

Factibilidad técnica de uso de secuestrantes mitigadores de sulfuro de hidrógeno tipo óxidos de hierro en proyectos de inyección de vapor

Technical feasibility of Hydrogen sulfide scavenging using iron oxide in steam injection projects

Yefrenck, Castro^{1,2*}; Carla, Birbal¹; Diego, Sánchez¹; Alfredo, Viloria²

¹PDVSA Intevep, Gerencia técnica estudios de yacimientos, Los Teques, Miranda, Venezuela.

²Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

*castroye@pdvsa.com

Resumen

La masificación de la tecnología de inyección de vapor tiene una consecuencia directa como las altas concentraciones de gases ácidos, específicamente sulfuro de hidrógeno (H_2S) y dióxido de carbono (CO_2), producida por las reacciones de aquatermolisis del petróleo pesado a condiciones de la alta severidad. El presente artículo trata del desarrollo de un aditivo a base de mineral de hierro capaz de mitigar los gases ácidos, a condiciones de fondo de pozo y de superficie en proyectos de inyección de vapor. La eficiencia del aditivo fue verificada mediante evaluaciones en reactores por carga simulando las condiciones de inyección, usando petróleo extrapesado proveniente de la Faja Petrolífera de Orinoco (División Ayacucho). Se realizaron evaluaciones en sistemas arena/crudo/agua incorporando al sistema diferentes secuestrantes. Entre los aditivos propuestos está el mineral de hierro y mezclas de éste con un promotor de la reacción, de igual forma se emplearon diferentes sales de hierro (Hierro II y Hierro III) y un aditivo comercial empleado en operaciones de campo para secuestro en superficie. Las condiciones de los ensayos fueron: temperatura: 249 °C, presión: 550 psi y tiempo de reacción: 24 horas. Las caracterización final de los gases determinaron que en las reacciones donde se empleó mineral de hierro y mezclas mineral de hierro con aditivo promotor fueron altamente efectivos en el secuestro de H_2S (110 ppm H_2S ; 20-40 ppm H_2S respectivamente) en comparación con la prueba blanco (1650 ppm H_2S). Las formulaciones evaluadas presentaron una alta resistencia térmica a las condiciones de alta severidad en la reacción (249 °C), propiedad que los hace altamente atractivos ya que no se conocen aditivos a escala comercial que soporten altas temperaturas y puedan ser utilizados para mitigar gases ácidos en procesos térmicos de recuperación mejorada de petróleo.

Palabras claves: secuestrantes, inyección de vapor, crudos pesados, óxidos de hierro, gases ácidos.

Abstract

The high levels of acid gases production (hydrogen sulfide and carbon dioxide) is a direct consequence of steam injection field massification where these are produced by heavy oil aquathermolysis at steam injection conditions. The present article is about the development of an additive based on national iron ore that is able to mitigate hydrogen sulfide and Carbon Dioxide at downhole and surface conditions on steam injection facilities. Additive efficiency was verified by static tests in batch reactors simulating steam flooding conditions, using an extra heavy crude oil from the Orinoco Oil Belt (Ayacucho Division). Evaluations were carried out in sand/crude/water systems with different additives. The proposed formulations for this technical feasibility was composed by iron ore and mixtures with a reaction promoter, likewise it proposes the use of different iron salts (Iron II and Iron III) and a commercial additive used in field operations for surface sequestration. The test conditions were: temperature: 249 °C, pressure: 550 psi and reaction time: 24 hours. Gas characterizations after the reactions determine that the reactions where it used iron ore and iron ore mixtures with promoter additive were highly effective in the H_2S scavenging (110 ppm H_2S , 20-40 ppm H_2S) in comparison with the blank test where no additive was used (1650 ppm H_2S). The evaluated additives presented a high thermal resistance to the most unfavorable reaction conditions (249 °C), a property that makes them highly attractive since there are no known additives on a commercial scale that support high temperatures and can be used to mitigate acid gases in thermal recovery.

Keywords: scavengers, steam injection, heavy oil, iron oxide, acid gases.

1 Introducción

Las altas concentraciones de gases ácidos, principalmente sulfuro de hidrógeno (H_2S) y dióxido de carbono (CO_2) producidos como consecuencia de reacciones de aquatermolisis del petróleo pesado, es un reto para el área de investigación petrolera venezolana por la pronta masificación de la tecnología inyección de vapor en yacimientos de crudos pesados. Estas reacciones llamadas aquatermolisis, están caracterizadas por el rompimiento de enlaces en la molécula del crudo pesado, produciendo componentes más livianos, cambiando la estructura del hidrocarburo y produciendo una cantidad considerable de gases ácidos que pueden afectar las operaciones de superficie, integridad de materiales y seguridad del personal entre otras. PDVSA Intevep, como brazo tecnológico de la industria petrolera venezolana, tiene el reto de desarrollar aditivos que puedan mitigar los gases como el Sulfuro de Hidrógeno y posean una alta resistencia térmica y capacidad de absorción de gases ácidos, esto con el fin de poder ofrecer tratamientos a fondo de pozo, apalancando así la producción de crudos pesados.

En el presente artículo se estudia la factibilidad técnica para secuestrantes mitigadores de sulfuro de hidrógeno basados en mineral de hierro, compuestos principalmente por Hematita (Fe_2O_3), para proyectos de inyección de vapor para yacimientos de crudos pesados. Esta factibilidad de uso se verificó utilizando el mineral solo o con pequeñas proporciones de promotores de reacción (óxido de metales alcalinos, alcalinotérreos, metales de transición y/o mezclas). Estos óxidos son ampliamente empleados en procesos de endulzamiento de gas natural a escala de superficie por su alta capacidad para reaccionar con el H_2S y formar sulfuros del metal con lo que se logra la eliminación parcial y/o total. Se espera que con los aditivos propuestos se logre un control eficiente de gases ácidos a nivel de subsuelo, lo que implicaría a futuro una reducción de los costos de inversión en instalaciones de superficie, independencia de empresas suplidoras de químicos y mejora las condiciones seguras de trabajo.

