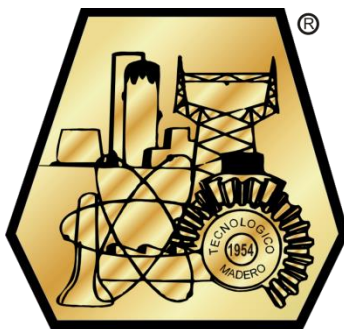


DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

**“ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE CRUDO EN
NÚCLEOS DE ROCA ANÁLOGA POR EFECTO DE LA
TEMPERATURA APLICANDO LÍQUIDOS IÓNICOS COMO
EXTRACTANTES”**

Para obtener el grado de
Maestra en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta
Ing. Zayra Yareth Rodríguez Pérez
G10070835

Director de Tesis
Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas

Co-Director de Tesis
Dr. Héctor Hernández Escoto

"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

Cd. Madero, Tams., a 11 de Diciembre de 2017

OFICIO No.: U1.391/17
ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS

C. ING. ZAYRA YARETH RODRÍGUEZ PÉREZ
No. DE CONTROL G10070835
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE CRUDO EN NÚCLEOS DE ROCA ANÁLOGA POR EFECTO DE LA TEMPERATURA APLICANDO LÍQUIDOS IÓNICOS COMO EXTRACTANTES"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DRA.	NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
SECRETARIO:	DR.	HÉCTOR HERNÁNDEZ ESCOTO
VOCAL:	M.P	MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
SUPLENTE:	DR.	HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
DIRECTORA DE TESIS :	DRA.	NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DR.	HÉCTOR HERNÁNDEZ ESCOTO

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"®


DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN


SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo
Minuta



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tel. (833) 357 48 20. e-mail: itcm@itcm.edu.mx
www.itcm.edu.mx



Índice

	Pág.
Índice de figuras	iii
Índice de Tablas.....	v
RESUMEN	1
ABSTRACT.....	2
INTRODUCCIÓN.....	3
OBJETIVO.....	4
Objetivos Específicos.....	4
HIPÓTESIS.....	4
CAPÍTULO I Antecedentes	5
1.1 Petróleo.....	7
1.1.1 Origen del Petróleo	8
1.1.2 Composición del Petróleo	9
1.1.3 Clasificación del Petróleo	11
1.2 Generalidades de la estimulación de pozos petroleros.....	11
1.2.1 Rocas almacenadoras (Núcleos).....	11
1.2.2 Propiedades de la Roca Almacenadora.....	12
1.2.3 Propiedades del sistema roca-fluidos	13
1.3 Anfifílico	17
1.3.1 Surfactantes (sulfatos y fosfatos) / Líquidos Iónicos (heterociclos).....	17
1.3.2 Imbibición espontánea.....	19
CAPÍTULO II Efecto de la Temperatura en el Proceso de Extracción de Crudo con LI	23
2.1 Metodología	23
2.2 Material utilizado	24
2.3 Diseño de Experimentos	25
2.4 Preparación de la Salmuera	26
2.5 Técnicas de caracterización de las rocas análogas.....	26
2.5.1 Caracterización morfológica de los núcleos de yacimiento por microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de dispersión por rayos X (SEM/EDX).....	26
2.6 Técnicas de Caracterización del crudo para la obtención de parámetros:.....	27
2.6.1 Gravedad específica (°API)	27

2.6.2	Análisis S.A.R.A.	27
2.5.3	Espectroscopia Ultravioleta-Visible.....	28
2.6	Impregnación de los núcleos de yacimiento por el método de imbibición espontánea en celdas de Amott.	29
2.6.1	Metodología de imbibición	30
2.7	Extracción del crudo imbibido en la roca empleando temperatura.	34
CAPÍTULO III	Evaluación de Resultados.....	36
3.1	Caracterización de la roca Bedford	36
3.1.1	Roca Bedford sin impregnar.....	36
3.1.2	Roca Bedford impregnada.....	37
3.2	Caracterización del crudo.....	38
3.2.1	Gravedad API.....	38
3.2.2	Análisis S.A.R.A.	38
3.2.3	Espectroscopia ultravioleta-visible.....	39
3.2.4	Curva de Calibración.....	40
3.3	Imbibición de las rocas.....	42
3.4	Extracción de crudo por efecto de la temperatura en presencia de líquido iónico.....	44
3.5	Modelo de extracción	48
3.6	Porcentaje de Extracción.....	54
CONCLUSIONES GENERALES	56
BIBLIOGRAFÍA	58
ANEXO I	Síntesis de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII).	61
ANEXO II	Espectroscopia UV-Vis.....	63
ANEXO III	Espectros Ultravioleta-Visible	66
ANEXO IV	Espectro Ultravioleta-Visible de la roca análoga (Bedford)	70
ANEXO V	Construcción del modelo cinético de extracción mediante el software de Excel	71

Índice de figuras

	Pág.
Figura 1.1 Diversos cicloalcanos.....	9
Figura 1.2 Representación de los hidrocarburos aromáticos.	9
Figura 1.3 Representación de los alquenos.	10
Figura 1.4 Representación de los dienos.	10
Figura 1.5 Representación de los alquinos.....	10
Figura 1.6 Representación de la composición de un yacimiento.	14
Figura 1.7 Representación esquemática de las fuerzas intermoleculares.	15
Figura 1.8 Tipos de agregados tensoactivos.	17
Figura 1.9 Diagrama de disoluciones diluidas.	18
Figura 1.10 Moléculas tensoactivas.	19
Figura 1.11 Modelo esquemático del mecanismo de cambio de mojabilidad por surfactante catiónico.	21
Figura 1.12 Modelo esquemático del mecanismo de cambio de mojabilidad por surfactante aniónico.	22
Figura 2.1 Diagrama de la metodología seguida en el desarrollo del proyecto.....	23
Figura 2.3 Esquema de la celda Amott, donde se muestra las direcciones que los fluidos van siguiendo en un experimento de imbibición espontánea.....	30
Figura 2.4 Roca Bedford fraccionada.	30
Figura 2.5 Rocas Bedford con diferentes marcas de identificación.....	31
Figura 2.6 Registro de la masa inicial de la roca Bedford.	31
Figura 2.7 Rocas Bedford preparadas para el proceso de imbibición.....	32
Figura 2.8 Celda Amott en el proceso de imbibición.	32
Figura 2.9 Rocas Bedford impregnadas.....	33
Figura 2.10 Registro de la masa final, después de la imbibición, de la roca Bedford.	33
Figura 2.11 Proceso de triturado de las rocas Bedford.....	34
Figura 2.12 Baño de agitación Julaba SW22.....	35
Figura 2.13 Equipo Genesys 10S UV-VIS.	35
Figura 3.1 Micrografía electrónica de barrido de la roca Bedford antes de ser impregnada.....	36
Figura 3.2 Análisis elemental de la roca Bedford antes de su impregnación.	37
Figura 3.3 Micrografía electrónica de barrido de la roca Bedford después del proceso de imbibición.....	37
Figura 3.4 Análisis elemental de la roca Bedford después del proceso de imbibición.	38

Figura 3.5 Señales características del crudo a diferentes concentraciones.....	39
Figura 3.6 Gráfica de la curva de calibración para los tres compuestos característicos del crudo..	40
Figura 3.7 Gráfica resultante de los datos experimentales en UV a 50 °C.....	41
Figura 3.8 Gráfica de los compuestos nafténicos.	42
Figura 3.9 Cambio de masa en las rocas.	43
Figura 3.10 Porcentaje de ganancia de masa en las rocas.....	43
Figura 3.11 Porcentaje de ganancia de masa en el total de las rocas imbibidas.....	44
Figura 3.12 Gráfica del proceso de extracción, concentración vs. tiempo.	47
Figura 3.13 Gráfica del proceso de extracción, concentración/temperatura.....	47
Figura 3.14 Hoja de datos de Excel, donde se construyó el modelo cinético de extracción.	48
Figura 3.15 Ventana de la herramienta <i>solver</i> en Excel.....	49
Figura 3.16 Gráfica de la regresión lineal para la Cf.....	50
Figura 3.17 Gráfica de la regresión lineal para k.....	51
Figura 3.18 Gráfica de modelo cinético vs los datos experimentales a diferentes temperaturas. ..	53
Figura A.1.1 Reacción de síntesis de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII).....	61
Figura A.1.2 a) Sistema de reacción para LIII, b) Purificación de LIII mediante rotaevaporador y c) Purificación de LIII mediante filtración y lavados.	62
Figura A.2.1 Esquema de un espectrofotómetro común manual de doble haz para la región UV-visible.....	65
Figura A.3.1 Gráfica resultante de los datos experimentales en UV a 25°C.	66
Figura A.3.2 Gráfica resultante de los datos experimentales en UV a 30°C.	67
Figura A.3.3 Gráfica resultante de los datos experimentales en UV a 35°C.	67
Figura A.3.4 Gráfica resultante de los datos experimentales en UV a 40°C.	68
Figura A.3.5 Gráfica resultante de los datos experimentales en UV a 50°C.	68
Figura A.3.6 Gráfica resultante de los datos experimentales en UV a 55°C.	69
Figura A.3.7 Gráfica resultante de los datos experimentales en UV a 60°C.	69
Figura A.4.1 Hoja de datos de Excel a 30°C.....	71
Figura A.4.2 Hoja de datos de Excel a 35°C.....	71
Figura A.4.3 Hoja de datos de Excel a 40°C.....	72
Figura A.4.5 Hoja de datos de Excel a 45°C.....	72
Figura A.4.6 Hoja de datos de Excel a 50°C.....	72
Figura A.4.7 Hoja de datos de Excel a 55°C.....	73
Figura A.4.8 Hoja de datos de Excel a 60°C.....	73
Figura A.4.9 Hoja de datos de Excel a 65°C.....	73

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Reactivos utilizados para llevar a cabo el proyecto.....	24
Tabla 2.2 Líquido iónico utilizado en el proceso de extracción.	24
Tabla 2.3 Diseño de experimentos para el proyecto.	25
Tabla 3.1 Fracción S.A.R.A. del crudo aguacate.	39
Tabla 3.2 Porcentaje de ganancia de masa en las rocas.	42
Tabla 3.3 Absorbancias máximas.	45
Tabla 3.4 Concentración real de crudo extraído en las muestras sometidas al proceso de extracción.	46
Tabla 3.5 Valores de las variables calculadas para el modelo cinético de extracción.	50

RESUMEN

En este trabajo de investigación, se busca conocer el comportamiento de un surfactante en presencia de petróleo crudo simulando algunas condiciones de los reservorios petrolíferos; se presenta el estudio realizado al proceso de extracción de crudo de rocas análogas a las de yacimiento (roca Bedford), mediante la aplicación de un líquido iónico, exponiendo el sistema a diferentes temperaturas y tiempos de extracción.

La primera etapa del proyecto consistió en lograr la impregnación de las rocas análogas, por el proceso de imbibición espontánea en una celda Amott, así como la caracterización de las mismas realizándoles un análisis elemental de la roca y micrografías electrónicas de barrido, antes y después de imbibirlas con el crudo; al mismo tiempo, se caracterizó el petróleo a utilizar por un análisis S.A.R.A y de gravedad API.

En la segunda etapa, se realizó la extracción del crudo de las rocas imbibidas, en reactores tipo batch, para lo que se aplicó el líquido iónico seleccionado y se utilizó un rango de temperatura acorde al tipo de crudo empleado (de 25 a 65°C con diferencia de 5°C); esta extracción se realizó con variaciones del tiempo de exposición (de 1 a 6 horas con diferencia de 1 hora). Mostrando el impacto que tiene el aumento de temperatura y la influencia del tiempo de exposición en la extracción del crudo.

En una tercera etapa, se obtuvo la concentración en equilibrio del crudo extraído, de cada prueba realizada, para posteriormente obtener los porcentajes de extracción de cada sistema. Demostrando que la mayor influencia para realizar una extracción más eficiente, es una temperatura cercana a la de descomposición del crudo,

Y finalmente, se construyó un modelo cinético de extracción, que permite predecir el comportamiento del proceso extractivo, con un alto porcentaje de éxito.

ABSTRACT

This research inquiries to understand the behavior of a surfactant in the presence of crude oil, simulating some conditions of oil reservoirs; the study of the process of extracting oil from rocks analogous to reservoir rocks (Bedford rock) is presented by applying an ionic liquid, exposing the system to different temperatures and extraction times.

The first stage of the project consisted in achieving the impregnation of the analogous rocks, by the process of spontaneous imbibition in an Amott cell, as well as the characterization of this rocks, by performing an elementary analysis and scanning electron micrographs, before and after imbibition; at the same time, the oil to be used was characterized by an S.A.R.A analysis and API gravity.

In the second stage, the crude extraction of the imbibid rocks was carried out, in batch reactors; for which the selected ionic liquid was applied and a temperature range was used according to the type of crude employed (from 25 to 65 ° C with a difference of 5 ° C); this extraction was made with variations of the exposure time (from 1 to 6 hours with a difference of 1 hour). Showing the impact of the increase in temperature and the influence of exposure time in the extraction of crude oil.

In a third stage, the concentration in equilibrium of the extracted oil was obtained, from each test carried out, to later obtain the percentages of extraction of each system. It demonstrates the greatest influence to perform a more efficient extraction is a temperature close to the point of crude oil decomposition of,

And finally, a kinetic model of extraction was constructed, which allows to predict the behavior of the extractive process, with a high percentage of success.

INTRODUCCIÓN

A lo largo de la historia el petróleo ha sido una fuente de energía de gran importancia a nivel mundial. La vida sin el petróleo no podría ser como la conocemos.

Del crudo se obtiene gasolina y diésel, que se usan para generar electricidad, obtener energía calorífica para fábricas, hospitales y oficinas y diversos lubricantes para maquinaria y vehículos; además la industria petroquímica usa productos derivados para hacer plásticos, fibras sintéticas, detergentes, medicinas, conservadores de alimentos, hules y agroquímicos. En resumen, la vida como la conocemos, no podría existir sin la presencia del petróleo en estos últimos cientos de años.

Actualmente, las reservas de crudo ligero y mediano han disminuido en gran medida, por lo que se buscan métodos de extracción innovadores para tratar el crudo pesado y extra pesado.

Gran parte del petróleo queda atrapado en los yacimientos después del empleo de las técnicas de extracción convencionales. Sin embargo, varios métodos se han presentado para incrementar la recuperación de este petróleo; uno de ellos es el “fracking”, o fracturación hidráulica, lo que conlleva a una gran cantidad de agua a utilizar, además de los efectos de contaminación.

Otro método es la de deshidratación de crudos pesados y extra pesados mediante un esquema de dilución, que utiliza fracciones ligeras del crudo, por lo que puede resultar contraproducente. Un método alternativo es a través de la alteración de la mojabilidad de la roca, los métodos sugeridos para este fin abarcan el uso de aditivos químicos (como los tensoactivos o surfactantes y los líquidos iónicos).

En este proyecto se busca extraer el crudo de núcleos de yacimiento por efectos de la temperatura, en presencia de salmuera y un anfifílico (líquido iónico) para mejorar la extracción; afectando las fuerzas interfaciales entre el crudo emulsionado y la roca, permitiendo una extracción más fluida y con menor costo y recursos. Y así, incrementar la producción y extracción del crudo que, en determinado momento, no se consideró como extraíble.

OBJETIVO

Estudiar el efecto de la temperatura en el proceso extractivo de crudo de núcleos de roca análoga (Bedford) aplicando surfactantes iónicos de características anfifílicas.

Objetivos Específicos

- Caracterizar los núcleos de roca análoga por Microscopia Electrónica de Barrido con Espectrometría por Dispersión de energías de rayos X (SEM/EDX).
- Caracterizar el crudo para la obtención de los parámetros necesarios en el análisis de recuperación mejorada como son: gravedad específica ($^{\circ}$ API) y composición (S.A.R.A.).
- Impregnar los núcleos de yacimiento por el método de imbibición espontánea en celdas de Amott.
- Evaluar de forma cuantitativa el efecto de la temperatura y el tiempo en el proceso extractivo del crudo imbibido en los núcleos de estudio.
- Generar un método para cuantificar la cantidad de crudo extraído.
- Obtener un modelo cinético que describa el proceso de extracción.

HIPÓTESIS

El uso de líquidos iónicos de características anfifílicas es eficiente en la modificación de propiedades de transporte de crudo, considerando lo anterior, se planteará la aplicación de estos compuestos, que poseen las características fisicoquímicas clásicas (baja presión de vapor a presiones y temperaturas moderadas, baja volatilidad, punto de ebullición, presión crítica, además de otras propiedades como tensión superficial, conductividad térmica, etc.) y además, presentan las propiedades tensoactivas de los surfactantes aniónicos, las cuales facilitarán el proceso de la extracción de crudo en los yacimientos, lo que se atribuye a un posible cambio en las fuerzas interfaciales entre el crudo emulsionado y la roca.

La caracterización de las rocas y del crudo, así como la aplicación de los líquidos iónicos en un sistema de tanque a temperatura controlada, ayudarán a demostrar lo planteado.

CAPÍTULO I

Antecedentes

Actualmente, con la disminución de crudos ligeros y la obtención de aceites pesados durante la extracción de yacimientos, se buscan métodos alternativos que permitan la recuperación mejorada en los pozos petroleros. El estudio de las fuerzas relacionadas entre el aceite y la roca permite describir de una forma real, lo que pasa dentro del sistema petrolífero.

G. Izquierdo y A. Paredes en su estudio “Petrología sedimentaria de núcleos de rocas de pozos petroleros”, observan el lugar donde se colectan las muestras, y se realizan estudios macroscópicos y de técnicas de caracterización para evaluar los ambientes de deposición. Estos estudios proporcionan información detallada sobre los procesos, condiciones de deposición y diagénesis que ocurren en las rocas sedimentarias. [1]

E. A. Contreras y P. García en su artículo “Importancia de las actividades de planificación, corte, manejo y análisis de los núcleos de perforación de pozos petroleros”, abordan la relevancia que tienen las actividades de corte, manejo y análisis de laboratorio, de los núcleos de perforación de pozos petroleros para la evaluación de las formaciones geológicas, en relación con la caracterización, la evaluación y el aprovechamiento de los yacimientos petroleros. la porosidad, la permeabilidad, la compresibilidad del volumen de poros, el factor de resistividad de la formación, el exponente de saturación, la velocidad de las ondas acústicas P y S, las permeabilidades relativas, las presiones capilares, las constantes elásticas y otras propiedades mecánicas, el coeficiente de dilatación térmica, la conductividad térmica, la difusividad térmica y el calor específico. [2]

Q.R. Passey y col., en su estudio de “Aceite Propenso de fuente de roca a reservorios productores de gas de ligero - caracterización geológica y petrofísica de los yacimientos de

gas ligero no convencionales”, determinan que la porosidad y la permeabilidad de las rocas son un reto debido a las partículas pequeñas y los poros dentro de la matriz, agregando la aparición de poros conectados dentro de la materia orgánica (hidrocarburo húmedo). [3]

C. E. Ubani, Y. B. Adeboye, A. B. Oriji en su documento, “Avances en la extracción de núcleos y análisis de núcleos para la evaluación de la formación reservorio”, proporcionan una visión general de la evolución y las tendencias recientes y emergentes en la tecnología de la restauración y el análisis de núcleos como para mejorar los procesos de evaluación del yacimiento. [4]

H. Meléndez y col., en su “Estudio experimental de la alteración de la mojabilidad mediante el uso de un surfactante extraído del aceite del pino TOFA en el sistema crudo liviano/agua/SiO₂”, concluyeron que gran parte del petróleo queda atrapado en los yacimientos después del empleo de métodos convencionales de extracción de petróleo. Los métodos sugeridos para este fin abarcan el uso de aditivos químicos, como por ejemplo los surfactantes. En este trabajo el interés radica en evaluar la factibilidad técnica de emplear un surfactante natural para alterar la mojabilidad de un sistema modelo aceite/agua/SiO₂, a través de la medición de ángulos de contacto. Los resultados reflejan la factibilidad de uso del surfactante natural como alterante de la mojabilidad para superficies minerales que posean diferentes condiciones de mojado (mojado al agua, intermedio o al crudo). [5]

J. Puckette and J. C. Pashin, en su artículo “Petrofísica y caracterización de la roca estrecha para la aplicación de estimulación mejorada y tecnología de producción de esquisto”, el flujo de trabajo emplea una amplia gama de técnicas petrológicas y petrofísicas que se dirige a la comprensión de la estructura de la tela y de poro de esquisto, cómo fluidos se mueven a través de esquisto, y cómo reacciona con fluidos de esquisto. técnicas petrofísicas para ser empleadas incluyen porosimetría, permeametría, y la investigación de adsorción. [6]

M. A. Andersen, B. Duncan, R. McLi, en su estudio “Los núcleos en la evaluación de las formaciones”, se propone realizar análisis de las muestras de rocas obtenidas en el fondo del pozo para obtener información sobre, la litología, la porosidad, la permeabilidad, la saturación de fluido y otras propiedades para ayudar a los operadores a caracterizar la naturaleza compleja del yacimiento. [7]

M. A. Kassab, M. A. Teama, B. A. Cheadle, E. S. El-Din, I. F. Mohamed, M. A. Mesbah en su artículo “Caracterización de los yacimientos de la Formación Baja Abu Madi utilizando los datos del análisis de núcleos: Campo de gas El-Wastani, Egipto”, concluyen que la calidad del yacimiento es muy variable y representa el principal riesgo en la localización de nuevos pozos de delineación y desarrollo en el campo. [8]

1.1 Petróleo

De fórmula general C_nH_{2n+2} , es una mezcla homogénea de compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos insolubles en agua. También es conocido como petróleo crudo o simplemente crudo.

Se produce en el interior de la Tierra, por transformación de la materia orgánica acumulada en sedimentos del pasado geológico y puede acumularse en trampas geológicas naturales, de donde se extrae mediante la perforación de pozos.

El petróleo no se encuentra distribuido de manera uniforme en el subsuelo hay que tener presencia de al menos cuatro condiciones básicas para que éste se acumule:

Debe existir una roca permeable de tal forma que, bajo presión el petróleo pueda moverse a través de los poros microscópicos de la roca.

Además de la presencia de una roca impermeable, que evite la fuga del aceite y gas hacia la superficie.

En conjunto el yacimiento debe comportarse como una trampa, ya que las rocas impermeables deben encontrarse dispuestas de tal forma que no existan movimientos laterales de fuga de hidrocarburos.

Y finalmente, debe existir material orgánico suficiente y necesario para convertirse en petróleo por el efecto de la presión y temperatura que predomine en el yacimiento. [9]

1.1.1 Origen del Petróleo

Existen varias teorías sobre la formación del petróleo. Sin embargo, la más aceptada es la teoría orgánica que supone que se originó por la descomposición de los restos de animales y algas microscópicas acumuladas en el fondo de las lagunas y en el curso inferior de los ríos.

