

Effect of mineral compounds of sands on acid gases generation at steam injection conditions

Yefrenck Castro^{*,a,b}, Diego Sánchez^a, Alfredo Viloria^{b,c}

^aPDVSA Intevep. Gerencia técnica estudios de yacimientos, Los Teques 1201, Venezuela.

^bFacultad de Ingeniería UCV, Caracas, 1053, Venezuela.

^cEscuela de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Yachay, Urcuquí, 170522, Ecuador

Abstract.- Venezuela has the largest accumulation of heavy oil in the world at an estimated 297MMbbls, located in the Orinoco Oil Belt. The Venezuelan oil industry has the task to develop technologies in order to exploit the heavy and extra-heavy oil reservoirs based on oil viscosity reduction. Actually, thermal processes in improved oil recovery as steam injection, was selected as main heavy oil exploitation technology for massification in venezuelan fields. In this kind of technologies, a series of reactions occur between water, heavy oil in presence of reservoir minerals that involves breaking up large hydrocarbon molecules into smaller (in some cases) and acid gases. These reactions are called aquathermolysis. The main objective in this work was to evaluate the effect of four Mineral sands from four different blocks of Orinoco oil belt on aquathermolysis reactions under steam injection conditions. The evaluation was conducted using batch reactors and a sand water oil system at 240-280 °C at steam injection conditions. The results indicate that the percentages of Hydrogen sulfide are above 3000 ppm. In the case of carbon dioxide, samples were obtained in the order of approximately 10,000 ppm. In general, a variable trend can be observed among the main elements present in lithology, catalyze the production of acid gases.

Keywords: aquathermolysis; heavy oil, steam injection; acid gases; thermal recovery.

Efecto de composición mineral de arenas sobre generación de gases ácidos en crudos pesados a condiciones de inyección de vapor

Resumen.- Venezuela posee la mayor acumulación de hidrocarburos pesados del planeta, ubicada en la faja petrolífera del Orinoco, por el orden de los 297 MMbbls. La industria petrolera venezolana tiene la tarea de desarrollar tecnologías para explotar eficientemente los yacimientos de crudos pesados, basadas en la reducción de su viscosidad. Los procesos térmicos de recuperación mejorada, por ejemplo la inyección de vapor, está visualizado para la explotación de este tipo de yacimientos, donde las reacciones de aquatermolisis en el petróleo tienen como consecuencia directa la producción de gases ácidos. El objetivo principal de este trabajo es evaluar el efecto de los minerales de cuatro arenas provenientes de la faja petrolífera del Orinoco en la reacción de aquatermolisis en condiciones de inyección de vapor. La evaluación se realizó utilizando reactores por carga para el sistema arena/agua/petróleo entre 240-280°C en una atmósfera de vapor de agua. Los resultados indican que los porcentajes de gases encontrados fueron elevados en cuanto a producción de sulfuro de hidrógeno, por encima de 3000 ppm en el caso muestra bloque Ayacucho. En el caso de producción de dióxido de carbono, se verificaron muestras por el orden de 10000 ppm en el bloque Carabobo aproximadamente. De manera general, se observó una tendencia variable entre los principales elementos presentes en la litología, donde estos minerales compuestos por metales de transición (principalmente hierro) catalizan significativamente la producción de gases ácidos.

Palabras claves: aquatermolisis; crudos pesados; inyección de vapor; gases ácidos; recuperación térmica.

Recibido: 23 octubre 2018

Aceptado: 28 enero 2019

1. Introducción

La explotación eficiente y el aumento del factor de recobro en yacimientos de crudos pesados es uno de los principales retos de la industria petrolera venezolana. La masificación de tecnologías para recuperación mejorada térmica como la inyección de vapor, es parte de los planes de PDVSA y

*Autor para correspondencia:

Correo-e: castroye@pdvsa.com (Yefrenck Castro)

se espera aumentar la cuota de producción hasta alcanzar un 20 % de factor de recobro como se reporta en la certificación de reservas de la faja petrolífera del Orinoco Hugo Chávez Frías. La implementación de proyectos de inyección de vapor en sus diferentes configuraciones como inyección alterna de vapor (IAV), inyección continua de vapor (ICV), drenaje gravitacional asistido con vapor (SAGD), drenaje gravitacional en un pozo simple (SW SAGD), tienen grandes probabilidades de éxito en yacimientos venezolanos ya que se dispone de amplia experiencia en inyección de vapor con aplicaciones en el occidente de Venezuela (Tía Juana, Bachaquero, Lagunillas) y en el oriente (Campo Bare, Jobo y Melones). Las aplicaciones en campo de tecnologías de inyección de vapor traen efectos colaterales que deben tomarse en cuenta como la formación de emulsiones múltiples, manejo de grandes porcentajes de agua, unidades separadoras agua-líquido y una de las más importantes: la generación de gases ácidos, como el sulfuro de hidrógeno y el dióxido de carbono, por efecto de la aquatermolisis entre el crudo-arena y agua.

La faja petrolífera del Orinoco (FPO) consta de una extensión de 55,314 km² y un área de explotación actual de 11,593 km², ubicada al sur de los estados Guárico, Anzoátegui y Monagas. Esta se divide en cuatro grandes áreas, siendo estas de este a oeste: Carabobo, Ayacucho, Junín y Boyacá y a su vez segmentado en 29 bloques de 500 km² cada uno aproximadamente [1]. Cada bloque cuenta con estudios geológicos y de yacimientos bien establecidos donde es de vital importancia desarrollar metodologías que permitan la predicción de los volúmenes de gases ácidos a manejar en superficie y fondo de pozo, factor clave por seguridad tanto de la integridad del personal como para el resguardo de instalaciones de superficie por efectos de corrosión.

Se define aquatermolisis como una serie de reacciones entre los compuestos sulfurados en el petróleo, los minerales de la roca y el vapor de agua, que consisten en la ruptura de enlaces químicos por efecto térmico del vapor y por ende, generación de gases ácidos e hidrocarburos menos complejos [2]. 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 carbono-azufre, 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 [3].

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 CO₂ respectivamente). Adicionalmente se genera hidrógeno, que posteriormente, promueve reacciones de hidrogenación y desulfuración [3].

Estas reacciones de desulfuración de crudo generan sulfuro de hidrógeno (H₂S), 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.

Algunos autores han hecho estudios en las reacciones de aquatermolisis para ubicar el azufre con el fin de realizar balances de masa y poder esclarecer el origen de los gases ácidos y diseñar eficientemente estrategias de control de su emisión. Se ha determinado que el azufre está presente en 3 fases (petróleo-arenas-gas); en la fase orgánica

(petróleo) como los saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, en la fase inorgánica (roca) en minerales como la pirita y en la fase gaseosa como el sulfuro de hidrógeno (H₂S) [4]. En otras investigaciones se ha determinado que el azufre está distribuido en las arenas productoras en fases inorgánicas y orgánicas (esta última en mayor proporción). La fase orgánica indica que el azufre se encuentra enlazado a la matriz del hidrocarburo, presente bajo la forma de sulfuros, disulfuros, tioles y tiofenos simples y complejos. Mientras que en la fase inorgánica se encuentran sulfuros inorgánicos, la mayoría bajo la forma de sulfuros de hierro (FeS₂ o pirita) y de sulfatos inorgánicos (sulfatos de calcio y de hierro).

Se observa que el azufre del crudo asociado, después de la aquatermolisis es mayor que el del crudo original. El azufre presente en los asfaltenos del crudo después de la aquatermolisis es mayor que el del crudo original y por último el azufre de las resinas de los crudos asociados, después de la aquatermolisis es menor que el presente en el crudo original. Este comportamiento en la distribución del azufre puede ser atribuido a la desorción de la fase orgánica residual adsorbidas sobre el medio poroso [5].

El tratamiento a nivel de superficie y en fondo de pozo de estos gases efluentes ricos en concentraciones de sulfuro de hidrógeno (H₂S) y dióxido de carbono (CO₂) es de vital importancia, tanto para seguridad del personal que labora en campo como para la integridad de la infraestructura de superficie. Existen tratamientos clásicos como unidades de endulzamiento, basados en diferentes tecnologías y la adición de aditivos en las líneas de flujo o cabezal de pozo para garantizar el manejo de gas a concentraciones permisibles. Este trabajo de investigación se basa principalmente en el estudio de generación de gases ácidos en muestras características de los cuatro diferentes bloques de la faja petrolífera del Orinoco contrastando la producción de gases ácidos de acuerdo a las reacciones de aquatermolisis.