Para ejecutar la matriz experimental propuesta, se caracterizó el aditivo comercial y los otros componentes de las reacciones. Seguidamente, se evaluó el comportamiento de los secuestrantes en reactores por carga simulando las condiciones de inyección de vapor en un sistema crudo extrapesado/arena/agua/gas. Finalmente la formulación óptima fue sometida a condiciones de superficie y de yacimiento para evaluar su efectividad. En los sistemas de reacción arena-crudo-agua se añadieron los aditivos en proporciones estequiométricas en relación al contenido de azufre original en el crudo y la reacción química con el mineral de hierro. La caracterización de los componentes de reacción como lo son el crudo y la arena fueron evaluadas antes y después del proceso de simulación de inyección de vapor con el fin de determinar la influencia de los aditivos en el sistema de reacción y así poder proponer

modificaciones o verificar formalmente la factibilidad técnica del empleo de este tipo de aditivos para las condiciones estimadas.

2 Marco Teórico

2.1 Aditivos para secuestro de H_2S en superficie

2.1.1 Absorción de H_2S con líquidos no regenerables

Estos compuestos son denominados secuestrantes y convierten el H_2S en componentes sulfurados más fáciles y seguros de disponer. Poseen como fase activa aminas no regenerables, nitritos, triazinas y otros componentes. Por razones económicas los secuestrantes de H_2S son una alternativa tecnológica para gas natural que contenga menos de 2000 ppm de H_2S (Arteaga 2010).

2.1.2 Secuestrantes líquidos de H_2S con aminas conocidas industrialmente

La Monoetanolamina (MEA), es una amina primaria, de color claro, que se caracteriza por ser 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_2 y de H_2S . Por medio de la MEA se pueden lograr bajas concentraciones de CO_2 , alrededor de 4-5% molar, sin embargo, presenta problemas de corrosión y formación de espumas (Pino 2005), además posee una alta presión de vapor, por lo que a condiciones de endulzamiento es la amina que tiene mayor pérdida por evaporación.

La Dietanolamina (DEA), es una amina secundaria que a temperaturas mayores a la ambiente es un líquido claro, higroscópico y viscoso. Tiene la mayor aplicabilidad en el tratamiento de gas de refineras, 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_2S , siendo mucho menos corrosiva que la MEA. La reacción de la DEA con CO_2 y CS_2 es más 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 2005). Es una amina menos volátil que la MEA, obteniéndose menor pérdida de esta en la solución por evaporación.

La Metildietanolamina (MDEA), es una amina terciaria que reacciona lentamente con el CO_2 , por lo que para remover este gas ácido requiere de un mayor número de etapas de equilibrio en la absorción. Su mejor aplicación en la absorción, es la remoción selectiva del H_2S . Las ventajas del uso de la MDEA incluyen su bajo calor de reacción con los gases ácidos, bajos requerimientos energéticos para su regeneración y no es fácilmente degradable para las corrientes gaseosas que contienen H_2S y CO_2 (Pino 2005).

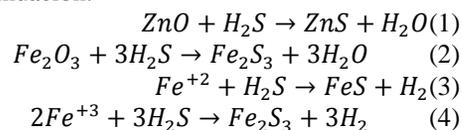
La Trietanolamina (TEA), es una amina terciaria que exhibe selectividad hacia el H_2S sobre el CO_2 a bajas

presiones. Fue la primera amina comercialmente utilizada para el endulzamiento de gas natural, pero fue reemplazada por la MEA y la DEA.

2.1.3 Secuestrantes sólidos de H_2S

Los secuestrantes sólidos son empleados para remover pequeñas cantidades de compuestos azufrados de corrientes de gas, los mismos son aplicables tanto para bajos volúmenes de gas con concentraciones de H_2S relativamente altas como para bajas concentraciones de H_2S en volúmenes de gas altos.

Según Viloria (2014), los secuestrantes sólidos basados en óxidos de hierro y óxidos de zinc, son los más usados en la industria de los hidrocarburos. A pesar de que el óxido de zinc tiene mayor capacidad de absorción, el óxido de hierro es más utilizado, ya que representa una opción atractiva desde el punto de vista económico. Las reacciones químicas que ocurren con el H_2S tienen la forma de las ecuaciones mostradas a continuación:



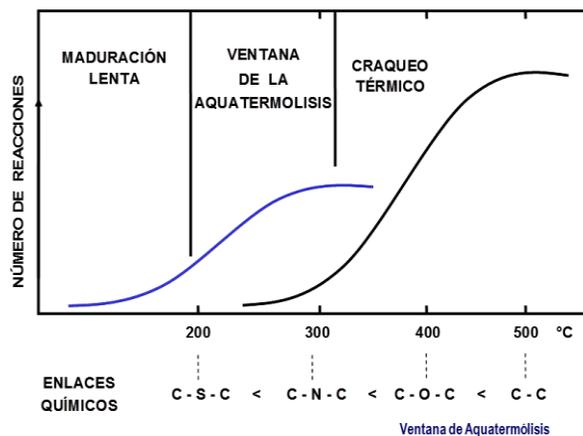
En la remoción de H_2S con secuestrantes sólidos, primero ocurre un fenómeno de adsorción, donde las partículas gaseosas quedan retenidas en la superficie del sólido y posteriormente, se da la reacción química entre el sorbente y el gas ácido la cual conlleva a la formación de un sulfuro del metal. Dependiendo de las condiciones de reacción, también se puede observar la formación de agua e hidrógeno como productos de reacción.

2.2 Aquatermolisis

Se define aquatermolisis al grupo de reacciones químicas que ocurren entre el vapor a alta temperatura y al menos algunos componentes de una mezcla de hidrocarburos pesados (Clark y col. 1984). Estas reacciones compiten e influyen la viscosidad de 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 aquatermolisis. 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. 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_2 respectivamente). Adicionalmente se genera hidrógeno, que posteriormente, promueve reacciones de hidrogenación y desulfuración (Sánchez2008).

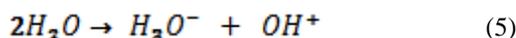
Estas reacciones de desulfuración de crudo generan Sulfuro de Hidrógeno (H_2S), a partir de compuestos como los tioéteres y tiofenos. Esto es debido a que a temperaturas mayores de $200\text{ }^\circ\text{C}$, se suministra una cantidad de energía que es capaz de estimular la ruptura de ciertos enlaces, como lo es el enlace C-S. En la Figura 1, 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.



Fuente: Clark, P. y Hyne, J. 1984

Figura 1. Enlaces Químicos que sufren ruptura durante la aquatermolisis

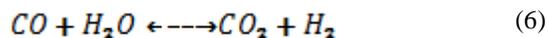
Los diversos cambios químicos que experimenta en particular el crudo durante el proceso de aquatermolisis, se ven favorecidos por la variación en las propiedades físicas que experimenta el agua a medida que la temperatura aumenta, tales como densidad y constante dieléctrica, que hacen que sea similares a las de algunos solventes orgánicos a temperatura ambiente (Clark y col.,1989). El valor de la constante dieléctrica define el grado de polarización de una sustancia cuando esta se somete a la acción de un campo eléctrico, en el caso del agua aumenta su carácter no polar con el incremento de la temperatura, permitiéndole actuar como solvente de compuestos orgánicos. El agua a altas temperaturas tiene un en su constante de disociación de tres (3) órdenes de magnitud, permitiéndole actuar como reactivo y catalizador, bien sea ácido o básico (Sánchez y col., 2008). La reacción de autodisociación del agua es como sigue:



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

2.3 Reacción de intercambio agua-gas

También llamada *WGSR (Water-Gas Shift Reaction)*, esta reacción es de gran importancia en la recuperación de crudos pesados a través de inyección de vapor, ya que por cada molécula de monóxido de carbono obtenido de la descarboxilación reacciona con una molécula de vapor de agua a altas temperaturas para producir una molécula de dióxido de carbono e hidrógeno (Ecuación 6).



La reacción anterior se encuentra en equilibrio, pero a condiciones de aquatermolisis ésta se desplaza hacia los productos, es decir, favorece la producción de dióxido de carbono e hidrógeno. Además es catalizada por una gran variedad de compuestos presentes en el yacimiento e iones metálicos provenientes de aditivos.

La liberación de dióxido de carbono proviene de varias fuentes como la reacción de desplazamiento agua-gas (WGSR) o la emisión de los carbonatos presentes en los minerales del yacimiento. La producción de grandes cantidades de dióxido de carbono tiende a acidificar las condiciones de la reacción aquatermolítica generando así reacciones de polimerización ácida. Aunado a esto, las grandes cantidades de dióxido de carbono puede limitar la reacción WGSR desplazando el equilibrio hacia la izquierda, lo que reduciría la producción de hidrógeno. La producción de hidrógeno proveniente de la reacción de desplazamiento agua-gas, es de gran importancia ya que reduce la viscosidad y promueve las reacciones de hidrotreamiento (hidrodesulfuración) removiendo así el contenido de azufre en el crudo (Hyne1986).

3 Métodos y procedimientos

A continuación, en la Figura 2 se describe la metodología experimental empleada para el desarrollo de este trabajo. Se partió desde las etapas de caracterización de los componentes de la reacción, capacidad de absorción de aditivos, hasta las evaluaciones a condiciones de inyección de vapor.

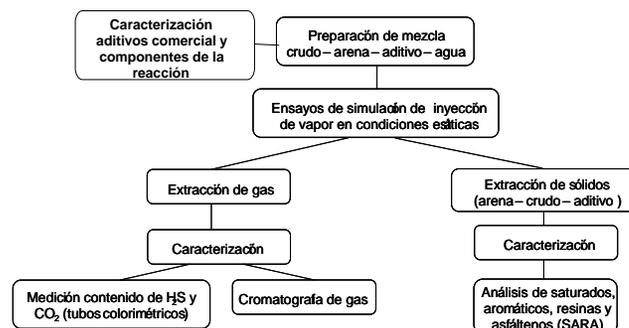


Figura 2. Metodología experimental

3.1 Caso de estudio

Para el desarrollo de este trabajo se tomaron como referencia las propiedades de un yacimiento de División Ayacucho, las mismas son mostradas en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades en el Yacimiento – División Ayacucho

Propiedad	Valor
Porosidad, ϕ , %vol.	32
Saturación de crudo, S_O , %vol.	84
Viscosidad @50°C	7501
Gravedad API	8
Relación Gas - Petróleo, RGP, ft3 N gas / Bbl N crudo	70
Temperatura de yacimiento (°C)	46,7
Presión de yacimiento (psi)	870

3.2 Aditivos evaluados

Los aditivos evaluados mineral de hierro (Hematita), sales metálicas comerciales (Fe^{+2} y Fe^{+3}), y una mezcla de mineral de hierro con un posible promotor de la reacción. Las proporciones de aditivo utilizadas se muestran en la Tabla 2.

Las proporciones empleadas fueron definidas en base al cálculo estequiométrico de la cantidad de aditivo necesaria para reaccionar con el sulfuro de hidrógeno de acuerdo con las reacciones mostradas en las ecuaciones 1 – 4.

Tabla 2. Nomenclatura de aditivos evaluados

Aditivo Empleado	Nomenclatura
Blanco	Blanco
Sal Fe(III)	A
Sal Fe(II)	B

Mineral (Fe₂O₃)	C
Mineral (Fe₂O₃)+ Promotor	D

3.3 Procedimiento experimental para la evaluación de los aditivos

3.3.1 Ensayos de simulación de inyección de vapor en condiciones estáticas

Para la realización de las pruebas de inyección de vapor, se tomaron en cuenta las siguientes condiciones (Tabla 3):

Tabla 3. Temperatura y Presión para las pruebas de inyección de vapor

Propiedad	Valor
Temperatura de inyección de Vapor, °C	249
Presión de Saturación, (psia)	552

Estas pruebas fueron llevadas a cabo en autoclaves de acero AISI 316 de aproximadamente 350 ml de capacidad, equipados con chaqueta de calentamiento y controladores de temperatura diseñados para resistir una temperatura máxima de 350 °C y 3046 psia.

El procedimiento experimental seguido para los ensayos de simulación de inyección de vapor en condiciones estáticas fue el siguiente:

- 1) Los reactores se cargaron con arena, agua, crudo y el aditivo.
- 2) Se cerró el reactor y se inyectó metano hasta alcanzar una presión de 150 psi, se realizó el chequeo de fugas de gas verificando las conexiones y no presencia de aire.
- 3) Se colocó el reactor en la manta de calentamiento y se conectó el controlador ajustando la temperatura del sistema en 249 °C (temperatura a la cual se espera alcanzar una presión de 550 psia). Desde el momento en que se alcanzó la temperatura deseada, se dejó el sistema en calentamiento durante 24 horas.
- 4) Terminado el tiempo de reacción, se enfrió el reactor hasta temperatura ambiente.

3.3.2 Caracterización de los gases de reacción

Tubos detectores colorimétricos: Luego de tomada la muestra en la bolsa de recolección de gases, se utiliza el gas remanente en el reactor para la medición de contenido de H₂S y CO₂ mediante tubos colorimétricos. Para dicha medición, se emplea una bomba de muestreo de gases modelo la cual permite coleccionar con precisión un volumen de muestra, así como tubos colorimétricos (Figura 3), para la medición de concentración de H₂S en un rango correspondiente de 100 - 4000 ppm y para el CO₂ entre 0,5 - 20 %.



Figura 3. Bomba de muestreo de gases y tubos colorimétricos empleados para la medición de concentración de H₂S y CO₂

Cromatografía de gases: La determinación de los componentes gaseosos después de la reacción se realizó mediante la norma UOP 539-97, el cual emplea un cromatógrafo de gases en el que utiliza como muestras: gas de refinería de procesos de refinación. Los gases no condensables, sulfuro de hidrógeno y C1 hasta C5 son reportados individualmente, mientras que para los hidrocarburos C6+ se emplea un solo compuesto. En este método el oxígeno no se separa del argón y los resultados obtenidos para el sulfuro de hidrógeno, si está presente en la muestra, puede no ser cuantitativo en algunos analizadores. Este método posee un rendimiento cuantitativo del 0,1 - 99,9 en porcentaje molar para un solo componente o para un compuesto, a excepción del sulfuro de hidrógeno que posee un rendimiento entre 0,1 y 25 en porcentaje molar.

3.3.3 Caracterización del crudo después de los ensayos de simulación inyección de vapor en condiciones estáticas

Análisis SARA (Saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos): Se realizó bajo la técnica de HPLC (cromatografía líquida de alta presión). Ésta se emplea para el aislamiento purificación y separación de compuestos y consta básicamente de una bomba, un controlador de eventos, columnas, válvulas y detectores. La muestra eluye a una presión determinada. En la separación de 49 compuestos el nivel de eficiencia esta principalmente determinado por la selección de la fase estacionaria y la fase móvil. Los saturados, aromáticos, resinas son compuestos que poseen diferente radio de migración en un relleno determinado (gel de sílice) con una fase móvil definida (n-hexano).

Gravedad API: Para obtener la gravedad API del crudo se empleó un densímetro. Esta prueba se basa en la norma ASTM D4052-11, la cual consiste en medir la densidad de los líquidos fundándose en el principio de Arquímedes. El densímetro está conformado por varillas de vidrio hueco que presentan un ensanchamiento en la parte inferior y un lastre. Al sumergirlas en un líquido flotan, cumpliéndose que el peso del volumen de líquido desalojado es igual al peso de todo el aparato, por tanto, se hundirán más o menos según sea la densidad del líquido.

4. Resultados y discusión

4.1 Caracterización de los componentes de la reacción

De acuerdo al esquema experimental planteado, en esta sección se presentan los resultados para caracterización de petróleo y roca de yacimiento.

4.1.1 Caracterización del crudo

Las propiedades del crudo sin tratar (crudo original) se presenta en la Tabla 4. Se observan valores característicos de crudos extrapesados según la clasificación de la *American Petroleum Institute*.

