en las ecuaciones 47' y 48' en la ecuación 46, se obtiene:

(46')

Para el segundo estado, luego de la reacción se tiene la siguiente ecuación:

(49)

Donde:

$M_{\text{Azufre Total}}$  = masa total de azufre presente en el sistema al final de la reacción aquatermolítica medida en gramos.

$M_{\text{Azufre Gas}}$  = masa de azufre presente en la fase gaseosa al final de la reacción aquatermolítica medida en gramos.

$M_{\text{Azufre Crudo}}$  = masa de azufre presente en el crudo al final de la reacción aquatermolítica medida en gramos.

$M_{\text{Azufre Arena}}$  = masa de azufre presente en la harina al final de la reacción aquatermolítica medida en gramos.

Para el cálculo de  $M_{\text{Azufre Gas}}$  se tiene la siguiente ecuación:

---

(50)

Donde:

$\text{ppmH}_2\text{S}$  = Concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  medida en partes por millón

$m_{\text{Gas Total}}$  = masa de gas total presente en el sistema medida en gramos

Para el cálculo de  $m_{\text{Gas Total}}$  se utiliza la ecuación de gas ideal:

(51)

Donde:

$P_{\text{sistema}}$  = Presión del sistema (MPa)

$V_{\text{gas}}$  = Volumen ocupado por el gas ( $\text{cm}^3$ )

$N_{\text{gas}}$  = moles del gas (moles)

$R = 8,314972$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{MPa} / \text{mol} \cdot \text{K}$ )

$T$  = Temperatura del sistema (K)

Despejando la ecuación 51 para los moles de gas:

$$\text{—————} \quad (51)$$

Aparte se sabe que:

$$\text{————} \quad (52)$$

Donde:

$PM_{\text{gas}}$  = Peso molecular de gas ( $\text{g/mol}$ )

Sustituyendo  $n_{\text{gas}}$  de la ecuación 52 en la ecuación 51, se tiene:

$$\text{————} \quad \text{—————} \quad (53)$$

Despejando  $m_{\text{gas}}$  de la ecuación 53, se tiene:

$$\text{—————} \quad (53)$$

Para el cálculo del volumen de gas inicial total se tiene la siguiente ecuación:

(54)

Donde:

$V_{\text{reactor}}$  = Volumen del reactor por carga ( ml)

$V_{\text{núcleo}}$  = Volumen de la mezcla crudo con arena (ml)

$V_{\text{agua}}$  = Volumen de agua usado en el montaje del reactor (ml)

Para el cálculo del  $V_{\text{núcleo}}$  se tiene la siguiente ecuación:

———— (55)

$\rho_{\text{núcleo}}$  = Densidad del núcleo en g/ml (medida experimentalmente)

$m_{\text{núcleo}}$  = Suma de las masas del crudo y arena vertidos en el reactor (ml)

Entonces  $m_{\text{núcleo}}$  corresponde a la ecuación:

(56)

Aplicando la ecuación 56 para los valores del blanco medidos experimentalmente de

$m_{\text{crudo}} = 13,778$  g;  $m_{\text{Arena}} = 99,6976$  g, se tiene:

Sustituyendo este valor encontrado y  $\rho_{\text{núcleo}} = 1,94$  g/ml en la ecuación 55, se obtiene:

Sustituyendo este valor encontrado, además del volumen usado para el sistema blanco

de  $V_{\text{agua}} = 10,127$  ml y  $V_{\text{reactor}} = 488,61$  ml, en la ecuación 55, se tiene:

Aplicando la ecuación 53 para el cálculo inicial de la masa total del gas se tiene los siguientes valores:

$$P_{\text{sistema}} = 1,379 \text{ MPa};$$

$$V_{\text{gas}} = 431,38 \text{ ml (calculado con ecuación 9);}$$

$$PM_{\text{gas}} = 16 \text{ g/mol (metano);}$$

$$R = 8,3149 \text{ (cm}^3 \cdot \text{MPa/mol} \cdot \text{K);}$$

$$T = 293 \text{ K (Temperatura del laboratorio)}$$

Sustituyendo estos en la ecuación 53, se obtiene la masa total del gas:

Dando por hecho que este valor no cambia al final de la reacción aquatermolítica, se aplica la ecuación 50, donde  $\text{ppmH}_2\text{S} = 680,43 \text{ ppm}$ ; se tiene

(50')

Para el cálculo de la masa de azufre presente en el crudo posterior a la reacción aquatermolítica, se tiene la siguiente ecuación:

---

$$(57)$$

Donde:

$\%_{\text{Azufre Crudo Final}} = \text{Porcentaje de Azufre en el crudo posterior a la reacción aquatermolítica.}$

Aplicando esta ecuación para el blanco, con  $\%_{\text{Azufre Crudo Final}} = 3,21\%$  (medido con la técnica respectiva), se tiene:

(57')

Para el cálculo de la masa de azufre presente en la arena posterior a la reacción aquatermolítica, se tiene la siguiente ecuación:

$$\text{-----} \quad (58)$$

$\%_{\text{Azufre Crudo Final}}$  = Porcentaje de azufre en la arena posterior a la reacción aquatermolítica.

Aplicando esta ecuación para el blanco, con  $\%_{\text{Azufre Crudo Final}} = 0,06\%$  (medido con la técnica respectiva), se tiene:

$$(58')$$

Sustituyendo los valores de las ecuaciones 50', 57' y 58' en la ecuación 49, se tiene que:

$$(49')$$

Finalmente para obtener un balance en azufre, se calcula la diferencia entre la masa total de azufre inicial y la masa total de azufre final:

$$(59)$$

Sustituyendo los valores encontrados en las ecuaciones 46' y 49' en la ecuación 59, se tiene que: