

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA
PROYECTO GEOQUÍMICO II



**“ANÁLISIS EXPERIMENTAL DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFURO DE
HIDRÓGENO (H₂S) EN *n*-DECANO Y UNA SOLUCIÓN CLORURADA
SÓDICA BAJO CONDICIONES DE PRESIÓN Y TEMPERATURA DE
YACIMIENTO”**

Trabajo Especial de Grado,
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por el Br. Javier M Salazar R como
requisito para aprobar la asignatura
Proyecto Geoquímico II y optar al
Título de Licenciado en
Geoquímica.

Caracas, octubre de 2015

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA
PROYECTO GEOQUÍMICO II



**“ANÁLISIS EXPERIMENTAL DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFURO DE
HIDRÓGENO (H₂S) EN *n*-DECANO Y UNA SOLUCIÓN CLORURADA
SÓDICA BAJO CONDICIONES DE PRESIÓN Y TEMPERATURA DE
YACIMIENTO”**

TUTORES:

Profa. Karla Quintero

M. Sc. Frank Cabrera

Trabajo Especial de Grado,
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por el Br. Javier M Salazar R como
requisito para aprobar la asignatura
Proyecto Geoquímico II y optar al
Título de Licenciado en
Geoquímica.

Caracas, octubre de 2015

ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“ANÁLISIS EXPERIMENTAL DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFURO DE HIDRÓGENO (H₂S) EN *n*-DECANO Y UNA SOLUCIÓN CLORURADA SÓDICA BAJO CONDICIONES DE PRESIÓN Y TEMPERATURA DE YACIMIENTO”**, presentado por el Br. Javier Marcelino Salazar Rodríguez, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Geoquímica.



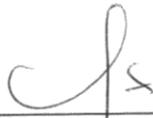
Prof. Karla Quintero

Tutor



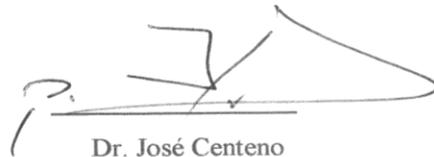
M.Sc. Frank Cabrera

Tutor



Prof. Patricia Lugo

Jurado



Dr. José Centeno

Jurado

DEDICATORIA

A mi amada familia, quienes me enseñaron el valor del trabajo, el esfuerzo y la dedicación para alcanzar mis sueños... Les debo todo.

A mi Padre, quien en su corto tiempo a mi lado me enseñó el significado de ser un gran hombre.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Central de Venezuela, la Facultad de Ciencias y especialmente al Instituto de Ciencias de La Tierra, por la formación académica que me brindó, por los maravillosos momentos que viví allí y por enseñarme a buscar las respuestas y preguntas que todo investigador debe hacerse, gracias.

Al personal de la Gerencia de Investigación Estratégica en Exploración y Yacimientos, de PDVSA-Intevep, por la oportunidad de realizar este proyecto en sus instalaciones. Mención especial a Frank Cabrera, por su labor como tutor en esta investigación.

A mi tutora académica Karla Quintero, por la confianza y el apoyo prestado en esta investigación. Por enseñar más allá de las aulas de clases el significado de ser un Geoquímico y por ayudar a formarme como profesional.

A todos los docentes del Instituto de Ciencias de la Tierra, en especial a los Profesores Carlos Barrios, Patricia Lugo, Santiago Marrero, Salvador Lo Mónaco y Raiza Fernández, gracias por formarnos como profesionales de calidad y como personas de bien. Una mención especial, al Profesor Juan Torres por el apoyo y orientación en la realización de este Proyecto.

A mi Padre, que desde el cielo guías mis pasos para alcanzar mis metas y convertirme en un ciudadano de bien y poder llegar a ser la mitad del hombre que una vez fuiste. Aunque no pueda compartir en persona este momento, este logro es en tu nombre.

A mi amada madre Beatriz, quien ha sido durante muchos años mi gran amiga, te amo mucho. Gracias por ser una madre tan comprensiva, cariñosa, consentidora y estricta a la vez, te debo todo lo que soy y todo lo que he logrado, cada paso que doy en la vida es gracias a tus enseñanzas. Este logro es el producto de la maravillosa mujer que eres, todo un ejemplo para la familia, una mujer fuerte que siempre tiene una sonrisa, este logro es tuyo también. Te amo viejita.

A mis queridos hermanos Jesús, Neyla y Jairo, quienes más que mis hermanos, son mis amigos, mi inspiración, gracias por siempre tener un buen consejo, un abrazo, un regaño y un chiste que hace la diferencia en un mal día. Estoy aquí gracias a ustedes, los amo.

A mis sobrinos Christian, Lelaina, Juan y Sarah. Especialmente a Jesús y Jeremi, quienes son como mis hermanos menores (thanks for the memories), los quiero mucho, no pierdan nunca el norte.

A mi abuelo Pastor, quien me ha enseñado muchas cosas de la vida. Gracias por los buenos momentos.

A mis primos Olga (Guapaaa), Wilmer, María y Gabriel, gracias por ser mi familia y por siempre apoyarme en mi formación, incluso antes de ingresar a la Universidad. Un enorme abrazo, los quiero.

A mi amada novia Grace, de no ser por ti no estuviese aquí, gracias por darme ese último empujón para terminar a tiempo. Gracias por siempre apoyarme y espero podamos compartir este y muchos logros más; que nuestra “diferente” historia de amor tenga más capítulos, que superemos cualquier eventualidad que se nos avecine y siempre poder preguntar al otro QUE TA CHENDO? (uhggg). Te Amo.

A mis suegros Marleni Rivas de Navas y Adán Navas por aceptarme como nuevo miembro de su familia, gracias por todo su apoyo. Igualmente agradezco a Eilenier, Oscar, Eile, Oreana y Lérica por ser especiales conmigo a pesar del poco tiempo de conocernos.

A mis panas Enyerbel y López (mis hermanos adoptados), gracias por aguantarme mis comentarios Nerds, mis locuras y por siempre apoyarme en mis descabelladas ideas. Son tremendas personas y buenos amigos; nos espera una “Gran Reserva”.

A mis amigos de la UCV: Suárez, Endrina, Márquez, Jefferson, Luis “El Chino”, Lismar, Karly, Juan, Yuli, Francis, Rebeca, Luz, Orlando, Joysse, Mariana, José Ángel por ser una fuente de inspiración y grandes amigos, quienes siempre me han impulsado a esforzarme más y ser un mejor profesional. Los quiero mis panas Geoquímicos. Un agradecimiento especial al panita del H₂S Andrés, cuyas discusiones ayudaron a la conclusión de este proyecto.

A todos aquellos que de una u otra forma hayan ayudado a realizar este proyecto.

RESUMEN

Este trabajo presenta los resultados experimentales sobre la solubilidad del sulfuro de hidrógeno (H_2S) en distintas mezclas de *n*-decano y una solución clorurada sódica. Los ensayos fueron realizados en reactores tipo *Batch* de 100 mL, donde se simularon las condiciones de presión y temperatura de un yacimiento petrolífero. Como una primera aproximación para simular la distribución del H_2S entre ambas fases, una vez que ocurren las reacciones de acuatermólisis durante los procesos de inyección de vapor en yacimientos de crudos pesados y extrapesados. La presión utilizada fue de 700 psi, valor promedio para la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”, mientras que las temperaturas de ensayo fueron de 150 y 250 °C, ésta última correspondiente a una temperatura promedio de inyección de vapor.

Los resultados indican que la solubilidad del H_2S en la fase acuosa es ligeramente mayor a 250 °C respecto a 150 °C, lo cual pudo ser comprobado haciendo uso de las constantes de Henry del H_2S en agua, las cuales fueron 38,3 y 35,9 (Bar/molal) respectivamente.

La interacción entre el H_2S y el *n*-decano permitió la formación de compuestos organosulfurados en concentraciones significativas. Los compuestos orgánicos generados fueron tiofeno, difenilsulfuro, benzotiofenos, dibenzotiofenos y dibenzotiofenos sustituidos. Las reacciones que formaron estas especies azufradas estuvieron catalizadas por el incremento de la temperatura y la presencia de protones en el sistema. Cabe destacar que para los ensayos a 250 °C, el medio acuoso se comportaba como un agua sobrecalentada, esto de acuerdo con Akiya y Savage (2002) por el hecho de encontrarse a temperaturas por encima de los 200 °C, favoreciendo el aporte de protones al medio y el craqueo de los *n*-alcanos.

ÍNDICE

<i>Contenido</i>	<i>Pág.</i>
1.- INTRODUCCIÓN	1
2.- OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo general	3
2.2 Objetivos específicos	3
3.- MARCO TEÓRICO	4
3.1 SISTEMA PETROLÍFERO	4
3.1.1 Elementos del sistema petrolífero	5
3.2 FLUIDOS DE YACIMIENTO	5
3.2.1 Crudo	6
3.2.2 Gas natural	8
3.2.3 Agua de formación	8
3.3 MÉTODOS DE RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO	9
3.3.1 Recuperación primaria	9
3.3.2 Recuperación secundaria	10
3.3.3 Recuperación terciaria	10
3.4 INYECCIÓN DE VAPOR	11
3.4.2 Inyección cíclica o alternada de vapor	12
3.4.3 Generación de H ₂ S por efecto de inyección de vapor	13
3.5 SULFURO DE HIDRÓGENO (H ₂ S)	13
3.6 SOLUBILIDAD DE LOS GASES	15
3.6.1 Temperatura	15
3.6.2 Presión	15
3.6.3 Salinidad (fuerza iónica)	17
3.7 PRESIÓN DE PUNTO DE BURBUJA	18
3.8 ANTECEDENTES	19
4.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	26
4.1. PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN CLORURADA SÓDICA	26
4.2 SOLUBILIDAD DEL H ₂ S BAJO CONDICIONES DE YACIMIENTO PARA MEZCLAS DE <i>n</i> -DECANO Y AGUA CLORURADA SÓDICA	26
4.3 MUESTREO DE FLUIDOS DEL REACTOR	29
4.4 ANÁLISIS QUÍMICOS	31

4.4.1 Cromatografía de gases con detector de quimiluminiscencia (GC-SCD)	32
4.4.2 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	32
4.4.3 Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS)	32
4.4.4 Espectroscopía de emisión óptica con fuente de plasma inductivamente acoplado (ICP-OES)	33
4.4.5 Espectrofotometría	33
4.6 TRATAMIENTO DE LOS DATOS	35
5.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS	36
5.1 ANÁLISIS DE LA FASE ACUOSA	36
5.1.1 Concentración de H ₂ S en la fase acuosa	36
5.1.2 Concentración de S total en la fase acuosa	38
5.1.3 Masa de H ₂ S en la fase acuosa	40
5.1.4 Estimación de la constante de Henry	43
5.1.5 Fracción molar de H ₂ S en la fase acuosa	44
5.1.6 Efecto del NaOH	45
5.3 ANÁLISIS DE LA FASE ORGÁNICA	47
5.3.1 Análisis por FTIR	47
5.3.2 Análisis por GC-MS	50
5.3.3 Análisis por GC-SCD	51
5.3.4 Comparación entre las fases acuosa y orgánica	53
5.3.5 Influencia del agua en la interacción entre H ₂ S y <i>n</i> -decano	55
5.4 MECANISMOS DE REACCIÓN PROPUESTOS PARA LA FORMACIÓN DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS AZUFRADOS	57
5.4.1 Craqueo del sulfuro de hidrógeno	57
5.4.2 Craqueo del <i>n</i> -decano	58
5.4.3 Interacción <i>n</i> -decano-H ₂ S	59
6.- CONCLUSIONES	62
7.- RECOMENDACIONES	63
8. - BIBLIOGRAFÍA	64
9. - ANEXOS	68

ÍNDICE DE FIGURAS

<u>Contenido</u>	<u>Pág.</u>
Figura 1. Sistema petrolífero con los principales elementos que lo componen.	4
Figura 2. Bloques que componen la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) “Hugo Chávez”.	8
Figura 3. Esquema de la inyección continua de vapor.	11
Figura 4. Esquema de la inyección cíclica o alternada de vapor.	12
Figura 5. Solubilidad del H ₂ S en agua con respecto a la presión y a temperatura constante	17
Figura 6. Solubilidad del H ₂ S en soluciones acuosas de NaCl con respecto a la temperatura y concentración de la sal.	18
Figura 7. Solubilidad del CO ₂ en agua en el rango de 100 a 160 °C.	20
Figura 8. Solubilidad del H ₂ S en <i>n</i> -decano.	21
Figura 9. Solubilidad del H ₂ S en <i>n</i> -dodecano con respecto a la presión y a temperatura fija.	22
Figura 10. Absorción del H ₂ S en función del corte de agua, a 70 atm (1028,72 psi).	23
Figura 11. Cromatograma de los compuestos orgánicos azufrados obtenidos por Nguyen <i>et al.</i> (2012) después de la pirólisis de <i>n</i> -octano/H ₂ S.	24
Figura 12. Evolución de los compuestos azufrados obtenidos por la pirólisis de mezclas de <i>n</i> -octano/H ₂ S.	25
Figura 13. Metodología experimental para determinar la solubilidad del H ₂ S en <i>n</i> -decano y agua clorurada sódica.	27
Figura 14. (a) Reactor tipo <i>Batch</i> de acero inoxidable; (b) regulador de temperatura <i>Parr</i> 4843.	28
Figura 15. (a) <i>tubing</i> ; (b) tapa del reactor con burbujeador.	29
Figura 16. Equipo autoclave para los ensayos de solubilidad de H ₂ S.	30
Figura 17. (a) Distribución de la fase acuosa y orgánica en un vial; (b) viales con las fases orgánica y acuosa una vez separadas.	30
Figura 18. Diagrama de estabilidad del H ₂ S respecto al pH del medio.	31
Figura 19. Concentración de S ²⁻ en la solución clorurada sódica a 150 °C.	37
Figura 20. Concentración de S ²⁻ en la solución clorurada sódica a 250 °C.	37

Figura 21. Concentración de azufre a 150 °C en función del volumen de la solución de NaCl.	38
Figura 22. Variación en la temperatura del sistema en el ensayo 1 (a) y 2 (b) a 150°C.	39
Figura 23. Concentración de azufre a 250 °C en función del volumen de solución de NaCl.	40
Figura 24. Masa de azufre total en la solución clorurada sódica a 150 °C.	41
Figura 25. Masa de azufre total en la solución clorurada sódica a 250 °C.	42
Figura 26. Constante de Henry del H ₂ S en agua a 423 y 523 K.	43
Figura 27. Diferencias en las [S ²⁻] en soluciones controladas con NaOH.	46
Figura 28. Diferencias en [S] en soluciones controladas con NaOH.	47
Figura 29. Espectro infrarrojo del <i>n</i> -decano puro utilizado para los ensayos de simulación.	48
Figura 30. Espectros de infrarrojos obtenidos para la mezcla 1:1 de <i>n</i> -decano y solución de NaCl a 150 °C (a) y a 250 °C (b).	49
Figura 31. Concentración de azufre en <i>n</i> -decano a 150 y 250 °C.	52
Figura 32. Comparación entre las concentraciones de azufre las fases acuosa y orgánica a 150 °C.	53
Figura 33. Comparación entre las concentraciones de azufre las fases acuosa y orgánica a 250 °C.	54
Figura 34. Concentración de algunos compuestos azufrados generados a 150 °C	56
Figura 35. Concentración de algunos compuestos azufrados generados a 250 °C	56

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Contenido</i>	<i>Pág.</i>
Tabla 1. Clasificación del crudo según Tissot y Welte (1984)	6
Tabla 2. Clasificación de los crudos según su gravedad API	7
Tabla 3. Proporciones de <i>n</i> -decano y solución clorurada sódica añadidas al reactor.	28
Tabla 4. Condiciones de análisis del instrumental químico.	34
Tabla 5. Resultados obtenidos por ICP-OES y espectrofotometría en fase acuosa.	36
Tabla 6. Fracción molar teórica y experimental del H ₂ S en agua a 150 y 250 °C.	44
Tabla 7. Valores teóricos de concentración de H ₂ S basado en la Ley de Henry.	45
Tabla 8. Concentración de los compuestos organosulfurados formados en la fase orgánica.	51
Tabla 9. Masa de azufre asociada al <i>n</i> -decano y a la solución clorurada sódica.	54

1.- INTRODUCCIÓN

La Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) “Hugo Chávez” posee yacimientos de crudos pesados y extra-pesados (con un alto contenido de azufre) que representan las mayores reservas de hidrocarburos en el mundo. La extracción de estos crudos por métodos de recuperación primaria y secundaria no resulta eficiente, por lo cual es necesario la implementación de métodos de recuperación terciaria o mejorada como por ejemplo la inyección de vapor (Alboudwarej *et al.*, 2006). Durante este proceso, el vapor inyectado interacciona con el crudo haciéndolo menos viscoso y facilitando así su extracción. No obstante, este procedimiento genera en el medio poroso grandes cantidades de gases hidrocarburos y no hidrocarburos, destacando entre ellos el sulfuro de hidrógeno (H_2S) (Hyne *et al.*, 1982). Dado que el H_2S es un gas altamente tóxico y corrosivo, éste ocasiona daños a las tuberías, válvulas y separadores, afectando así la producción de crudo a tal punto de detener la misma (Zea *et al.*, 2011).

El crudo y el gas presente en estos yacimientos están asociados con el agua de formación, la cual interacciona, al igual que el crudo, con el sulfuro de hidrógeno (H_2S) generado. El H_2S puede ser absorbido por el crudo o pasar a la solución acuosa, disociándose y generando medios ácidos que favorecen la oxidación de las tuberías. Posteriormente este puede ser liberado durante los procesos de extracción, generando daños a la salud e incluso puede ser letal cuando las concentraciones son > 20 ppm (Zea *et al.*, 2011). En este sentido, resulta de gran importancia estudiar el comportamiento del sulfuro de hidrógeno en estos sistemas, con la finalidad de comprender el coeficiente de partición del gas ácido entre las distintas fases presentes en el yacimiento.

De esta manera el estudio del fenómeno de absorción del H_2S sobre una fase orgánica (*n*-decano) y una fase acuosa (solución de NaCl) puede ser una buena aproximación para comprender las interacciones fluido-fluido en sistemas tipo FPO, así como también comprender el comportamiento de este gas en estos sistemas. Por lo tanto, la solubilidad (expresada en mg/mL), es un parámetro de gran relevancia en el modelado de transporte reactivo para predecir el comportamiento del H_2S una vez generado por efecto de la inyección de vapor, para prevenir accidentes operacionales, así como también reducir costos en la industria.

Como primera aproximación para el estudio de la solubilidad del sulfuro de hidrógeno en crudos y agua de formación de la FPO, se realizaron ensayos estáticos usando reactores tipo *Batch* que permitieron simular las condiciones de presión y temperatura de yacimiento, con distintas proporciones de fases acuosa y orgánica, utilizando una solución clorurada sódica que se aproximara a la salinidad de un agua de formación promedio, de acuerdo a valores reportados en la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) “Hugo Chávez” (~10.000 ppm) y *n*-decano, un solvente que representa la composición más simple de un crudo.

2.- OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

- Analizar la solubilidad del sulfuro de hidrógeno (H_2S) en *n*-decano y una solución clorurada sódica a partir de simulaciones experimentales bajo condiciones de presión y temperatura de yacimiento.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar la solubilidad del sulfuro de hidrógeno (H_2S) en *n*-decano y una solución clorurada sódica mediante el uso de reactores tipo *Batch* bajo dos condiciones de temperatura (150 °C y 250 °C) y una presión de 700 psi.
- Describir el efecto de mezclas de *n*-decano y una solución clorurada sódica sobre la afinidad del sulfuro de hidrógeno (H_2S).
- Determinar la interacción del sulfuro de hidrógeno (H_2S) con el *n*-decano bajo condiciones de presión y temperatura de yacimiento.

3.- MARCO TEÓRICO

A continuación se presenta una revisión de los fundamentos teóricos concernientes al desarrollo del proyecto de investigación. En primer lugar se definen los elementos del sistema petrolífero y los fluidos que lo componen. También se desarrollan los conceptos de petróleo y su clasificación, así como del sulfuro de hidrógeno (H_2S) y sus características, haciendo énfasis en los factores que controlan la solubilidad de los gases, considerando principios como la Ley de Henry y la fuerza iónica.

3.1 SISTEMA PETROLÍFERO

El sistema petrolífero se define como un sistema natural complejo constituido por una roca fuente que genere hidrocarburos, una roca yacimiento que almacene los fluidos generados y una roca sello o trampa que permita la acumulación de los mismos. La figura 1 es una representación de los elementos que caracterizan a un sistema petrolífero (Magoon y Dow, 1994)

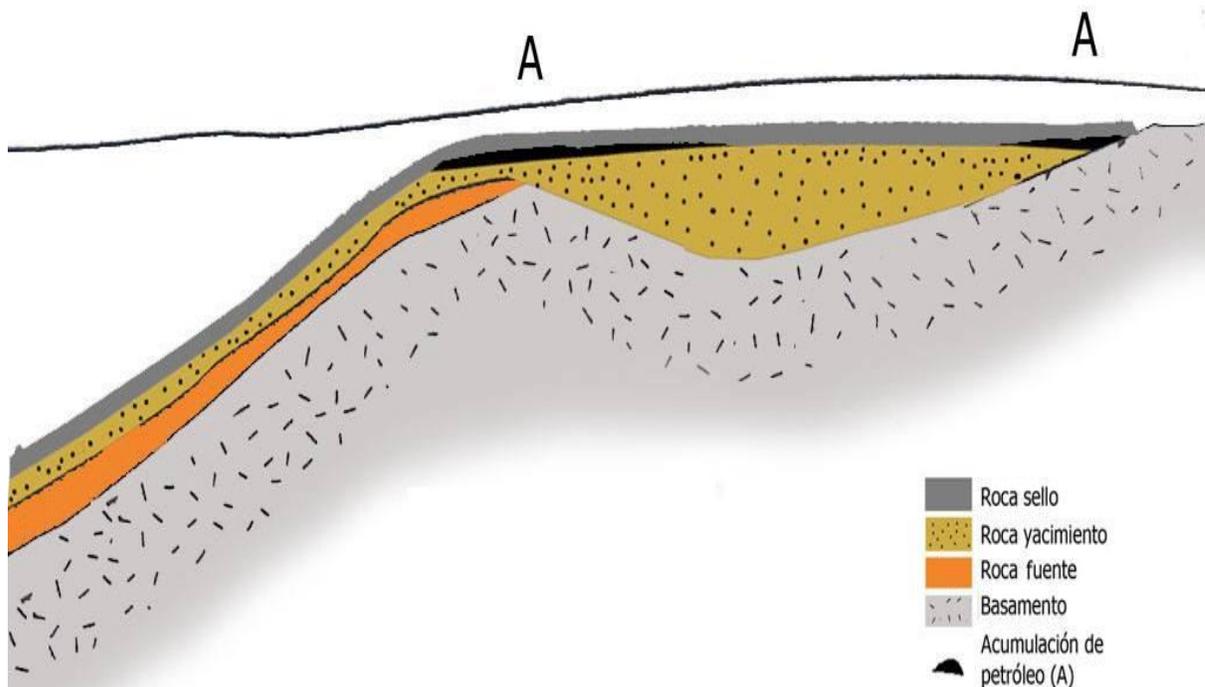


Figura 1. Sistema petrolífero con los principales elementos que lo componen (modificado de Magoon y Dow, 1994).

3.1.1 Elementos del sistema petrolífero

Una vez generado el petróleo en la roca fuente, éste fluye a través de una roca de mayor porosidad y permeabilidad, la cual permite transmitir e intercambiar fluidos. Estos fluidos son transportados hasta la roca yacimiento (roca con buena porosidad y permeabilidad) donde son almacenados si existe alguna trampa o sello, siendo ésta última una roca que posee baja porosidad (< 15%) y sus poros se encuentran pobremente interconectados (baja permeabilidad), limitando el paso de hidrocarburos. La extensión geográfica del sello define los límites efectivos del yacimiento petrolífero. Las mejores rocas sellos por excelencia son aquellas de granos finos y dúctiles, por ejemplo lutitas y evaporitas (Magoon y Dow, 1994).

Por otro lado, las trampas son estructuras geológicas que favorecen la acumulación de los hidrocarburos. Pueden ser de dos tipos: (1) estructurales o aquellas formadas por la deformación de las rocas (pliegues, domos de sal y fallas), y (2) estratigráficas, las cuales se generan por cambios en la tasa de sedimentación. Sin embargo, en la naturaleza pueden existir combinaciones de ambas trampas. El resultado final de todo este proceso, es decir, generación, transporte y almacenamiento de hidrocarburos, es un sistema petrolífero con todos sus elementos: roca fuente, roca yacimiento, roca sello o trampa y la acumulación de los hidrocarburos (Conaway, 1999).

3.2 FLUIDOS DE YACIMIENTO

Los fluidos presentes en los yacimientos petrolíferos son petróleo (crudo y gas) y agua de formación. A continuación se describen las principales características de cada uno de estos fluidos.

El petróleo se define como una mezcla compleja de ocurrencia natural constituida principalmente por compuestos orgánicos de carbono e hidrógeno y cantidades significativas de nitrógeno, azufre y oxígeno, junto con pequeñas concentraciones de níquel y vanadio. Puede aparecer en forma gaseosa, líquida o sólida como gas natural, crudo o sólidos asfálticos, respectivamente. El término petróleo se refiere a la fase líquida y gaseosa, es decir, crudo y gas. (Tissot y Welte, 1984; Barker, 1984).

3.2.1 Crudo

El crudo es una mezcla de hidrocarburos que existe en la fase líquida de los yacimientos de petróleo y que permanece líquido a presión atmosférica después de pasar a la superficie. El crudo puede variar en composición química, viscosidad y gravedad API (Selley, 1998).

La composición del crudo es determinada de acuerdo con su concentración de hidrocarburos saturados (cicloalcanos, alcanos normales y ramificados), hidrocarburos aromáticos (aromáticos puros, naftenoaromáticos y algunos compuestos cíclicos de azufre), resinas y asfaltenos (fracciones policíclicas de alto peso molecular con nitrógeno, azufre y oxígeno) (Tissot y Welte, 1984). El crudo puede clasificarse según varios parámetros como por ejemplo en sus fracciones SARA (tabla 1) o gravedad API (tabla 2).

Tabla 1. Clasificación del crudo según Tissot y Welte (1984)

Concentración en el crudo		Tipo de crudo	Contenido de azufre
S > 50% AA < 50%	P > N P > 40%	Parafínico	< 1%
	P ≤ 40% N ≤ 40%	Parafínico nafténico	
	N > P N > 40%	Nafténico	
S ≤ 50% AA ≥ 50%	P > 10%	Aromático intermedio	> 1%
	P > 10% N ≤ 25%	Aromático asfáltico	
	P ≥ 10% N ≥ 25%	Aromático nafténico	< 1%

S= saturados; AA = aromáticos, resinas y asfaltenos; P = parafinas; N = naftenos.

Tabla 2. Clasificación de los crudos según su gravedad API

Tipo de Crudo	Gravedad API
Condensado	> 40
Liviano	30 – 40
Mediano	22 – 29,9
Pesado	10 – 21,9
Extra-pesado	< 10

3.2.1.1 Crudos pesados y extra-pesados

Los crudos pesados y extra-pesados son un importante recurso natural en el mundo, porque se han convertido en una fuente de hidrocarburos económicamente importante en los últimos años, debido a la gran demanda del petróleo y a la disminución en la producción de la mayoría de los yacimientos de petróleo convencionales. Adicionalmente estos crudos representan las mayores reservas de hidrocarburos en el planeta, por lo tanto se han desarrollado métodos de recuperación mejorada para su extracción, en donde se incluye la inyección de vapor (Selley, 1998).

Estos crudos tienen gravedades API en el rango de 5 a 15° y típicamente están inmersos en yacimientos con arenas muy porosas (arenas bituminosas). Físicamente los crudos pesados y extra-pesados son más viscosos que los demás tipos de crudos, lo que les impide ser recuperados por métodos convencionales de producción, y químicamente tienen más impurezas inorgánicas, tendiendo a ser más aromáticos y sulfurados, con concentraciones de azufre entre 0,5 y 5% (Selley, 1998).

Por lo general, los yacimientos de crudos pesados y extra-pesados son encontrados a bajas profundidades (< 4.000 pies ó 1,2 Km) y son crudos menos valiosos que los crudos más livianos porque contienen proporcionalmente más compuestos NSO y menos hidrocarburos saturados y aromáticos (Silverman, 1978).

Se han establecido dos posibles explicaciones para las diferencias composicionales entre un crudo pesado y uno liviano. La primera es que los crudos pesados fueron originados por una roca fuente inmadura, por lo tanto se trata de crudos inmaduros. Alternativamente, los crudos pesados pueden haber sido generados a partir de un crudo liviano, que ha sufrido alteración en el yacimiento (biodegradación y lavado por aguas) (Selley, 1998).

Venezuela posee las mayores reservas de crudos pesados y extra-pesados en el mundo, almacenados en los diversos bloques que componen la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) “Hugo Chávez” (FPO) (figura 2), con aproximadamente 237.000 millones de barriles (Censi, 2009). Los crudos pesados y extra-pesados de la FPO han sido caracterizados por López y Lo Mónaco (2010), quienes asociaron sus características con procesos de alteración en el yacimiento por biodegradación. Además reportaron concentraciones de azufre entre 1,2% y 5%.

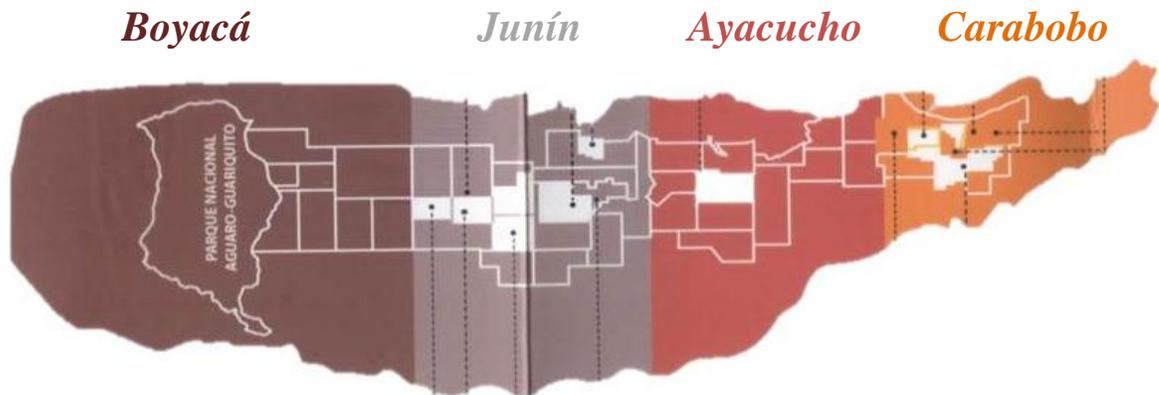


Figura 2. Bloques que componen la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) “Hugo Chávez” (MPETROMIN, 2014).

3.2.2 Gas natural

El gas natural está compuesto de moléculas de hidrocarburos con un número de carbonos de uno a cuatro, metano, etano, propano y butano, respectivamente, donde el metano es el de mayor abundancia (70-98%), seguido por el etano (1-10%), propano (< 5%) y butano (< 12%). Están presentes en la mayoría de los yacimientos petrolíferos y son producto del craqueo térmico. Adicionalmente también pueden contener impurezas de otros gases como N₂, CO₂, He, Ar, H₂, H₂S. Puede hallarse disuelto en el crudo debido a la alta presión existente en los yacimientos petrolíferos (Hyne, 2001).

3.2.3 Agua de formación

El agua de formación, también llamada muchas veces salmuera o agua intersticial, es definida como el agua que se encuentra en los pequeños espacios entre los granos minerales, es decir, en los poros presentes en las rocas sedimentarias. Esta agua es atrapada en los poros durante el

proceso de sedimentación y ocupa todos los espacios porosos de las rocas sedimentarias por debajo del nivel freático, excepto aquellos poros que contengan gas o crudo (Hunt, 1995).

Todas las aguas de formación contienen sólidos disueltos, principalmente cloruro de sodio (NaCl). Sin embargo, la composición química del agua de formación no guarda relación con la del agua de mar, porque generalmente las aguas de formación son más concentradas que las aguas marinas (McCain, 1990).

La composición química del agua de formación puede describirse en términos de los cationes y aniones más abundantes, siendo los cationes comúnmente encontrados Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , y ocasionalmente K^+ , Ba^{2+} , Li^+ , Fe^{2+} y Sr^{2+} , mientras que los aniones más comunes son Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , Br^- , I^- y S^{2-} (McCain, 1990). Las variaciones en las concentraciones y composiciones iónicas del agua de formación pueden deberse a diversos factores, como el origen no marino de algunos sedimentos, disolución por agua subterránea, reducción bacteriana de sulfato, intercambio catiónico con minerales de arcilla, disolución de minerales, intercambio de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} durante la dolomitización, precipitación de sulfatos y carbonatos de Ca^{2+} y Mg^{2+} y reacciones químicas con los constituyentes de los sedimentos confinados (McCain, 1990).

3.3 MÉTODOS DE RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO

Las operaciones de recuperación de petróleo han sido tradicionalmente divididas en tres etapas: primaria, secundaria y terciaria. Estas etapas describen la producción de un yacimiento como una secuencia cronológica (De Ferrer, 2001).

3.3.1 Recuperación primaria

La etapa primaria de producción consiste en el desplazamiento del crudo debido a la energía natural en el yacimiento. Tales fuentes son: empuje con agua, empuje por gas en solución, expansión de la roca y los fluidos, empuje por capa de gas y drenaje por gravedad (De Ferrer, 2001). Este método de recuperación siempre se lleva a cabo, ya que permite recolectar información sobre el comportamiento del yacimiento (Salager, 2005).

La recuperación primaria se termina cuando la presión del yacimiento disminuye demasiado, o cuando se están produciendo cantidades importantes de otros fluidos como gas y agua (Salager, 2005).

3.3.2 Recuperación secundaria

La recuperación secundaria es casi sinónima de inyección de agua y es implementada después de la declinación de la producción primaria. Su principio se basa en el aumento de la energía natural del yacimiento, al inyectar agua o gas para desplazar el petróleo hacía los pozos productores. En el caso del gas, este es inyectado en la capa de gas para mantener la presión y expandirla, o dentro de la columna de petróleo para su desplazamiento inmisible. Sin embargo, un desplazamiento inmisible de gas es por lo general menos efectivo que una inyección de agua (De Ferrer, 2001).

3.3.3 Recuperación terciaria

Este tipo de recuperación es utilizada generalmente después de haber utilizado los métodos de recuperación primarios y secundarios. Sin embargo, en el caso de crudos pesados, los métodos de recuperación terciaria son aplicados antes que la secundaria. De hecho, la recuperación terciaria es un método usual para la recuperación de crudos pesados (Speight, 2013). La recuperación terciaria puede dividirse en métodos químicos y métodos térmicos. Los métodos químicos a su vez se dividen en (1) inyección de soluciones alcalinas (hidróxido de sodio, carbonato de sodio), (2) inyección de dióxido de carbono (CO₂), (3) inyección de polímeros o soluciones poliméricas y (4) soluciones micelares (Speight, 2013). Los métodos térmicos se dividen en (1) inyección de vapor (cíclica y continua), (2) inyección de agua caliente y (3) combustión *in situ* (Alvarado y Banzér, 2002).

Este trabajo tendrá un mayor énfasis en la inyección de vapor, dada la consecuente generación de cantidades significativas de sulfuro de hidrógeno (H₂S). Cabe destacar que la evaluación de la solubilidad del H₂S tanto en una fase acuosa como en una fase orgánica es el principal objetivo de esta investigación.

3.4 INYECCIÓN DE VAPOR

Es un proceso mediante el cual, inyectando vapor de agua, se suministra energía térmica al yacimiento. El proceso de inyección puede ser en forma continua o cíclica (alternada). Los principales mecanismos que contribuyen al desplazamiento del petróleo en este proceso son la expansión térmica de fluidos del yacimiento, la reducción de la viscosidad del petróleo y la destilación con vapor (Alvarado y Banzér, 2002).

3.4.1 Inyección continua de vapor

Consiste en inyectar vapor en forma continua a través de los pozos inyectoros para recuperar el crudo en los pozos productores. Los pozos de inyección y de producción se perforan en arreglos paralelos dentro del yacimiento, no muy alejados uno del otro para disminuir la pérdida de calor en las rocas adyacentes (De Ferrer, 2001). El petróleo cercano al pozo de inyección es vaporizado y desplazado hacia delante y una cierta fracción del petróleo no vaporizado es dejada atrás. El vapor que avanza va condensándose gradualmente, debido a las pérdidas de calor hacia las formaciones adyacentes, generando así una zona de agua caliente, el cual va desplazando petróleo y enfriándose a medida que avanza, hasta finalmente alcanzar la temperatura original del yacimiento (figura 3) (Alvarado y Banzér, 2002).

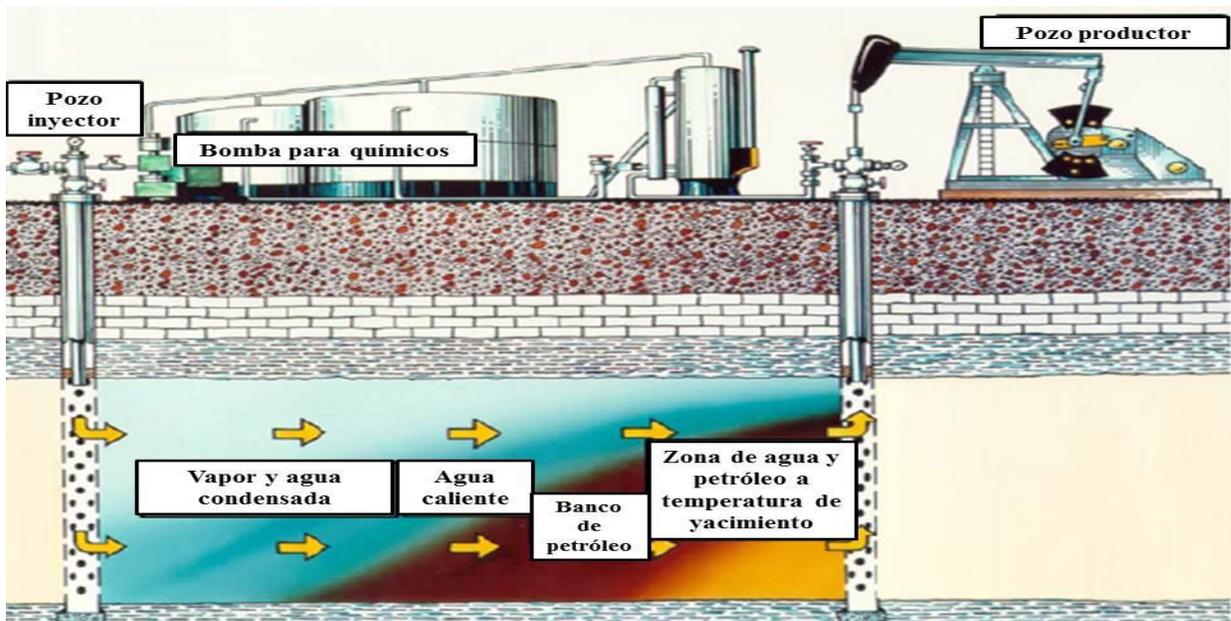


Figura 3. Esquema de la inyección continua de vapor (Alvarado y Banzér, 2002).

La presencia de una fase gaseosa y la alta temperatura originan la vaporización de los componentes livianos, los cuales son transportados por el vapor, hasta que se condensan en la porción más fría del yacimiento. El petróleo adelante de la zona de vapor se hace cada vez más rico en componentes livianos lo que aumenta la recuperación (Alvarado y Banzér, 2002).

3.4.2 Inyección cíclica o alternada de vapor

Es uno de los métodos de inyección de vapor más usados en la actualidad. Esto deriva en la fácil aplicación de este método y en la baja inversión inicial.

En este método el vapor es inyectado en el pozo a una tasa bastante alta durante varias semanas (fase de inyección), después el pozo es cerrado por varios días o semanas (periodo de remojo), con el propósito de promover una condensación parcial de todo el vapor inyectado para calentar la roca y los fluidos, así como también, permitir la distribución uniforme del calor, formando una zona calentada (figura 4) (Alvarado y Banzér, 2002).

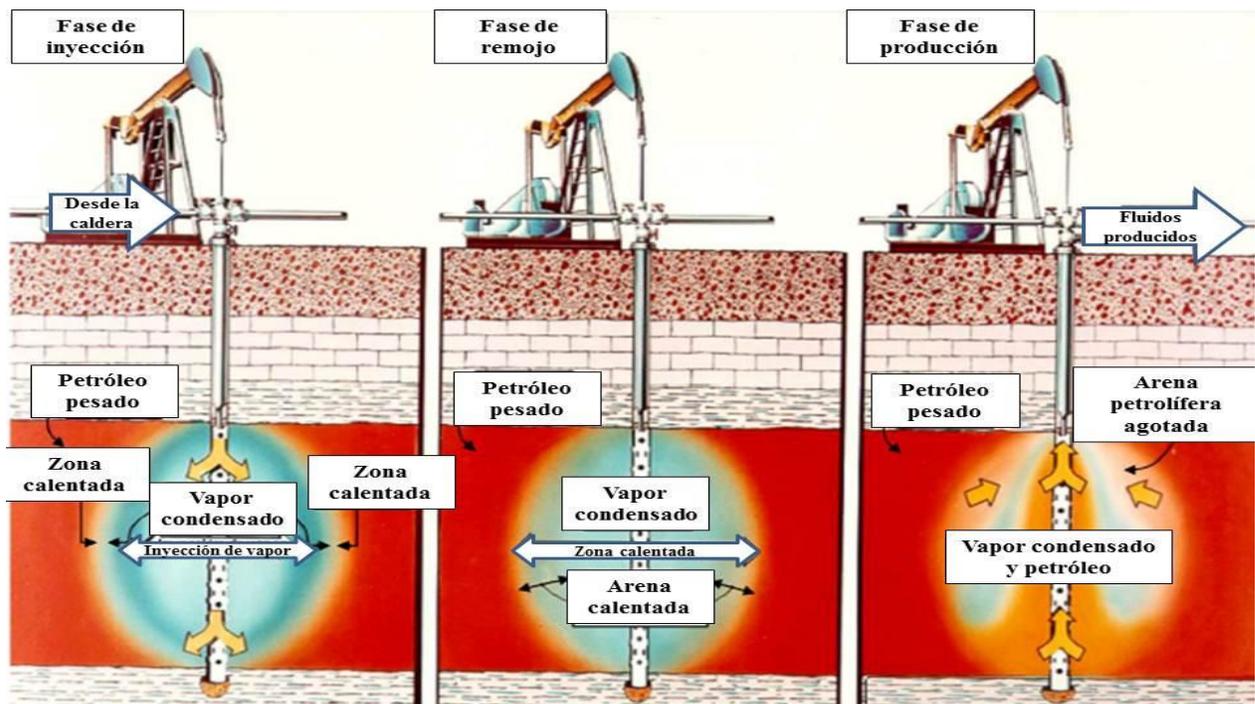


Figura 4. Esquema de la inyección cíclica o alternada de vapor (Alvarado y Banzér, 2002).

Durante la inyección de vapor y los periodos de remojo, la viscosidad del petróleo es disminuida dentro de la zona de vapor, ocurriendo una expansión térmica del petróleo y del agua, donde la arena calentada por el vapor contiene petróleo con alta movilidad, vapor y agua. Al terminar la

fase de remojo, se inicia la fase de producción, en esta fase si la presión es bastante alta, el petróleo es producido a una tasa mucho mayor que la tasa original como resultado del aumento en la movilidad del petróleo (Alvarado y Banzér, 2002).

3.4.3 Generación de H₂S por efecto de inyección de vapor

Durante la inyección de vapor se generan grandes cantidades de sulfuro de hidrógeno (H₂S), el cual es un gas muy tóxico y corrosivo; dependiendo de su concentración, afecta la producción de crudos.

Hyne *et al.* (1982), determinaron que existen reacciones químicas, definidas como reacciones de acuatermolisis, entre el crudo y el vapor de agua inyectado al yacimiento, mediante las cuales ocurren rompimientos de enlaces (craqueo de compuestos), mejorando así la calidad del crudo con la generación de componentes más livianos. Este rompimiento de enlaces cuando ocurre en los compuestos organosulfurados del crudo, genera diversos compuestos gaseosos, como hidrógeno, metano, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno.

Las reacciones de acuatermolisis ocurren a través de una serie de mecanismos de reacción complejos, los cuales no han sido establecidos. Sin embargo, pueden proponerse mecanismos de reacción, para cada componente organosulfurado presente en el crudo (tioles, tioeteres, tiofenos, dibenzotiofenos.). Una reacción de acuatermolisis promedio puede ser representada de la siguiente forma:



Con respecto a la temperatura, las reacciones de acuatermolisis son favorecidas a temperaturas entre los 200 y 300 °C. No obstante, por debajo de los 200 °C también ocurren reacciones de este tipo, pero la tasa de reacción es muy baja; y por encima de los 300 °C, se favorece, además de la acuatermolisis, el craqueo térmico.

3.5 SULFURO DE HIDRÓGENO (H₂S)

El H₂S es un gas que puede existir como gas libre y en solución con crudo y agua de formación en los yacimientos petrolíferos debido a su alta solubilidad. Es un gas venenoso y corrosivo, cuya presencia ocasiona problemas operacionales en los campos petroleros, tanto de crudo como

de gas (Selley, 1998), pudiendo ocasionar corrosión en el metal de las tuberías, oleoductos y válvulas (Hyne, 2001). Este gas tiene un mal olor y puede ser detectado por el humano en pequeñas cantidades, ocasionando daños a la salud, siendo incluso letal en muy bajas concentraciones (> 20 ppm) (Hyne, 2001). En el Anexo A se detallan los riesgos de exposición a este gas.

Los gases y crudos con cantidades significativas de sulfuro de hidrógeno son denominados agrios, en contraste a dulce, el cual es referido a crudos o gases con ningún contenido de sulfuro de hidrógeno (Selley, 1998).

Se proponen tres principales mecanismos para la generación natural de H_2S :

1. Descomposición termoquímica de compuestos orgánicos de azufre.

El sulfuro de hidrógeno puede originarse a partir de la descomposición termoquímica de compuestos orgánicos de azufre durante los procesos de maduración de la materia orgánica; generándose como consecuencia del craqueo térmico de los compuestos orgánicos de azufre presentes en la roca fuente o el craqueo térmico del petróleo, una vez que éste ha migrado y se encuentra en el yacimiento. Durante este proceso los compuestos como tioles o mercaptanos ($R-SH$), tioéteres ($R-S-R$), benzotiofeno, dibenzotiofeno y el azufre (S) presente en la fracción polar de alto peso molecular (resinas y asfaltenos), sufren craqueo térmico, generando concentraciones de H_2S entre 1 y 5% (López y Alberdi, 1997).

La desulfuración del petróleo por madurez y la contribución de H_2S dependen del contenido inicial de azufre en el crudo, el cual varía con la madurez y el origen del mismo (Talukdar *et al.*, 1989).

2. Reducción termoquímica del sulfato.

Generar H_2S a partir de la reducción termoquímica del sulfato a altas temperaturas, el cual se encuentra en las aguas de formación presentes en el crudo, contribuye con altas concentraciones de sulfuro de hidrógeno ($>10\%$) (López y Alberdi, 1997). La generación de sulfuro de hidrógeno a partir de este mecanismo no es significativa hasta que los sedimentos son soterrados a temperaturas por encima de los $100^\circ C$. El sulfuro de hidrógeno es el último de los constituyentes del gas natural en formarse y frecuentemente es encontrado con metano. Las mayores cantidades

de sulfuro de hidrógeno se encuentran en los yacimientos de rocas carbonáticas, a diferencia de los yacimientos de rocas siliciclástica, con una relación de 12:1 (Hyne, 2001).

3. Reducción microbiana del sulfato.

La reducción microbiana por bacterias sulfato-reductoras, produce niveles de H_2S menores al 5% (Talukdar *et al.*, 1989). Según López y Alberdi (1997) para que ocurra la reducción microbiana de sulfatos se requiere la disponibilidad de sulfatos, presencia de bacterias sulfato-reductoras, disponibilidad de materia orgánica y de nutrientes inorgánicos, agua, ambiente anaeróbico y temperaturas por debajo de 80 °C para que las bacterias puedan desarrollarse.

3.6 SOLUBILIDAD DE LOS GASES

La solubilidad de un gas está controlada de acuerdo con las condiciones de temperatura y presión del sistema que favorecen o no, la disolución del mismo en una fase que generalmente es acuosa.

3.6.1 Temperatura

La solubilidad de cualquier gas depende de la temperatura y como es descrito por la Ley de Van't Hoff para el equilibrio: “si se aumenta la temperatura de un sistema en equilibrio, ocurrirá un cambio durante el cual se absorberá calor”, generalmente la disolución de un gas tiene como resultado la liberación de calor, por ello en la mayoría de los casos, la solubilidad de los gases decrece con el incremento de la temperatura. Durante el aumento de temperatura de una solución que contiene un gas diluido, ocurre una transferencia de energía en forma de calor hacia las moléculas de gas, la cual es transformada en energía cinética, favoreciendo que el gas escape de la solución (Treyball, 1988).

3.6.2 Presión

Muchos gases tienen baja solubilidad en agua a temperaturas por debajo de los 100°C y presiones cercanas a la atmosférica, donde sus solubilidades son usualmente representadas por la Ley de Henry.

La Ley de Henry expresa que la solubilidad de un gas en un líquido es proporcional a la presión del gas. Es decir, si está en contacto un gas con un líquido, un incremento en la presión del gas es

traducido en un aumento en la cantidad de gas disuelto en el líquido. Atendiendo a la Ley de Henry (ecuación 2), puede desprenderse que la cantidad total de gas disuelto en el líquido es directamente proporcional a la presión total e inversamente proporcional a una constante de proporcionalidad, constante de Henry, K_H (Anderson, 2005).

$$P = K_H X \text{ (ecuación 2)} \quad (\text{Anderson, 2005})$$

Donde P es la presión o presión parcial del gas; X es la fracción molar en la solución y K_H es una constante, específica para cada componente. También puede encontrarse la Ley de Henry expresada en función de la molalidad (ecuación 3) (Anderson, 2005).

$$P = K_H m \text{ (ecuación 3)} \quad (\text{Anderson, 2005})$$

Experimentalmente se observará que la presión total no es estrictamente P , ya que una parte del solvente líquido es evaporado, de manera que la presión viene dada por el gas y el vapor del solvente. Siempre hay al menos dos presiones parciales en un gas en contacto con un líquido, sin embargo, si la presión de vapor del líquido es pequeña en comparación con la presión del gas, puede ser despreciada y la presión P será igual a la presión del gas. Este fue el caso en los primeros experimentos de Henry (Anderson, 2005).

La Ley de Henry también puede ser representada en función de la fugacidad, tal y como es mostrado en ecuación 4 (Nordstrom y Munoz, 1994).

$$f_{(g)} = K_H X_{(ac)} \text{ (ecuación 4)} \quad (\text{Nordstrom y Munoz, 1994})$$

La ecuación 4 expresa que la fugacidad $f_{(g)}$ de una especie gaseosa es el producto de la fracción molar del gas en la fase acuosa y la constante de Henry. Se debe considerar además que esta Ley es aplicable para gases no reactivos a temperatura ambiente y presión de 10^4 kPa (1450,38 psi). No aplica para gases que formen electrolitos fuertes en solución (Nordstrom y Munoz, 1994).

Carroll y Mather (1989) determinaron la solubilidad del sulfuro de hidrógeno (H_2S) en agua a presión constante (0,1 MPa) y temperaturas de 0 a 90 °C. Demostraron con ello las desviaciones existentes de la Ley de Henry, las cuales están asociadas al comportamiento no ideal de la fase de vapor. Su principal objetivo era establecer un modelo que permitiera predecir la solubilidad

del H₂S para distintas condiciones de temperatura. Para realizar el modelo se basaron en variables como los coeficientes de fugacidad, fracción molar, presión de vapor y coeficientes de actividad. Los autores compararon los datos obtenidos del modelo con valores experimentales de otros autores, destacando que su modelo presenta una desviación entre 0,7 y 5,7%.

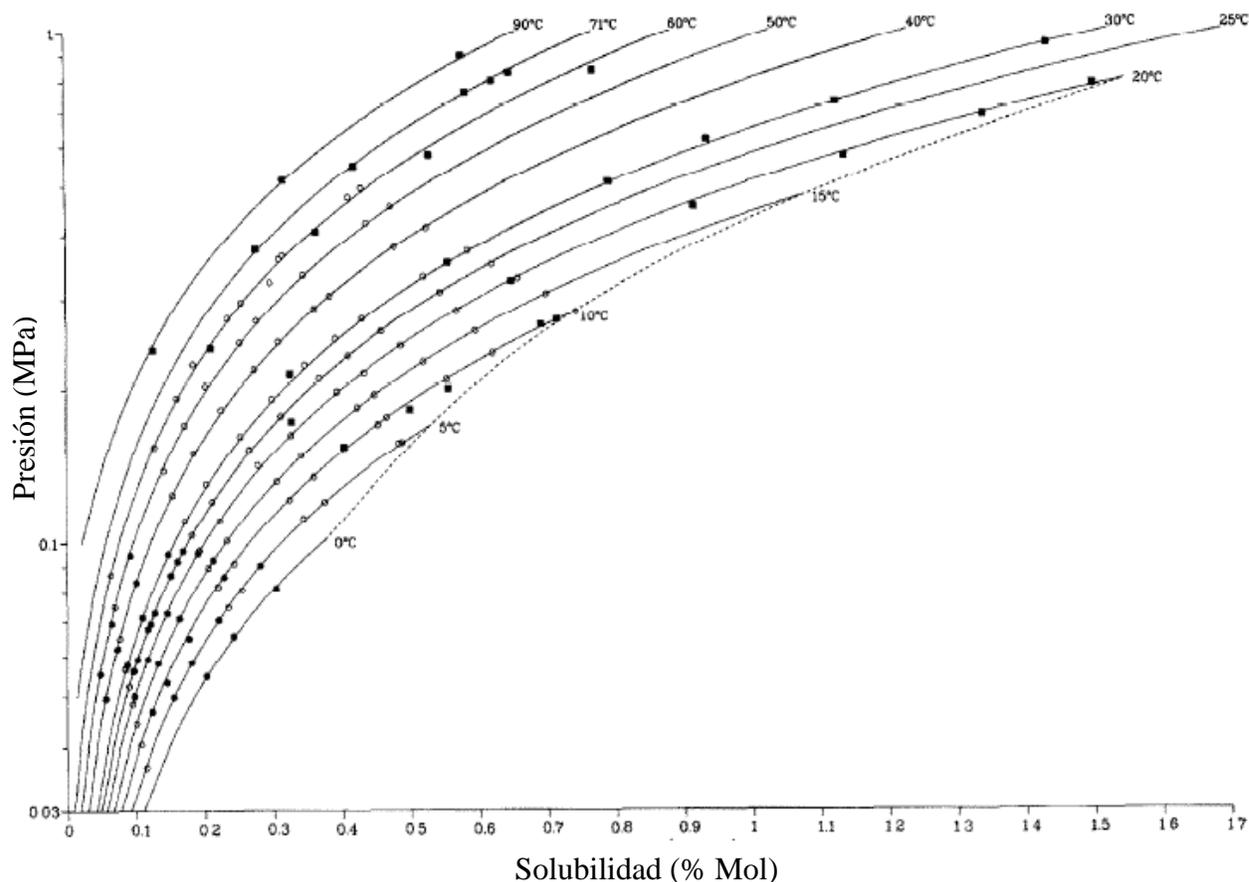


Figura 5. Solubilidad del H₂S en agua con respecto a la presión y a temperatura constante (tomado de Carroll y Mather, 1989).

3.6.3 Salinidad (fuerza iónica)

La presencia de una gran cantidad de electrólitos inertes en una solución, ejerce influencia apreciable en el grado de disociación de una sal, esto se conoce como efecto salino, el cual es mayor al aumentar la concentración y la carga del electrolito, es decir, que al incrementar la fuerza iónica (ecuación 5) de la solución, aumentará la solubilidad (Castellan, 1998).

$$I_m = 1/2 \sum z^2 m \quad (\text{ecuación 5}) \quad (\text{Castellan, 1998})$$

Donde I_m es la fuerza iónica; Z es la carga del ión y m es la concentración molar de dicho ion.

Para el caso de gases, el comportamiento es contrario al encontrado en las sales. Con el aumento de la fuerza iónica, la solubilidad de los gases tiende a disminuir y esto se debe, de acuerdo con Springer *et al.* (2014), al aumento en la interacción de los iones en solución con el solvente durante la solvatación, desfavoreciendo la solubilidad de los gases, a una presión y temperatura determinada. La figura 6 muestra los resultados obtenidos por el autor, demostrando como el incremento en la concentración salina de una solución y por tanto, el aumento en la fuerza iónica, disminuye significativamente la solubilidad de los gases en una solución.

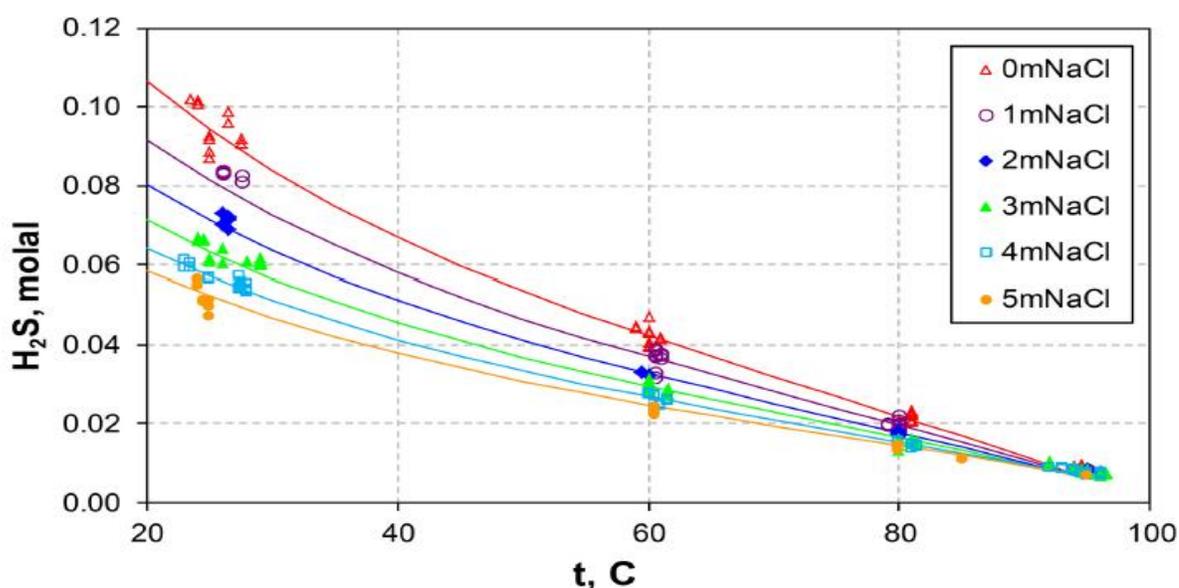


Figura 6. Solubilidad del H₂S en soluciones acuosas de NaCl con respecto a la temperatura y concentración de la sal (tomado de Springer *et al.*, 2014).

3.7 PRESIÓN DE PUNTO DE BURBUJA

Los fluidos en los yacimientos de petróleo normalmente existen a altas temperaturas y a altas presiones. Debido a esta alta presión, generalmente hay gases disueltos en la fase líquida. Cuando se inicia la producción, la presión del yacimiento decrece mientras la temperatura permanece constante. El continuo decrecimiento de la presión del yacimiento resulta en la evolución de una fase gaseosa (la saturación de gas incrementa desde cero) cuando la presión cae por debajo del límite de solubilidad, se alcanza la presión de punto de burbuja (Dandekar, 2006).

Por lo tanto cuando la presión del yacimiento cae por debajo de la presión del punto de burbuja del crudo, el agua de formación o el crudo liberan parte del gas disuelto (McCain, 1990). Subsecuentemente, la saturación de la fase gaseosa incrementa mientras que la presión del sistema disminuye (Dandekar, 2006).

La presión del punto de burbuja del agua de formación saturada de gas puede asumirse igual a la presión del punto de burbuja del crudo coexistente, ya que ambos se encuentran en equilibrio termodinámico (Dandekar, 2006).

La cantidad de gas disuelto en el crudo presente en el yacimiento es llamado disuelto o relación gas-crudo. Esto depende de la temperatura y presión del sistema, así como también de la composición química del crudo. Si el crudo ha disuelto todo el gas que él puede contener bajo esas condiciones, el crudo está saturado. Un yacimiento de crudo con una capa de gas libre está saturado. Si no hay una capa de gas libre, el yacimiento de crudo está insaturado y puede disolver más gas. Cuando el crudo es producido, las altas presiones y temperaturas del yacimiento decrecen a las condiciones de la superficie, y las burbujas de gas salen del crudo (Hyne, 2001).

3.8 ANTECEDENTES

Para definir la propuesta de investigación resulta importante la revisión de estudios previos que guarden relación con la investigación y que a su vez sirvan de base.

Carroll *et al.*, (1991), determinaron la solubilidad del CO₂ en agua pura a distintas condiciones de presión y temperatura, demostrando que la solubilidad de un gas aumenta con el incremento de la presión, siguiendo la Ley de Henry. Por otra parte, una disminución de la presión conlleva al establecimiento de un nuevo equilibrio del sistema, favoreciendo una desorción del gas de la fase acuosa para igualar las presiones. Adicionalmente determinaron la influencia de la temperatura en la solubilidad del CO₂, demostrando que un incremento en la temperatura del sistema disminuye la solubilidad del gas. En la figura 7 se ilustran los resultados obtenidos por los autores para ambas variables, presión y temperatura.