Tabla 4. Caracterización del crudo original

	Crudo Extrapesado
°API	7,8
Viscosidad (cP)	7,501
Saturados (% p/p)	18,15
Aromáticos (% p/p)	54,39
Resinas (% p/p)	21,23
Asfáltenos (% p/p)	5,72

La distribución de compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos, contenido de metales pesados y relación másica Hidrógeno/Carbono de este crudo corresponde a valores característicos para crudos pesados (Castro 2012). El contenido original de azufre indicó que bajo las condiciones de inyección de vapor se podía obtener altos niveles de H₂S luego de una estimulación térmica.

4.1.2 Caracterización mineralógica de muestras de arena de yacimiento

Las Tablas 5 y 6 muestran los resultados obtenidos para análisis mineralógicos de roca total y las arcillas para muestras de arena de yacimiento. Las muestras de minerales están compuestas generalmente por cuarzo por encima de un 83%, correspondiendo a las interpretaciones hechas en el

área donde se describen presencia de areniscas. Se visualiza composiciones de Feldespato Potásico, Calcita y Dolomita en menor composición. Para las muestras evaluadas, la presencia de Pirita (Fe₂S) es un punto clave para la generación de gases ácidos en presencia de vapor, ya que está compuesta de Hierro (II). El Hierro por ser un metal de transición cataliza las reacciones de aquatermolíticas.

Tabla 5. Análisis Mineralógico roca total

Roca Total	Arena
% Cuarzo (SiO ₂)	83
% Feldespato K (K ₂ OAl ₂ O ₃ 6SiO ₂)	3
% Calcita (CaCO ₃)	5
% Dolomita (CaMg(CO ₃) ₂)	1
% Pirita (CaMg(CO ₃) ₂)	1

Tabla 6. Análisis Mineralógico arcilla total

Arcilla Total	Arena
% Caolinita (Al ₂ O ₃ 2SiO ₂ *2H ₂ O)	94
% Illita (KAl ₂ O ₃ *4SiO ₂ H ₂ O)	2
% Illita-Esmectita	0
% Esmectita Al ₂ O ₃ 4SiO ₂ H ₂ O	4

4.1.3 Caracterización aditivo comercial

Del aditivo comercial se realizó una caracterización del tipo infrarrojo para poder ver los grupos funcionales que lo conforman y conocer cuál podría ser la molécula o las moléculas presentes. Con el análisis termo gravimétrico se verifica la posible utilidad del aditivo en sistemas que presenten elevadas temperaturas.

4.1.3.1 Espectro infrarrojo de aditivo comercial

Se observa en el espectro infrarrojo alta presencia de agua, por la señal reflejada en la longitud de 3412cm-1.

Cabe destacar que la señal del agua y de la amina puede llegar a solaparse ya que los enlaces H-O y N-H entre los números de onda 3100 a 3600 cm⁻¹ (Tabla 7). La señal de 2967 muestra la presencia de posiblemente alcalonaminas. Se ve que posiblemente el aditivo este compuesto por triazina diluida (Figura 4).

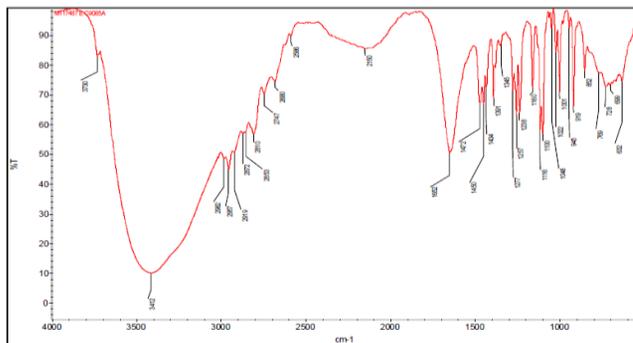


Figura 4. Espectro Infrarrojo del aditivo comercial

Tabla 7. Especificación en infrarrojo del aditivo comercial

Longitud de onda(cm-1)	%T	Grupo Funcional asociado
3412	12	Estiramiento C – O de alcohol primario
2967	45	Tensión C – N de amina
1652	45	Estiramiento C – O de alcohol primario

4.1.3.2 Análisis termo gravimétrico

En los análisis termogravimétricos se busca verificar la resistencia térmica de los aditivos a unas mismas condiciones de operación variando la temperatura del sistema. En general se observaron aditivos inestables con los cambios de temperatura con una rampa de calentamiento de 10°C/min con una rango de temperatura entre 0-300°C. En el aditivo se observa una descomposición temprana entre el rango de 100 al 121 °C demostrando que el aditivo se encuentra diluido en una fase acuosa (Figura 5 y Tabla 8).

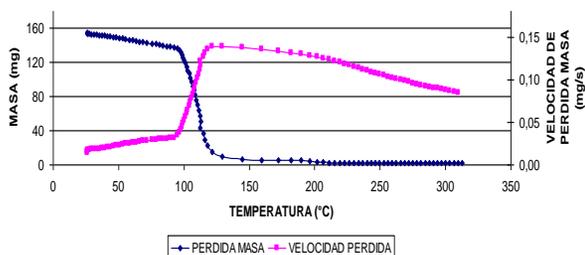


Figura 5. Análisis termogravimétrico para muestra de aditivo comercial

Tabla 8. Especificación de pérdida de masa del aditivo comercial

	Temperatura (°C)	% Pérdida de masa	% Pérdida de masa total
Pico 1	121,42	94,01	98,93

4.2 Pruebas simulación condiciones de inyección de vapor

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de simulación de inyección de vapor en condiciones estáticas, empleando diferentes aditivos mitigadores de gases ácidos. La Tabla 9, muestra los datos de presiones y temperaturas iniciales y finales de los ensayos realizados empleando los diferentes aditivos.