Esta materia orgánica se cubrió paulatinamente con capas cada vez más gruesas de sedimentos, al abrigo de las cuales, en determinadas condiciones de presión, temperatura y tiempo, se transformó lentamente en hidrocarburos (compuestos formados de carbono e hidrógeno), con pequeñas cantidades de azufre, oxígeno, nitrógeno, y trazas de metales como hierro, cromo, níquel y vanadio, cuya mezcla constituye el petróleo crudo.

Las exploraciones petroleras se iniciaron hace más de cien años (en 1859, Edwin Drake encontró petróleo en Pennsylvania, a una profundidad de sólo 69 pies), cuando las perforaciones se efectuaban cerca de filtraciones de petróleo; las cuales indicaban que el petróleo se encontraba bajo la superficie. Actualmente, se utilizan técnicas complejas, como mediciones sísmicas e imágenes de satélite. Potentes computadoras asisten a los geólogos para interpretar sus descubrimientos. Pero, finalmente, sólo la perforadora puede determinar si existe o no petróleo bajo la superficie. [10]

1.1.2 Composición del Petróleo

El petróleo está formado principalmente por hidrocarburos, que son compuestos de hidrógeno y carbono, en su mayoría parafinas, naftenos y aromáticos. Junto con cantidades variables de derivados saturados homólogos del metano (CH_4).

Cicloalcanos o cicloparafinas-naftenos: hidrocarburos cíclicos saturados, derivados del ciclopropano (C_3H_6) y del ciclohexano (C_6H_{12}), figura 1.1. Muchos de estos hidrocarburos contienen grupos metilo en contacto con cadenas parafínicas ramificadas. Su fórmula general es C_nH_{2n} .

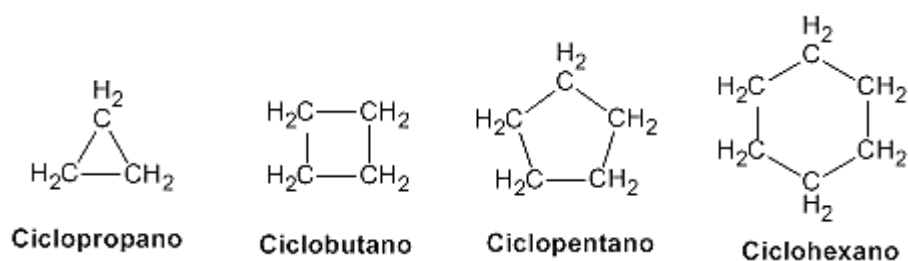


Figura 1.1 Diversos cicloalcanos.

Hidrocarburos aromáticos: hidrocarburos cíclicos insaturados constituidos por el benceno (C_6H_6) y sus homólogos, figura 1.2. Su fórmula general es C_nH_n .

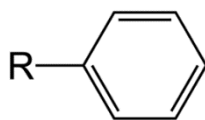


Figura 1.2 Representación de los hidrocarburos aromáticos.

Alquenos u olefinas: moléculas lineales o ramificadas que contienen un enlace doble de carbono ($-\text{C}=\text{C}-$), figura 1.3. Su fórmula general es C_nH_{2n} . Tienen terminación "-eno".

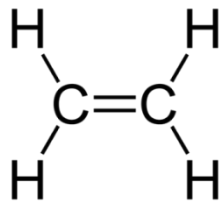


Figura 1.3 Representación de los alquenos. [15]

Dienos: Son moléculas lineales o ramificadas que contienen dos enlaces dobles de carbono. Se representa en la figura 1.4 y su fórmula general es C_nH_{2n-2} .

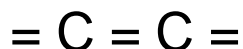


Figura 1.4 Representación de los dienos.

Alquinos: moléculas lineales o ramificadas que contienen un enlace triple de carbono, figura 1.5. Su fórmula general es: C_nH_{2n-2} . Tienen terminación "-ino".

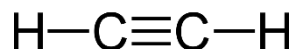


Figura 1.5 Representación de los alquinos.

Además de hidrocarburos, el petróleo contiene otros compuestos que se encuentran dentro del grupo de orgánicos, entre los que destacan sulfuros orgánicos, compuestos de nitrógeno y de oxígeno. También hay trazas de compuestos metálicos, tales como sodio (Na), hierro (Fe), níquel (Ni), vanadio (V) o plomo (Pb). Asimismo, se pueden encontrar trazas de porfirinas. Estos compuestos son concentrados en las fracciones pesadas de destilación y en los residuos durante el refinado. Se hace referencia a ellos frecuentemente como asfaltenos.

1.1.3 Clasificación del Petróleo

La industria petrolera clasifica el petróleo crudo según su lugar de origen y también con base a su densidad o gravedad API. [11]

Relacionándolo con su gravedad API el American Petroleum Institute clasifica el petróleo en:

- Crudo liviano o ligero: tiene gravedades API mayores a 31,1 °API
- Crudo medio o mediano: tiene gravedades API entre 22,3 y 31,1 °API.
- Crudo pesado: tiene gravedades API entre 10 y 22,3 °API.
- Crudo extra pesado: gravedades API menores a 10 °API.

1.2 Generalidades de la estimulación de pozos petroleros

1.2.1 Rocas almacenadoras (Núcleos)

El estudio de sedimentos y rocas sedimentarias se inicia con la observación megascópica en el lugar donde se colecta la muestra (núcleos obtenidos en la perforación de pozos petroleros) y en el laboratorio. Un estudio completo incluye desde simples observaciones macroscópicas (examen detallado de estructuras sedimentarias, litología, contenido de fósiles, etc.) hasta la aplicación de una serie de técnicas instrumentales que en conjunto permiten definir los ambientes de depósito; así como los eventos físicos y químicos que han ocurrido en un ambiente sedimentario particular. [1]

En otras palabras, la naturaleza de la exploración del subsuelo obliga a las compañías de petróleo y gas a investigar cada yacimiento en forma remota, principalmente mediante registros de pozos, levantamientos sísmicos y pruebas de pozos.

Los núcleos proporcionan datos esenciales para la exploración, evaluación y producción de yacimientos de petróleo y gas. Estas muestras de rocas permiten que los

geocientíficos examinen directamente las secuencias depositacionales penetradas por una barrera de perforación. Además, brindan evidencias directas de la presencia, distribución y capacidad de producción de hidrocarburos y permiten la revelación de variaciones en los rasgos del yacimiento, que podrían no haber sido detectadas a través de las mediciones derivadas de los registros de fondo de pozo solamente.

Mediante la medición y análisis de la porosidad, permeabilidad y saturación de fluido, basados en muestras de núcleos, los operadores pueden caracterizar mejor los sistemas porosos de las rocas y modelar con precisión el comportamiento de los yacimientos para optimizar la producción. [7]

1.2.2 Propiedades de la Roca Almacenadora

Porosidad

Es el volumen de huecos de la roca, y define la capacidad de ésta para almacenar fluidos. Se expresa por el porcentaje de volumen de poros respecto al volumen total de la roca (porosidad total o bruta).

Tipos de Porosidad.

Absoluta: La porosidad absoluta se considera como el volumen poroso total (estén o no interconectados).

Efectiva: La porosidad efectiva se refiere al porcentaje de poros interconectados que permiten la circulación de fluidos.

No Efectiva: Esta porosidad no efectiva representa la diferencia entre las porosidades anteriores, es decir, la porosidad absoluta y la efectiva.

Permeabilidad.

Es la facilidad con la que una roca o formación permite a un fluido de viscosidad dada atravesarla.