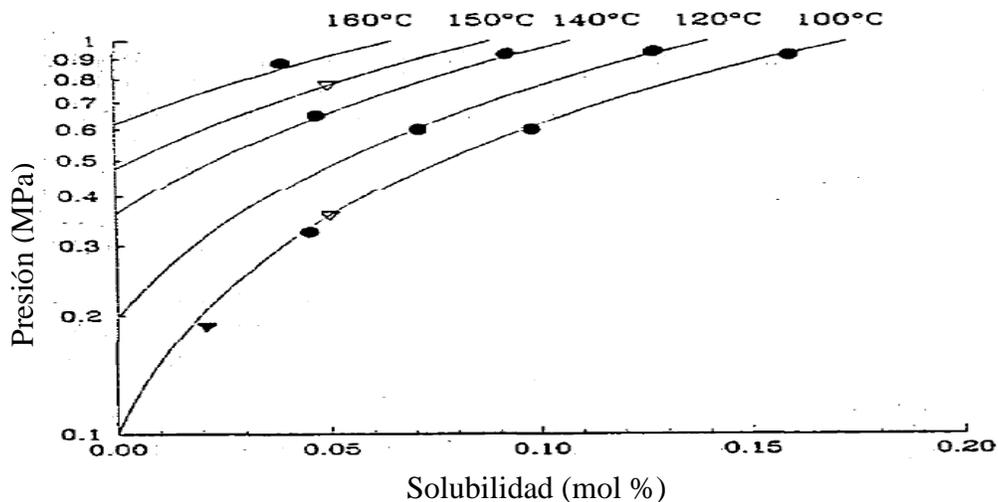
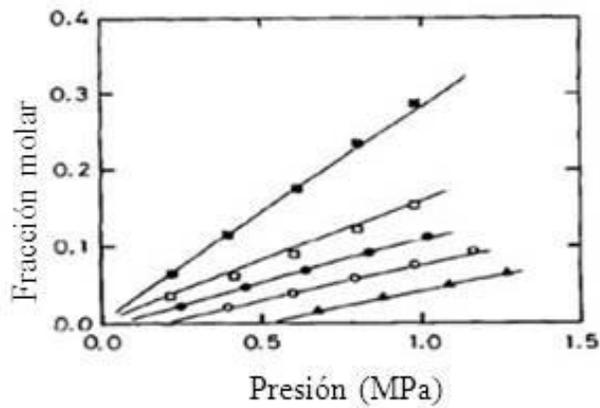


Figura 7. Solubilidad del CO₂ en agua en el rango de 100 a 160 °C (Carroll *et al.*, 1991).

Yokoyama *et al.* (1992), determinaron la solubilidad del sulfuro de hidrógeno en distintos solventes orgánicos, como isoctano, *n*-decano, *n*-tridecano, *n*-hexadecano y escualeno, en un rango de temperaturas de 323 a 523 K y presiones por encima de los 1,6 MPa (232,06 psi). Este estudio fue realizado con la finalidad de generar un modelo matemático que permitiera predecir la solubilidad del H₂S en hidrocarburos a condiciones de presión y temperatura de yacimiento, utilizando para ello herramientas como las ecuaciones de estado.

En la parte experimental utilizaron un cilindro de acero inoxidable (calentado eléctricamente) y un “*tubing*” conectado al cilindro para realizar el muestreo de los distintos solventes. El solvente y el H₂S fueron inyectados por separado dentro del sistema, primero el líquido y luego el gas, ajustando la presión deseada. Una vez realizada la inyección de los analitos, el sistema fue agitado durante una hora, tiempo estimado para que el sistema alcanzara el equilibrio. Una vez transcurrido el tiempo, el sistema era detenido y se procedía al muestreo.

Para el análisis del H₂S utilizaron una solución de I₂, lo que permitía determinar la cantidad de H₂S disuelta a partir de la titulación del exceso de yoduro. Adicionalmente determinaron las constantes de Henry para los distintos solventes a las temperaturas evaluadas y a su vez, concluyeron que la solubilidad del H₂S en *n*-decano aumentaba con el incremento de la presión. La figura 8 ilustra la solubilidad del H₂S en la solución de *n*-decano al 99% de pureza.



■, 323.15 K; □, 373.15 K; ●, 423.15 K; ○, 473.15 K; ▲, 523.15 K.

Figura 8. Solubilidad del H₂S en *n*-decano (Yokoyama *et al.*, 1992).

Feng y Mather (1993) determinaron experimentalmente la solubilidad del sulfuro de hidrógeno en *n*-dodecano, con la finalidad de proveer datos experimentales que pudieran ser utilizados en estudios a condiciones de yacimiento. Los ensayos se realizaron a presiones por debajo de 5,67 MPa (822,36 psi) y temperaturas entre 313 y 434 K. Para la simulación experimental, emplearon una celda que consistía de un medidor de nivel de líquido de 250 cm³, donde era introducido el H₂S y el solvente orgánico, para posteriormente establecer las condiciones de presión y temperatura y para favorecer así el equilibrio. Realizaron cálculos teóricos utilizando la ecuación de estado de Peng y Robinson (1976) y compararon los datos teóricos con los experimentales, obteniendo valores con una desviación cercana al 3%. Los autores concluyeron que a mayores presiones y menores temperaturas existe un incremento en la solubilidad del H₂S, resultando la temperatura un parámetro más significativo que la presión.

La figura 9 muestra los datos de solubilidad del H₂S en *n*-dodecano obtenidos para distintos rangos de presión y temperatura. Se aprecia que con el aumento de la presión y disminución de la temperatura, existe una mayor solubilidad del H₂S en el solvente orgánico, el cual es un comportamiento similar al encontrado en el agua.

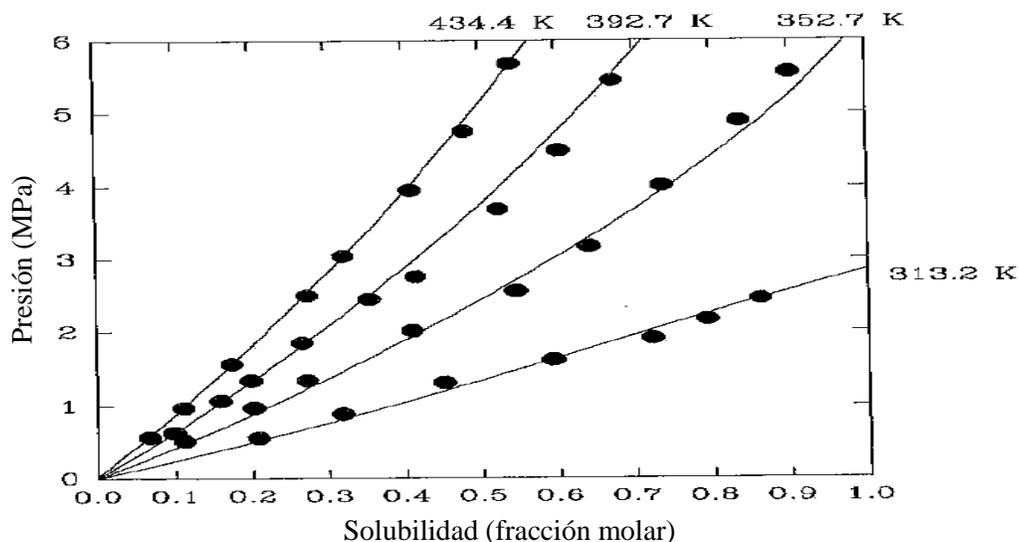


Figura 9. Solubilidad del H₂S en *n*-dodecano con respecto a la presión y a temperatura fija (Feng y Mather, 1993).

Duan *et al.*, (2007) desarrollaron un modelo para predecir la solubilidad del H₂S en agua pura y agua de formación, basándose en las ecuaciones de estado desarrolladas por Duan *et al.*, (1996). Los autores variaron las condiciones de presión, temperatura y concentración de las sales en solución. Para darle validez al modelo, compararon los datos obtenidos con los determinados por Carroll y Mather (1989) y con los obtenidos con el software SUPCRT92. El modelo desarrollado mostró bastante similitud con los datos experimentales, con una desviación de 7%. Sin embargo, los valores de solubilidad fueron más precisos solamente para ciertos rangos de presión, temperatura y salinidad, ya que bajo condiciones de muy altas presiones y temperaturas, el modelo sobreestima los datos reales, resultando una desviación mayor.

Zea *et al.* (2011), estudiaron la absorción de H₂S en crudo y agua de formación (salmuera) bajo condiciones de presión de yacimiento y temperatura ambiente, con la finalidad de determinar cuanto gas estaría asociado a cada fase y con ello predecir la cantidad de H₂S que será liberado durante los procesos de recuperación del crudo. Utilizaron un equipo multireactor (autoclave) para simular condiciones de presión de 20 y 70 atmósferas (294 y 1029 psi respectivamente) y concentraciones de H₂S de 50, 100 y 300 ppm. También variaron las proporciones de agua de formación y crudo.

Los autores determinaron que las mayores absorciones de H₂S corresponden a las mezclas donde había una mayor proporción de agua de formación, principalmente en el rango de

concentraciones entre 50 y 100 ppm. Concluyeron que en un yacimiento donde exista una gran saturación de crudo y una baja proporción de agua, la absorción del H₂S será mucho menor. En la figura 10 se muestra el porcentaje de absorción con respecto al corte de agua, evidenciándose un comportamiento lineal únicamente a los 300 ppm de H₂S, no siendo así para las concentraciones de 50 y 100 ppm, este comportamiento fue similar para ambas presiones.

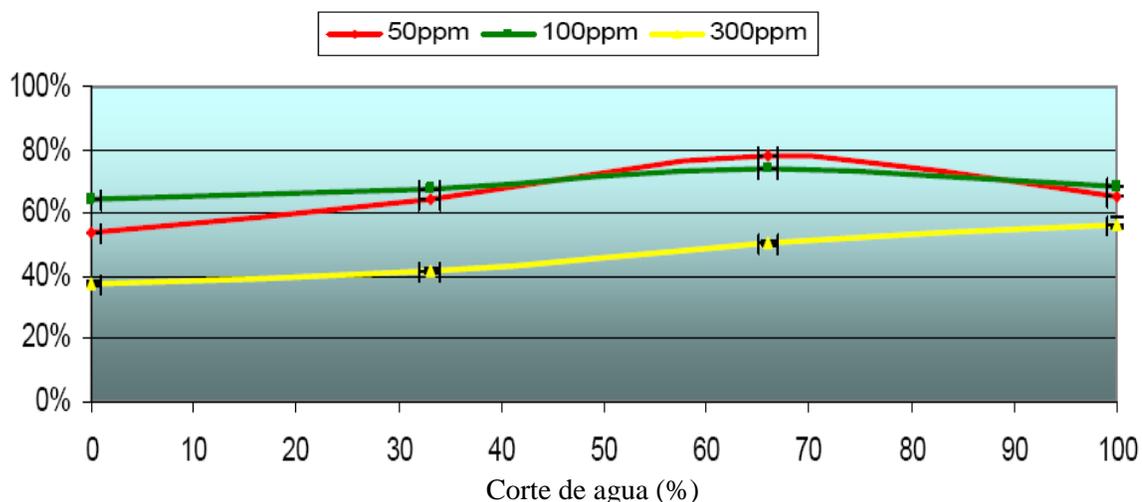


Figura 10. Absorción del H₂S en función del corte de agua, a 70 atm (1028,72 psi). (Zea *et al.*, 2011)

Nguyen *et al.* (2012), estudiaron reacciones térmicas entre un *n*-alcano y H₂S o tioles a condiciones de presión y temperatura elevadas, con la finalidad de estudiar los efectos que tienen la reactividad del sulfuro de hidrógeno y los tioles en la pirólisis de *n*-alcanos, así como el efecto de la temperatura y el tiempo, principalmente en mezclas de *n*-octano/H₂S y *n*-octano/tiol. Estos sistemas fueron estudiados a temperaturas entre 310-350 °C y bajo una presión de 700 Bar (10.512,64 psi).

Los ensayos fueron realizados en celdas de oro donde se agregaban 60 µL de *n*-octano y luego era inyectado el H₂S al 99% de pureza. Una vez agregada la mezcla a la celda, el sistema era calentado durante 3, 7 y 13 días. Una vez transcurrido el tiempo, los productos gaseosos y los productos líquidos fueron analizados. Para el caso de los gases, se obtuvieron principalmente alcanos lineales de C₁ a C₆ y en menor proporción alquenos de C₃ a C₇. También fueron detectados compuestos azufrados livianos, como tioles de cadena corta, sin embargo no pudieron ser cuantificados debido a su baja concentración. Por otro lado, en la fase orgánica fueron

determinados algunos compuestos orgánicos azufrados, principalmente de 8 átomos de carbono; entre los que destacan octanotioles, tiofenos, C₁, C₂ y C₄ tiofenos, alquil-tiocicloalcanos y alquil-benzotiofeno.

En las mezclas de H₂S y tioles (1-propanotiol y 1-hexanotiol) encontraron la misma distribución de compuestos azufrados en ambas mezclas con tioles, con dos poblaciones principales de especies azufradas: una compuesta por alquiltiofenos, C₂ y C₃ tiofenos, así como también compuestos aromáticos como xileno y benceno y la otra por tioles, alquil-tiofenos y alquil-tiocicloalcanos con cadenas de 8 átomos de carbono. La figura 11 muestra un cromatograma con los compuestos orgánicos azufrados generados en el sistema.

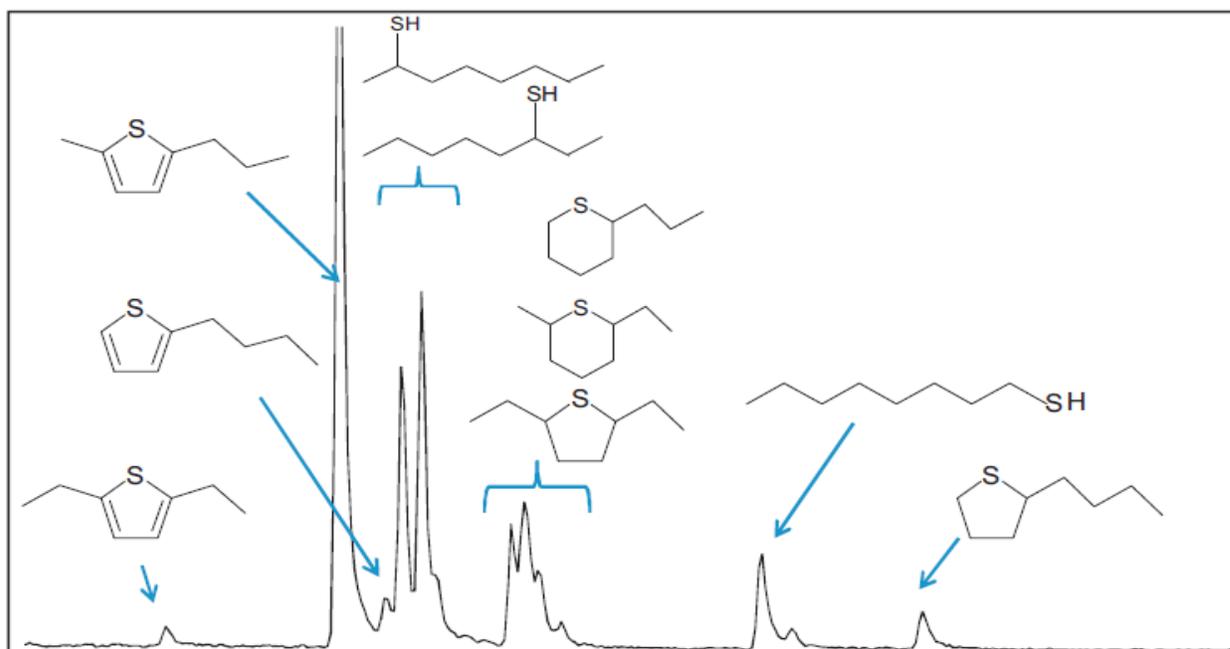


Figura 11. Cromatograma de los compuestos orgánicos azufrados obtenidos por Nguyen *et al.* (2012) después de la pirólisis de *n*-octano/H₂S.

En esta investigación todos estos compuestos fueron detectados para distintas temperaturas (310 y 350 °C) y tiempos de análisis (3, 7 y 13 días), evidenciando a su vez como el incremento en la temperatura y en el tiempo de reacción conlleva a un aumento en los productos generados, tanto hidrocarburos livianos como compuestos azufrados (figura 12).

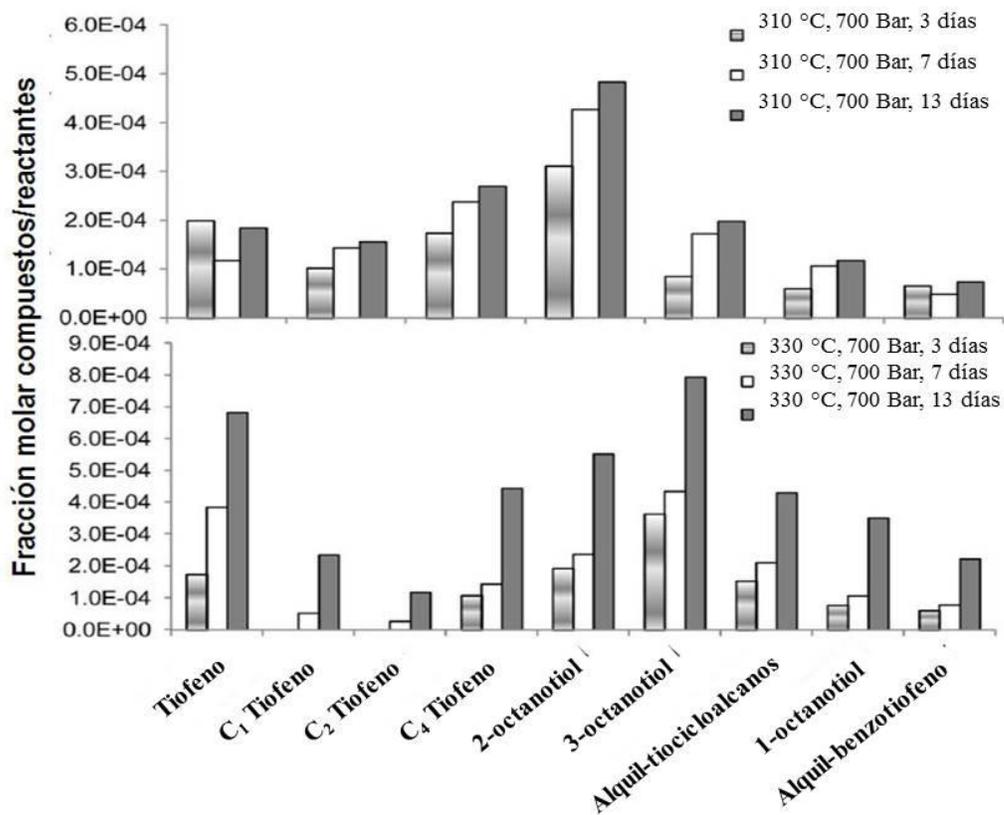


Figura 12. Evolución de los compuestos azufrados obtenidos por la pirólisis de mezclas de *n*-octano/H₂S (Nguyen *et al.*, 2012).

4.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación se presenta una descripción de la metodología experimental que fue utilizada en esta investigación. La metodología está dividida en dos aspectos: el primero corresponde a la preparación de las soluciones utilizadas durante la fase experimental y el segundo corresponde a los ensayos experimentales realizados en los reactores tipo *Batch* bajo condiciones de presión y temperatura de yacimiento.

4.1. PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN CLORURADA SÓDICA

La solución clorurada sódica utilizada en las simulaciones experimentales, fue preparada con $\text{NaCl}_{(s)}$ al 99% de pureza. Primero se pesó la cantidad en gramos de $\text{NaCl}_{(s)}$ correspondiente para una solución de 0,171 M en NaCl, asumiendo que esta concentración representa los valores de salinidad promedio de las aguas de formación presentes en la FPO (10.000 ppm aproximadamente).

La sal fue pesada, diluida con agua desionizada y trasvasada a un balón de 1 litro, utilizando un embudo de tallo largo. Una vez trasvasada la solución de NaCl al balón, se aforó con agua desionizada.

4.2 SOLUBILIDAD DEL H_2S BAJO CONDICIONES DE YACIMIENTO PARA MEZCLAS DE *n*-DECANO Y AGUA CLORURADA SÓDICA

Los ensayos experimentales fueron realizados utilizando como fase acuosa una solución de NaCl y como fase orgánica *n*-decano al 99 % de pureza, con la finalidad de emular un crudo en una primera aproximación. Los ensayos experimentales fueron realizados en un equipo autoclave marca *Parr*, modelo 100 cc, que utiliza un controlador de temperatura marca *Parr* modelo 4843 y reactores de acero inoxidable de 100 mL de capacidad, los cuales soportan un máximo de temperatura y presión de 350 °C y 2000 psi, respectivamente. Los reactores estaban conectados a un medidor de temperatura y a un transductor de presión.

Adicionalmente, el sistema fue monitoreado desde un computador utilizando el *software LabView 7.1*, el cual registraba los cambios de presión y temperatura dentro del sistema en función del tiempo. En el Anexo C se encuentra la matriz de ensayo, donde se especifican el número total de pruebas realizadas y las condiciones experimentales de cada uno de ellas. Las

simulaciones se realizaron en el laboratorio de corrosión de PDVSA-Intevep y las muestras fueron analizadas en los laboratorios de química analítica de PDVSA-Intevep y en los laboratorios de la Gerencia de Investigación Estratégica en Exploración y Yacimientos (EYIE). Para determinar la solubilidad del H₂S en la solución clorurada sódica y *n*-decano bajo condiciones de yacimiento, se utilizó el esquema experimental ilustrado en la figura 13.

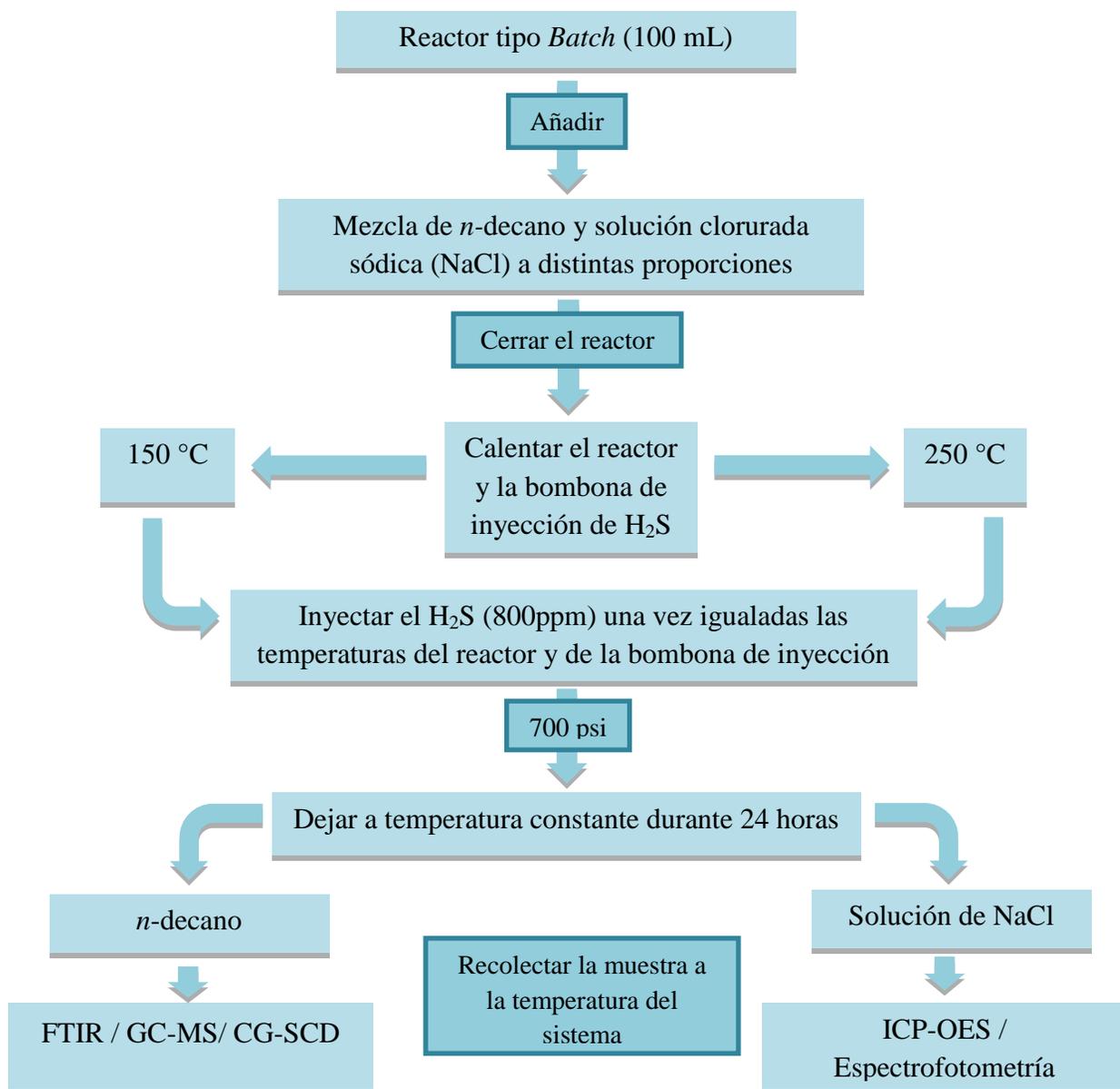


Figura 13. Metodología experimental para determinar la solubilidad del H₂S en *n*-decano y agua clorurada sódica.

La tabla 3 muestra las proporciones de mezclas de solución clorurada sódica y *n*-decano utilizadas en este estudio. Una vez agregado los fluidos al reactor (figura 14a), la tapa del mismo fue colocada y asegurada con una abrazadera utilizando una llave inglesa de 9/16. Luego de cerrar el reactor y haber realizado una prueba de fuga utilizando nitrógeno (N₂), éste fue colocado en el sistema autoclave, y conectado a una bombona con 800 ppm de H₂S. Posteriormente, el reactor y la bombona de H₂S fueron calentados por separado, hasta alcanzar la temperatura deseada (150 o 250 °C). Las temperaturas fueron monitoreadas por medio de termocuplas acopladas a un sistema controlador de temperatura marca *Parr* modelo 4843 (figura 14b).

Tabla 3. Proporciones de *n*-decano y solución clorurada sódica añadidas al reactor.

Prueba	Réplicas	Vol. <i>n</i> -decano (mL)	Vol. solución de NaCl (mL)
1	2	30	0
2	2	20	10
3	2	15	15
4	2	10	20
5	2	0	30

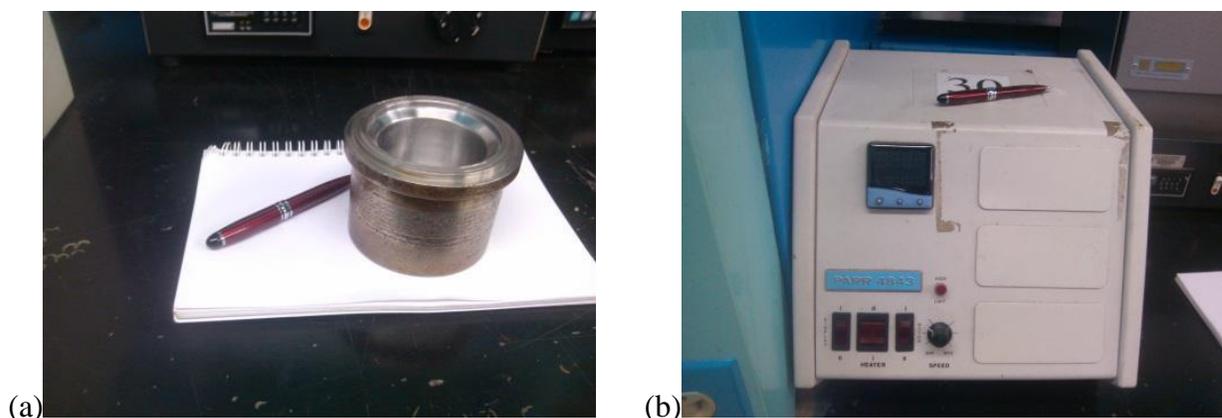


Figura 14. (a) Reactor tipo *Batch* de acero inoxidable; (b) regulador de temperatura *Parr* 4843.

Una vez igualadas las temperaturas del reactor y de la bombona de inyección de H₂S, la válvula de ésta última fue abierta para permitir el flujo del gas hacia el reactor hasta alcanzar una presión aproximada de 700 psi. El sistema fue dejado a temperatura constante durante 24 horas.

Cabe destacar que el sistema autoclave estaba conectado a un manómetro digital y a un transductor de presión, el cual permitió registrar los cambios de presión con el tiempo en el sistema de adquisición de datos *LabView* versión 7.1.

4.3 MUESTREO DE FLUIDOS DEL REACTOR

Para la recolección de las muestras líquidas (acuosa y orgánica) se realizaron dos modificaciones al reactor. La primera consistió en construir un “*tubing*” de acero inoxidable de aproximadamente 6,2 cm de longitud (figura 15a), el cual fue conectado en la parte inferior de la tapa del reactor, que a su vez comunicaba con una de las válvulas de salida del mismo (figura 15b). La segunda modificación consistió en conectar a la válvula de salida, una segunda válvula (micrométrica) la cual permitió controlar con mayor precisión el flujo de salida del líquido (agua clorurada sódica y *n*-decano); ésta segunda válvula a su vez estaba conectada a una tubería de teflón por ser resistente a altas temperaturas e inerte frente al H₂S.

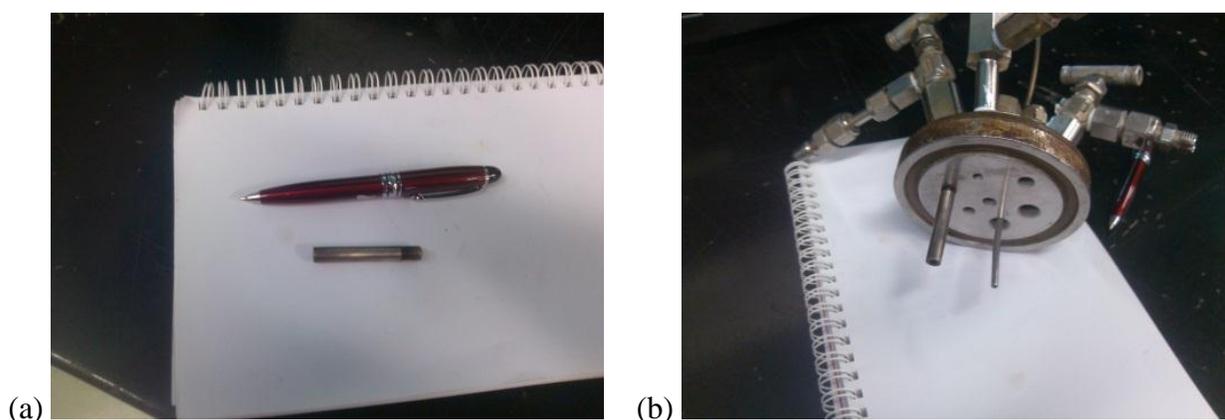


Figura 15. (a) *tubing*; (b) tapa del reactor con burbujeador.

La recolección de las muestras acuosa y orgánica fue realizada en forma conjunta a la temperatura de experimentación. Para ello, se procedió a abrir lentamente la válvula micrométrica que fue adaptada a la válvula de salida, teniendo cuidado de llenar un vial de aproximadamente 25 mL y colocando una tapa con septum de forma rápida para disminuir cualquier pérdida que pudiera existir del gas absorbido.

La figura 16 muestra las partes del equipo autoclave marca *Parr* donde fueron realizados los ensayos experimentales.



Figura 16. Equipo autoclave para los ensayos de solubilidad de H_2S .

Es importante mencionar que durante la toma de las muestras se recolectaron en un mismo vial las fases orgánica y acuosa, por lo que el sistema fue dejado en reposo durante 1 minuto hasta visualizar las dos fases bien separadas (figura 17a). Luego fueron separadas en distintos viales de aproximadamente 2 mL (figura 17b) para ser analizados por las diferentes técnicas analíticas, las cuales se especifican en el apartado 4.4.