Tabla 9. Datos de presión y temperatura de los ensayos realizados

Aditivo empleado	Temperatura (°C)		Presión (psi)	
	T ₀	T _f	P ₀	P _f
Blanco	248	248	150	550
A	248	248	150	850
B	248	252	150	800
C	248	246	150	550
D	248	248	150	550
E	248	248	150	550

4.3 Caracterización de los gases generados producto de los ensayos de simulación de inyección de vapor en condiciones estáticas

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos durante la caracterización de los gases producto de la reacción mediante el empleo de tubos detectores colorimétricos y cromatografía de gas.

4.3.1 Resultados de la medición de contenido de H₂S y CO₂ mediante el empleo de tubos detectores colorimétricos

Efecto de los aditivos en la mitigación de H₂S: A continuación en la Figura 6, se presenta un gráfico de la producción de H₂S para los diversos sistemas con diferentes aditivos mitigadores estudiados.

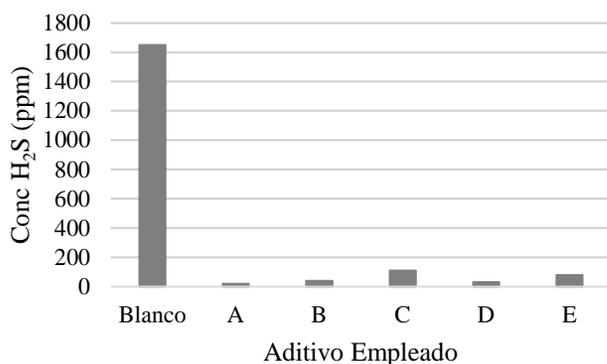


Figura 6. Influencia de los aditivos en la mitigación de H₂S

Como se muestra en la Figura 6, en la prueba control o blanco se obtuvo una concentración de gas ácido de 1650 ppm, donde se demuestra que a pesar de que el crudo empleado posee un 3,6 % de azufre, por efecto aquatermolítico y por presencia catalítica de la arena de la formación, se obtuvo una proporción menor de sulfuro de hidrógeno asociado a rupturas de enlaces azufre - carbono. Se observa un efecto mitigador de H₂S de los cinco tipos de aditivos evaluados, donde las reducciones más severas de este gas ácido se observaron con el empleo de los aditivos a base de del mineral de hierro más el promotor. La sal de hierro (III) como aditivo presentó un aumento de la presión del sistema de reacción al ser sometido a condiciones de inyección de vapor, por lo tanto su uso se ve condicionado a altas temperaturas y presiones por liberación de nitrógeno. Por otro lado se observó que con el empleo de mineral de hierro se logró reducir la concentración inicial de H₂S hasta 110 ppm, mostrando una alta eficiencia (94 %) así como la mezcla de mineral de hierro y aditivo que disminuyó la concentración de H₂S hasta 30 ppm.

Efecto de los aditivos en la mitigación de CO₂: en la Figura 7, se presenta un gráfico representativo de la producción de CO₂ para los diversos sistemas con diferentes aditivos mitigadores estudiados.

La generación de dióxido de carbono en este caso se produce por la descarboxilación de ácidos carboxílicos presentes en el petróleo, además de la reacción de desplazamiento gas-agua que hace que el monóxido de carbono producido pueda reaccionar y convertirse en dióxido de carbono. Como se muestra en la Figura 7, la prueba blanco presentó una concentración de CO₂ de 20%, todos los aditivos probados lograron mitigar este gas ácido hasta concentraciones inferiores al 5-10%, demostrando así su eficiencia. Los mejores resultados se obtuvieron con el empleo de los aditivos a base mineral de Hierro y promotor (5% de CO₂).

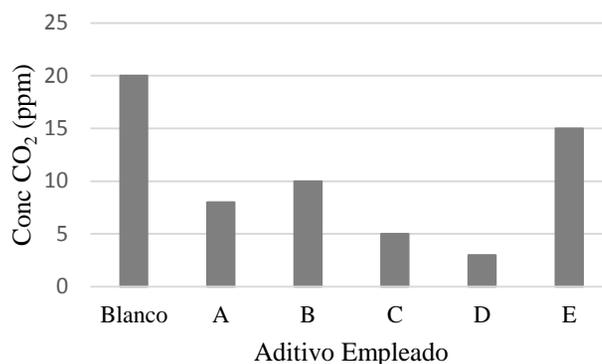
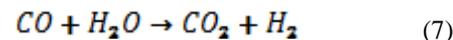


Figura 7. Influencia de los aditivos en la mitigación de CO₂

4.3.2 Análisis por cromatografía de gases

A continuación en la Tabla 10, se observa la composición de los gases obtenida por cromatografía gaseosa resultante de las reacciones de aquatermolisis de crudo pesado en presencia de los diferentes aditivos químicos. La formación de metano se obtiene mediante la hidrólisis de los compuestos organosulfurados en condiciones similares (Hyne 1986). Sin embargo, la cantidad de metano obtenida es mayoritaria, ya que este es inyectado al sistema inicial, para promover las reacciones aquatermolíticas. Se observa la presencia de hidrocarburos de bajo peso molecular provenientes del craqueo térmico que experimenta el crudo al someterse a temperaturas. Como puede observarse en la Tabla 10, la concentración de CO reportada para los sistemas donde se empleó aditivo es nula. Esto quiere decir que el CO generado durante el transcurso de las reacciones aquatermolíticas se convirtió en H₂ y CO₂ respectivamente.