2. Metodología

En la Figura 1 se muestra un esquema general

de la metodología empleada en esta investigación, la cual se basa principalmente en caracterización de los componentes de la reacción y pruebas en estático a condiciones de inyección de vapor en muestras características de los cuatro bloques de la faja petrolífera del Orinoco. En la Tabla 1 se muestran las principales propiedades de las muestras según cada bloque de la faja del Orinoco y valores promedios utilizados para calcular las proporciones correctas para la realización de pruebas experimentales en reactores por carga.

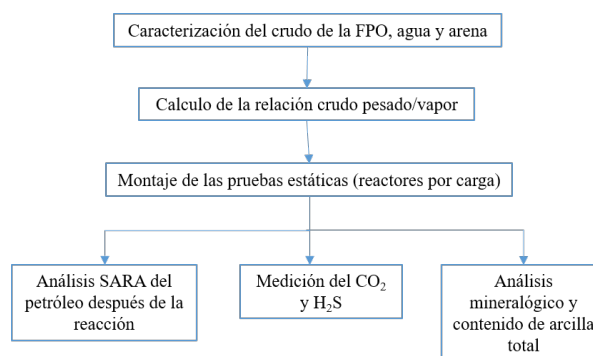


Figura 1: Metodología planteada para el desarrollo de la investigación.

Tabla 1: Propiedades petrofísicas generales de las muestras de yacimientos de la faja petrolífera del Orinoco [6].

	Carabobo	Ayacucho	Junín	Boyacá
φ (%)	33	27	28	40
k (Darcy)	9670	7000	17000	10102
So (%)	90	73	93,7	89,5
RGP (BN/PCN)	98	79	84	150
Py (psi)	1400	870	443	800
Ty (°C)	56	47	46	46

Donde, φ es porosidad (%), k es permeabilidad absoluta (darcy), So es saturación de petróleo (%), RGP es relación gas petróleo (BN/PCN), Py es presión de yacimiento (psi) y Ty es temperatura de yacimiento (°C).

2.1. Materiales y equipos

2.1.1. Reactivos

Muestras de crudo extrapesado y núcleos provenientes de los cuatro bloques de la faja petrolífera del Orinoco, agua destilada, diclorometano, tubos colorimétricos para detección de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y dióxido de carbono (CO_2).

2.1.2. Equipos

En las pruebas de simulación física de inyección de vapor se utilizaron reactores por carga como se muestra en la Figura 2, provistos de chaqueta de calentamiento con controlador de temperatura y manómetro. La temperatura de reacción fue $247^\circ C$ y la presión de operación 550 psi de acuerdo a condiciones reales de inyección de vapor en campo.

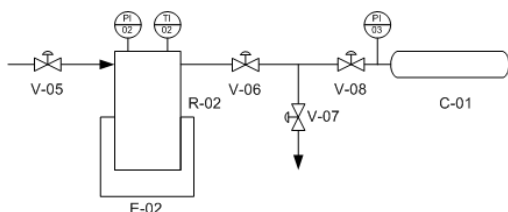


Figura 2: Diagrama de las pruebas de inyección de vapor.

El procedimiento para cada evolución experimental fue el siguiente: se ubican los componentes en el vaso del reactor R-02, se coloca la tapa y se ajusta en ensamblaje de acuerdo a la Figura 2 [7]. Se inyecta nitrógeno (N_2) a R-02 hasta que la lectura del indicador de presión PI-02 sea la presión inicial. Se alcanzan las condiciones de vapor (550 psi y $247^\circ C$), se espera el tiempo de reacción (24 horas), se enfría el gas y luego se caracterizan los componentes de la reacción por separado. El sistema consta de válvulas (V-05, V-06, V-07 y V-08) para inyectar y desalojar gases del reactor luego de la reacción para su posterior caracterización. Adicionalmente en la etapa de caracterización de los componentes de reacción se utilizaron diferentes técnicas y metodologías.