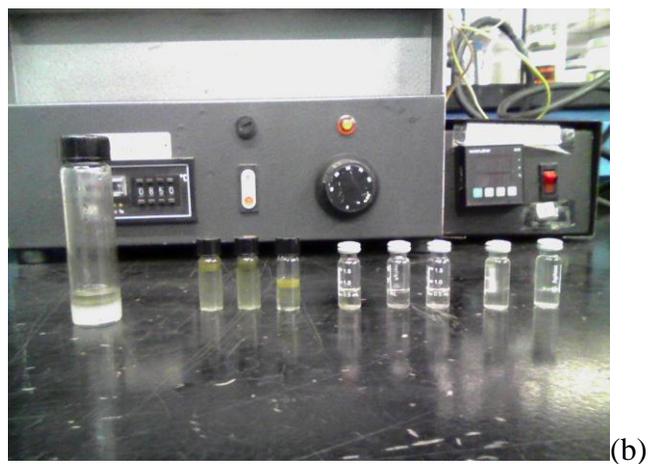
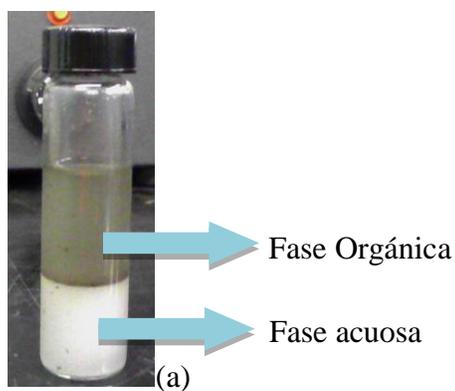


Figura 17. (a) Distribución de la fase acuosa y orgánica en un vial; (b) viales con las fases orgánica y acuosa una vez separadas.

Una vez separadas las fases orgánica y acuosa, se agregó al vial que contenía la fase acuosa, una gota de NaOH al 10%, para llevar la solución a un pH de 12 y desplazar el equilibrio hacia la formación de S^{2-} , de manera de disminuir las pérdidas de H_2S del sistema. La figura 18 ilustra el diagrama de estabilidad del H_2S , donde se observa como a pH más básicos se favorece la disociación del H_2S para formar S^{2-} .

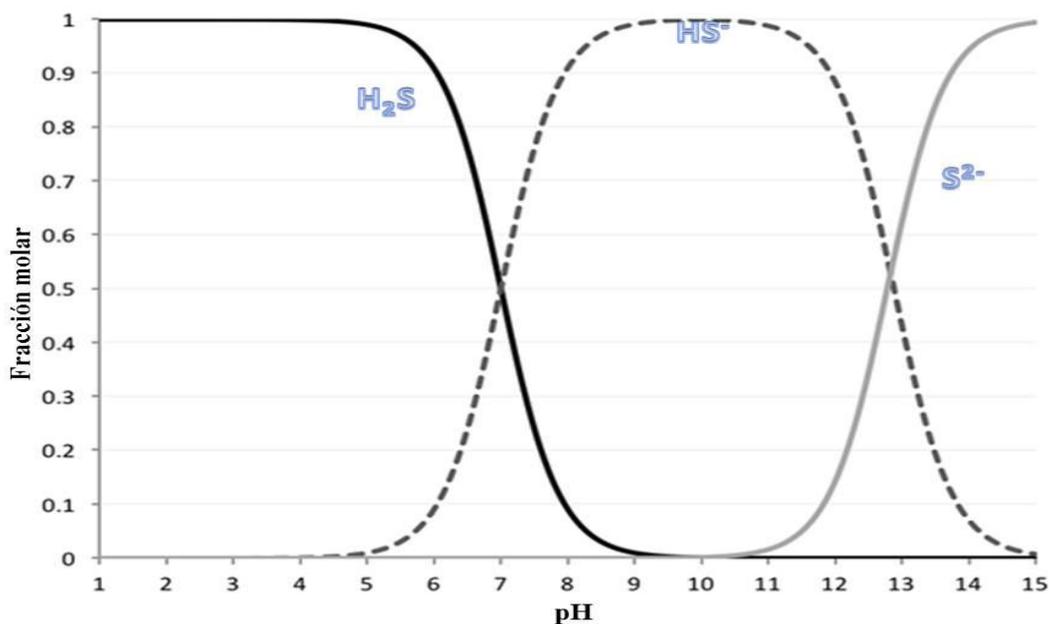


Figura 18. Diagrama de estabilidad del H_2S respecto al pH del medio.

4.4 ANÁLISIS QUÍMICOS

La fase orgánica fue analizada por cromatografía de gases con detector de quimiluminiscencia (GC-SCD, por sus siglas en inglés) para determinar los compuestos azufrados. Adicionalmente, fue analizada por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) y por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS, por sus siglas en inglés) para determinar la formación de enlaces C-S, S-H y compuestos azufrados bajo las condiciones de experimentación. Por su parte, la fase acuosa fue analizada por espectroscopia de emisión óptica con fuente de Plasma Inductivamente acoplado (ICP-OES, por sus siglas en inglés) para la cuantificación de azufre total (S_T), así como también por espectrofotometría para la determinación de sulfuros en solución acuosa.

4.4.1 Cromatografía de gases con detector de quimiluminiscencia (GC-SCD)

Las fases orgánicas muestreadas fueron analizadas por cromatografía de gases, utilizando un detector de quimiluminiscencia, el cual es un detector específico para compuestos azufrados (sulfuro de hidrógeno, tioles, tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno). Los análisis fueron realizados siguiendo la norma *ASTM D5504*.

Para el análisis de las muestras fue utilizado un patrón que contenía distintos compuestos azufrados de concentraciones conocidas, los cuales fueron inyectados en el equipo a una temperatura de 275 °C. Esto permitió identificar y cuantificar los distintos compuestos azufrados presentes en la muestra, considerando los tiempos de retención y la intensidad de los picos respectivamente.

4.4.2 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica fue aplicada a las muestras orgánicas recolectadas, con la finalidad de determinar la formación de enlaces tipo C-S, C=S, S-H y con ello establecer la interacción entre el H₂S y el *n*-decano bajo las condiciones de presión y temperatura evaluadas.

Para el análisis fue utilizado un volumen de muestra de aproximadamente 0,5 mL. De este volumen fue tomado un par de gotas, las cuales eran agregadas sobre la ventana de KBr, de 4 mm de espesor, para formar una película con la muestra sobre dicha ventana. Posteriormente la pastilla fue introducida en el equipo FTIR marca *Thermo Nicolet* modelo 6700 para generar el espectro de infrarrojo. Los análisis fueron realizados de acuerdo con la norma *ASTM E1252*

4.4.3 Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS)

Esta técnica fue usada en las muestras de *n*-decano con la finalidad de identificar la formación de compuestos orgánicos azufrados. Se utilizó un volumen de *n*-decano de aproximadamente 0,5 mL que fue diluido con CH₂Cl₂ al 99% de pureza, para evitar la saturación de la columna. Una vez diluida la muestra, fue inyectado un volumen de aproximadamente 1 µL a una temperatura de 300 °C, donde el horno era calentado por rampas de calentamiento (10 °C/min) hasta alcanzar los 300°C.

Una vez obtenida la separación óptima, se utilizaron los espectros de masas de cada pico detectado para la identificación de los componentes presentes en la muestra, mediante la ayuda de una biblioteca disponible en el equipo. Adicionalmente fue determinado de forma semicuantitativa, el área de cada pico cromatográfico detectado.

4.4.4 Espectroscopía de emisión óptica con fuente de plasma inductivamente acoplado (ICP-OES)

Las fases acuosas recolectadas luego de los ensayos realizados fueron analizadas por ICP-OES, con la finalidad de determinar cuanto del H₂S era solubilizado en la fase acuosa. Cabe destacar que con esta técnica fue determinado el azufre total (S_T), sin distinguir el estado de oxidación de cualquier especie azufrada presente en la muestra. Existe la posibilidad de que especies como sulfatos (SO₄²⁻), generados por oxidación del H₂S durante el muestreo, así como otros compuestos azufrados que pudieran encontrarse en solución, también hayan sido determinados.

Se utilizaron patrones de azufre, para construir la curva de calibración utilizada para la cuantificación del azufre total presente en solución. La muestra fue inyectada en el equipo a través del nebulizador a una temperatura de 6000 K. El vapor es conducido hasta la antorcha de plasma mediante un flujo de Ar, para luego obtener la señal observada y haciendo uso de la curva de calibración es cuantificado el azufre, siempre y cuando el valor de concentración no salga de la curva, de lo contrario es diluida la muestra o realizada una nueva curva de calibración (norma ISO 11885).

4.4.5 Espectrofotometría

La fase acuosa también fue analizada por espectrofotometría con la finalidad de determinar la concentración de sulfuros presentes en solución y a su vez obtener una segunda medida de la concentración de azufre en la fase acuosa que pudiera ser comparada con los resultados reportados por ICP-OES. Primeramente se preparó un blanco colocando 10 mL de agua destilada en la celda del equipo. A este blanco se le añadió 0,5 mL H₂SO₄ y 0,5 mL K₂CrO₇ + (CH₃)₂NCH₂CH₂NH₂, posteriormente la solución se agitó ligeramente y se dejó reposar 5 minutos. En otra celda se colocó 1 mL de muestra, e igualmente agregado 0,5 mL de los reactivos antes mencionados. El procedimiento para la determinación de sulfuros en fase acuosa

corresponde al método de azul de metileno (*Hach* 8131). La tabla 4 resume las condiciones de los equipos utilizados para los análisis de las muestras recolectadas en este trabajo de investigación.

Tabla 4. Condiciones de análisis del instrumental químico.

Fase	Equipo	Marca	Modelo	Condiciones de análisis
Orgánica	CG – SCD	<i>Agilent</i>	6890	Columna capilar: 60 m de largo, 0,25mm de diámetro y 0,25 μm de diámetro interno. Temperatura de inyección: 275°C Gas de arrastre: He
	CG - MS	<i>Thermo Trace Ultra</i>	---	Columna: 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm . Flujo: 1.0 mL/min (He). Espectrómetro de masas marca <i>Thermo Trace Ultra modelo DSQ II</i> .
	FTIR	<i>Thermo Nicolet</i>	6700	Ventana: KBr de 4 mm de espesor. Rango longitud de onda: 400-4000 cm^{-1} . Resolución del equipo: 4 cm^{-1}
Acuosa	ICP- OES	<i>Varian</i>	<i>Vista-Pro</i>	Nebulizador de flujo paralelo marca Burgener. Gas nebulizador: 0,70 L/min (Ar) Flujo de gas plasmógeno 15 L/in Flujo de gas auxiliar 0,2 L/min
	Espectrofotómetro	<i>Hach</i>	<i>D-2800</i>	Temperatura de ensayo: 25 °C Reactivos: H_2SO_4 , $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Fuente: Lámpara de tungsteno Rango de longitud de onda: 340-900 nm

4.6 TRATAMIENTO DE LOS DATOS

Para los valores obtenidos por ICP-OES y GC-SCD no se pudo realizar un tratamiento estadístico de los datos obtenidos, ya que solo se realizaron 2 réplicas de cada montaje debido a la limitación de reactivo (*n*-decano). Sin embargo, fue posible determinar la desviación estándar de los equipos, dado que las muestras recolectadas fueron analizadas incluso por triplicado (ver Anexo D).

5.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este apartado se presentan los análisis de resultados obtenidos en la fase experimental. Los mismos están divididos como capítulos: 1) análisis de la fase acuosa, 2) análisis de la fase orgánica y 3) especies organosulfuradas formadas en la fase orgánica y posibles mecanismos de reacción.

5.1 ANÁLISIS DE LA FASE ACUOSA

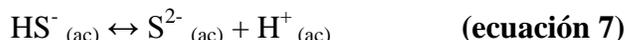
A continuación se explican los resultados de solubilidad de H₂S en la fase acuosa obtenidas en las diferentes mezclas estudiadas. La tabla 6 ilustra los valores de concentración de S en la fase acuosa.

Tabla 5. Resultados obtenidos por ICP-OES y espectrofotometría en fase acuosa.

Temp. °C	Vol. Solución de NaCl (mL)	Concentración de azufre (ppm)									
		30		20		15		10		0	
		0		10		15		20		30	
150	pH	2,9	3,1	3,8	3,1	4,1	3,3	4,2	4,0	n/a	n/a
	Espectrofotometría (S ²⁻)	2,2	0,4	2,0	1,5	4,3	2,2	2,8	0,9	n/a	n/a
	ICP-OES (S total)	417	157	421	175	367	172	390	323	n/a	n/a
250	pH	6,3	5,4	5,8	4,8	5,0	4,1	6,1	4,5	n/a	n/a
	Espectrofotometría (S ²⁻)	3,0	1,4	2,5	1,5	6,7	4,9	4,8	3,1	n/a	n/a
	ICP-OES (S total)	205	230	315	294	371	230	603	476	n/a	n/a

5.1.1 Concentración de H₂S en la fase acuosa

El análisis por espectrofotometría permitió determinar la cantidad de H₂S presente en la solución clorurada sódica. Los resultados por esta técnica están relaciones al H₂S en solución, el cual se disocia de acuerdo con las siguientes reacciones.



Este equilibrio está poco favorecido hacia la disociación del H₂S en las especies HS⁻ y S²⁻, ya que la primera constante de disociación a 150 y 250 °C es muy pequeña (3,16x10⁻⁷ y 7,07x10⁻⁸ respectivamente), sin embargo, para favorecer la disociación del H₂S, se controló el pH de las muestras acuosas con NaOH hasta obtener un pH básico (≥ 12) desplazando así el equilibrio

hacia la formación de la especie S^{2-} (el hidróxido era agregado luego de medir el pH de la fase acuosa una vez extraído del reactor). Las figuras 19 y 20 muestran la concentración de H_2S en la fase acuosa a 150 y 250 °C.

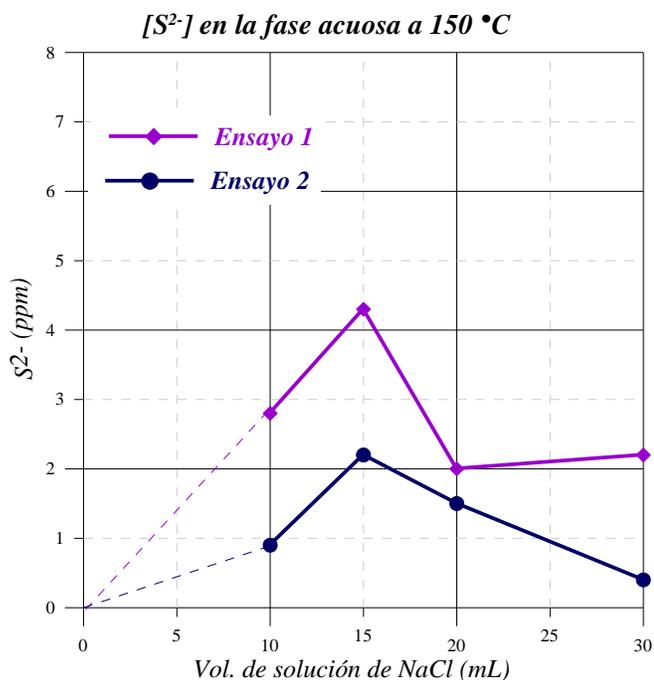


Figura 19. Concentración de S^{2-} en la solución clorurada sódica a 150 °C.

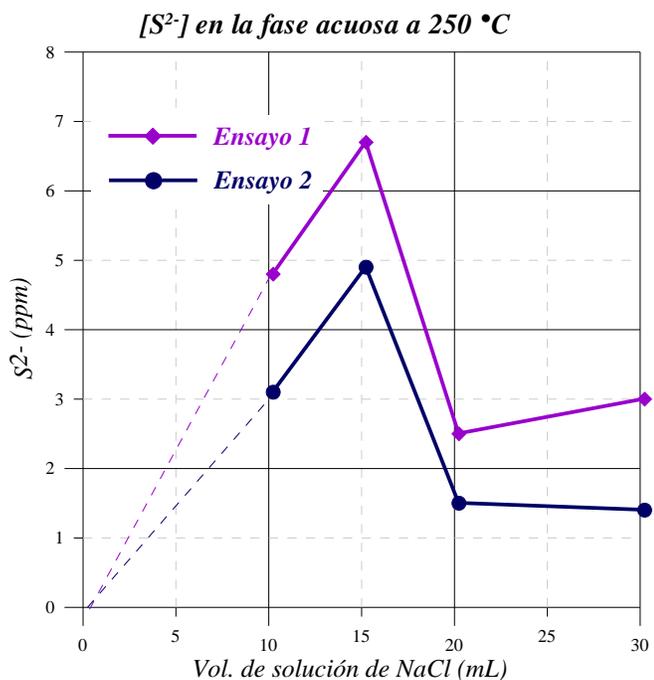


Figura 20. Concentración de S^{2-} en la solución clorurada sódica a 250 °C.

En las figuras anteriores, se puede observar que la concentración de H_2S a $250\text{ }^\circ\text{C}$ resulta ligeramente mayor que a $150\text{ }^\circ\text{C}$, lo que queda confirmado al observar la constante de Henry del H_2S en agua, la cual es mayor a $150\text{ }^\circ\text{C}$ que a $250\text{ }^\circ\text{C}$ y traduciéndose en una mayor solubilidad para la mayor temperatura. Por otro lado, resulta importa mencionar que el ensayo 1 de ambas temperaturas muestra valores de concentración por encima del ensayo 2, lo cual puede deberse a pérdidas del H_2S durante la etapa de muestreo del reactor o también por inestabilidad del reactor durante la experimentación (esto será discutido más adelante).

5.1.2 Concentración de S total en la fase acuosa

El análisis por ICP-OES permitió cuantificar la cantidad de azufre total presente en la solución clorurada sódica, considerando el H_2S disociado y la especie SO_4^{2-} que también pudo haberse generado por oxidación parcial del H_2S debido al contacto de la muestra con oxígeno durante la etapa de muestreo. No obstante, esta aseveración tampoco puede ser comprobada dado que no fue determinada la concentración de sulfato en estas muestras. La figura 21 ilustra los valores de concentración de azufre reportados por ICP-OES a $150\text{ }^\circ\text{C}$ con respecto al volumen de solución clorurada sódica presente en el reactor.

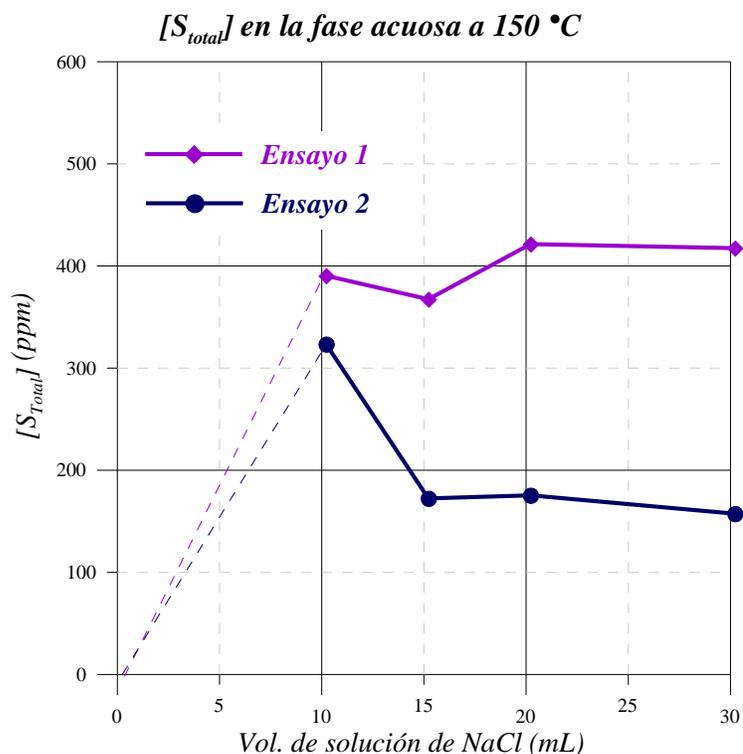


Figura 21. Concentración de azufre a $150\text{ }^\circ\text{C}$ en función del volumen de la solución de NaCl.

Los valores de concentración de azufre total para el ensayo 1 a 150 °C, varían desde 300 a 400 ppm, indicando que el H₂S disuelto en la fase acuosa bajo las condiciones de ensayo no varía con el incremento en el volumen de la solución de NaCl. Si bien las concentraciones de azufre en ambos ensayos muestran cierta diferencia, pareciera que la cantidad de H₂S disuelta en solución aumenta conforme los volúmenes de agua incrementan.

Las concentraciones de H₂S en el ensayo 2 fueron menores a los del ensayo 1 (al igual que ocurrió por espectrofotometría), esto puede ser debido a que durante la toma de las muestras acuosas existió una mayor pérdida de gas desde la solución hacia la atmósfera, disminuyendo la concentración de azufre en solución. Además, la temperatura del sistema fue menos estable en las mezclas analizadas en el ensayo 1 respecto al 2, como se observa en la figura 22, lo que explicaría las diferencias en la concentración en fase acuosa para ambos ensayos, por lo tanto los resultados obtenidos para el segundo pueden considerarse como el verdadero comportamiento del sistema.

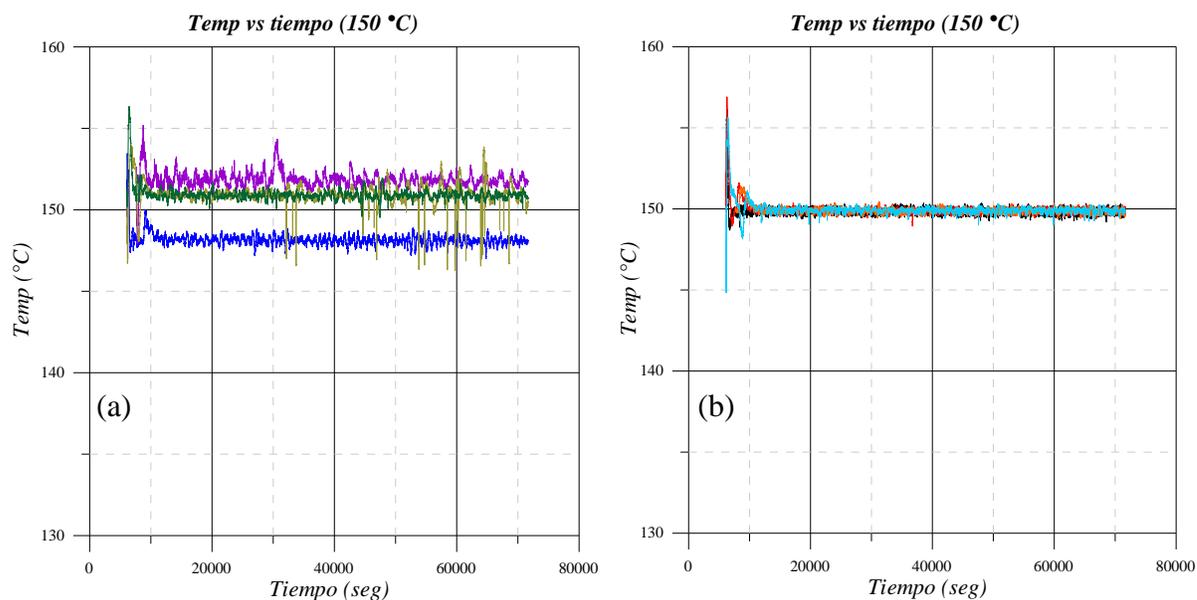


Figura 22. Variación en la temperatura del sistema en el ensayo 1 (a) y 2 (b) a 150°C.

Por otra parte, los resultados de los ensayos realizados a 250 °C se ilustran en la figura 23.

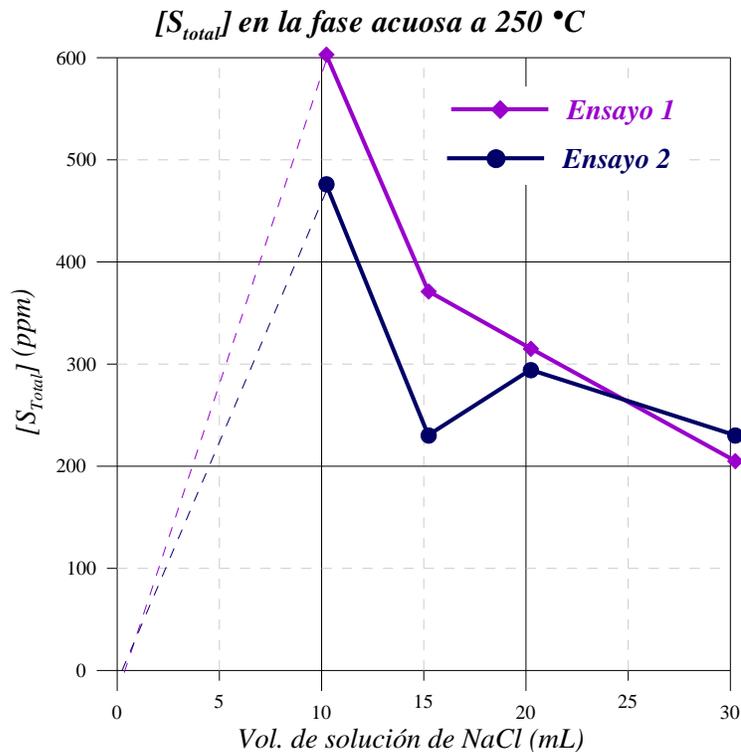


Figura 23. Concentración de azufre a 250 °C en función del volumen de solución de NaCl.

En general, la figura 23 muestra una disminución en las concentraciones de H₂S a 250 °C a medida que incrementa el volumen de agua en el sistema. En el ensayo 1 las concentraciones varían desde 205 a 600 ppm para los volúmenes de 30 y 10 mL, respectivamente. En cuanto al ensayo 2, se observa un comportamiento similar (230 y 476 ppm para 30 y 10 mL respectivamente) que el ensayo 1. Esto sugiere que la cantidad de H₂S disuelta en el agua varía de manera inversamente proporcional al volumen de agua utilizado. Posiblemente el menor volumen de la solución de NaCl solubiliza todo el H₂S inyectado, por lo que al aumentar el volumen de fase acuosa, la cantidad de H₂S que es disuelta se mantiene prácticamente igual, traduciéndose en una disminución en su concentración conforme incrementa el volumen de la fase acuosa.

5.1.3 Masa de H₂S en la fase acuosa

La masa de azufre asociada a cada volumen de solución de NaCl para las dos temperaturas evaluadas, fue calculada a partir de las concentraciones y el volumen de solución acuosa, obteniendo así la cantidad de S en miligramos (Anexo E). La figura 24 muestra las masas obtenidas de S total para los distintos volúmenes a 150 °C.

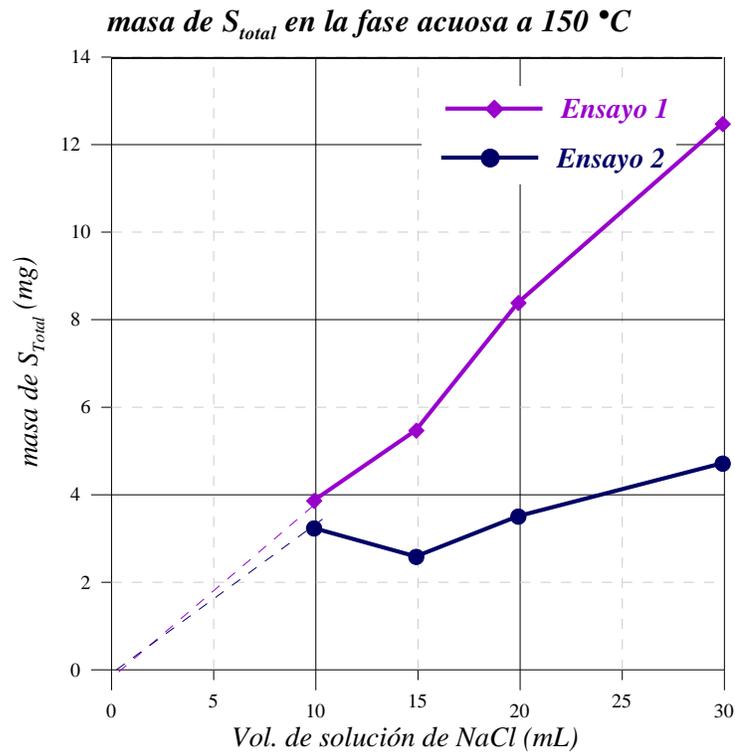


Figura 24. Masa de azufre total en la solución clorurada sódica a 150 °C.

La figura 24 muestra como para los ensayos a 150 °C, el aumento en el volumen de la solución clorurada sódica se traduce en un incremento de la masa de H_2S en solución. Estos resultados indican que la solución clorurada sódica está actuando como reactivo limitante en la interacción que ocurre entre el H_2S y la fase acuosa, ya que esta se satura en H_2S .

Por su parte, la masa de azufre en la fase acuosa a 250 °C se ilustra en figura 25. En ella se observa como al aumentar el volumen de la solución de NaCl en el sistema, no se observaron cambios significativos en la masa de S total presente en la fase acuosa, es decir, posiblemente en este caso el H_2S actuó como reactivo límite (todo el H_2S que fue inyectado al sistema fue disuelto o reaccionó con alguna de las fases).

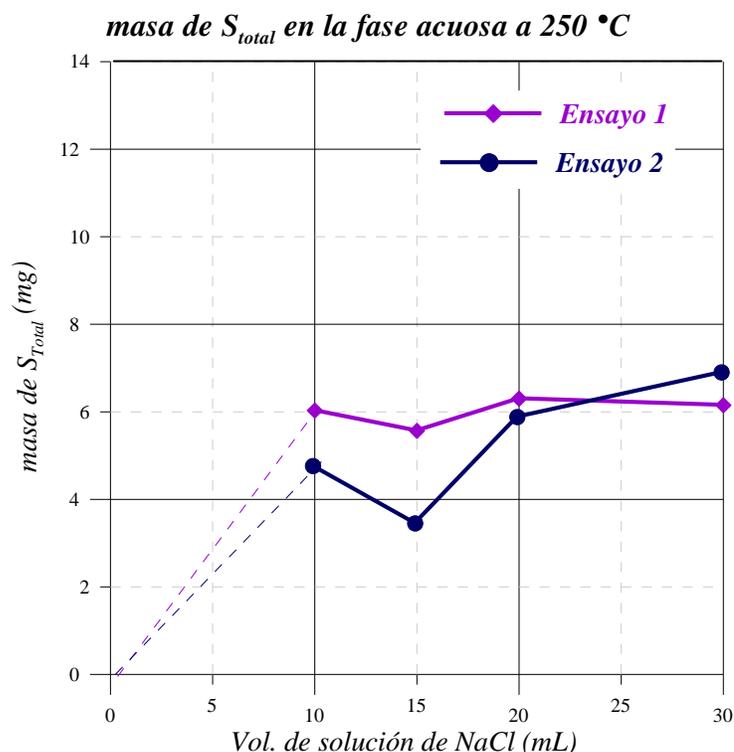


Figura 25. Masa de azufre total en la solución clorurada sódica a 250 °C.

Las diferencias en la concentración y por consiguiente en la masa, a 150 y 250 °C, también pueden atribuirse a tres posibles razones: 1) que existe mayor pérdida del azufre durante la etapa de muestreo de los fluidos del reactor, 2) errores en la preservación de las muestras, las cuales deben estar refrigeradas para disminuir la cantidad de gas que pueda escapar de la muestra acuosa o 3) pérdida parcial del H_2S de la bombona de inyección, lo que se traduciría en una disminución de la concentración de la misma. Adicionalmente, esta diferencia también puede deberse a la cantidad de compuestos orgánicos azufrados generados a partir de la interacción entre el H_2S y el *n*-decano, los cuales podrían disolverse en la fase acuosa y ser detectados por ICP-OES y por lo tanto podría resultar en una concentración sobreestimada del azufre asociado al H_2S disuelto, ya que la temperatura del agua durante los ensayos es considerada como agua sobrecalentada (HTW, por sus siglas en inglés) y tiene mayor capacidad para disolver compuestos orgánicos, aun cuando sean insolubles bajo condiciones normales de presión y temperatura, ya que disminuye su constante dieléctrica y se hace menos polar debido a cambios en las vibraciones de los enlaces O-H con el incremento de la temperatura (Akiya y Savage, 2002).