Según las investigaciones de Hyne y col. (1985), la reacción de desplazamiento gas - agua que hace que el monóxido de carbono producido pueda reaccionar y convertirse en dióxido de carbono es clave e importante, debido a que el equilibrio termodinámico está desplazado hacia el lado derecho a temperaturas mayores a 200 °C, siendo promovida por los componentes minerales contenidos en el sistema. Esta reacción tiene la siguiente fórmula:



La ruptura inicial del enlace carbono - azufre genera el monóxido, el cual participa en esta reacción produciendo CO₂ e hidrógeno molecular (H₂), 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 CO₂ deba predominar sobre CO en los gases producidos. En algunos casos sólo CO₂ es observado (Clark y col.1984).

Tabla 10. Composición de los productos gaseosos para los sistemas de reacción empleando diferentes tipos de aditivos para mitigar gases ácidos

Compuesto (% Molar)	Blanco	A	B	C	D	E
Metano	78,96	91,21	89,48	94,88	96,89	84,13
Hidrógeno	0,78	0,72	0,44	0,09	0,07	0,34
Etano	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16
C6+	0,05	0,04	0,04	0,01	0,02	0,04
Etileno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
Propano	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,12
Propileno	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
Isobutano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
nbutano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
T-2 Buteno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Isobutileno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
Buteno	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02
IsoPentano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
npentano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
Penteno	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02
Sulfuro de Hidrogeno	0,17	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01
Dioxido de Carbono	20,00	8,00	10,00	5,00	3,00	15,00

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

4.4.1 Comportamiento de la gravedad API posterior a la reacción

A continuación en la Tabla 11, se presentan los resultados obtenidos de gravedad API para los sistemas tratados con los diferentes tipos de aditivos mitigadores de gases ácidos a condiciones de inyección de vapor.

Como se observa en la Tabla 11, el valor de gravedad API medida para la muestra blanco fue de 8 grados. Para los sistemas donde se emplearon los diferentes aditivos la densidad del petróleo disminuyó, efecto esperado ya que al romperse enlaces del petróleo por las estimulaciones térmicas el hidrocarburo tiende a ser más pesado. Para los casos donde se emplearon aditivos a base de hierro la gravedad API disminuyó hasta 4 grados.

Tabla 11. Gravedad API para los diversos aditivos estudiados posterior a la reacción

Aditivo Empleado	API
Blanco	12
A	10
B	9
C	9
D	8
E	10

4.4.2 Comportamiento en las fracciones SARA del crudo posterior a la reacción

En la Tabla 12, se muestran los resultados del análisis del contenido de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA) para cada uno de los sistemas estudiados.

La variación de las distintas fracciones SARA de las muestras analizadas permite determinar que existe una disminución de las fracciones de saturados y aromáticos, vinculado a un aumento notable del porcentaje de resinas y asfaltenos, si comparamos los sistemas donde se empleó aditivo respecto al blanco.

Este comportamiento se puede explicar debido a que durante el reordenamiento molecular que ocurre en las reacciones de aquatermolisis, se rompen enlaces con heteroátomos, específicamente enlaces con azufre; también existe la generación de compuestos más ramificados y de estructura compleja como son los asfaltenos. De acuerdo a los postulados de Hyne (1986), los cambios en viscosidad también pueden deberse al resultado de cambios en cuanto a la forma y conformación molecular. Por esta razón se puede observar como el contenido de asfaltenos aumenta en la mayoría de los casos.

En función de lo anteriormente expuesto, la formación de H₂S posterior a la reacción, se presume que proviene de la fracción de resinas contenida en el crudo, ya que esta fracción y la de asfaltos 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. (2005), las resinas pueden llegar a contener hasta un 45% de azufre.

Tabla 12. Resultados análisis SARA del crudo proveniente de los sistemas tratados con diferentes aditivos mitigadores de gases ácidos

Aditivo	S(%)	A(%)	R(%)	A(%)
---------	------	------	------	------

Empleado				
Blanco	27,83	42,83	24,54	4,8
A	18,87	17,28	46,68	17,17
B	14,97	25,32	41,56	18,15
C	5,67	10,28	68,98	15,07
D	20,92	30,69	30,21	18,18
E	16,43	28,72	37,84	17,01

Tabla 13. Condiciones a la que se expuso los sistemas para capacidad de adsorción

Aditivo	Masa (g)	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	P _{inicial} (Psi)	P _{final} (Psi)
E	1,7103	45	45	159,6	123,5
D	1,8778	45	45	140	120
C	1,7025	45	45	120	20

Tabla 14. Capacidad de adsorción para los diferentes secuestrantes evaluados

Compuesto	E	D	C
T _i (K)	313,2	313,2	313,2
T _f (K)	313,2	313,2	313,2
P _o (atm)	10,4	10,4	8,2
P _f (atm)	8,4	6,1	1,4
m _{sec} (g)	1,71	1,82	1,7
Vol _{sec} (gal)	0,00187	0,00187	0,00193
m _{gas} (mol)	0,00515	0,00946	0,0143
C.A (lb gas/gal sec)	0,767	1,323	12,454

4.5 Capacidad de absorción de aditivos

Para esta prueba solo se seleccionaron los aditivos C, D y E. En la Tabla 13 se presentan las condiciones obtenidas en la prueba de capacidad de absorción efectuada a tres aditivos (secuestrante comercial, mineral de Hierro más promotor y el mineral de Hierro puro). Puede observarse que el agente activo (Mineral de Hierro) posee la eficiencia más alta debido a la alta presencia de Hierro (Contenido de pureza), dicha relación alcanza un valor de 12,45 lb gas/gal sec (Tabla 14). La menor eficiencia pertenece a la formulación realizada con el aditivo comercial registrando un valor de 0,76734 lb gas/gal sec, se observó en este caso que la alta presencia de agua en el aditivo vía infrarrojo puede haber afectado su eficiencia en el secuestro de Sulfuro de Hidrógeno. En el caso del aditivo formulado con presencia del promotor se obtuvo un valor de 1,32lb gas/gal sec valor cercano al óptimo utilizado para secuestrantes comerciales. Es notable como la formulación empleando

otros compuestos como surfactante y base aceite obtiene mejor eficiencia en el secuestro de gas por encima del secuestrante comercial.