Se define con la ecuación de Darcy:

$$Q = \frac{KA dp}{\mu dl} \quad \text{y} \quad K = \frac{Q\mu dl}{A dp} \quad \text{ec. 1.1 y 1.2}$$

Donde:

A: Área de flujo

Q: Gasto

dp: Diferencia de presiones a la entrada y salida del permeámetro.

dl: Longitud del medio poroso.

μ : Viscosidad del fluido.

Si el fluido es homogéneo, y no produce ninguna acción importante sobre la roca, se habla de permeabilidad absoluta; pero si en la roca existen varios fluidos, como es el caso de un yacimiento petrolífero, en el que se puede tener petróleo, agua y gas, se producen interferencias entre ellos que dan origen a permeabilidades efectivas para cada uno de los fluidos.

La permeabilidad relativa corresponde a la relación entre permeabilidad absoluta y efectiva. Para un fluido dado, varía en función directa con la saturación de ese fluido en la roca, y se expresa en tanto por uno de movilidad de un fluido respecto a otro. [12]

1.2.3 Propiedades del sistema roca-fluidos

Yacimiento

En la terminología petrolera, y según el Glosario de Términos Petroleros (Oilfield Glossary) de Schlumberger, un yacimiento es un cuerpo rocoso subterráneo que tiene porosidad y permeabilidad suficientes para almacenar y transmitir fluidos. [12]

Es un cuerpo de roca en el cual se encuentra acumulado cierto volumen significativo de hidrocarburos; un yacimiento, depósito o reservorio petrolífero, es una acumulación natural de hidrocarburos en el subsuelo, contenidos en rocas porosas o fracturadas (roca almacén). Los hidrocarburos naturales, como el petróleo crudo y el gas natural, son retenidos por formaciones de rocas suprayacentes con baja permeabilidad.

La composición de un yacimiento, ilustrada en la figura 1.6, es por lo general: una capa superior de arcilla impermeable, por debajo de ella una capa de arenas impregnadas de gas natural (hidrocarburos gaseosos), por debajo arenas impregnadas de petróleo (hidrocarburos líquidos) y, por último, una capa inferior de arenas impregnadas de agua salada. Con esta colocación, el estrato impermeable superior atrapa al petróleo en el mismo sitio donde se formó y no deja que escape, sólo puede separarse siguiendo un gradiente de densidad del agua salada que contenía (más densa) y del llamado gas natural (grupo de gases menos densos que el petróleo).



Figura 1.6 Representación de la composición de un yacimiento. [13]

Las rocas en las que se acumula el petróleo, rocas almacén, son porosas y permeables. La porosidad puede ser debida a la propia naturaleza de la roca, siendo las más comunes las areniscas, que representan el 59% de las rocas almacén, algunas calizas el 40% o a la fracturación de otras rocas, el 1% restante. [13]

Procesos de extracción

Son todas aquellas etapas necesarias para poder alcanzar la zona productora de hidrocarburos seleccionada. Dependiendo de ciertas características del yacimiento algunos pozos se perforan en dos o más fases.

Migración

El flujo de fluidos a través de medios porosos está fuertemente afectado por fenómenos de superficie, los cuales representan fuerzas retentivas de fluidos en el medio poroso. La acción de la estimulación matricial no reactiva, concierne principalmente a la alteración de estas fuerzas retentivas manifiestas en los fenómenos de tensión superficial, mojabilidad y capilaridad.

Tensión Superficial e interfacial

La materia en sus diferentes estados (sólido, líquido y gaseoso), está compuesta de moléculas, las cuales presentan una atracción llamada fuerza de cohesión. Esta fuerza es una combinación de fuerzas electrostáticas y de Van der Waals. Naturalmente estas fuerzas son de diferente magnitud dependiendo del estado de la materia. Por ejemplo, en el seno de un líquido, una molécula es rodeada por moléculas similares ejerciendo unas con otras fuerzas iguales de atracción, por lo que éstas se encuentran balanceadas tal como se muestra en la figura 1.7.

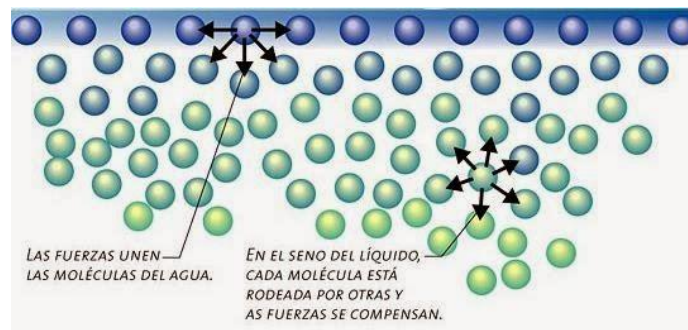


Figura 1.7 Representación esquemática de las fuerzas intermoleculares. [14]

En la interfase entre un líquido y un sólido, o entre un líquido y un gas, estas fuerzas son desequilibradas causando que exista una resultante en la interfase, con ello se crea una energía libre de superficie. En la figura 1.2 se despreja esta resultante entre la interfase líquido-aire, la cual es perpendicular a la superficie del líquido. Esta fuerza será mayor entre mayores sean las fuerzas de atracción de las moléculas del líquido. Si se deseara romper esta superficie se tendría que realizar un trabajo por unidad de área, equivalente a vencer la energía libre de superficie. Este trabajo por unidad de área se denomina tensión superficial, y su valor específico para cada líquido, depende principalmente de la temperatura y presión a las cuales se encuentre.

Para medir la tensión superficial se utilizan varios métodos, de los cuales el más utilizado es el método de Du Noüy. Este procedimiento consiste en colocar en el líquido un anillo de platino y llevarlo hasta la interfase, midiendo la fuerza necesaria con la que el anillo rompe la superficie. La tensión superficial generalmente se da en dina/cm. Para el agua a condiciones estándar, la tensión superficial es de 72 dina/cm, para el benceno es de 29 dina/cm.

En 1905 Thomas Young mostró que las propiedades mecánicas de la energía libre de superficie podrían relacionarse con una membrana hipotética en la superficie. Usando en concepto de tensión superficial, Young fue capaz de derivar explícitamente la condición de equilibrio mecánico de una superficie curva entre dos fases. La ecuación de Young se expresa en la forma siguiente:

$$P'' - P' = \frac{2\sigma}{r} \quad \text{ec. 1.3}$$

Donde:

P' : Presión en la fase externa.

P'' : Presión en la fase interna.

σ : Tensión Superficial.

r : Radio de curvatura.

1.3 Anfílico

1.3.1 Surfactantes (sulfatos y fosfatos) / Líquidos Iónicos (heterociclos)

Un anfílico, también llamado anfipático, es aquel que poseen en la misma molécula una zona o porción con propiedades polares y unida a ella otra apolar. [14]

Todas las sustancias anfílicas tienen una estructura molecular común que tiene dos partes: un grupo polar que contiene heteroátomos como O, S, P o N que se encuentran en grupos alcohol, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc., y un grupo apolar o poco polar que es en general un grupo hidrocarbonado de tipo alquil o alquil benceno, y que puede contener eventualmente átomos de halógeno u oxígeno. La parte polar posee afinidad por los disolventes polares, en particular por el agua, y se denomina comúnmente la parte hidrófila o hidrofílica. Por el contrario, el grupo apolar se llama la parte hidrófoba o hidrofóbica.

En presencia de agua u otros disolventes polares o apolares las moléculas anfílicas se autoagregan espontáneamente adoptando diversas morfologías (esférica, laminar, cilíndrica, espiral), con diferentes grados de curvatura y dimensiones características. Estas asociaciones se deben a interacciones intermoleculares (Van der Waals, puentes de hidrógeno, etc). Los agregados con estructura laminar son la base de los cristales líquidos.