Esto también explicaría el hecho de que a 250 °C se encuentran mayores concentraciones de azufre en solución, ya que, a esta temperatura la cantidad de compuestos orgánicos azufrados que se generan se encuentran en mayor concentración, con respecto a los generados a 150 °C. De acuerdo con Akiya y Savage (2002) el agua por encima de los 200 °C se comporta de forma similar a muchos disolventes orgánicos, ya que su constante dieléctrica disminuye, haciéndola menos polar y favoreciendo la disolución de compuestos orgánicos.

Por otra parte, los valores de pH fueron evidentemente más ácidos a 150 °C que a 250 °C, ya que a 150 °C la constante de disociación es mayor ($3,16 \times 10^{-7}$ respecto a $7,07 \times 10^{-1}$) favoreciendo la disociación del H_2S y por ende, la liberación de liberar un protones (H^+) en el medio.

5.1.4 Estimación de la constante de Henry

Los resultados mostrados entre las figuras 19 y 25, evidencian que la solubilidad del H_2S es ligeramente mayor a 250 °C respecto a 150 °C, contrario a la Ley de Van't Hoff (1884), que indica que al aumentar la temperatura de un sistema, la solubilidad de los gases tiende a disminuir debido al aumento de la energía cinética. Sin embargo, debe considerarse la constante de Henry del H_2S en agua, determinadas por Suleimenov y Krupp (1994) para ambas temperaturas (figura 26).

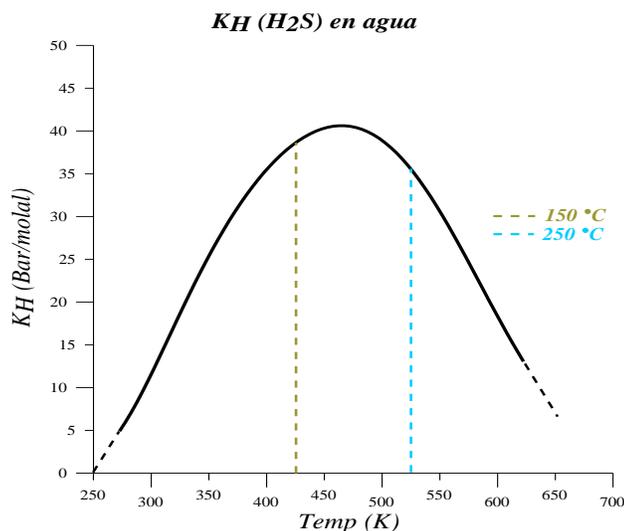


Figura 26. Constante de Henry del H_2S en agua a 423 y 523 K (Suleimenov y Krupp, 1994).

Al evaluar la constante de Henry para el H_2S en agua, esta resulta ser ligeramente mayor a 250°C que a 150°C (37,27 y 34,88 Bar/molal respectivamente), lo que en teoría se traduciría en un

aumento ligero de la solubilidad del H₂S a 250°C al utilizar estas constantes en la ecuación de Henry.

5.1.5 Fracción molar de H₂S en la fase acuosa

Los valores de fracción molar del H₂S en agua, al igual que los de concentración y de masa, deberían ser menores a 250 °C que a 150 °C, debido al aumento en la energía cinética de las moléculas de gas, así como también el hecho de que la mayoría de los gases presentan entalpías negativas (exotérmicas), por lo tanto incrementos en la temperatura del sistema desfavorecen la disolución del gas en la fase acuosa. Sin embargo, experimentalmente se determinó que la solubilidad del H₂S en agua es muy similar para ambas temperaturas, aunque ligeramente mayor a 250 °C con respecto a 150 °C. Esto queda evidenciado en los valores de fracción molar y concentración calculados para cada mezcla, haciendo uso de la Ley de Henry y de las constantes de Henry establecidas por Suleimenov y Krupp (1994) y presentados en la tabla 7. Los cálculos correspondiente se encuentran en el anexo E.

Tabla 6. Fracción molar teórica y experimental del H₂S en agua a 150 y 250 °C.

Temp (°C)	Solución de NaCl (mL)	PH ₂ S (psi)	K _H (Bar/molal)	Teórica		Experimental	
				H ₂ S (ppm)	X H ₂ S	H ₂ S (ppm)	X H ₂ S
150	30	0,52	37,27	32,39	1,69E-05	417	0,00022
	30	0,56		34,88	1,81E-05	157	0,00008
	20	0,49		30,72	1,60E-05	421	0,00023
	20	0,49		30,80	1,60E-05	175	0,00009
	15	0,52		31,21	1,67E-05	367	0,00009
	15	0,52		32,37	1,68E-05	172	0,00016
	10	0,51		31,77	1,65E-05	390	0,00018
	10	0,51		32,04	1,67E-05	323	0,00015
250	30	0,25	34,88	17,61	8,98E-06	205	0,00009
	30	0,21		13,78	7,34E-06	230	0,00014
	20	0,23		15,36	8,19E-06	315	0,00016
	20	0,19		12,92	6,89E-06	294	0,00016
	15	0,12		8,17	4,36E-06	371	0,00016
	15	0,08		5,14	2,74E-06	230	0,00010
	10	0,23		15,38	8,20E-06	603	0,00032
	10	0,34		22,75	1,21E-05	476	0,00025

La tabla 6 muestra los valores teóricos de fracción molar del H₂S en la fase acuosa para cada temperatura. Los resultados teóricos son menores que los experimentales (ICP-OES), indicando que la solubilidad del H₂S es ligeramente mayor a 150 °C respecto a 250 °C. Cabe destacar que la cantidad de H₂S inyectado en el sistema, no fue la misma para ambas temperaturas (presión parcial de H₂S). Durante el calentamiento del reactor a 150 °C la presión del reactor aumentaba entre 30 y 70 psi (dependiendo de la mezcla), mientras que a 250 °C la presión aumentaba entre 200 y 600 psi. Evidentemente, esto indica que la cantidad de H₂S (en masa) inyectado a 250 °C fue mucho menor. En el anexo F se observan las presiones iniciales del sistema antes de inyectar el H₂S y las presiones finales una vez inyectado el H₂S.

Por lo tanto, si se hubiese inyectado la misma cantidad de H₂S, a las dos temperaturas, hasta alcanzar presiones similares, la solubilidad del H₂S determinada experimentalmente sería ligeramente mayor a 250 °C que a 150 °C. En la tabla 7 se muestran los valores de concentración y fracción molar del gas en agua si la presión parcial del H₂S fuese 0,56 psi para ambas temperaturas.

Tabla 7. Valores teóricos de concentración de H₂S basado en la Ley de Henry.

Ctte. de Henry (Bar/molal)		[H ₂ S], ppm		X H ₂ S	
150 °C	250 °C	150 °C	250 °C	150 °C	250 °C
37,27	34,88	35,9	38,3	1,81x10 ⁻⁵	1,98x10 ⁻⁵

Para el *n*-decano la Ley de Henry también puede ser aplicada (Anexo E). Los valores de concentración calculados a partir de la constante de Henry del H₂S en *n*-decano para 150 y 250 °C fueron 318 y 244 ppm, respectivamente, indicando que la afinidad del H₂S fue mayor hacia el *n*-decano. La Ley de Henry también indica que la afinidad del H₂S es mayor hacia el *n*-decano a menores temperaturas, sin embargo experimentalmente el comportamiento observado fue lo contrario.

5.1.6 Efecto del NaOH

Resulta relevante destacar como el uso de NaOH en las muestras acuosas, resulta en una mayor concentración de H₂S en solución. En la figura 27 puede observarse esta aseveración (a 150 °C).

[S²⁻] por Espectrofotometría para muestras con y sin NaOH

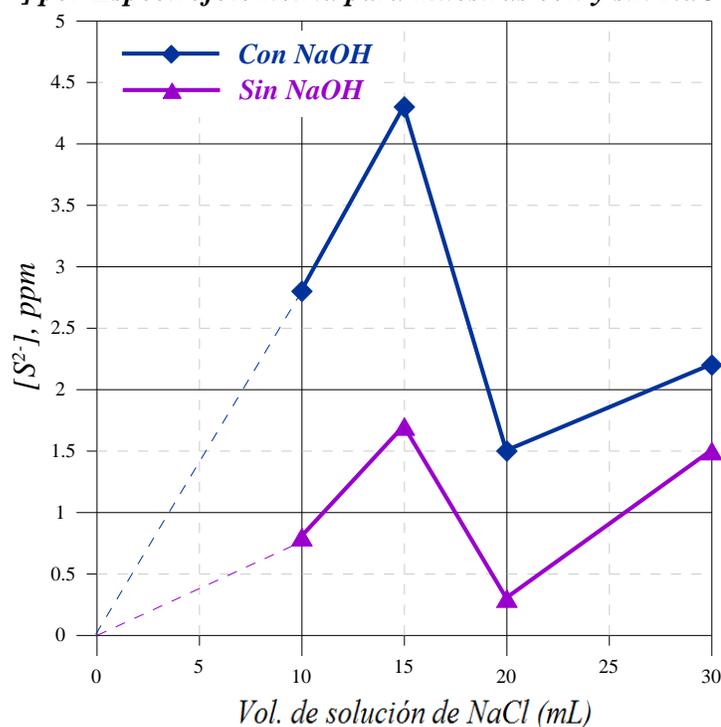


Figura 27. Diferencias en las $[S^{2-}]$ en soluciones controladas con NaOH.

En la figura 27 se observa como el pH del medio controla de manera significativa la cantidad de sulfuro disuelto, ya que el equilibrio es desplazado hacia la formación de S^{2-} . Por el contrario, aquellas muestras que no fueron tratadas con NaOH presentaron valores de concentración de sulfuro inferiores, posiblemente debido a que el H_2S que estaba disuelto inicialmente a alta presión, fue liberado al ser recolectada la muestra del reactor.

En la figura 26 se muestran valores de concentración tanto para muestras tratadas con NaOH como para muestras no tratadas con el hidróxido a 150 °C, analizadas por ICP-OES.

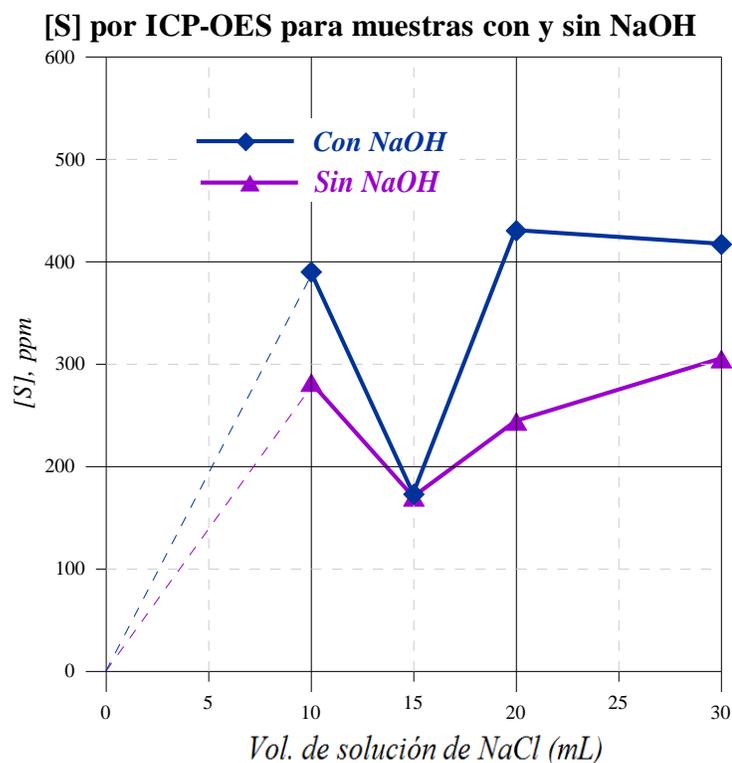


Figura 28. Diferencias en [S] en soluciones controladas con NaOH.

En la figura 28 puede apreciarse cómo, al igual que las muestras analizadas por espectrofotometría, el uso del NaOH permite determinar concentraciones de azufre más elevadas, con respecto a aquellas muestras no tratadas con el OH. Este comportamiento fue similar para ambas temperaturas de ensayo (150 y 250 °C).

5.3 ANÁLISIS DE LA FASE ORGÁNICA

En este apartado se discuten los resultados obtenidos del análisis de espectroscopía de absorción en el infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y cromatografía de gases acoplado a espectrofotómetro de masas (GC-MS), así como los de cromatografía de gases con detector de quimiluminiscencia (GC-SCD).

5.3.1 Análisis por FTIR

Partiendo de la premisa de que la formación de enlaces C-S y S-H en las muestras orgánicas recolectadas del reactor (expuestas a una atmósfera de H₂S) permitiría confirmar la formación de compuestos organosulfurados, se realizaron análisis de FTIR para el *n*-decano puro y las

muestras recolectadas a 150 y 250 °C. Se esperaba obtener señales correspondientes a compuestos azufrados, siendo más intensas a 250 °C, ya que la formación de compuestos orgánicos azufrados en este tipo de sistemas es catalizada por la temperatura. No obstante, estas señales no fueron identificadas en ninguno de los espectros obtenidos.

El espectro FTIR del solvente puro es mostrado en la figura 29. Se identifican señales de estiramiento C-H en CH₃ y CH₂ a aproximadamente 3000 y 2900 cm⁻¹.

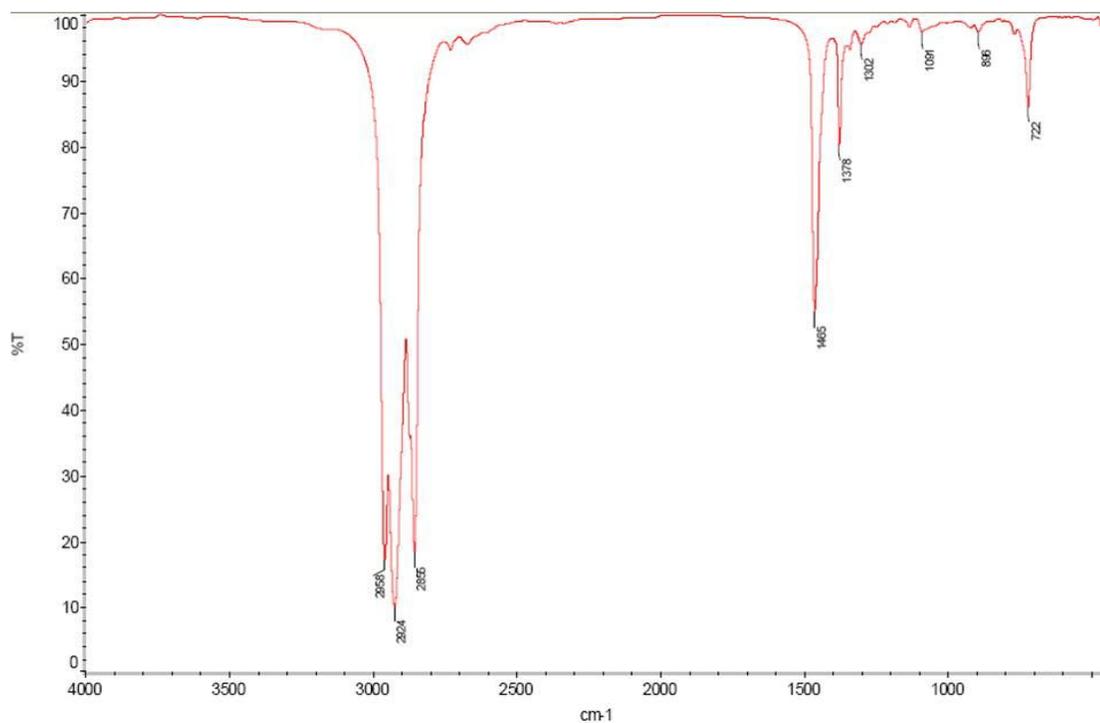


Figura 29. Espectro infrarrojo del *n*-decano puro utilizado para los ensayos de simulación.

Por su parte, la figura 30 presenta los espectros de infrarrojo obtenidos para las mezclas 1:1 de *n*-decano y agua clorurada sódica, a 150 y 250 °C.

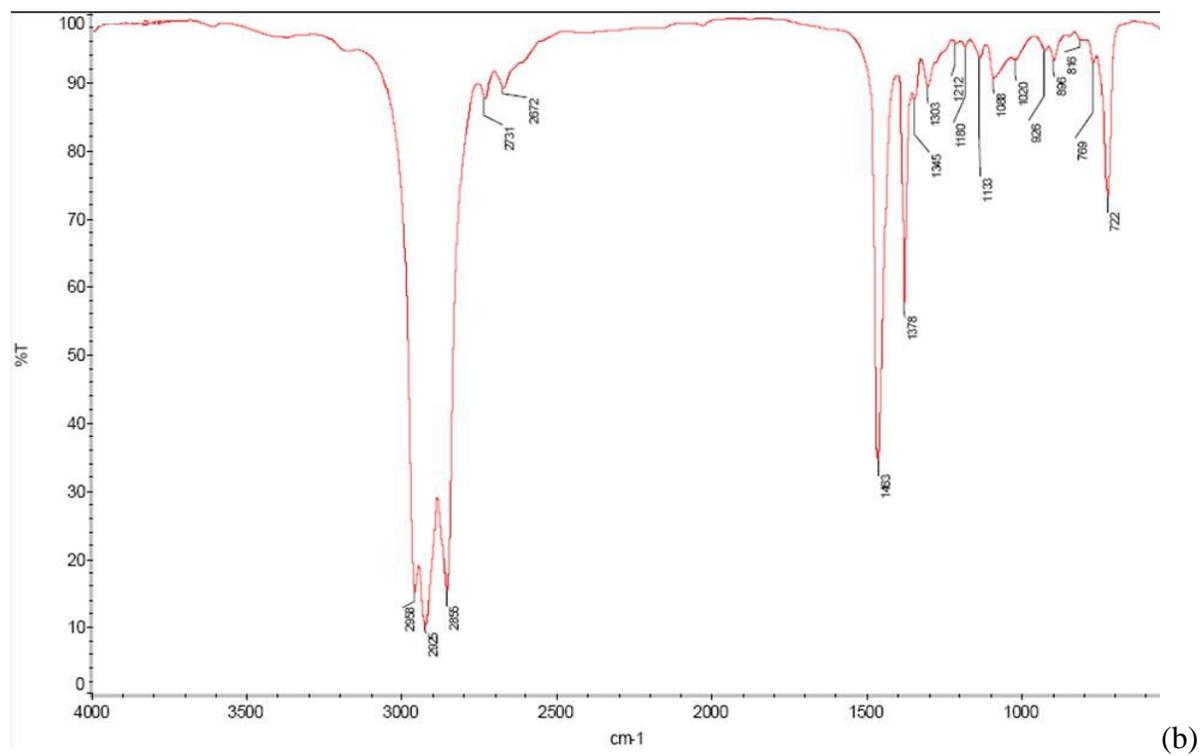
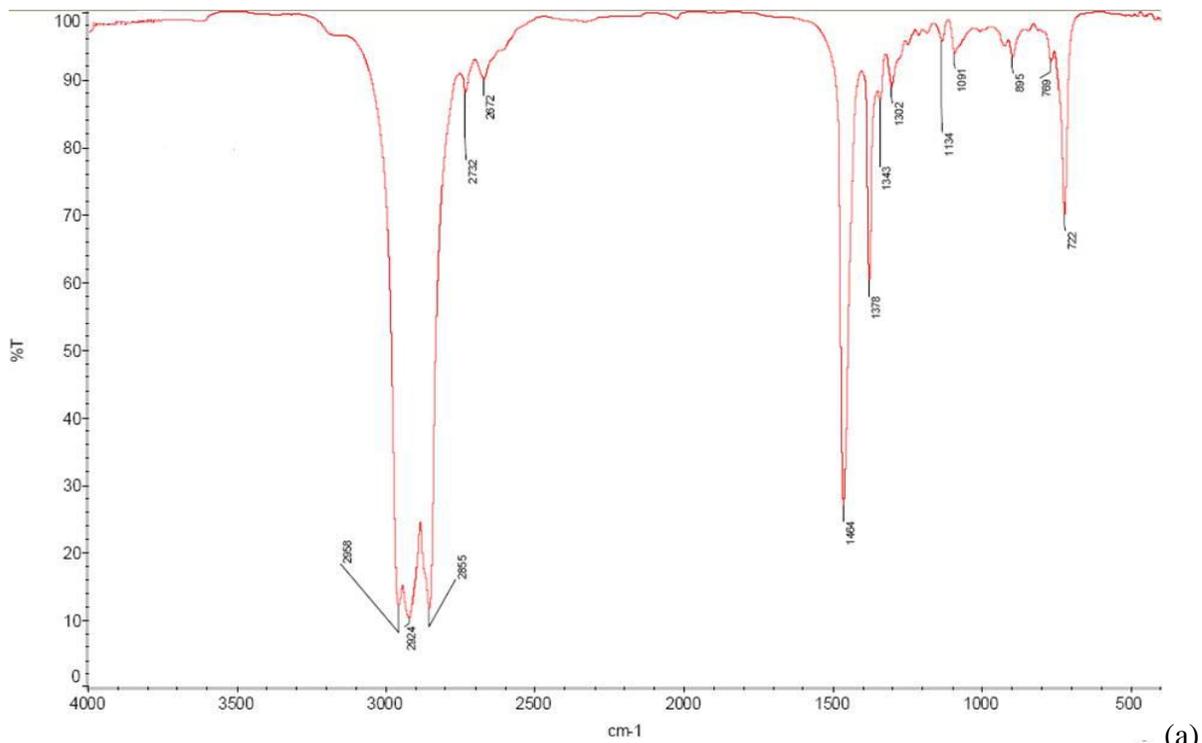


Figura 30. Espectros de infrarrojos obtenidos para la mezcla 1:1 de *n*-decano y solución de NaCl a 150 °C (a) y a 250 °C (b).

Como se observa en la figura 30, independientemente de la temperatura, ambos espectros fueron similares. En ninguno de los casos se evidencian señales que puedan atribuirse a enlaces C-S o S-H. La señal a 722 cm^{-1} pudiera sugerir la presencia de un enlace S-H, sin embargo dicha señal también está presente en el *n*-decano puro (figura 26), descartando así esta aseveración. Los espectros de infrarrojo obtenidos para el resto de las muestras, son mostrados en el Anexo G.

Los resultados pudieran sugerir la no formación de compuestos organosulfurados esperados a partir de la interacción entre H_2S y *n*-decano, sin embargo, esto fue descartado dadas las evidencias observadas por GC-SCD (discutido más adelante). Consecuentemente los compuestos orgánicos azufrados generados en la fase orgánica, posiblemente se encontraban en muy bajas concentraciones para ser detectadas en el espectro IR.

5.3.2 Análisis por GC-MS

El análisis por GC-MS tampoco permitió detectar compuestos azufrados que corroborara una interacción significativa entre el H_2S y *n*-decano bajo las condiciones estudiadas. Únicamente fueron detectados dos posibles compuestos azufrados, sin embargo, su cuantificación y elucidación no fue posible, debido a que sus tiempos de retención no correspondían a ningún compuesto disponible en la librería del equipo. De acuerdo con Kelly y Rawson (2000), la determinación de compuestos azufrados en matrices de hidrocarburos resulta poco eficiente. Los autores destacan que la presencia de hidrocarburos puede disminuir la respuesta del detector y ocasionar un aumento en el ruido, reduciendo a su vez la sensibilidad del equipo. En lo particular a este trabajo, dado que la concentración de hidrocarburos era mucho mayor que la de los compuestos azufrados esperados y a posibles estructuras similares.

Entre los compuestos identificados por GC-MS destacan *n*-alcanos de alto masa molecular como: dodecano, eicosano, heneicosano, docosano, tricosano, tetracosano, pentacosano, hexacosano, heptacosano, octacosano, nonacosano, triacontano, hentriacontano, dotriacontano; así como también furanos, 3-metilnonano y cetonas. La concentración de estos compuestos, a partir de un análisis semicuantitativo, refleja que entre 70 y 100 % corresponde al 3-metilnonano, los *n*-alcanos entre 1 y 16 %, y el resto lo representan los furanos, cetonas y algunos alcoholes. Los posibles compuestos azufrados identificados representan entre 1 y 16 % de

abundancia relativa. En el Anexo H se especifica todos los compuestos orgánicos determinados mediante GC-MS.

5.3.3 Análisis por GC-SCD

Esta técnica permitió evidenciar de manera más precisa la presencia de compuestos azufrados en la matriz orgánica (*n*-decano), ya que fue utilizado un detector específico para especies azufradas (quimiluminiscencia). Los compuestos identificados fueron en su mayoría de carácter aromático con un átomo de azufre como sustituyente principal, destacando compuestos como: tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos, estos últimos en mayor concentración (tabla 9).

Tabla 8. Concentración de los compuestos organosulfurados formados en la fase orgánica.

Temperatura (°C)	150				250			
Solución de NaCl (mL)	20	15	10	0	20	15	10	0
<i>n</i> -decano (mL)	10	15	20	30	10	15	20	30
Compuesto	Concentración en azufre total (ppm)							
Isopropilmercaptano	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	12,5
C ₄ -Tiofeno (7)	n/d	1,4	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
7-Metilbenzotiofeno	n/d	n/d	n/d	0,6	n/d	n/d	n/d	n/d
C ₂ -Benzotiofeno (1)	n/d	46,1	0,3	0,3	3,5	18,1	6,5	1,5
C ₂ -Benzotiofeno (2)	0,2	1,1	0,3	n/d	n/d	n/d	6,5	0,9
2,4-Dimetilbenzotiofeno	n/d	43,0	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	16,6
2,6-Dimetilbenzotiofeno	n/d	1,5	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	3,2
3,5-Dimetilbenzotiofeno	n/d	1,4	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	1,1
C ₂ -Benzotiofeno (7)	n/d	5,3	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	1,5
Azufre elemental (1)	0,3	0	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
2,5,7-Trimetilbenzotiofeno	0,8	74,2	5,1	3,8	83,4	208,6	34,2	30,8
2-Metildifenilsulfuro	n/d	n/d	1,8	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
3-Metildifenilsulfuro	0,2	9,6	3,3	2,1	13,6	29,1	0,9	10,1
Dibenzotiofeno	1,5	83,3	1,1	0,4	21,2	50,8	5,1	81,6
Azufre elemental (2)	1,2	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
4-Metildibenzotiofeno	n/d	n/d	0,8	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
4-Etildibenzotiofeno	n/d	2,0	1,1	2,7	n/d	n/d	n/d	0,8
4,6-Dimetildibenzotiofeno	n/d	n/d	n/d	0,4	n/d	n/d	n/d	n/d
2,4-Dimetildibenzotiofeno	0,5	7,0	n/d	n/d	3,2	4,8	0,6	3,4
2-Propildibenzotiofeno	14,3	2774,9	276,9	159,3	2805,4	5383,7	1444,1	996,6
2,4,7-Trimetildibenzotiofeno	5,0	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
Azufrados C ₁₅ +	n/d	2,2	n/d	8,0	n/d	n/d	n/d	n/d
Compuestos no identificados	0,9	275,1	2,5	1,4	76,9	234,2	37,7	91,9
[S] total, ppm	25	3236	296	178	3007	5894	1526	1523

n/d = no detectado.

En la tabla 9 se observa que el 2-propildibenzotiofeno es el compuesto generado en mayor concentración, cuyos valores máximos 2774 ppm y 5383 ppm a 150 y 250 °C respectivamente, representando entre el 80 y 90 % de los compuestos organosulfurados formados, lo que permite inferir que este compuesto posiblemente es el producto final de una serie de mecanismos de reacción que serán explicados más adelante. El dibenzotiofeno, 3-metildifenilsulfuro y 2,5,7-trimetilbenzotiofeno pueden considerarse como especies químicas intermedias que dieron origen a especies con mayor número de carbonos y de sustituyentes, los cuales representan entre 2 y 10 % del total (Anexo H). El porcentaje restante está constituido por benzotiofenos y dibenzotiofenos metilados.

La figura 31 muestra las concentraciones totales de azufre reportadas por GC-SCD para cada uno de los ensayos evaluados a 150 y 250 °C.

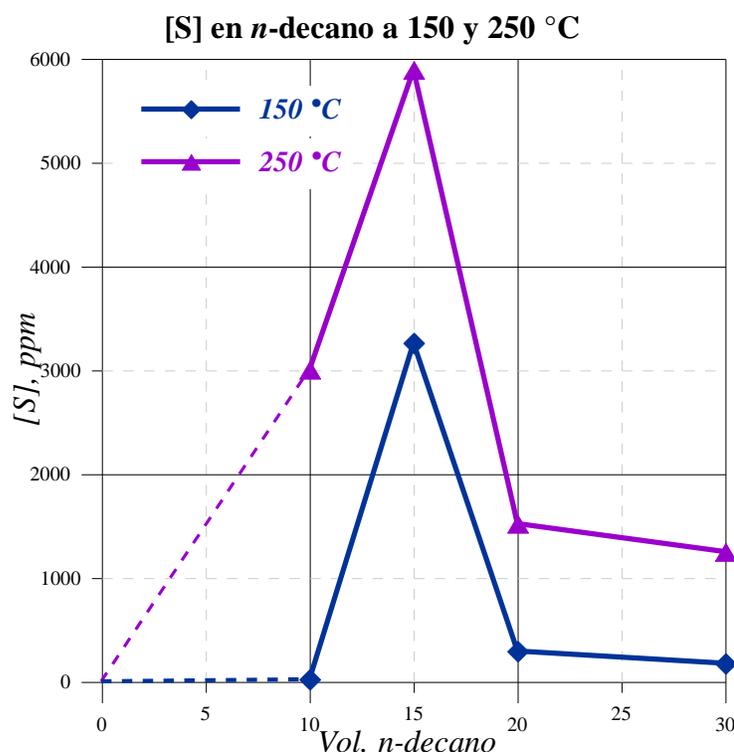


Figura 31. Concentración de azufre en *n*-decano a 150 y 250 °C.

En la figura 31 se observa que las concentraciones de azufre a 250 °C fueron mayores que a 150 °C, con comportamientos similares para ambas temperaturas. Esto confirma el hecho de que la temperatura cataliza la generación de compuestos azufrados en la fase orgánica, como producto

de la interacción entre el H_2S y el *n*-decano, bajo las condiciones estudiadas. Por otra parte, en esta misma figura, se observa un máximo en la cantidad de azufre incorporado en la fase orgánica cuando la mezcla de agua y *n*-decano es igual. Este comportamiento fue similar para ambas temperaturas.

5.3.4 Comparación entre las fases acuosa y orgánica

Las figuras 32 y 33 comparan los resultados de concentración de azufre (ppm) reportados por ICP-OES (fase acuosa) y GC-SCD (fase orgánica). Para la mezcla de 1:1, el contenido de azufre en el agua presenta un mínimo mientras que para el *n*-decano presenta un máximo, sugiriendo que para esta relación la afinidad del H_2S es mayor hacia la fase orgánica.