5 Conclusiones

A condiciones de temperaturas de inyección de vapor (249 °C), ocurren algunas reacciones de craqueo térmico, que rompen las moléculas del hidrocarburo generando radicales libres que forman fracciones más livianas en presencia de agua, por lo tal se produce de manera colateral la presencia de gases ácidos.

Se confirmó mediante pruebas de laboratorio que los aditivos formulados y desarrollados en base a un mineral de hierro, junto con un promotor mitiga eficientemente los gases ácidos H₂S y CO₂ a condiciones de fondo de pozo.

El uso de fuentes alternativas como minerales de hierro podría ser útil para desarrollar aditivos líquidos en el secuestro de H₂S.

La formulación mineral de hierro más aditivo promotor es factible técnicamente lográndose una mayor remoción de H₂S en comparación con el mineral de hierro sólo por el orden del 20%.

El aditivo a base de sal de Hierro III presentó un aumento de la presión del sistema de reacción al ser sometido a condiciones de inyección de vapor, por lo tanto su uso se ve condicionado a altas temperaturas y presiones por liberación de nitrógeno.

Referencias

- Arteaga B, 2010, Mitigación del H₂S en la tecnología de inyección con vapor mediante el uso de formulaciones con aminas de origen natural. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central De Venezuela. Venezuela.
- Castro Y, 2012. Desarrollo de aditivo proveniente de desechos industriales a base de aminas biogénicas para control de gases ácidos a fondo de pozo. Informe técnico INT-14018, 2012. Pdvsalntevp Los Teques. Venezuela. pp. 21-23.
- Clark P, Hyne J, 1984. Steam- Oil Chemical reactions: Mechanisms for the Aquathermolysis of Heavy Oils. AOSTRA. Calgary (Canada). pp. 15-20.
- Clark P, 1989. Studies on the Chemical Reactions of Heavy Oils under Steam Stimulation Conditions. AOSTRA Journal of Research. Department of Chemistry, University of Calgary, Canada. pp. 4-8.
- Harnby 1985. Mixing in the Process Industries, Butterworths pp 8.
- 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. Pp. 4-7.
- Lamoureux-var, V, Lorant F, 2005. H₂S Artificial Formation as a Result of Steam Injection for EOR: A compositional

Kinetic Approach. Canadian Heavy Oil Association. Alberta (Canada). Pp. 4.

Norma ASTM D4052-11. Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter

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

Norma UOP 539-97. Refinery Gas Analysis by Gas Chromatography.

Ovalles C, 2001, Extra-Heavy Crude Oil Downhole Upgrading Process using Hydrogen Donors under Steam Injection Conditions, Society of Petroleum Engineers, PdvsaIntevep, Caracas (Venezuela). Pp. 1-3.

Ovalles C, 2001, Heavy oil downhole upgrading process using Hydrogen donors under steam injection conditions. Society of petroleum engineers N° 69692. SPE International.pp. 1-4.

Pino F, 2005, Endulzamiento del Gas Natural. Universidad de Oriente. Escuela de Ingeniería de Petróleo. Monagas. Venezuela, pp .26.

Sánchez D, 2008, Efecto de la litología de algunos campos de la faja petrolífera del Orinoco sobre el esquema de reacciones del tratamiento aquatermolítico de crudo pesado. Informe técnico INT-12589,2008. Pp. 17-18.

Sánchez K, 2009, Evaluación de Aditivos en el Tratamiento Aquatermolítico de Crudo Extrapesado como Método de Recuperación Mejorada. Trabajo Especial de Grado. Caracas (Venezuela), pp. 20-32.

Viloria A, 2014. Uso de inhibidores en la industria de los hidrocarburos. Academia nacional de la ingeniería y el hábitat, pp.120.

Alfredo Viloria: Licenciado Químico. Doctorado Asesor en el área de petróleo y gas. Profesor asesor universidad central de Venezuela y Universidad Yachay Tech Ecuador. Correo electrónico: alfvilver@gmail.com.

Recibido: 26 de febrero de 2018

Aceptado: 05 de noviembre de 2018

Yefrenck Castro: Ingeniero Químico. Estudiante de doctorado en ciencias de la ingeniería en la Universidad Central de Venezuela. Magister Scientiarum en ingeniería química en Universidad Central de Venezuela. Profesional de investigación y desarrollo en Petróleos de Venezuela, Instituto de tecnología para el petróleo desde el año 2005.

Carla Birbal: Ingeniero Químico. Estudiante de doctorado en ciencias de la ingeniería en la Universidad Central de Venezuela. Magister Science en Ingeniería Química. Profesional de investigación y desarrollo en Petróleos de Venezuela, Instituto de tecnología para el petróleo desde el año 2007. Correo electrónico: birbalc@pdvsa.com.

Diego Sánchez: Licenciado en química. Doctorado en ingeniería Universidad de Bath (2012). Profesional asociado en Petróleos de Venezuela, Instituto de tecnología para el petróleo desde el año 2003. Correo electrónico: sanchezdal@pdvsa.com.