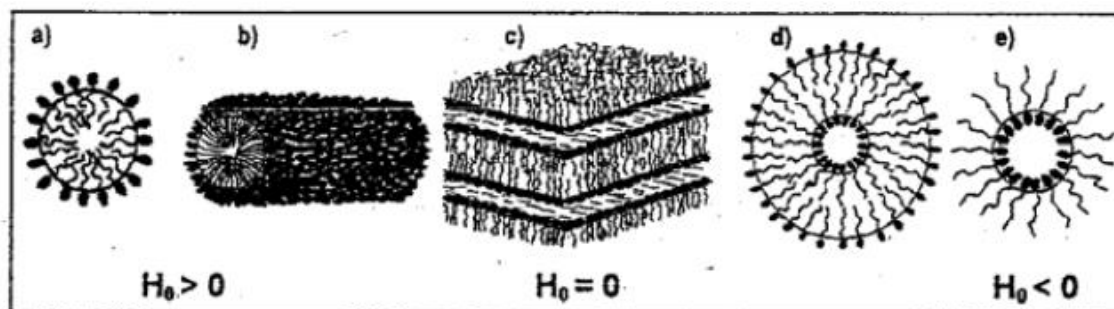


Figura 1.8 Tipos de agregados tensoactivos. [15]

En la figura 1.8 podemos observar diferentes agregados tensoactivos como son, a) micelas en medio acuoso o directas, esféricas con un radio de aproximadamente la longitud

de la cadena hidrocarbonada del grupo hidrófobo, que constituye el interior de la micela y que está dotado del grado de desorden característico del estado líquido, mientras que la parte polar o hidrófila de la molécula permanece en contacto con el agua, b) Micela cilíndrica directa, c) Cristal líquido con estructura laminar formado por bicapas de moléculas de tensoactivos separadas por capas de moléculas de agua, d) Vesícula unilaminar en medio acuoso, estructura cerrada formada al dispersar una fase de cristal líquido laminar en agua y e) Micela inversa, H_0 es la curvatura espontánea de las moléculas tensoactivas en la interfase.

Del hecho de su doble afinidad, las moléculas anfifílicas "no se acomodan bien" en el seno de un disolvente, sea este apolar o polar, puesto que existirá siempre una interacción que no será satisfecha. Es por esto que las moléculas anfifílicas muestran una fuerte tendencia a migrar a las interfases, de forma tal, que su grupo polar se encuentre dentro del agua y su grupo apolar se encuentre orientado hacia un disolvente orgánico apolar o en la superficie aérea.



Figura 1.9 Diagrama de disoluciones diluidas. [15]

En disoluciones diluidas acuosas se forma una capa monomolecular en la superficie como la mostrada en la figura 1.9-a. A medida que aumenta la concentración de la sustancia tensoactiva, sus moléculas se orientan en el seno del agua formando micelas constituidas por 25 a 200 cadenas (1.9-b).

Debido a esta orientación algunas moléculas anfifílicas tienen la propiedad de disminuir la tensión superficial en una interfase aire-agua o grasa-agua; estas moléculas reciben el nombre de sustancias tensoactivas. Es necesario hacer resaltar que no todos los anfifílicos poseen tal actividad, para que esto suceda es necesario que la molécula posea

propiedades relativamente equilibradas, quiere decir, que no sea ni demasiado hidrófila ni demasiado hidrófoba.

Según el carácter del extremo hidrófilo las moléculas tensoactivas se clasifican en aniónicas, catiónicas, no iónicas y anfóteras. [15]

Algunos ejemplos de moléculas tensoactivas son presentadas en la figura 1.10:

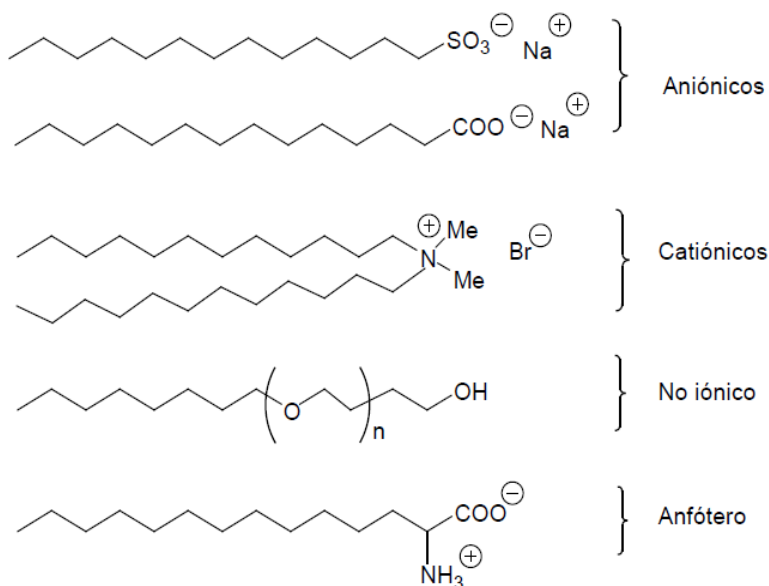


Figura 1.10 Moléculas tensoactivas. [16]

1.3.2 Imbibición espontánea

La imbibición, es el proceso en donde un fluido que satura un medio capilar es desplazado por otro fluido. Ésta es espontánea, cuando el fluido desplazante penetra el medio capilar, únicamente bajo la acción de las fuerzas capilares. [16]

Las muestras de roca que imbiben únicamente agua se dice que son mojadas por agua, de igual manera, las que lo hacen con el aceite son mojadas por aceite.

Anfifílicos en el proceso de imbibición espontánea

Diversos investigadores notaron que, para cada tipo de roca, la efectividad de la alteración de la mojabilidad depende de la naturaleza iónica del surfactante empleado. [17]

Para los surfactantes catiónicos el mecanismo responsable de la alteración de la mojabilidad, en una roca carbonatada mojada por aceite, es la formación de ion-par entre las cabezas catiónicas de las moléculas de surfactante y los componentes ácidos del aceite crudo adsorbidos en la superficie de la roca carbonatada.

La formación del ión-par puede remover la capa de aceite crudo adsorbida sobre la superficie de la roca, logrando exponer la superficie de la roca carbonatada originalmente mojada por agua. En cambio, las moléculas de los surfactantes aniónicos, forman una capa en la superficie de la roca carbonatada a través de la interacción hidrofóbica de las colas del surfactante en la superficie. La capa de surfactantes adsorbidos con los grupos de cabezas hidrofílicas, cubriendo la roca originalmente mojada por aceite, pueden cambiar la mojabilidad del medio poroso a uno más mojado por agua. En este caso, las interacciones hidrofóbicas son mucho más débiles que las interacciones ión-par, explicando por qué los surfactantes catiónicos funcionan mejor que los surfactantes aniónicos en la alteración de mojabilidad en rocas carbonatadas hacia un estado más mojado por agua.

Cambio de mojabilidad por la formación del ión par

La formación del ión-par es influenciado principalmente por interacciones electrostáticas entre las cabezas hidrofílicas de los surfactantes y estabilizada por interacciones de las secciones hidrofóbicas de la molécula de surfactante [17]. Como se muestra en la figura 1.6, la formación de iones-par remueve los componentes del aceite crudo adsorbido sobre la superficie de la roca, dando lugar a la cara originalmente mojada por agua, esto mediante el uso de un surfactante catiónico en rocas carbonatadas. Los círculos son las moléculas del surfactante, y los cuadrados partes ácidas contenidas en el aceite crudo.