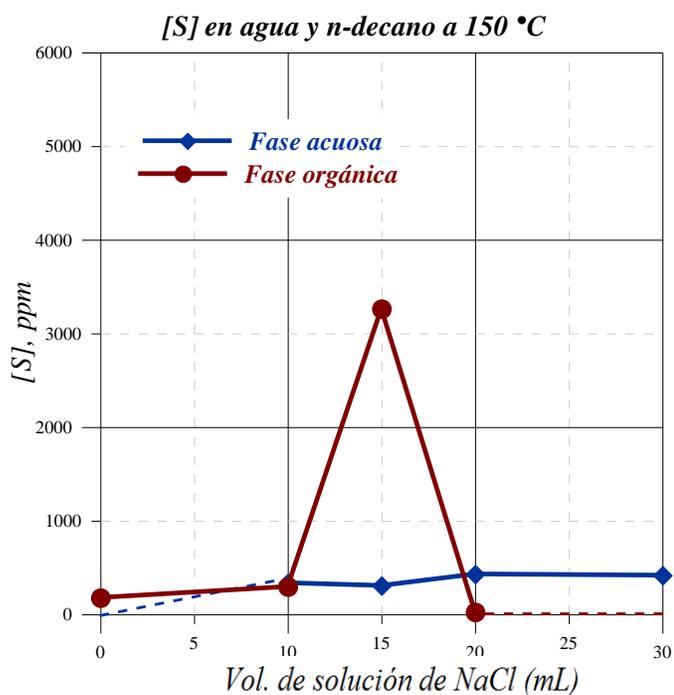


Figura 32. Comparación entre las concentraciones de azufre las fases acuosa y orgánica a 150 °C.

En lo que respecta al sistema a 250 °C, la afinidad del H_2S por la fase orgánica fue mucho más evidente.

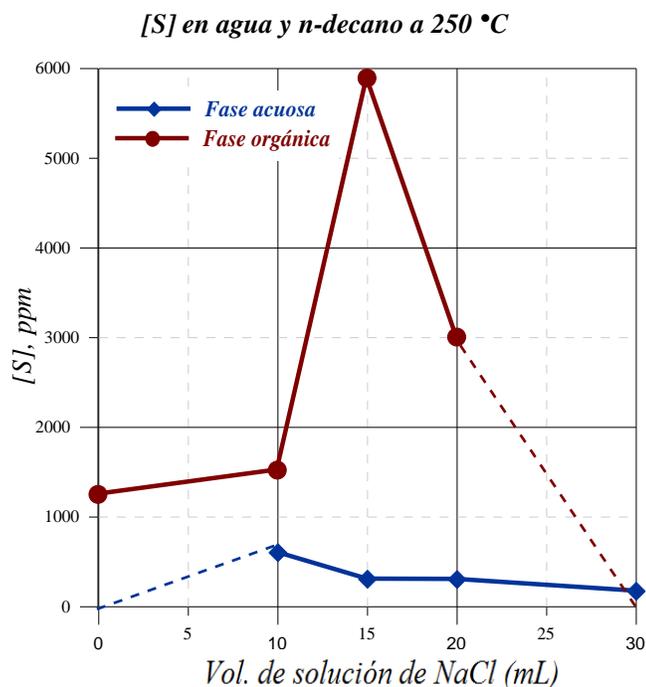


Figura 33. Comparación entre las concentraciones de azufre las fases acuosa y orgánica a 250 °C.

La tabla 9 ilustra la masa de S asociada a las fases acuosa y orgánica.

Tabla 9. Masa de azufre asociada al *n*-decano y a la solución clorurada sódica.

Temp. °C	Vol. Fase acuosa/orgánica (mL)	masa de S (mg)	
		Fase acuosa	Fase orgánica
150	30/0	12,5	n/a
	20/10	8,6	0,25
	15/15	5,5	48,5
	10/20	3,9	5,9
	0/30	n/a	5,3
250	30/0	10,6	n/a
	20/10	6,2	30,1
	15/15	3,5	88,4
	10/20	6,0	30,5
	0/30	n/a	37,6

5.3.5 Influencia del agua en la interacción entre H₂S y *n*-decano

La diferencia existente en la concentración de azufre en la fase orgánica para las distintas mezclas, es afectada por la cantidad de agua en el sistema y a las propiedades que adquiere el agua al estar a temperaturas por encima de los 200 °C (agua sobrecalentada). La fase acuosa bajo estas condiciones, además de disminuir su constante dieléctrica, también aumenta su constante de disociación en tres órdenes de magnitud, por lo cual aporta una mayor concentración de iones hidronio (H⁺). Adicionalmente el tiempo de reacción también disminuye en respuesta a la presencia de agua a alta temperatura (Akiya y Savage, 2002).

Las reacciones de craqueo térmico son favorecidas por el aumento en la temperatura del sistema y son afectadas por la presencia de agua sobrecalentada, en especial el rompimiento de enlaces C-C (Savage, 1999). Por otro lado, los *n*-alcanos reaccionan solamente a temperaturas relativamente altas (~ 450 °C), sin embargo en presencia de agua tienden a reaccionar a temperaturas más bajas (Katritzky *et al.*, 2000). De acuerdo con las propiedades que adquiere la fase acuosa bajo estas condiciones, debe considerarse que el craqueo del *n*-decano y la generación de radicales libres, está favorecida por la temperatura y la presencia de agua en el sistema, por lo tanto, las concentraciones de compuestos orgánicos generados a 250 °C fueron mayores en relación a 150 °C. Para el caso del *n*-decano puro se observó una menor incorporación del azufre, posiblemente debido a la limitación de iones H⁺ para favorecer la reacción (craqueo del *n*-decano y formación de compuestos organosulfurados), esto para ambas temperaturas.

Por su parte, las figura 34 y 35 muestran las concentraciones de algunos compuestos organosulfurados formados en la matriz orgánica.

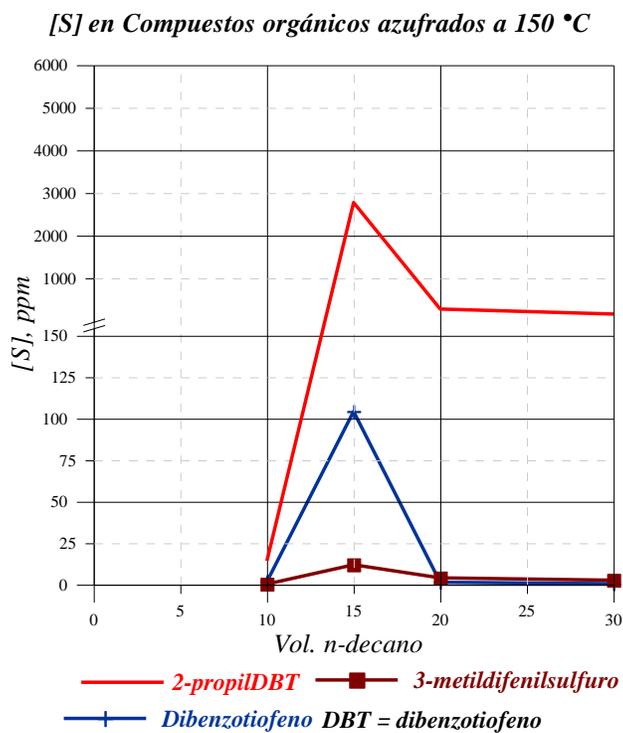


Figura 34. Concentración de algunos compuestos azufrados generados a 150 °C.

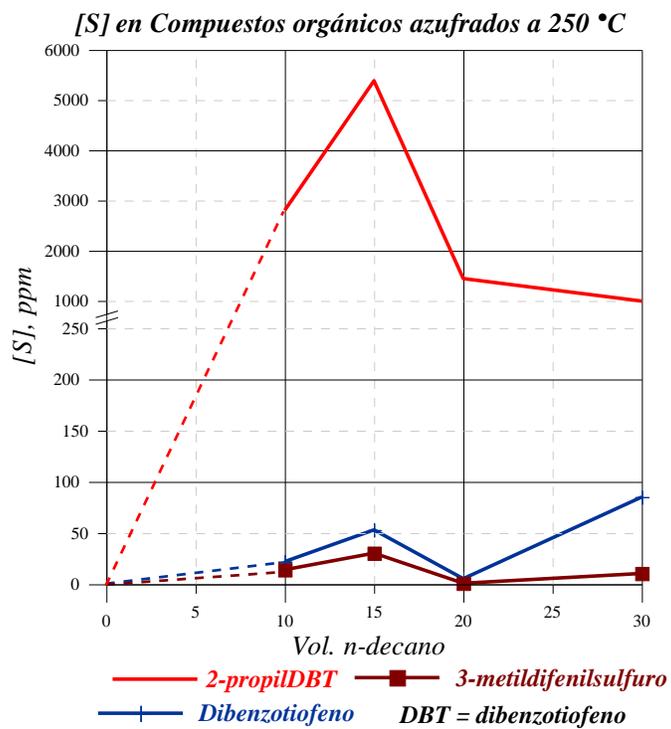


Figura 35. Concentración de algunos compuestos azufrados generados a 250 °C.

Las figuras 34 y 35 muestran compuestos organosulfurados estructuralmente similares entre ellos. Donde el dibenzotiofeno y el 3-metildifenilsulfuro pueden considerarse como los principales compuestos a partir del cual se generan los dibenzotiofenos sustituidos. Es decir, la disminución en la concentración de dibenzotiofeno y el difenilsulfuro conlleva un aumento en la concentración del 2propildibenzotiofeno.

De acuerdo con Voronkov y Deryagina (1991) el 3-metildifenilsulfuro es un intermediario en la formación del dibenzotiofeno y dibenzotiofenos sustituidos, lo que explica el hecho de que sea un compuesto menos concentrado en del sistema, comportamiento que es más evidente a 250 °C, ya que estas reacciones fueron catalizadas por la temperatura, traduciéndose en menores concentraciones de los intermediarios a mayor temperatura (250 °C).

En el anexo I se muestran los cromatogramas obtenidos para las distintas mezclas de *n*-decano y solución clorurada sódica.

5.4 MECANISMOS DE REACCIÓN PROPUESTOS PARA LA FORMACIÓN DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS AZUFRADOS

En este apartado establecen los posibles mecanismos de reacción que dieron origen a los compuestos orgánicos azufrados.

5.4.1 Craqueo del sulfuro de hidrógeno

De acuerdo con Nguyen *et al.* (2012), las principales reacciones que explican el craqueo del H₂S para las condiciones de presión y temperatura de los autores (10000 psi y 300 °C) son las mostradas a continuación:

(1) reacción de iniciación de H₂S y producción de radicales H[•], HS[•] y [•]S producto de la homólisis de los enlaces S-H.



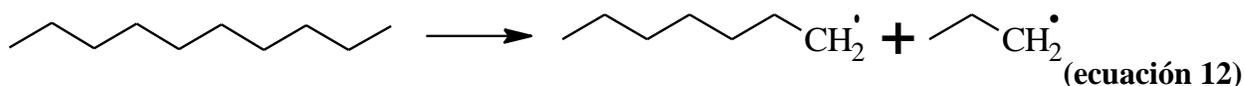
(2) reacciones de descomposición y transferencia de protones.



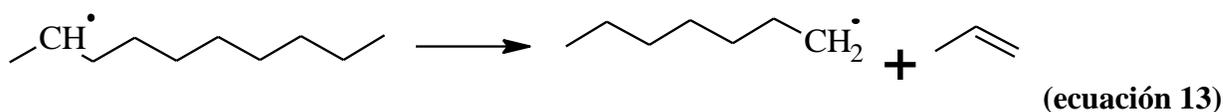
5.4.2 Craqueo del *n*-decano

En este apartado se proponen los mecanismos de reacción de los compuestos formados producto del craqueo del *n*-decano y su interacción con el sulfuro de hidrógeno (Nguyen *et al.*, 2012). El craqueo del *n*-decano se divide en varios mecanismos.

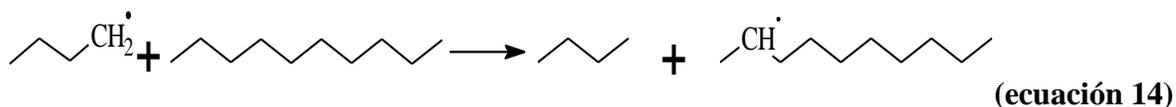
(1) reacción de homólisis



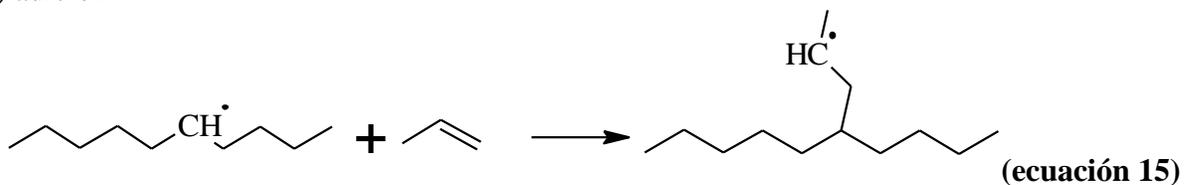
(2) descomposición



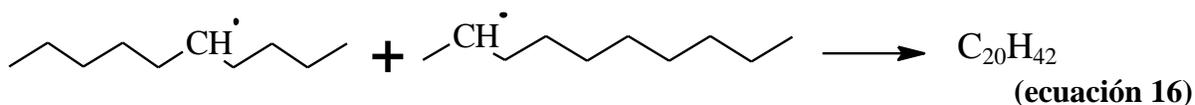
(3) transferencia de protones



(4) adición

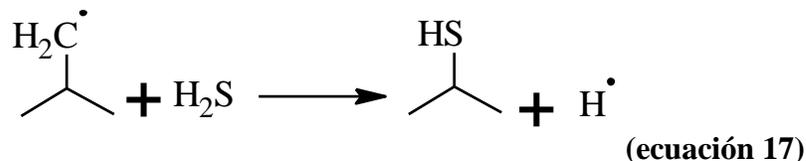


(5) recombinación

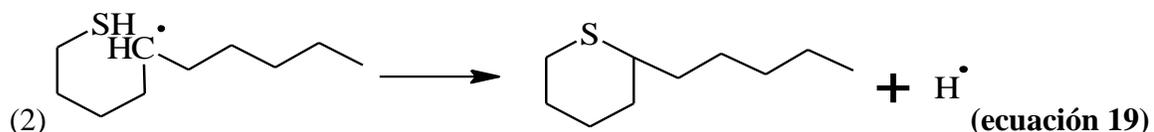
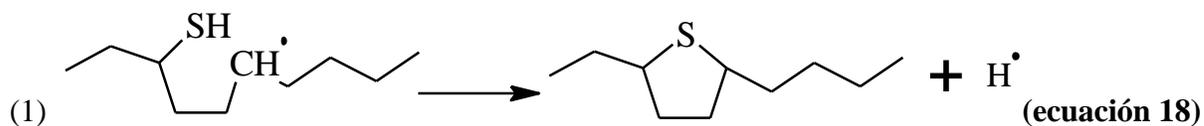


5.4.3 Interacción *n*-decano- H_2S

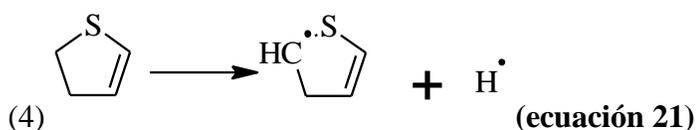
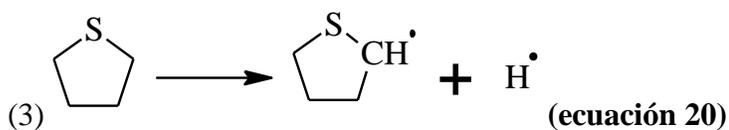
Esta parte explica como la formación de tioles, tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos, resulta de la interacción entre los radicales generados a partir de la homólisis (principalmente) del sulfuro de hidrógeno y el *n*-alcano. Nguyen *et al.* (2012), destaca como la incorporación de azufre en la estructura del *n*-alcano ocurre en una etapa inicial, para la formación de un tiol, como el isopropilmercaptano que se presenta a continuación:

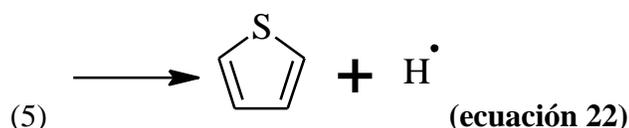


Los tiocicloalcanos pueden generarse a partir de un tiol, producto de una ciclación, como se muestra a continuación:



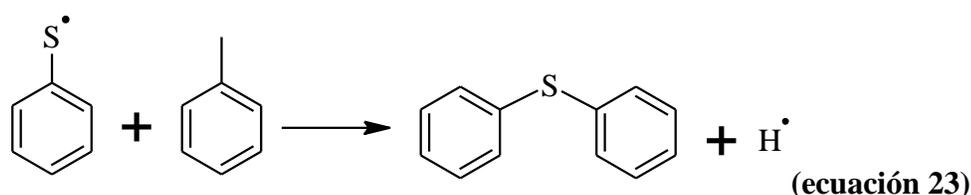
El tiofeno puede generarse a partir de un compuesto cíclico, como el ciclopentano (generado en el paso 1), el cual forma un compuesto intermedio y posteriormente genera un compuesto más estable, tiofeno:



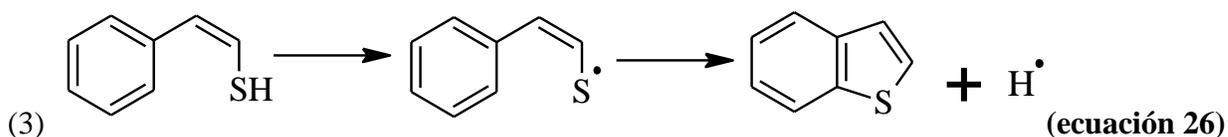
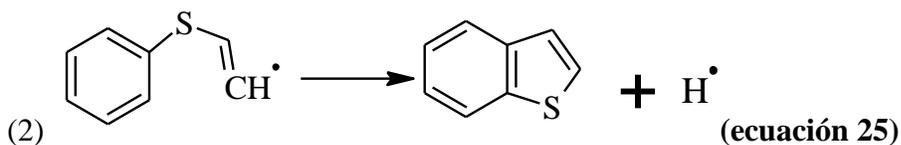
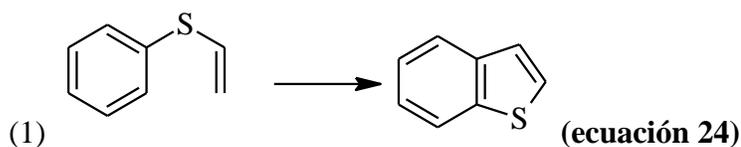


La formación final del tiofeno (5) es una ilustración general de la generación de un tiofeno dentro del sistema, bajo las condiciones de ensayo; el tiofeno formado podría contener sustituyentes, dependiendo del ciclopentano que lo genere.

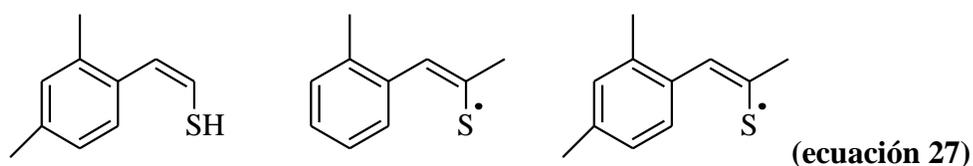
En cuanto a la reacción para la formación del difenilsulfuro, haciendo algunas modificaciones de las reacciones propuestas por Voronkov y Deryagina (1991); Lannuzel *et al.* (2010), la reacción queda de la siguiente manera:



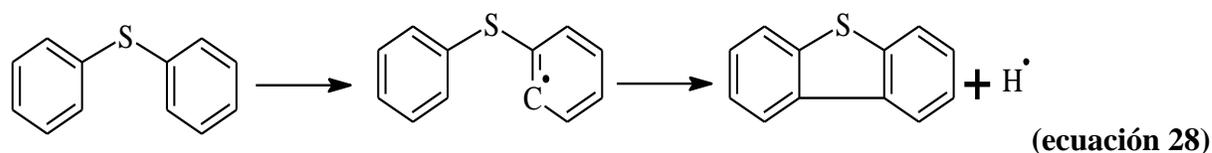
Voronkov y Deryagina (1991), proponen tres mecanismos que explican la generación de benzotiofeno a partir de un benceno sustituido.



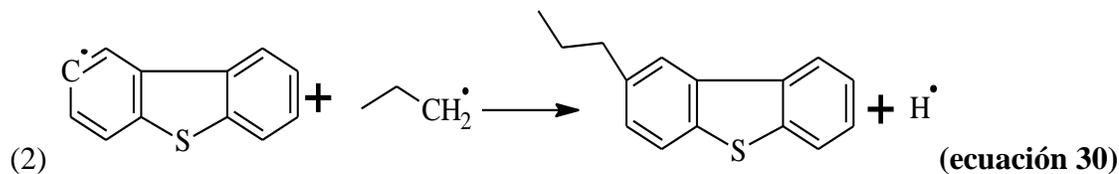
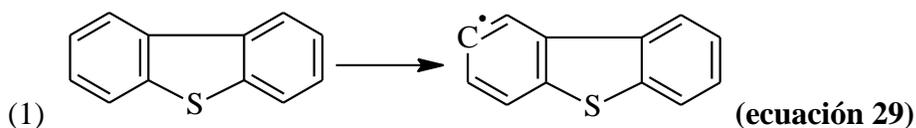
Este mecanismo de igual manera explica la generación de los benzotiofenos sustituidos, formados a ambas temperaturas, sin embargo hay que considerar estructuras con los grupos alquilo correspondiente, como se muestra a continuación:



Finalmente, de acuerdo con Vonkorov y Deryagina (1991) el dibenzotiofeno se genera como un producto de la ciclación del difenilsulfuro, sin embargo no ilustran un mecanismo de reacción concreto. No obstante, siguiendo los mecanismos propuestos para otras reacciones, se propone un mecanismo de reacción que muestre la formación del dibenzotiofeno a partir del difenilsulfuro:



Esta reacción de igual manera permite explicar la formación de los dibenzotiofenos sustituidos, los cuales se encuentran en mayor concentración dentro del sistema, específicamente el 2-propildibenzotiofeno, para su formación se propone la siguiente reacción:



Esta reacción permite explicar como el dibenzotiofeno representa una especie intermediaria en la generación de dibenzotiofenos sustituidos. El radical propil, posiblemente formado en el sistema producto de la homólisis del *n*-decano y su interacción con el dibenzotiofeno, explicaría porque el 2-propildibenzotiofeno es el más abundante respecto a los otros dibenzotiofenos presentes en la fase orgánica.

6.- CONCLUSIONES

Las conclusiones presentadas a continuación están contempladas para mezclas de *n*-decano y una solución clorurada sódica, en un sistema cerrado y a 700 psi de presión.

- La solubilidad del H₂S en la solución clorurada sódica fue mayor a 250 °C respecto a 150 °C, ya que se cumple la Ley de Henry que establece que la constante de Henry del H₂S en agua a 150 °C es mayor que a 250 °C, traduciéndose en un aumento de la solubilidad del H₂S con el incremento de la temperatura
- El uso de NaOH en las muestras de fase acuosa disminuye las pérdidas de gas que existen en el sistema durante el manejo de las muestras, debido a que el equilibrio H₂S-H₂O es desplazado hacia la disociación del H₂S en S²⁻.
- La afinidad del sulfuro de hidrógeno es mayor hacia la fase orgánica en relación a la fase acuosa, cuando la temperatura del sistema incrementa de 150 a 250 °C, y cuando la mezcla es 1:1 de *n*-decano:agua, debido a las reacciones que ocurren entre el H₂S y el *n*-decano, las cuales están catalizadas por el incremento de la temperatura y el aporte de protones.
- La generación de compuestos organosulfurados como tiofeno, difenilsulfuros, benzotiofenos y dibenzotiofenos, son producto de la interacción entre el H₂S y el *n*-decano, una vez dadas las reacciones de homólisis para la generación de radicales.

7.- RECOMENDACIONES

- Utilizar un medidor de flujo que permita determinar de forma precisa la cantidad de gas que entra al sistema, para luego poder establecer el porcentaje de cuanto entra en las fases presentes y cuanto queda sin reaccionar.
- La toma de muestras debe hacerse en forma similar como se realiza un muestreo de C_{15} , con la finalidad de disminuir la cantidad de gas que escapa del sistema y reducir el error que existe en la etapa de muestreo y posteriormente, en las determinaciones experimentales (ICP-OES y espectrofotometría).
- Analizar la fase acuosa por cromatografía de gases con detector de quimiluminiscencia (GC-SCD), para determinar la presencia de compuestos orgánicos azufrado en solución acuosa.
- Analizar la fase gaseosa presente en el reactor una vez finalizado el ensayo, con la finalidad de determinar la presencia de hidrógeno (H_2) y así poder establecer de manera más precisa posibles mecanismos de reacción, como ciclación del *n*-alcano.

8. - BIBLIOGRAFÍA

Akiya, N., Savage, P. (2002). Roles of water for chemical reactions in high-temperature water. *Chemical Reviews*. Vol. 102, 2725-2750.

Alboudwarej, H., Felix, J., Taylor, S., Baker, A., Palmer, D., Pattison, K., Beshry, M., Krawchuk, P., Brown, R., Calvo, R., Cañas, J., Hatchcock, R., Koemer, K., Hughes, T., Kundu, D., López, J., West, C. (2006). La importancia del petróleo pesado. *Oilfield Review*. Vol. 18, 38-59.

Alvarado, D., Banzér, C. (2002). *Recuperación térmica del petróleo*. Caracas, Venezuela. 344pp.

Anderson, G. (2005). *Thermodynamics of natural systems*. 2da edición. Cambridge University Press. New York. 648pp.

ASTM D5504. Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and chemiluminescence. American Society for Testing and material. USA, 2012.

ASTM E1252. Standard test method for general techniques for obtaining infrared spectra for qualitative analysis. American Society for Testing and material. USA, 1998.

Barker, C. (1984). Origin, composition and properties of petroleum. *Developments in Petroleum Science*. Vol. 17, 11-45.

Batiz, C. (2014). H₂S en la industria petrolera. *Petroquímex, la revista de la industria petrolera*. Vol. 69, 46-52.

Carroll, J., Mather, A. (1989). The solubility of hydrogen sulphide in water from 0 to 90°C and pressures to 1 MPa. *Geochimica cosmochimica Acta*. Vol. 53, 1163-1170.

Carroll, J., Slusky, J., Mather, A. (1991). The solubility of carbon dioxide in water at low pressure. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. Vol. 20, 1201-1209.

Castellan, G. (1998). *Fisicoquímica*. 2da edición. Pearson Educación. México. 1057pp.

- Censi, P. (2009). El camino hacia la recuperación de petróleo pesado. *Petroleum, la revista petrolera de América latina*. Vol. 233, 27-29.
- Conaway, C. (1999). *The petroleum industry, a nontechnical guide*. PennWell. USA. 289pp.
- Dandekar, A. (2006). *Petroleum reservoir rock and fluid properties*. Taylor & Francis Group. Boca Raton, Florida. 460pp.
- Duan, Z., Moller, N., Weare, J. (1996). Prediction of the solubility of H₂S in NaCl aqueous solution: an equation of state approach. *Chemical Geology*. Vol. 130, 15-20.
- Duan, Z., Sun, R., Rong, L., Chen, Z. (2007). Accurate thermodynamic model for the calculation of H₂S solubility in pure water and brines. *Energy & Fuels*. Vol. 21, 2056-2065.
- De Ferrer, M. (2001). *Inyección de agua y gas en yacimientos petrolíferos*. Ediciones Astro Dala S.A. Maracaibo, Venezuela. 390pp.
- Faja Petrolífera del Orinoco (2014). [Hoja desplegable]. Caracas: Ministerio del Poder Popular de Petróleo y Minería.
- Feng, G., Mather, A. (1993). Solubility of H₂S in *n*-dodecane. *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 87, 341-346.
- Hunt, J. (1995). *Petroleum geochemistry and geology*. 2da edición. Freeman. USA. 743pp.
- Hyne, N. (2001). *Nontechnical guide to petroleum geology, exploration, drilling and production*. 2da edición. PennWell. USA. 598pp.
- Hyne, J., Clark, P., Clarke, R., Koo, J., Greidanus, J., Tyrer, J., Verona, D. (1982). Aquathermolysis of heavy oils. *Revista Técnica Intevep*. Vol. 2, 87-94.
- ISO-11885. *Calidad de agua: determinación de elementos seleccionados por espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)*. Asociación Española de normalización y certificación, 2007.
- Katritzky, A., Nichols, D., Siskin, M., Murugan, R., Balasubramanian, M. (2000). Reactions in high-temperature aqueous media. *Chemical Reviews*. Vol. 101, 837-892.

- Kelly, L., Rawson, P. (2010). Detection and identification of sulfur compounds in an Australian jet fuel. Government Australian, Department of Defence. Australia. 30pp.
- Lannuzel, F., Bounaceur, R., Michels, R., Scacchi, G., Marquaire, P. (2010). Reassessment of the kinetic influence of toluene on *n*-alkane pyrolysis. *Energy & Fuels*. Vol. 24, 3817-3830.
- López, L., Alberdi, M. (1997). Origen de las acumulaciones de H₂S en yacimientos petrolíferos. *Revista de la Sociedad Venezolana de Química*. Vol. 20, 3-8.
- López, L., Lo Mónaco, S. (2010). Geoquímica de crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco, Cuenca Oriental de Venezuela. *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V.* Vol. 25, 41-50.
- Magoon, L., Dow, W. (1994). The petroleum system-from source to trap. American Association of Petroleum Geologists. USA. 655pp.
- McCain, W. (1990). The properties of petroleum fluids. 2da edición. PennWell. Tulsa, USA. 548pp.
- Nordstrom, D., Munoz, J. (1994). Geochemical thermodynamics. 2da edición. Blackburn Press. 504pp.
- Nguyen, V., Vitzthum, V., Marquaire, P., Michels, R. (2012). Thermal reactions between alkanes and H₂S or thiols at high pressure. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 103, 307-319.
- Peng, D., Robinson, D. (1976). A new tow-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. Vol. 15, 59-64.
- Salager, J. (2005). Recuperación mejorada de petróleo. Facultad de Ingeniería, Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela. 33pp.
- Savage, P. (1999). Organic chemical reactions in supercritical water. *Chemical Reviews*. Vol. 99, 603-621.
- Selley, R. (1998). Elements of petroleum geology. 2da edición. Academic Press. USA. 470pp.

Silverman, S. (1978). Geochemistry and origin of natural heavy oils deposits. *Developments in Petroleum Science*. Vol. 7, 17-25.

Speight, J. (2013). *Heavy oil production processes*. Elsevier. USA. 170pp.

Springer, R., Wang, P., Anderko, A. (2014). Modeling the properties of H₂S-CO₂-Salt-Water extreme environments [Documento en línea]. Ponencia presentada en Offshore Technology Conference. Texas. Disponible: <https://www.onepetro.org/conference-paper/OTC-25295-MS>/[Consulta: 2014, Diciembre 3].

Suleimenov, O., Krupp, R. (1994). Thermodynamics of aqueous H₂S solutions at elevated temperatures: solubility and first dissociation constant. *Goldschmidt Conference Edinburgh 1994*.

Talukdar, S. Gallando, O., Vallejos, C. (1989). Origen y distribución del H₂S en el área de Urdaneta Lago, Cuenca de Maracaibo. *Revista Técnica Intevep*. Vol. 9, 55-69.

Tissot, B., Welte, D. (1984). *Petroleum formation and occurrence*. 2da edición. Springer-Verlag. Berlin, Alemania. 699pp.

Treyball, R. (1988). *Operaciones de transferencia de masa*. 2da edición. McGraw-Hill. México. 858pp.

Voronkov, M., Deryagina, E. (1991). High temperature reactions of thyl radicals. phosphorus, sulfur, and silicon and the related elements. Vol. 58, 151-178.

Yokoyama, C., Usui, A., Takahashi, S. (1992). Solubility of hydrogen sulfide in isooctane, *n*-decane, *n*-tridecane, *n*-hexadecane and squalane at temperatures from 323 to 523 K and pressures up to 1.6 MPa. *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 85, 257-269.