2.2. Técnicas experimentales

A continuación se presenta un resumen de las técnicas experimentales utilizadas en la

caracterización de los componentes de la reacción. Los ensayos se realizaron por duplicado.

2.2.1. Petróleo pesado

Viscosidad. Se determinó la viscosidad dinámica mediante el uso de un reómetro. El equipo mide el momento necesario para hacer girar un elemento, el husillo, 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. Se midió la deformación del petróleo a $T = 50^\circ C$, a velocidad de corte de $20\ s^{-1}$ [2].

Gravedad API. La gravedad API y la densidad relativa, se calcula según la norma ASTM D 70-03, donde este método aplica para materiales bituminosos semi-sólidos, asfaltos y cementos mediante el uso de un picnómetro. El principio se basa en la determinación de la masa correspondiente a un volumen fijo de un fluido a $T = 15,56^\circ C$ [8].

Análisis SARA. En este análisis se separaron las muestras de crudo en sus diferentes grupos constituyentes: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos a partir de una muestra de maltenos, empleando HPLC (*high precision liquid chromatography*). El principio analítico de la técnica es cromatografía en capa fina acoplado a un detector de ionización de llama [9].

Contenido de azufre. Esta prueba cubre los procedimientos para la determinación del azufre total en productos derivados del petróleo, incluidos los aceites lubricantes que contienen aditivos y en concentrados de aditivos. Este método es aplicable a muestras con una temperatura de ebullición superior a $177^\circ C$ y que contienen una fracción masiva de azufre entre 0.22% y 24.2%. Estos procedimientos utilizan espectroscopia de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) [2].

2.2.2. Arena del yacimiento

Esta evaluación se realizó a través del método de polvo cristalino, 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. Cada mineral tiene su propio diagrama de polvo característico diferente del de cualquier otro [10].

2.2.3. Gas del reactor

Tubos colorimétricos. Este método se basa en utilizar tubos compuestos de sales orgánicas que tienen escalas calibradas para cuantificar la composición de gas a analizar. 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. Los rangos de aplicación para la medición de concentración de H₂S está entre 100 - 4000 ppm y para el CO₂ entre 0,5 - 20 % [11].

Cromatografía de gases. Consiste en la determinación de la composición por medio de cromatografía gaseosa. Los gases no condensables, H₂S, CO₂ y C1 hasta C5 son reportados individualmente, mientras que para los hidrocarburos C6+ se emplea un solo compuesto. 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 [12].

3. Resultados y discusión

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

3.1. Caracterización de los componentes de ensayo

3.1.1. Petróleo del yacimiento

En la Tabla 2 se muestran los resultados de la caracterización del petróleo proveniente de los diferentes yacimientos característicos de los cuatro bloques de la faja petrolífera del Orinoco. Estos

hidrocarburos se clasifican como “extrapesados” debido a que la gravedad API es menor a 10 grados en la escala estipulada por el *american petroleum institute*. Los rangos de viscosidad de los fluidos fueron bien amplios, con valores desde 7890 hasta 20340 mPa.s para el caso de la división Boyacá, siendo estos los valores más altos medidos en Venezuela y por lo tanto se ratifica el reto de explotación de estos tipos de yacimientos con tecnologías de estimulación aplicando temperatura. La composición de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos se encuentran en el mismo orden, comparando estos resultados con valores publicados de crudo pesado [2], observándose alto contenido de resinas y aromáticos (entre 30 y 50 % respectivamente). Estudios verifican la teoría de la presencia de compuestos azufrados que generan la producción de sulfuro de hidrógeno en las fracciones más pesadas como las resinas y asfaltenos [13].

Tabla 2: Caracterización del petróleo proveniente de la faja petrolífera del Orinoco.