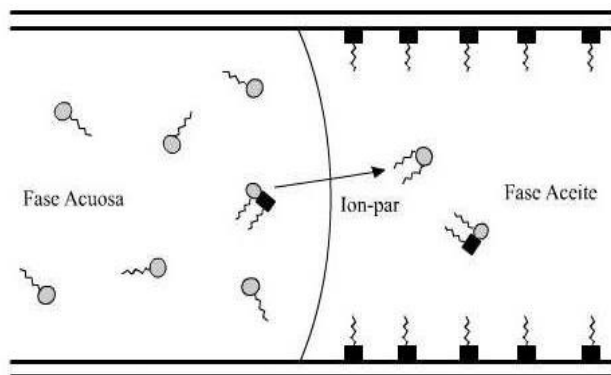


Figura 1.11 Modelo esquemático del mecanismo de cambio de mojabilidad por surfactante catiónico. [18]

Los iones-par formados durante el proceso no son solubles en agua, y por ello se mueven rápidamente dentro de la fase agua/aceite hacia la fase aceite, dejando las moléculas de surfactante libres en la fase agua para asociarse con los componentes del aceite adsorbidos en la superficie de la roca (figura 1.11). De esta manera, el surfactante cambia satisfactoriamente la mojabilidad de la superficie de la roca a un estado más mojado por agua.

Alteración de la mojabilidad por adsorción

Los surfactantes aniónicos también pueden mejorar la imbibición espontánea de agua dentro de los núcleos de caliza mojados por aceite, pero no tan eficazmente como los surfactantes catiónicos. En este caso, para los surfactantes aniónicos la formación del ion par no puede ser el responsable de la alteración de mojabilidad. Esto se debe a la repulsión electrostática que se crea entre las cabezas cargadas negativamente de las moléculas del surfactante aniónico y los componentes ácidos del aceite crudo de carga negativa, adsorbidos previamente en la superficie de la roca. En este caso las partes hidrofóbicas del surfactante crean una capa que deja la parte soluble en agua del surfactante orientada hacia la solución (figura 1.12), creada por la interacción de un surfactante aniónico y componentes ácidos. Los círculos representan moléculas de surfactantes aniónicos y los cuadrados componentes ácidos

del aceite crudo, resultando en una delgada capa de agua y creando fuerzas capilares débiles durante el proceso de imbibición.

Es importante aclarar que debido a las débiles interacciones hidrofóbicas este proceso puede ser rápidamente reversible. La adsorción del surfactante se hace formando una capa de surfactante sobre el aceite, y debido a que las moléculas de surfactante suspendidas en la solución tienen la misma carga no puede haber una segunda capa sobre ésta. [18]

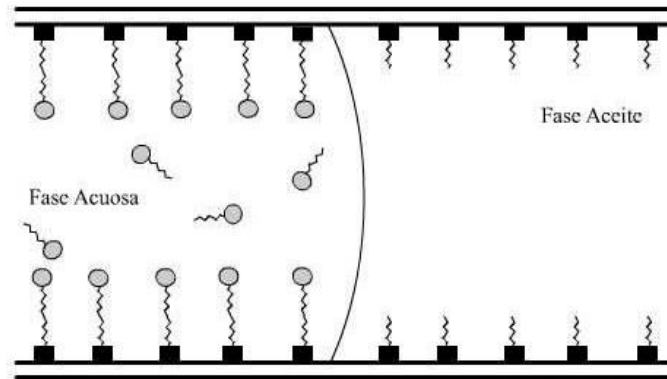


Figura 1.12 Modelo esquemático del mecanismo de cambio de mojabilidad por surfactante aniónico. [18]

CAPÍTULO II

Efecto de la Temperatura en el Proceso de Extracción de Crudo con Líquido Iónico

2.1 Metodología

La metodología que se siguió en este proyecto, se describe de manera general en el diagrama de la figura 2.1, donde se redactan los pasos a seguir en todo el proyecto en la parte experimental; desde el procesamiento de las rocas, las técnicas de caracterización a las que se sometieron, la impregnación del crudo en las rocas, extracción y cuantificación del mismo, para terminar con el modelo matemático de la cinética de extracción.

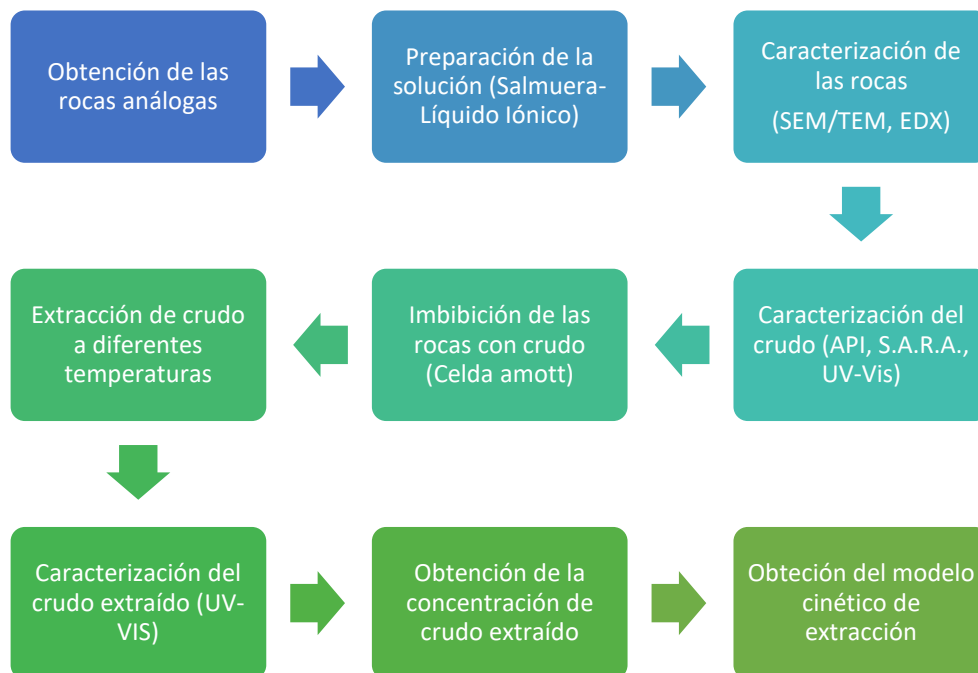


Figura 2.1 Diagrama de la metodología seguida en el desarrollo del proyecto.

2.2 Material utilizado

- Reactivos

Los reactivos que se utilizaron para la realización de este proyecto se enlistan en la tabla 2.1:

Tabla 2.1 Reactivos utilizados para llevar a cabo el proyecto.

Reactivo	Pureza	Marca	CAS
Agua desionizada	99.5%	Sigma-Aldrich	7732-18-5
Acetona	99.9%	Sigma-Aldrich	67-64-1
Cloruro de sodio	99%	Sigma-Aldrich	7647-14-5
Carbonato de calcio	99%	Sigma-Aldrich	471-34-1
Sulfato de magnesio	99.5%	Sigma-Aldrich	7487-88-9
Ciclohexano	99%	Sigma-Aldrich	110-82-7

La selección del líquido iónico citado en la tabla 2.1, se basó en un trabajo previo de investigación, su síntesis se encuentra como información en el Anexo I [19]. Este surfactante, se obtuvo ya sintetizado para la realización de este proyecto.

Se seleccionó el LIII por su mejor comportamiento y rendimiento en contacto con el crudo, reduciendo en mayor proporción la viscosidad del crudo emulsionado. En la tabla 2.2 se puede observar la estructura del mismo.

Tabla 2.2 Líquido iónico utilizado en el proceso de extracción.

Clave	Nombre del líquido iónico [Siglas]	Estructura
LIII	P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio [1M3HIMPTSO ₃]	

2.3 Diseño de Experimentos

Para la obtención de un modelo cinético de extracción, se buscó manejar temperaturas características y significativas, como se puede apreciar en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Diseño de experimentos para el proyecto.