Zea, L., Cooper, D., Kumar, R. (2011). Hydrogen sulfide absorption phenomena in brine/oil mixtures. *Society of Petroleum Engineers*. Vol. 16, 931-939.

9. - ANEXOS

Anexo A. Límites de exposición de H₂S (Batiz, 2014).

Riesgos a la salud	
Exposición (ppm)	Efectos a la salud
0,008-0,2	Umbral respiratorio (se detecta olor a huevo podrido)
20	Olor a fuga de gas; tolerancia durante algunas horas sin daño
20-50	Irritación ocular
50	Exposición prolongada puede causar faringitis o bronquitis
60	Exposición prolongada puede causar conjuntivitis y dolor de ojos
> 150	Irritación del tracto respiratorio superior y sensación de pérdida de olfato
250	Edema pulmonar con riesgo de muerte
500	Muy peligroso, se debe evacuar mucho antes de llegar a este nivel
1000	Pérdida de conciencia
1000-2000	Intoxicación aguda, pérdida de conciencia, coma y paro respiratorio
> 2000	Pérdida inmediata de conciencia y alta probabilidad de muerte

Anexo B.1 Hoja de seguridad del H₂S (PDVSA).



PDVSA

HIGIENE INDUSTRIAL INFORMACION DE PRODUCTOS QUIMICOS

Indice de Productos

I IDENTIFICACION DEL PRODUCTO

NOMBRE COMERCIAL: SULFURO DE HIDROGENO	
FABRICANTE O PROVEEDOR: N/D	TELF.:
SINONIMOS: ACIDO HIDROSULFÚRICO, HIDRÓGENO SULFURADO, GAS HEPÁTICO, ÁCIDO SULFIHÍDRICO.	
FORMULA QUIMICA: H ₂ S.	
USOS: Refinerías. Síntesis química de sulfuros inorgánicos, ácido sulfúrico y compuestos orgánicos sulfurados. Agente analítico, desinfectante (agricultura).	

II PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

PUNTO DE EBULLICION, 760 mmHg: -60.4 °C	PUNTO DE FUSION: -85.5 °C.
GRAVEDAD ESPECIFICA (H₂O = 1): 1.539 (0 °C, líquido), 0.916 (-60 °C).	PRESION DE VAPOR: 20 atm (25.5 °C) 760 mmHg (-60.4 °C).
DENSIDAD DE VAPOR (aire = 1) 1.189 (15 °C)	SOLUBILIDAD EN AGUA (% peso): 2.9% (20 °C) Soluble.
% VOLATILES POR VOLUMEN: N/A	P.M.: 34.08
DESCRIPCION: Gas incoloro, olor característico a huevo sancocado. Se presenta en estado líquido a baja temperatura y alta presión. Soluble en alcohol etílico, gasolina, kerosene, venenoso.	

III PROPIEDADES EXPLOSIVAS Y DE INFLAMACION

PUNTO DE IGNICION: 260.0 °C (500 °F).		
PUNTO DE INFLAMACION: Gas altamente inflamable.		
LIMITES DE INFLAMABILIDAD EN AIRE, % VOL:	INF: 4.3	SUP: 46
AGENTE DE EXTINCION: Use extintores de incendio de polvo químico seco (PQS), espuma o CO ₂ .		
PROCEDIMIENTOS ESPECIALES PARA COMBATIR EL FUEGO: Eliminar fuentes de ignición. Detener flujo de gas. Enfríe recipientes expuestos al fuego con agua, si no puede, traslade cilindros a lugar seguro y permita que extinga por fuego		
PELIGROS DE EXPLOSION Y DE FUEGOS IMPREVISTOS: Elevado riesgo de fuego cuando se expone al calor o llama. Reacciona vigorosamente con oxidantes fuertes causando fuego y explosión. Los vapores son más pesados que el aire y pueden viajar a distancias considerables y alcanzar posibles fuentes de ignición. Forma mezclas explosivas con el aire.		

**PDVSA****HIGIENE INDUSTRIAL
INFORMACION DE PRODUCTOS QUIMICOS****Indice de Productos****IV INGREDIENTES ACTIVOS**

MATERIAL O COMPUESTO	CAS N°	NFPA 704
SULFURO DE HIDROGENO	7783-06-4	3, 4, 0

V RIESGOS A LA SALUD

LIMITE MAXIMO PERMISIBLE: 10 ppm (14 mg/m ³).
RUTAS DE PENETRACION AL ORGANISMO: Inhalación, contacto.
TOXICOLOGIA: Forma gaseosa: veneno de acción sistémica rápida, parálisis respiratoria, asfixia. Altas concentraciones: inconsciencia, convulsiones, muerte rápida. Concentraciones menores: irrita ojos, vías respiratorias, conjuntivitis, lagrimeo, fotofobia, queratoconjuntivitis, vesicación de epitelio corneal. Dolor de cabeza, fatiga, insomnio.
PROCEDIMIENTO DE PRIMEROS AUXILIOS EN CASO DE EMERGENCIA: Llame al médico. Sintomático y de fortalecimiento general.
OJOS: Lave inmediatamente con abundante agua, manteniendo los párpados abiertos 20–30 minutos. Prosiga con ácido bórico o sal isotónica fisiológica.
PIEL: Su rápida evaporación, causa quemadura de piel, en dicho caso. No retire la ropa contaminada.
INGESTION: N/A.
INHALACION: Llevar a lugar ventilado y fresco. Dar oxígeno y respiración artificial si es necesario. Conseguir asistencia médica inmediatamente.

VI DATOS DE REACTIVIDAD DEL PRODUCTO

CONDICIONES A EVITAR Exposición al calor o llama, altas temperaturas.
ESTABLE SI <u>X</u> NO
INCOMPATIBILIDAD (MATERIALES A EVITAR): Reacciona exotérmicamente con hidróxido de sodio, acetaldehído, trifluoruro de cloro, cromatos, ácido nítrico, flúor.
PRODUCTOS PELIGROSOS DE DESCOMPOSICION: Al quemarse emite humos tóxicos de SO _x .



PDVSA

HIGIENE INDUSTRIAL INFORMACION DE PRODUCTOS QUIMICOS

Indice de Productos

VII PROCEDIMIENTO EN CASO DE DERRAMES O FUGAS

PASOS A SEGUIR SI OCURRE UN DERRAME O FUGA DEL MATERIAL:
Eliminar fuentes de ignición. Detener el flujo de gas. Si no es posible, traslade cilindro a sitio seguro al aire libre y permita su disipación en la atmósfera. Si está líquido permitir que se evapore. Se puede recuperar o convertir a S o H₂SO₄.**

METODO DE DISPOSICION DE LOS DESECHOS:

** Haga burbujear el gas a través de una solución de FeCl₃, incluya una trampa para prevenir que la solución regrese al cilindro.

VIII MEDIDAS DE PROTECCION

TIPO DE PROTECCION RESPIRATORIA:
Respirador autocontenido con máscara facial completa, graduado para funcionar a presión por demanda o con otro sistema de presión positivo

TIPO DE VENTILACION:
Extracción local por aspiración.

TIPO DE GUANTES DE PROTECCION:
Guantes de neopreno.

TIPO DE LENTES DE PROTECCION:
Lentes contra salpicaduras (contacto con suficiente hidrógeno líquido). Protectores faciales 20 cm

EQUIPO DE PROTECCION ADICIONAL:
Ropa impermeable, botas de seguridad, aislante del frío.

IX PRECAUCIONES ESPECIALES

MEDIDAS DE PRECAUCION EN EL MANEJO Y ALMACENAMIENTO DEL MATERIAL:
Almacenar en lugar frío, ventilado, separado de oxidantes y metales. Estructura resistente al fuego y protegida del agua.

RECOMENDACIONES MEDICAS:
Lesión cerebral puede ser permanente. No use lentes de contacto cuando trabaje con el producto. Practicar examen médico anual con estudios del SNC, ECG. Excluir personal con enfermedades de vista, corazón, SNC, pulmones.

OTROS:
El sulfuro de hidrógeno ataca algunas clases de plásticos, cauchos y revestimientos. Practicar el monitoreo regular del ambiente de trabajo.

Anexo B.2 Hoja de seguridad del *n*-decano (PDVSA)



PDVSA

**HIGIENE INDUSTRIAL
INFORMACION DE PRODUCTOS QUIMICOS**

Indice de Productos

I IDENTIFICACION DEL PRODUCTO

NOMBRE COMERCIAL: DECANO	
FABRICANTE O PROVEEDOR: ALDRICH D90-1.	TELF.:
SINONIMOS:	
FORMULA QUIMICA: CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃ , C ₁₀ H ₂₂ .	
USOS:	

II PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

PUNTO DE EBULLICION, 760 mmHg: 174 °C	PUNTO DE FUSION: -30 °C
GRAVEDAD ESPECIFICA (H₂O = 1): 0.730	PRESION DE VAPOR: 1 mmHg (18.5 °C).
DENSIDAD DE VAPOR (aire = 1) 4.90	SOLUBILIDAD EN AGUA (% peso): Insoluble.
% VOLATILES POR VOLUMEN:	P.M.: 142.19
DESCRIPCION: Líquido inflamable, iritante, asfixiante simple, soluble en alcohol.	

III PROPIEDADES EXPLOSIVAS Y DE INFLAMACION

PUNTO DE IGNICION: 208 °C (406 °F).		
PUNTO DE INFLAMACION: 46 °C (115 °F).		
LIMITES DE INFLAMABILIDAD EN AIRE, % VOL:	INF: 0.8	SUP: 5.4
AGENTE DE EXTINCION: Use extintores de incendio de polvo químico seco (PQS), espuma o CO ₂ .		
PROCEDIMIENTOS ESPECIALES PARA COMBATIR EL FUEGO: Enfríe los recipientes expuestos al fuego con agua, utilice protección, elimine fuentes de ignición.		
PELIGROS DE EXPLOSION Y DE FUEGOS IMPREVISTOS: Moderadamente explosivo en la forma de vapor, puede reaccionar con materiales oxidantes. Inflamable cuando se expone al calor o llama.		

**PDVSA****HIGIENE INDUSTRIAL
INFORMACION DE PRODUCTOS QUIMICOS****Indice de Productos****IV INGREDIENTES ACTIVOS**

MATERIAL O COMPUESTO	CAS N°	NFPA 704
DECANO	124-18-5	0, 2, 0

V RIESGOS A LA SALUD

LIMITE MAXIMO PERMISIBLE: 300 ppm (1450 mg/m ³).
RUTAS DE PENETRACION AL ORGANISMO: Inhalación, ingestión, contacto.
TOXICOLOGIA: Inhalación de vapores: dolor de cabeza, fatiga, náuseas con vómitos, narcosis, estupor e inconsciencia, en casos graves convulsiones, coma y muerte. Ingestión: síntomas similares además de neumonía química, bronquitis y fiebre. Piel: resequedad y agrietamiento. Ojos: inflamación de la conjuntiva. El líquido desgrasa la piel.
PROCEDIMIENTO DE PRIMEROS AUXILIOS EN CASO DE EMERGENCIA: Solicite asistencia médica inmediata. Sintomático y de fortalecimiento general.
OJOS: Lave inmediatamente con abundante agua, al menos de 15 – 20 minutos.
PIEL: Retire toda la ropa contaminada. Lave la parte afectada con agua y jabón.
INGESTION: Lave la boca con agua. Si la víctima está consciente dele a beber agua. No induzca el vómito.
INHALACION: Lleve a un lugar fresco y ventilado. Dele respiración artificial si es necesario.

VI DATOS DE REACTIVIDAD DEL PRODUCTO

CONDICIONES A EVITAR Calor, llama, chispas.	ESTABLE	SI	NO	<u> X </u>
INCOMPATIBILIDAD (MATERIALES A EVITAR): Agentes oxidantes fuertes.				
PRODUCTOS PELIGROSOS DE DESCOMPOSICION: CO, CO ₂ .				



PDVSA

HIGIENE INDUSTRIAL INFORMACION DE PRODUCTOS QUIMICOS

Indice de Productos

VII PROCEDIMIENTO EN CASO DE DERRAMES O FUGAS

PASOS A SEGUIR SI OCURRE UN DERRAME O FUGA DEL MATERIAL:
Ventile el área en caso de derrame, recoja con material absorbente (arena, tierra). Evapore bajo campana.

METODO DE DISPOSICION DE LOS DESECHOS:
Incineración.

VIII MEDIDAS DE PROTECCION

TIPO DE PROTECCION RESPIRATORIA:
Máscara con cartucho químico contra vapores orgánicos. Para altas concentraciones usar respiradores de aire autocontenido.

TIPO DE VENTILACION:
Local por extracción.

TIPO DE GUANTES DE PROTECCION:
Guantes impermeables y resistentes a solventes orgánicos.

TIPO DE LENTES DE PROTECCION:
Lentes contra salpicaduras de químicos.

EQUIPO DE PROTECCION ADICIONAL:
Ropa protectora, botas.

IX PRECAUCIONES ESPECIALES

MEDIDAS DE PRECAUCION EN EL MANEJO Y ALMACENAMIENTO DEL MATERIAL:
Almacene en un lugar refrigerado, alejado de fuentes de ignición y oxidantes.

RECOMENDACIONES MEDICAS:
A altas concentraciones en el aire causa deficiencia de oxígeno, causando inconsciencia.

OTROS:
Antes de aplicar calor a tanques que hayan contenido heptano, se purgarán con vapor.

Anexo C. Matriz de ensayo

Prueba	Temp. °C	Solución de NaCl (mL)	n-decano (ml)	Fase acuosa			Fase orgánica	
				Espectrofotometría	ICP-OAS	pH	GC-SCD	FTIR
1	150	30	0				n/a	n/a
2		30	0				n/a	n/a
3		20	10					
4		20	10					
5		15	15					
6		15	15					
7		10	20					
8		10	20					
9		0	30		n/a	n/a		
10		0	30		n/a	n/a		
11	250	30	0				n/a	n/a
12		30	0				n/a	n/a
13		20	10					
14		20	10					
15		15	15					
16		15	15					
17		10	20					
18		10	20					
19		0	30		n/a	n/a		
20		0	30		n/a	n/a		

n/a = no aplica

Anexo D.1 Desviación estándar del ICP-OES.

Para medir la desviación estándar del ICP-OES, se utilizaron muestras que fueron medidas por triplicado para tal fin. Tomando en cuenta las muestras acuosas de los ensayos 4 y 14.

Ensayo 4.

Valores de concentración reportados: 413,428 y 450 ppm.

$$\sqrt{\frac{\sum(Xi - \bar{X})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{(413 - 430,33)^2 + (428 - 430,33)^2 + (450 - 430,33)^2}{3 - 1}}$$

$= 23,29$ **(ecuación 31)**

Ensayo 14.

Valores de concentración reportados: 295,293 y 338 ppm

$$\sqrt{\frac{(295 - 308,66)^2 + (293 - 308,66)^2 + (338 - 308,66)^2}{3 - 1}}$$

$= 25,42$ **(ecuación 32)**

Anexo D.2 Desviación estándar del GC-SCD

Para medir la desviación estándar del GC-SCD, de igual forma se utilizaron muestras que fueron medidas por triplicado. Tomando en cuenta las muestras orgánicas de los ensayos 6 y 15.

Ensayo 6.

Valores de concentración reportados: 3208, 3207 y 3294 ppm.

$$\sqrt{\frac{(3208 - 3236,66)^2 + (3207 - 3236,66)^2 + (3294 - 3236,66)^2}{3 - 1}}$$

= 49,94 **(ecuación 33)**

Ensayo 15.

Valores de concentración reportados: 5902, 5800 y 5989 ppm

$$\sqrt{\frac{(5902 - 5897)^2 + (5800 - 5897)^2 + (5989 - 5897)^2}{3 - 1}}$$

= 94,60 **(ecuación 34)**

Anexo E.1 Cálculo de la masa de H₂S presente en la solución acuosa

[S²⁻] para espectrofotometría y [S] para ICP-OES. La ecuación utilizada para realizar este cálculo es la siguiente:

$$[S^{2-}] \text{ o } [S] * \text{Volumen de H}_2\text{O (L)} = \text{mg del gas en solución.}$$

Ejemplo

En una mezcla de 10 mL de *n*-decano y 20 mL de H₂O, los datos reportados para espectrofotometría e ICP-OES fueron 1,5 y 421 ppm, respectivamente. Por lo tanto el cálculo de la masa de azufre en la fase acuosa, para ambos casos es la siguiente:

$$\text{mg } S^{2-} = 1,5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} * 0,02 \text{ L} = 0,03 \text{ mg} \quad (\text{ecuación 35})$$

$$\text{mg } S = 421 \frac{\text{mg}}{\text{L}} * 0,02 \text{ L} = 8,42 \text{ mg} \quad (\text{ecuación 36})$$

Anexo E.2 Cálculo de la masa de H₂S presente en el *n*-decano

Para este cálculo se procede de forma similar al cálculo del anexo D, solo que en este caso se considera la concentración de azufre en la fase orgánica y el volumen de *n*-decano.

$$[S] * \text{Volumen de } n\text{-decano (L)} = \text{mg de azufre en la fase orgánica.}$$

Ejemplo: en una mezcla de 15 mL de *n*-decano y 15 mL de H₂O, a 250 °C, la concentración de azufre total es 5894 ppm. Por lo tanto el cálculo de la masa de azufre en la fase orgánica es el siguiente:

$$\text{mg } S = 5894 \frac{\text{mg}}{\text{L}} * 0,015 \text{ L} = 88,41 \text{ mg} \quad (\text{ecuación 37})$$

Anexo E.3 Cálculo de la solubilidad el H₂S de acuerdo con la Ley de Henry

Se consideran las dos ecuaciones planteadas por Henry, donde uno de ellas realiza los cálculos en función de la fracción molar (X):

$$P = K_H C \quad (\text{ecuación 38})$$

Ejemplo: condiciones del sistema: 0,56 psi de presión a 250 °C; la constante de Henry para el H₂O a esta temperatura es de 35,9 Bar/molal, por lo tanto:

$$\begin{aligned} C &= \frac{P_{H_2S}}{K_H} = \frac{0,56 \text{psi} / 14,5 \text{psi} / \text{Bar}}{35,9 \text{ Bar} / \text{molal}} \\ &= 0,001075 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} * \frac{34,082 \text{ g}}{1 \text{ mol}} * \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \\ &= 37,21 \text{ mg} / \text{kg} \quad (\text{ecuación 39}) \end{aligned}$$

Para el cálculo de la fracción molar a partir del resultado anterior, se realiza de la siguiente manera (considerando 30 mL de volumen de agua):

$$\begin{aligned} X_{H_2S} &= \frac{n_{H_2S}}{n_{H_2S} + n_{H_2O}} \\ &= \frac{0,001085 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} * 30 \text{ mL}}{(0,001075 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} * 30 \text{ mL} + (30 \text{ mL} * \frac{1 \text{ g}}{1 \text{ mL}} * \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}}))} \\ &= 1,95 \times 10^{-6} \quad (\text{ecuación 40}) \end{aligned}$$

Por otro lado, al hacerse este cálculo para el *n*-decano a 150 y 250 °C (ctte. De Henry de 8,86 y 11,5 MPa respectivamente), quedaría de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
X = \frac{P}{K_H} &= \frac{0,56 \text{ psi} / 145 \text{ psi/MPa}}{8,86 \text{ MPa}} = \frac{4,35 \times 10^{-4} * 10 \text{ mL} * \frac{0,73 \text{ g}}{1 \text{ mL}} * \frac{1 \text{ mol}}{142 \text{ g}}}{1 - 4,35 \times 10^{-4}} \\
&= 2,24 \times 10^{-5} \text{ mol} = \frac{2,24 \times 10^{-5} \text{ mol}}{0,01 \text{ L}} * \frac{142 \text{ g}}{1 \text{ mol}} * \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \\
&= 318,08 \text{ mg/L} \qquad \qquad \qquad \text{(ecuación 41)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
X = \frac{P}{K_H} &= \frac{0,56 \text{ psi} / 145 \text{ psi/MPa}}{11,5 \text{ MPa}} = \frac{3,35 \times 10^{-4} * 10 \text{ mL} * \frac{0,73 \text{ g}}{1 \text{ mL}} * \frac{1 \text{ mol}}{142 \text{ g}}}{1 - 3,35 \times 10^{-4}} \\
&= 1,72 \times 10^{-5} \text{ mol} = \frac{1,72 \times 10^{-5} \text{ mol}}{0,01 \text{ L}} * \frac{142 \text{ g}}{1 \text{ mol}} * \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \\
&= 244,24 \text{ mg/L} \qquad \qquad \qquad \text{(ecuación 42)}
\end{aligned}$$

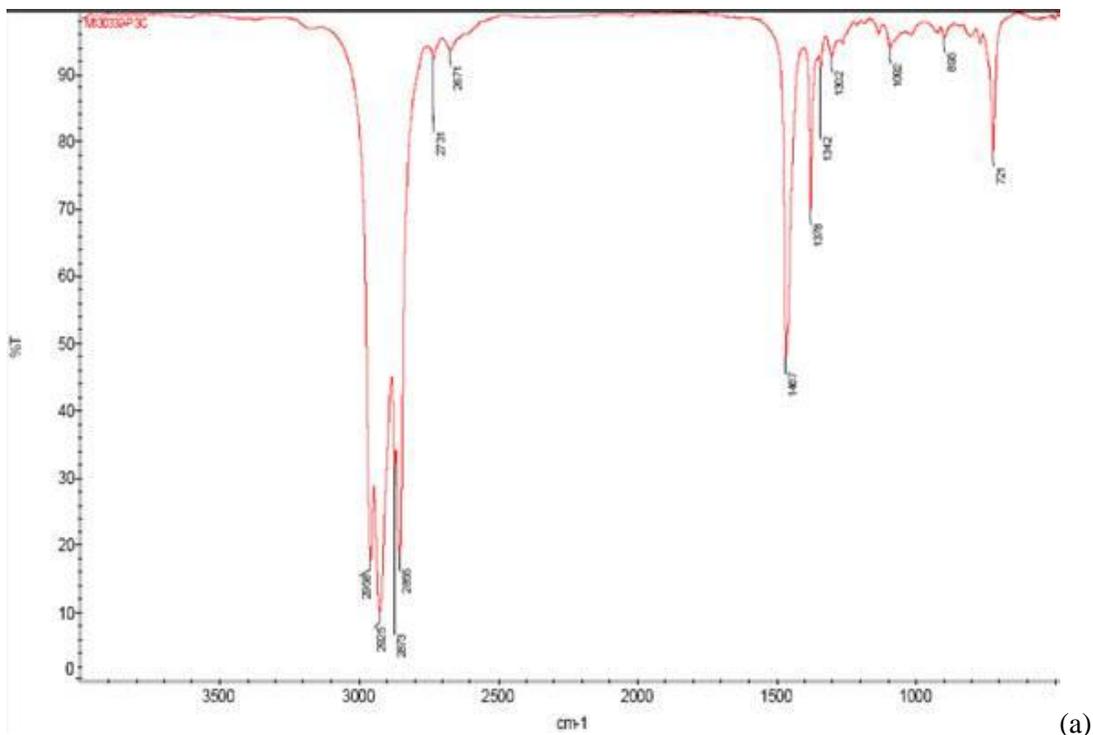
Anexo F. Cantidad de H₂S (psi) inyectado en cada ensayo

Temp. °C	Solución de NaCl/ <i>n</i> -decano (mL)	Ensayo	Presión inicial (psi)	Presión final (psi)	Presión de la mezcla inyectada(psi)
150	30/0	1	62,97	717	654,0
		2	40	721,79	681,8
	20/10	3	74,54	691	616,5
		4	49	667	618,0
	15/15	5	63,6	710	646,4
		6	52,39	702	649,6
	10/20	7	64,38	702	637,6
		8	60	703	643,0
	0/30	9	28,92	703,84	674,9
		10	29	697	668,0
250	30/0	11	396	713	317,0
		12	475,26	702,6	259,2
	20/10	13	443	732	289,0
		14	483,1	726,18	243,1
	15/15	15	556,23	710	153,8
		16	631,18	728	96,8
	10/20	17	416,57	700,94	289,4
		18	293	721	428,0
	0/30	19	140,28	696	557,7
		20	152,32	705,32	553,0

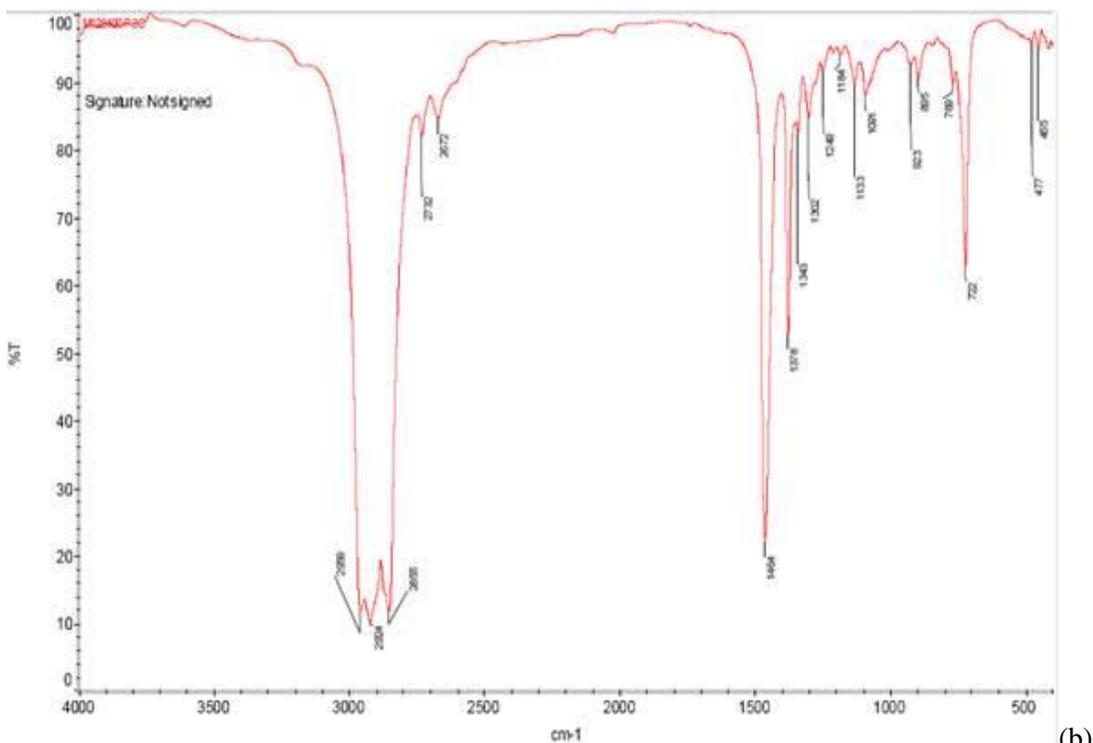
Presión inicial: corresponde a la presión alcanzada por el reactor, antes de inyectar el H₂S.

Presión final: corresponde a la presión alcanzada por el reactor después de inyectar el H₂S.

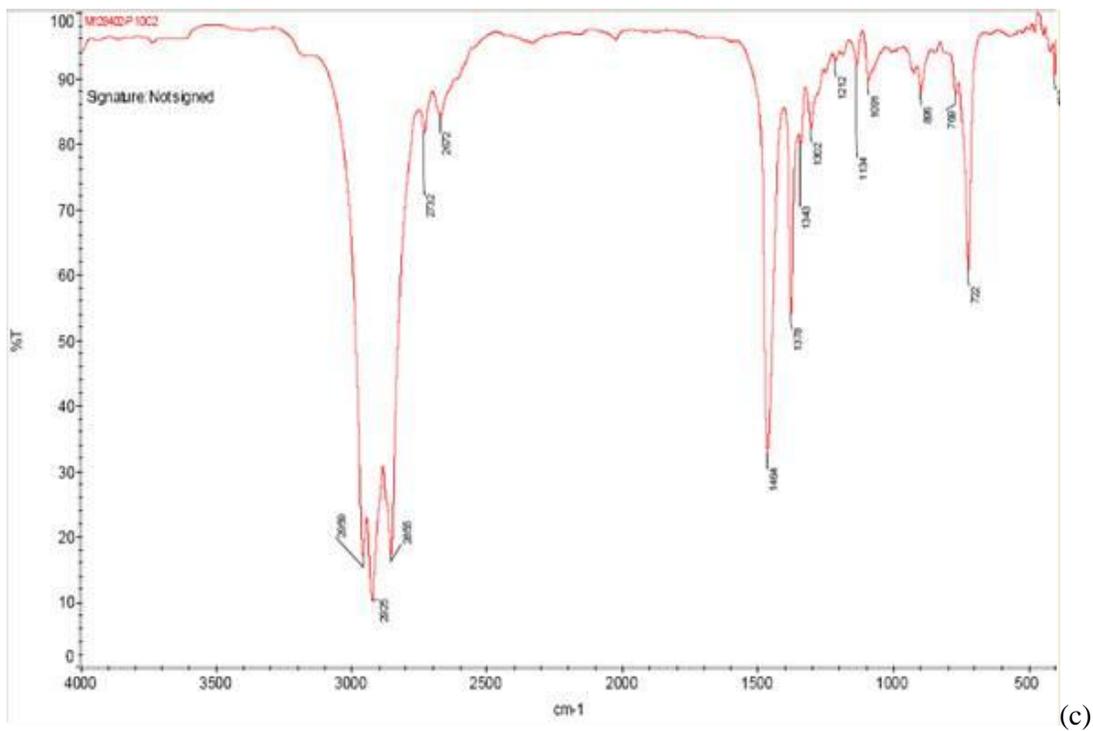
Anexo G.1 Espectros de infrarrojo para las muestras orgánicas de las mezclas de solución de NaCl/*n*-decano 20/10 (a), 10/20 (b) y 0/30 (c) a 150 °C.