Propiedad	Carabobo	Ayacucho	Junín	Boyacá
° API	7,9	8,9	8,8	6,5
Viscosidad (mPa s)	10070	7890	10243	20340
Saturados (%)	14,1	9,5	18,0	19,1
Aromáticos (% p/p)	36,1	36,5	42,0	51,9
Resinas (% p/p)	39,5	37	32,1	20,6
Asfaltenos (% p/p)	9,9	17	8,2	8,3
Azufre (% p/p)	3,73	3,36	3,52	3,58

El contenido de azufre es un parámetro importante de comparación entre las muestras de petróleo, se observaron valores por encima de 3,5 % p/p. La muestra del bloque Carabobo evidenció mayor contenido de azufre total, con un 3,7 %. Este azufre total engloba todos los componentes azufrados de los hidrocarburos responsables de la formación de sulfuro de hidrógeno. En el crudo, el azufre puede encontrarse en diversas formas, como sulfatos, tioles o mercaptanos, tiofenos y benzotiofeno y dibenzotiofeno [5], por

lo tanto debido a la presencia de estos compuestos azufrados se puede atribuir la producción de sulfuro de hidrógeno por implementación de tecnologías de inyección de vapor en yacimientos de petróleo pesado. Sería recomendable determinar experimentalmente la composición específica de los compuestos azufrados en el petróleo para reproducir las reacciones de producción de sulfuro de hidrógeno en estudios posteriores.

3.1.2. Arena del yacimiento

Tabla 3: Composición roca total de las muestras de rocas de los diferentes bloques de le FPO.

	Carabobo	Ayacucho	Junín	Boyacá
Cuarzo (%) SiO ₂	93	92	96	84
Feldespato K (%)	0	0	4	9
Calcita (%)	0	1	0	1
Dolomita (%)	0	0	0	1
Pirita (%) FeS ₂	1	1	0	0

Tabla 4: Composición de arcillas en muestras de rocas de los diferentes bloques de le FPO.

	Carabobo	Ayacucho	Junín	Boyacá
Caolinita (%)	100	79	0	86
Ilita (%)	0	21	0	7
Ilita-Esmectita (%)	0	0	0	1
Esmectita (%)	0	0	0	1

En las Tablas 3 y 4 se reporta las composiciones de la arena del yacimiento (roca total y arcillas), luego de ser separada del núcleo por extracción tipo soxhlet con diclorometano y antes de su incorporación a los sistemas de ensayo en las pruebas de inyección de vapor. La composición general de las muestras de roca se basa en óxido de silicio (sílice) mineral que se encuentra mayoritariamente en las formaciones de areniscas, característico de la faja petrolífera del Orinoco. En las muestras provenientes de la división Junín y Boyacá se reportó contenido de feldespato potásico (K₂OAl₂O₃₄SiO₂), que se traduce en contenido de potasio. En las muestras provenientes de los bloques Carabobo y Ayacucho se cuantificó pirita,

hierro y azufre. Se observó contenido de calcita (CaCO₃) en muestras de bloque Ayacucho y Boyacá. El magnesio se identificó en la muestra de Boyacá en forma de dolomita (CaMg(CO₃)₂).

En la Tabla 4 se presenta la composición de arcillas presentes en las muestras de arenas. Se observa la presencia de caolinita (Al₂₂O₃₂SiO₂ · 2 H₂O) en la mayoría de las muestras y en algunos casos ilita (KAl₂O₃₄SiO₂) y esmectita (Al₂O₃₄SiO₂H₂O). La presencia de estos minerales verifica que existen reacciones entre el crudo, vapor de agua, en presencia de iones como el aluminio y el potasio y éstos a su vez catalizan en cierto grado las reacciones de aquatermolisis [14].

3.2. Gases ácidos generados por pruebas de inyección de vapor

3.2.1. Balance de masa contenido de Azufre en fase petróleo

La Tabla 5 muestra el contenido de azufre antes y después de reacción con el fin de realizar el balance de masa y poder visualizar, a su vez, cual es el aporte del sistema crudo-vapor-arena en la producción de sulfuro de hidrógeno comparado con un sistema solo fluidos (petróleo-vapor de agua). La presencia de minerales en el sistema hace que por encima de un 92 % de los compuestos azufrados presentes en el hidrocarburo reaccionen y se conviertan en sulfuro de hidrógeno. Cuando se agregó mineral al sistema, se produjeron más gases, ya que el mineral puede acelerar la termólisis del petróleo y, por lo tanto, liberar más gases. Esto es consistente con los resultados de otros investigadores como Fan que obtuvo altas producciones de gases usando minerales a base cuarzo y feldespato potásico entre otros [14]. Existe una diferencia del contenido de azufre antes y después de la reacción en el balance de masa que se puede atribuir al proceso de separación entre la arena y el petróleo para medir el contenido de azufre por el método de espectrometría de emisión atómica, o a la apreciación del método, a pesar de esto se obtuvo diferencias por debajo del 5 %.