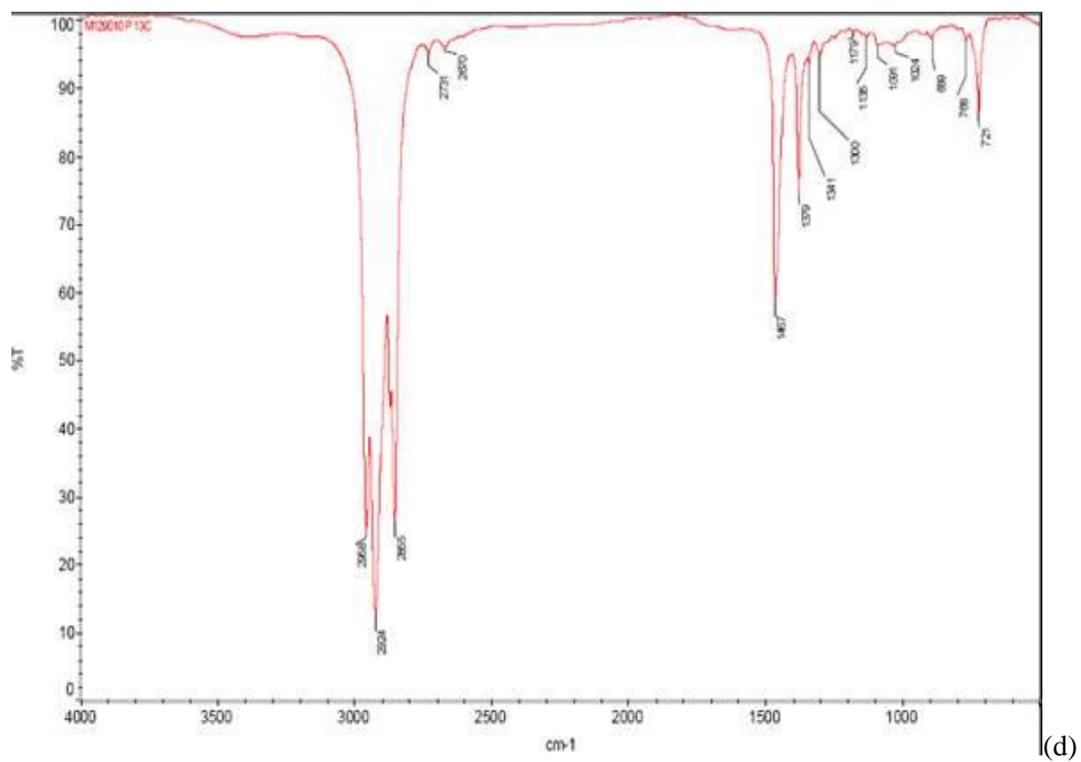
(a)

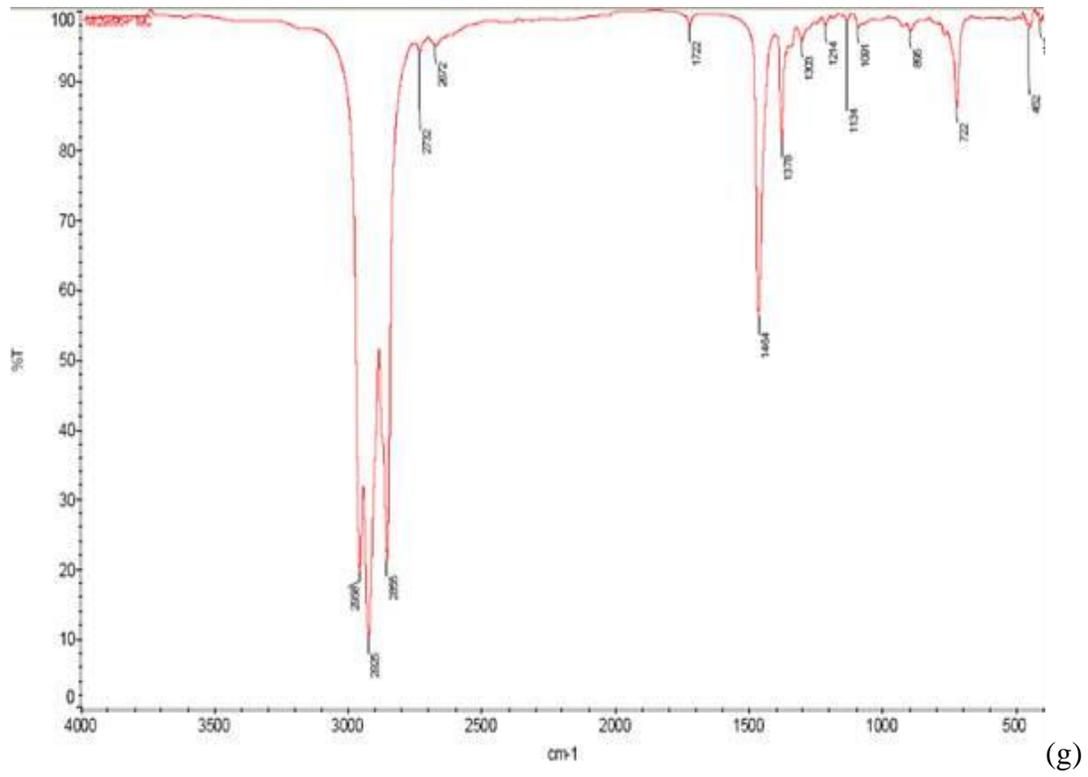
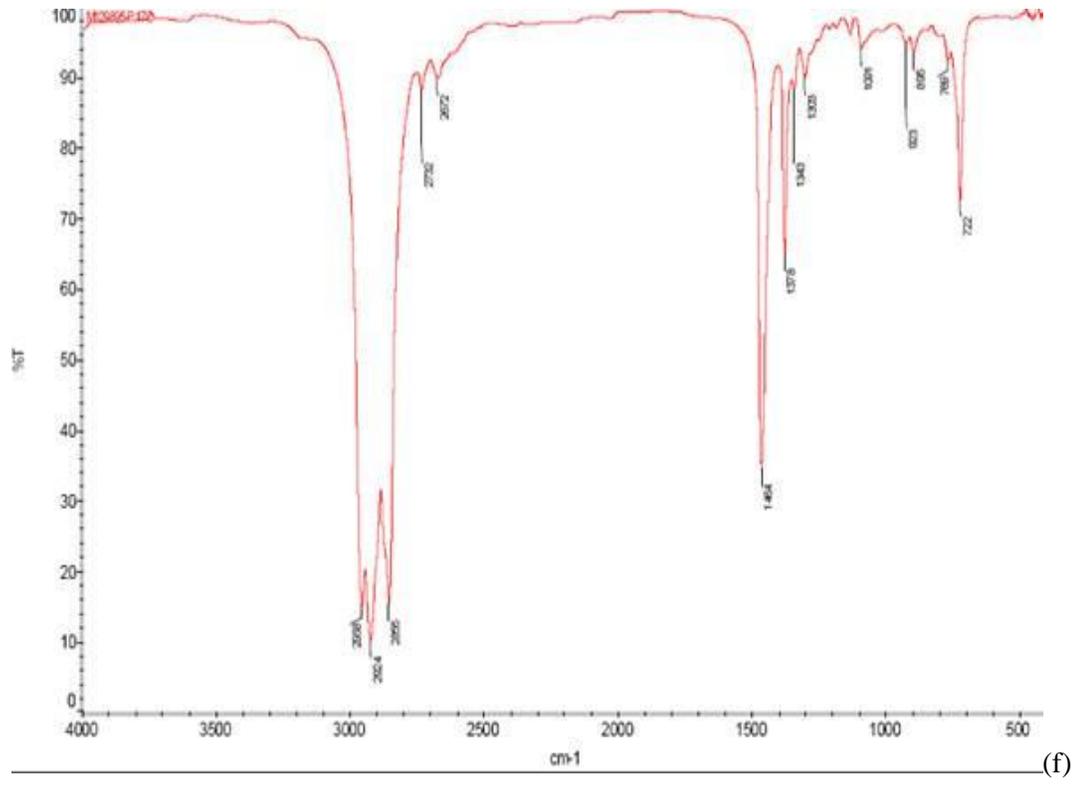


(b)



Anexo G.2 Espectros de infrarrojo para las muestras orgánicas de las mezclas de solución de NaCl/*n*-decano 20/10 (d), 10/20 (e) y 0/30 (f) a 250 °C.





Anexo H.1 Concentración de H₂S en la fase acuosa por ICP-OES y espectrofotometría a 150°C.

Solución de NaCl/n-decano (mL)	T(°C)	Muestra	ICP-OES		Espectrofotometría		pH
			[S] (mg/L)	mg de S	[S ²⁻] (mg/L)	mg de S ²⁻	
30/0	150,2	1.1	425	12,75	2,2	0,067	2,9
		1.2	420	12,60			
		1.3	406	12,18			
		1.4	305*	9,15			
	150,8	2.1	157	4,71	0,4	0,013	3,12
		2.2	157	4,71			
		2.3	156	4,68			
		2.4	124*	3,72			
20/10	149,9	3.1	413	8,26	1,973	0,030	3,8
		3.2	428	8,56			
		3.3	450	9,00			
		3.4	244*	4,88			
	151,7	4.1	171	3,42	1,52	0,039	3,0
		4.2	182	3,64			
		4.3	172	3,44			
15/15	150,0	5.1	367	5,505	4,27	0,032	3,5
		5.2	247	3,705			
		5.3	57*	0,855			
	150,6	6.1	170	2,55	2,15	0,064	3,33
		6.2	173	2,60	0,186*	0,025	
10/20	150,0	7.1	390	3,90	2,84	0,028	4,0
		7.2	282*	2,82	n/a	n/a	
	150,7	8.1	323	3,23	0,925	0,009	4,0
		8.2	241*	2,41	n/a	n/a	
0/30	n/a						
	n/a						

* = muestras que no fueron tratadas con NaOH

Anexo H.2 Concentración de H₂S en la fase acuosa obtenidos por ICP-OES y espectrofotometría a 250°C.

Solución de NaCl/n-decano (mL)	T(°C)	Muestra	ICP-OES		Espectrofotometría		pH
			[S] (mg/L)	mg de S	[S ²⁻] (mg/L)	mg de S ²⁻	
30/0	237,3	11.1	205	6,15	1,423	0,043	6,3
		11.2	142	4,26			
		11.3	127	3,81			
		11.4	44*	1,32	0,003*	0,0001	
		11.5	43*	1,29			
	243,1	12.1	312	9,36	2,97	0,089	5,4
		12.2	353	10,59			
		12.3	230	6,90			
		12.4	87*	2,61	0,037*	0,001	
		12.5	85*	2,55			
20/10	240,9	13.1	309	6,18	2,467	0,049	5,83
		13.2	321	6,42			
		13.3	281	5,62			
		13.4	75*	1,50	2,10*	0,04	
	239,4	14.1	295	5,90	1,48	0,03	5,21
		14.2	293	5,86			
		14.3	338	6,76			
15/15	249,3	15.1	399	5,99	6,68	0,10	5,0
		15.2	342	5,13	2,35*	0,035	
	249,1	16.1	230	3,45	0,96	0,0144	4,2
		16.2	150*	2,25			
10/20	250,4	17.1	603	6,03	4,787	0,048	6,12
	250,6	18.1	476	4,76	3,1	0,031	4,5
0/30	n/a						
	n/a						

* = muestras que no fueron tratadas con NaOH

Anexo H.3 Abundancias relativas (%) de los compuestos orgánicos por GC-MS a 150 °C

Temperatura °C	150			
Solución de NaCl/ <i>n</i> -decano (mL)	20/10	15/15	10/20	0/30
Compuesto	Abundancia relativa en %			
Metanol*				
Diclorometano*				
5-metil-Nonano				
3-metil-Nonano		80,9	71,4	95,6
Decano* ²				
7λ4-[1,2]ditiol [1,5-b][1,2]Oxatiol	3,7			
5-Decanona			1,8	1,2
3-Decanona			<0,01	0,6
2-Decanona			1,8	1,0
2,6-dimetil-Heptano-2-ol			1,8	0,6
Dodecano		1,4		
2-Decanol			<0,01	0,2
4,6-dimetil-Dodecano		1,4		
Tridecano		5,5		
1-metil-Naftaleno		4,1		
2-metil-Naftaleno		2,7		
2,6,10-trimetil-Dodecano		1,4		
Tetradecano		4,1		
N.I Posible compuesto azufrado (1)	5,6	16,4		
1,7-dimetil-Naftaleno		2,7		
2-metil-Pentadecano				
Pentadecano		2,7		
Hexadecano		2,7	3,6	0,6
Heptadecano			1,8	
5,7-Dietil-1,2,3,4,6-Pentatiepano	33,3			
Octadecano			3,4	
Nonadecano			3,4	
9-metil-heptadecano				
Eicosano			5,4	0,20
Heneicosano			5,4	
Docosano				0,7
Tricosano				0,7
Tetracosano				1,6
Pentacosano				2,3

Continuación tabla Anexo H.3

	10/20	15/15	10/20	0/30
Ftalato de di-isoctilo	57,4	17,8		
Hexacosano				4,0
Heptacosano				6,4
Octacosano				11,1
Nonacosano				19,5
Triacontano				19,1
Hentriacontano				16,2
Dotriacontano				12,3

Cuadros en blanco, compuestos no determinados.

* = Solvente utilizado en la disolución de las muestras

*² = matriz de la muestra

Nota: los resultados en la tabla representan valores promedios de duplicados de una misma muestra

Anexo H.4 Abundancias relativas (%) de los compuestos orgánicos por GC-MS a 250 °C.

Temperatura °C	250			
Solución de NaCl/ <i>n</i> -decano (mL)	20/10	15/15	10/20	0/30
Compuesto	Abundancia			
Metanol*				
Diclorometano*				
Ciclohexano	53,2			
3,4,5-trimetil-Heptano		11,5	7,4	8,3
5-metil-Nonano	2,1	12,0		
3-metil-Nonano	19,9	72,3	90,7	88,2
Decano* ²				
1-dodecanol	24,6			
2-butil-5-etil-Tetrahidrofurano		4,4		
2-etil-5-metil-Tetrahidrofurano		3,5		
2-metil-5-pentil-Tetrahidrofurano		2,7		
7λ4-[1,2]ditiol [1,5-b][1,2]Oxatiol				
5-Decanona		2,4		
3-Decanona		1,5		
2-Decanona		1,2	0,8	
Tetradecano			0,2	0,5
N.I Posible compuesto azufrado (1)			0,2	0,8
N.I Posible compuesto azufrado (2)				1,0
Hexadecano			0,2	
1-propenil (2,4-dimetil-tien-5-il) disulfuro				0,5
Heptadecano				
5,7-Dietil-1,2,3,4,6-Pentatiepano		0,6	0,4	0,7
9-metil-heptadecano		2,4		
Heneicosano		1,2		
Docosano		1,8		
Ftalato de di-isooctilo		1,2		

Cuadros en blanco, compuestos no determinados.

* = Solvente utilizado en la disolución de las muestras

*² = matriz de la muestra

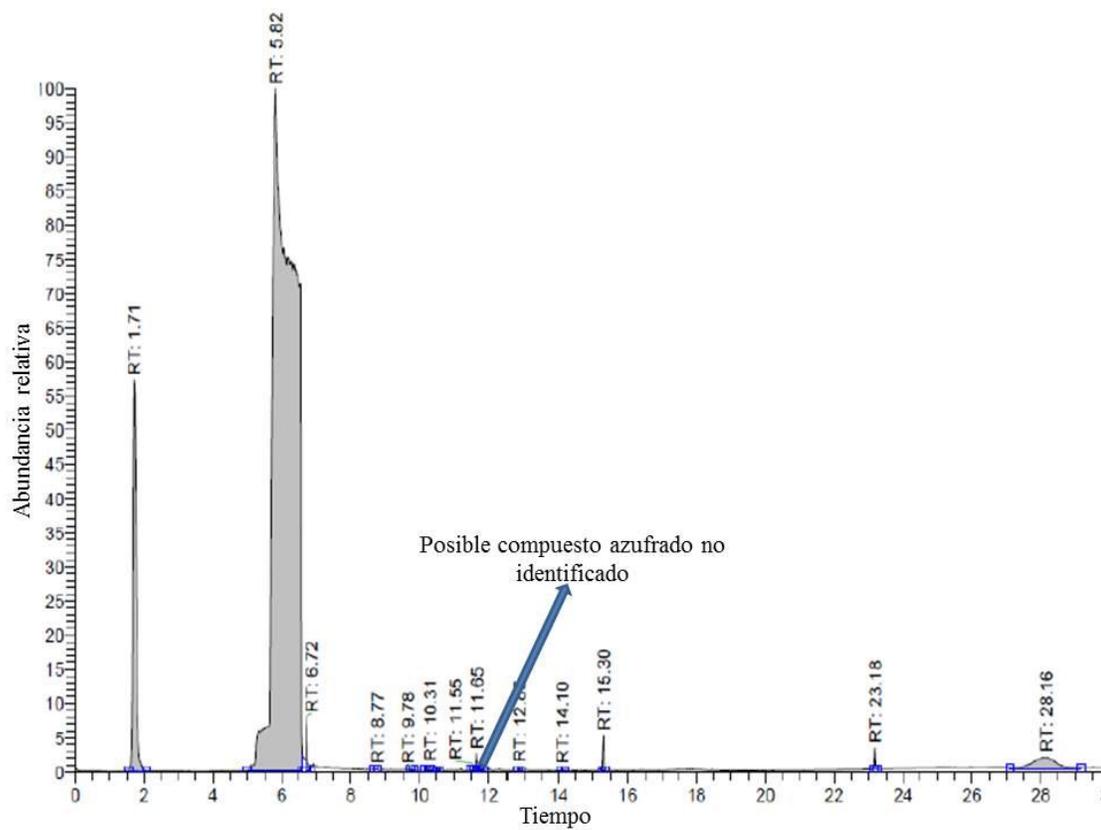
Nota: los resultados en la tabla representan valores promedios de duplicados de una misma muestra

Anexo H.5 Porcentaje de abundancia de los compuestos orgánicos en la fase orgánica a 150 y 250 °C.

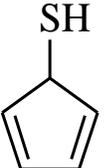
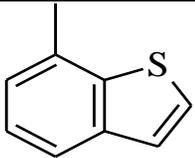
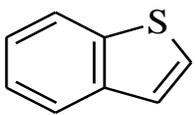
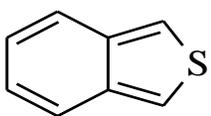
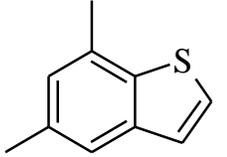
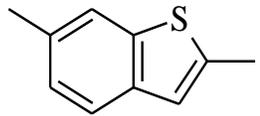
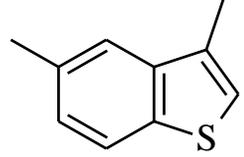
Temperatura (°C)	150				250			
Solución de NaCl (mL)	20	15	10	0	20	15	10	0
<i>n</i> -decano (mL)	10	15	20	30	10	15	20	30
Compuesto	% de azufre							
Isopropilmercaptano	0	0	0	0	0	0	0	1,0
C ₄ -Tiofeno (7)	0	0	0	0	0	0	0	0
7-Metilbenzotiofeno	0	0	0	0,3	0	0	0	0
C ₂ -Benzotiofeno (1)	0	1,4	0,1	0,1	0,1	0,3	0,4	0,1
C ₂ -Benzotiofeno (2)	0,8	0,0	0,1	0	0	0	0,4	0,1
2,4-Dimetilbenzotiofeno	0	1,3	0	0	0	0	0	1,3
2,6-Dimetilbenzotiofeno	0	0,0	0	0	0	0	0	0,3
3,5-Dimetilbenzotiofeno	0	0,0	0	0	0	0	0	0,1
C ₂ -Benzotiofeno (7)	0	0,2	0	0	0	0	0	0,1
Azufre elemental (1)	1,0	0	0	0	0	0	0	0
2,5,7-Trimetilbenzotiofeno	3,3	2,2	1,7	2,1	2,8	3,5	2,2	2,5
2-Metildifenilsulfuro	0	0	0,6	0	0	0	0	0
3-Metildifenilsulfuro	0,9	0,3	1,1	1,2	0,5	0,5	0,1	0,8
Dibenzotiofeno	5,9	2,5	0,4	0,2	0,7	0,9	0,3	6,5
Azufre elemental (2)	4,9	0	0	0	0	0	0	0
4-Metildibenzotiofeno	0	0	0,3	0	0	0	0	0
4-Etildibenzotiofeno	0	0,1	0,4	1,5	0	0	0	0,1
4,6-Dimetildibenzotiofeno	0	0	0	0,2	0	0	0	0
2,4-Dimetildibenzotiofeno	2,2	0,2	0	0	0,1	0,1	0,0	0,3
2-Propildibenzotiofeno	57,3	83,4	94,4	89,0	93,3	90,8	94,0	79,6
2,4,7-Trimetildibenzotiofeno	20,1	0	0	0	0	0	0	0
Azufrados C15+	0	0,1	0	4,5	0	0	0	0
Compuestos no identificados	3,6	8,3	0,9	0,8	2,6	3,9	2,5	7,3
[S] total, ppm	25	3236	296	178	3007	5894	1526	1253
mg de S total	0,2	48,5	5,9	5,328	30,07	88,41	30,5	37,6

0 = compuestos no detectados

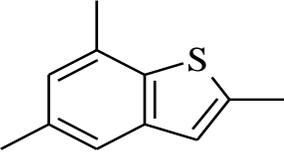
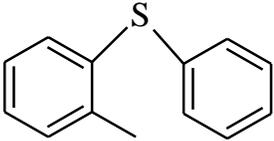
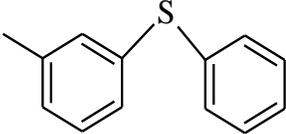
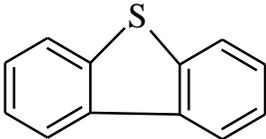
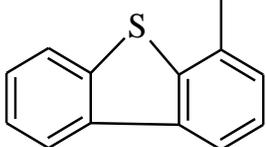
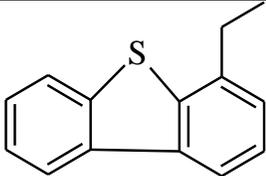
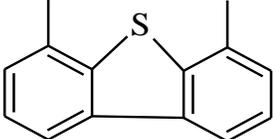
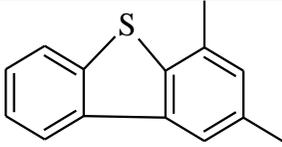
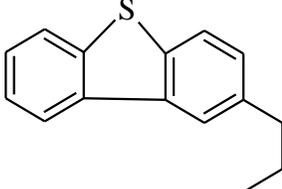
Anexo H.6 Cromatograma de la fase orgánica en la mezcla 1:1 a 250 °C



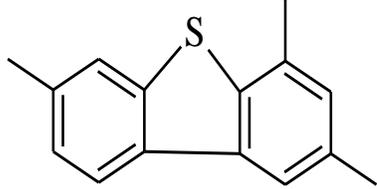
Anexo H.7 Estructuras de los compuestos orgánicos azufrados generados.

Tr	Estructura	Fórmula química	Compuesto orgánico azufrado
1,752		C_3H_8S	Isopropilmercaptano
16,904		C_4H_8S	C_4 -Tiofeno (7)
20,473		C_9H_8S	7-Metilbenzotiofeno
22,285		C_8H_6S	C_2 -Benzotiofeno (1)
22,488		C_8H_6S	C_2 -Benzotiofeno (2)
22,627		$C_{10}H_{10}S$	2,4-Dimetilbenzotiofeno
22,954		$C_{10}H_{10}S$	2,6-Dimetilbenzotiofeno
23,106		$C_{10}H_{10}S$	3,5-Dimetilbenzotiofeno

Continuación tabla Anexo H.7

24,409		$C_{11}H_{12}S$	2,5,7- Trimetilbenzotiofeno
26,559		$C_{13}H_{12}S$	2-Metildifenilsulfuro
26,820		$C_{13}H_{12}S$	3-Metildifenilsulfuro
28,532		$C_{12}H_8S$	Dibenzotiofeno
30,755		$C_{13}H_{10}S$	4-Metildibenzotiofeno
31,495		$C_{14}H_{12}S$	4-Etildibenzotiofeno
31,601		$C_{14}H_{12}S$	4,6- Dimetildibenzotiofeno
31,922		$C_{14}H_{12}S$	2,4- Dimetildibenzotiofeno
32,927		$C_{15}H_{14}S$	2-Propildibenzotiofeno

Continuación tabla Anexo H.7

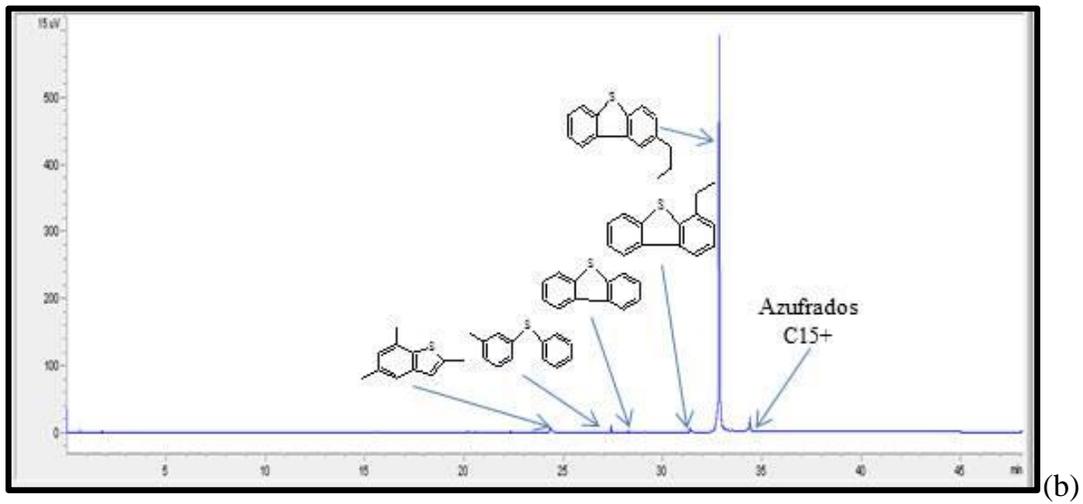
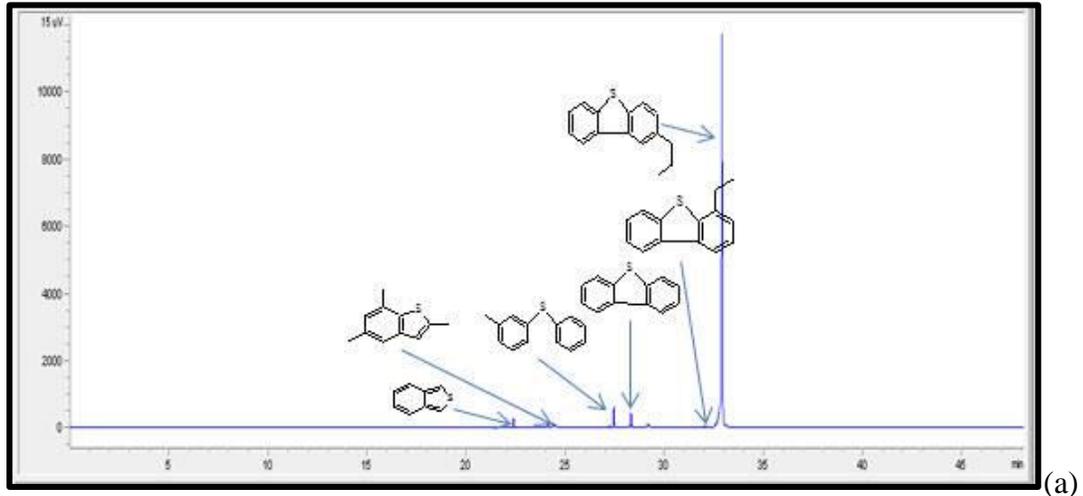
33,251		$C_{15}H_{14}S$	2,4,7- Trimetildibenzotiofeno
--------	---	-----------------	----------------------------------

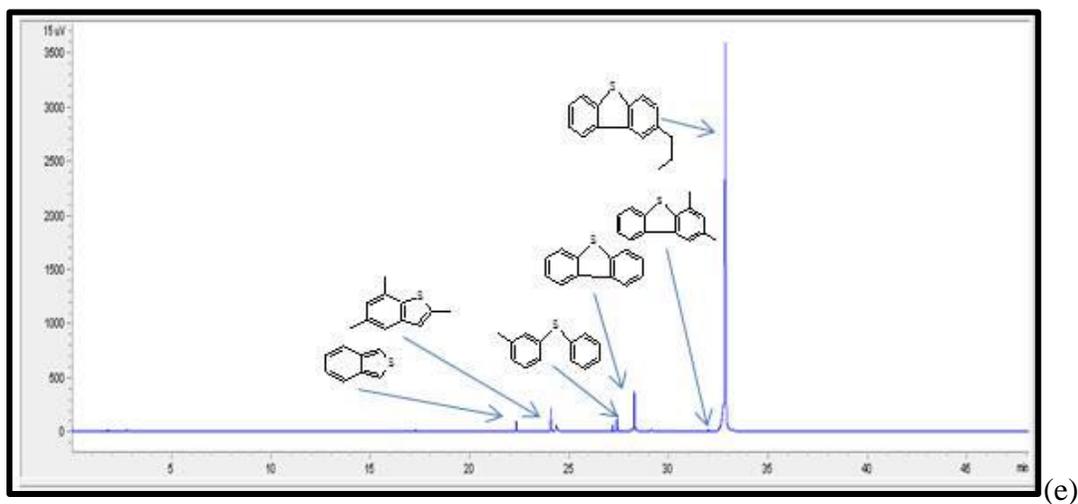
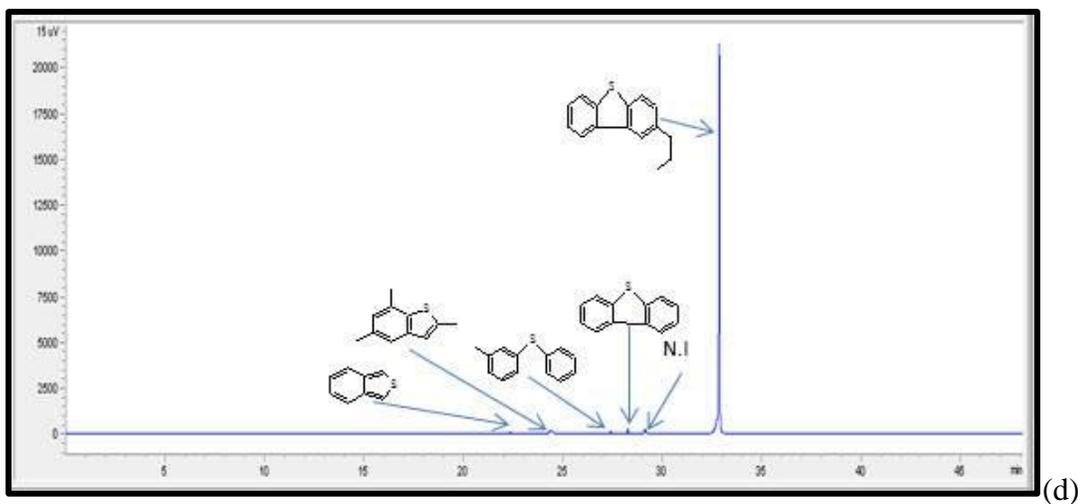
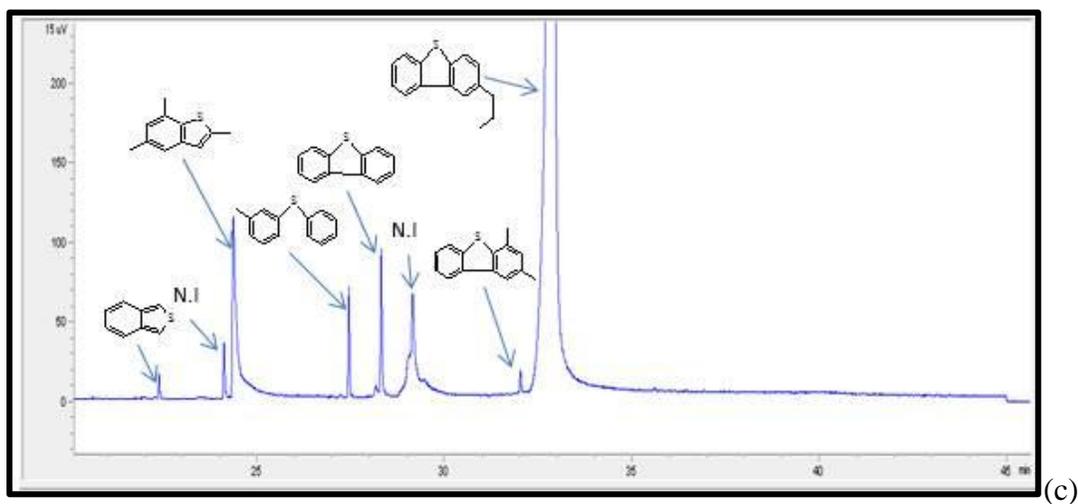
Tr = tiempo de retención

* = el tiempo de retención variaba para cada compuesto no identificado

n/a = no aplica

Anexo I.1 Cromatogramas de la fase orgánica en las mezclas de solución de NaCl/*n*-decano 15/15 (a) y 0/30 (b) a 150 °C; y de las mezclas 10/20 (c), 15/15 (d) y 0/30 (e) a 250 °C.





Contacto

jmsalazarr1990@gmail.com

themaster_675@hotmail.com