Tabla 5: Balance de masa en azufre en fase hidrocarburo para el grupo de pruebas.

Concentración (% p/p)	Carabobo	Ayacucho	Junín	Boyacá
Azufre inicial	3,73	3,36	3,52	3,58
H ₂ S sistema crudo-vapor	0,005	0,005	0,005	0,007
H ₂ S sistema crudo-vapor-arena	0,32	0,4	0,15	0,9
% Aporte	98,6	98,8	97,0	92,2
Azufre Final	3,32	2,92	3,2	2,52
Diferencia (%)	2,4	1,2	4,8	4,5

3.2.2. Generación de gases ácidos a condiciones de inyección de vapor

En las Tabla 6 se muestra los resultados obtenidos en cuanto a generación de gases ácidos por el efecto de la aquatermolisis del petróleo pesado por presencia de minerales. Las evaluaciones efectuadas con óxido de silicio (sílice) como blanco en comparación con pruebas realizadas con muestras de la división Ayacucho muestran que los minerales en la arena de yacimiento son los responsables de la generación de gases ácidos por efecto de la inyección de vapor [1]. Se visualizan valores bajos en los sistemas evaluados con la muestra blanco, verificando la hipótesis planteada.

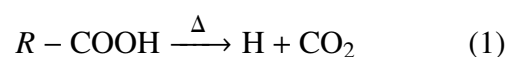
Tabla 6: Concentración de dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno luego de las pruebas.

	Concentración				
	Carabobo	Ayacucho	Junín	Boyacá	Blanco
H ₂ S (ppm)	3200	4000	1500	850	140
CO ₂ (ppm)	10000	5000	9800	3200	600

Los porcentajes de gases encontrados fueron elevados en cuanto a producción de sulfuro de hidrógeno para los casos de las muestras provenientes de los bloques Carabobo y Ayacucho, resultando estar por encima de 3000 ppm. Este par de muestras contienen pirita, que está compuesta por hierro y funciona como catalizador de la

reacción. En el caso de producción de dióxido de carbono, se verificó en las muestras de la división Junín y Carabobo (10000 ppm aproximadamente). Se verifica que las reacciones de desulfuración se deben a la temperatura, composición del crudo pesado y efecto catalítico por los minerales que contienen metales de transición (hierro) en las rocas, como ocurrió con las muestras provenientes de los bloques Carabobo y Ayacucho [5].

La producción de dióxido de carbono es debida, principalmente, a la reacción de descarboxilación de ácidos nafténicos en el petróleo (ecuación 1) [15]:



También se debe tomar en cuenta la reacción de desplazamiento agua-gas (ecuación (2)) y finalmente los carbonatos contenidos en la mineralogía.



3.3. Fracciones Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA)

La Tabla 7 resume los valores de composición en peso de fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos luego de la reacción de aquatermolisis. Se verifica el mecanismo propuesto por Hynes [3] que menciona que las reacciones generan hidrocarburos de menor masa molecular. Esto refleja un aumento en la fracción de hidrocarburos saturados y aromáticos mientras que las resinas y asfaltenos disminuyen [16]. Estas variaciones fueron observadas durante las 24 horas de experimentación y puede ser atribuido al rompimiento de enlaces débiles (entre el carbono y el azufre) en la fracción más pesada del crudo (resinas y asfaltenos) verificando el mecanismo propuesto por varios autores [17].

4. Conclusiones

Se verificó experimentalmente que los minerales ejercen un efecto catalítico en la aquatermolisis de petróleo pesado proveniente de la faja petrolífera del Orinoco.

Tabla 7: Composición de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos luego de la reacción de aquatermolisis.

	Saturados (% p/p)	Aromáticos (% p/p)	Resinas (% p/p)	Asfaltenos (% p/p)
Carabobo	16,8	40,5	33,7	9
Ayacucho	14,4	39,3	33,1	13,2
Junín	22,8	41,6	27,8	7,8
Boyacá	24,7	48,6	18,6	8,1

La arena de yacimiento aporta por encima del 92 % del H₂S generado por reacción de aquatermolisis en inyección del vapor.

Se observó un aporte catalítico del hierro contenido en la Pirita (FeS₂) para la producción de ácido sulfúrico (H₂S) y una contribución en la formación de dióxido de carbono (CO₂) proveniente de los carbonatos presentes en la arena.

La aquatermolisis de crudo pesado aumenta la cantidad de hidrocarburos saturados y aromáticos, disminuir la cantidad de resina y asfaltenos.

5. Referencias

- [1] T. Villarroel and R. Hernández. Technological developments for enhancing extra heavy oil productivity in fields of the faja petrolifera del Orinoco (FPO). In *AAPG 2013 Annual Convention and Exhibition*, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, may 2013.
- [2] Y. Castro, B. Arteaga y N. Viloria. Mitigación del H₂S en la tecnología de inyección de vapor mediante el uso de formulaciones con aminas de origen natural. Informe Técnico INT-13350, PDVSA Intevep, Venezuela, 2010.
- [3] K. Sánchez. Evaluación de aditivos en el tratamiento aquatermolítico de crudo extrapesado como método de recuperación mejorada. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Venezuela, 2009.
- [4] A. Viloria, S. Parisi, E. Martínez y R. Rodríguez. Caracterización y distribución de azufre en arenas productoras de yacimientos de crudos pesados sometidos a inyección de vapor. *Revista Técnica INTEVEP*, 4(2):145–151, 1984.
- [5] A. Viloria, S. Parisi y E. Martínez. Efectos de la inyección de vapor sobre la calidad de un crudo extrapesado de la Faja petrolífera del Orinoco. *Revista Técnica INTEVEP*, 5(1):69–72, 1985.
- [6] Y. Castro. Efecto de la litología de diferentes campos de crudos pesados en venezuela sobre la reacción de aquatermolisis en condiciones de inyección de vapor. In *LXV Convención Anual de AsoVAC.*, Venezuela, 2015. AsoVAC.
- [7] B. Arteaga. 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, 2010.
- [8] ASTM. D 70 – 03 Standard test method for density of semi-solid bituminous materials (pycnometer method), 2003.
- [9] ASTM. D6156-97 standard practice for use of reversed-phase high performance liquid chromatographic systems, 1997.
- [10] M. Cosgrove and A. Sulaiman. A rapid method for the determination of quartz in sedimentary rocks by X-ray diffraction incorporating mass absorption correction. *Clay Minerals*, 10(1):51–55, 1973.
- [11] ASTM. D 1998 - 91 Standard test method for mercaptans in natural gas using length-of-stain detector tubes, 2000.
- [12] ASTM. ASTM D2650 - 99 Standard test method for chemical composition of gases by mass spectrometry, 1999.
- [13] P. Clark and J. Hyne. Steam-oil chemical reactions: mechanisms for the aquathermolysis of heavy oils. *AOSTRA Journal of Research*, 1(1):15–20, 1984.
- [14] H. Fan, Y. Zhang, and Y. Lin. The catalytic effects of minerals on aquathermolysis of heavy oils. *Fuel*, 83(14-15):2035–2039, 2004.
- [15] Y. Castro y N. Viloria. Factibilidad técnica de aditivos a base de aminas biogénicas para control de gases ácidos a fondo de pozo en procesos de inyección de vapor. In *XI Congreso de Ciencias Químicas, Tecnología e Innovación, Resúmenes*, Cuba, 2015. Sociedad Cubana de Química.
- [16] V. Lamoureux-Var and F. Lorant. H₂S artificial formation as a result of steam injection for EOR: a compositional kinetic approach. In *SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium*, pages 1–4, Canada, 2005. Society of Petroleum Engineers.
- [17] A. Méndez, A. Agüero, E. Manrique y C. Ovalles. Cambios en la composición química de crudos medianos en procesos térmicos de recuperación mejorada. *Revista Sociedad Venezolana de Química*, 24(2):24–35, 2001.