Experimento	Temperatura [°C]	Tiempo [hrs]	Experimento	Temperatura [°C]	Tiempo [hrs]
1	25	1	28	45	4
2		2	29		5
3		3	30		6
4		4	31	50	1
5		5	32		2
6		6	33		3
7	30	1	34		4
8		2	35		5
9		3	36		6
10		4	37	55	1
11		5	38		2
12		6	39		3
13	35	1	40		4
14		2	41		5
15		3	42		6
16		4	43	60	1
17		5	44		2
18		6	45		3
19	40	1	46		4
20		2	47		5
21		3	48		6
22		4	49	65	1
23		5	50		2
24		6	51		3
25	45	1	52		4
26		2	53		5
27		3	54		6

2.4 Preparación de la Salmuera

Para la preparación de la salmuera a 100 ppm, se parte de una solución de 10000 ppm.

- Se diluyó 0.5 g de NaCl, 0.3 g de CaCO₃ y 0.2 g de MgSO₄ en 100 mL de agua desionizada para obtener la “Salmuera Madre”

$$C = \frac{1000 \text{ mg}}{0.1 \text{ L}} = 10000 \text{ mgL}^{-1} = 10000 \text{ ppm}$$

ec. 2.1

- Se sometió a ultrasonido y agitación por 2 hrs.
- Posteriormente se tomaron 10 mL de la salmuera madre, se añadió 800 mg del LIII y se aforó a 1000 mL con agua desionizada, para obtener una salmuera a 800 ppm.

$$C = \frac{800 \text{ mg}}{1 \text{ L}} = 800 \text{ mgL}^{-1} = 800 \text{ ppm}$$

ec. 2.2

2.5 Técnicas de caracterización de las rocas análogas

2.5.1 Caracterización morfológica de los núcleos de yacimiento por microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de dispersión por rayos X (SEM/EDX).

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se basa en la interacción que se produce cuando un haz de electrones de energía elevada incide sobre una muestra.

Como consecuencia de esta interacción se producen en la superficie de la muestra diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger. Siendo los electrones retrodispersados y secundarios los que se utilizan comúnmente para la obtención de la imagen en el microscopio electrónico. [20]

Esta es una técnica donde el barrido de una muestra, con un haz de electrones, permite obtener imágenes, en blanco y negro, de alta resolución, por encima de 100.000 aumentos, que posibilitan estudiar detalles de su morfología. Se obtiene también el análisis elemental de la superficie.

2.6 Técnicas de Caracterización del crudo para la obtención de parámetros:

2.6.1 Gravedad específica (°API)

La gravedad API, de sus siglas en inglés American Petroleum Institute, es una medida de densidad que describe que tan pesado o liviano es el petróleo comparándolo con el agua. Si los grados API son mayores a 10, es más liviano que el agua, y por lo tanto flotaría en esta. La gravedad API es también usada para comparar densidades de fracciones extraídas del petróleo.

La fórmula usada para obtener la gravedad API es la siguiente:

$$API = \left(\frac{141.5}{GE} \right) - 131.5 \quad \text{ec. 2.3}$$

Donde:

GE: gravedad específica

La gravedad específica se refiere a la relación existente entre la densidad absoluta de una sustancia y la densidad de una sustancia de referencia, donde esta última para el caso de los líquidos es el agua y para los gases es el aire.

2.6.2 Análisis S.A.R.A.

El petróleo en su estado natural es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y de pesos moleculares diferentes, lo cual lleva al diseño de métodos de análisis y procesamiento acorde con la complejidad del crudo y considerando los productos que se desea obtener.

En general, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos bien definidos, a saber: a) Saturados, b) Aromáticos, c) Resinas y d) Asfaltenos; este conjunto es conocido como S.A.R.A. [21]

El análisis S.A.R.A. es un método de caracterización de petróleos pesados basado en fraccionamiento, por el cual se separa una muestra en cantidades más pequeñas o fracciones,

de modo que cada fracción tenga una composición diferente. El fraccionamiento se basa en la solubilidad de los componentes de hidrocarburos en diversos solventes utilizados en esta prueba. Cada fracción consta de una clase de solubilidad que contiene un rango de diferentes especies de peso molecular.

La metodología para realizar un análisis S.A.R.A. por columna abierta es la siguiente:

- Obtención de inorgánicos, asfaltenos y maltenos.
- Decidir la cantidad de muestra dependiendo de los estudios requeridos (1 gramo o 5 gramos de maltenos).
- Empacar las columnas de separación, inicialmente con sílica hasta 5 cm antes de llegar al cuello de la columna.
- Empacar los 5 cm restantes con alúmina.
- Impregnar con hexano la columna empacada.
- Verter la muestra en la columna, con ayuda de hexano para recuperar los compuestos saturados.
- Con un papel filtro y luz ultravioleta, observar el color fluorescente característico de la presencia de los compuestos aromáticos.
- Al detectar los aromáticos, se utiliza el solvente benceno-heptano, y se observa hasta que desaparezca el brillo de estos.
- Al terminar de recuperar los aromáticos, se agrega el solvente dicloro-metano, para recolectar las resinas.
- Finalmente, se agrega el solvente cloroformo-metanol para recuperar el restante.

2.5.3 Espectroscopia Ultravioleta-Visible

La espectroscopia UV-Vis está basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible (radiación con longitud de onda comprendida entre los 160 y 780 nm) por una molécula. La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los

electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Debido a ello, la espectroscopia UV-Vis se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula. Las bandas que aparecen en un espectro UV-Vis son anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas. [22] Un análisis más a fondo de este equipo se encuentra en el Anexo II.

2.6 Impregnación de los núcleos de yacimiento por el método de imbibición espontánea en celdas de Amott.

El término de imbibición se refiere a un incremento de la saturación de la fase mojante. Es el proceso de absorción sin existencia de presión que haga penetrar la fase en la roca por empuje.

Este proceso ocurre cuando una fase mojadora invade un medio poroso en ausencia de fuerzas externas. La fase mojadora invade bajo la acción de fuerzas superficiales.

Una forma de generar experimentalmente el proceso de imbibición espontánea es utilizando celdas de Amott (imbibición espontánea). En ellas se mide la cantidad de aceite expulsado del núcleo (previamente saturado con aceite) por el efecto de imbibición de la salmuera con y sin producto químico.

El tubo capilar graduado tiene una escala mínima de 0.05 ml y se pueden tomar las mediciones directamente. Por diferencia de densidad, respecto a la salmuera, el aceite tiende a salir por la parte superior del tapón, y se acumula en el tubo capilar arriba del menisco de agua, como se muestra en la figura 2.3. [23]

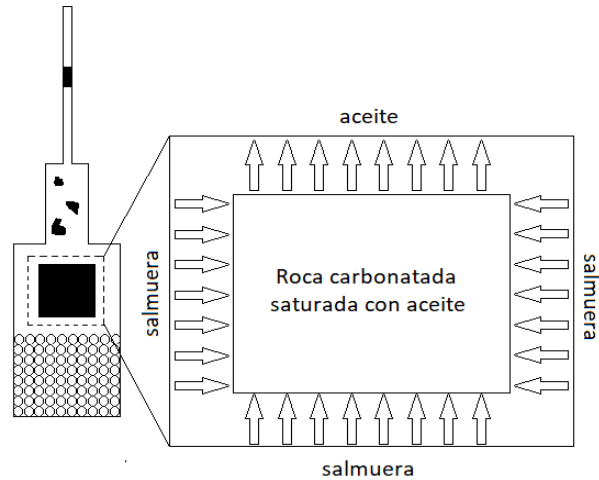


Figura 2.3 Esquema de la celda Amott, donde se muestra las direcciones que los fluidos van siguiendo en un experimento de imbibición espontánea.

El método usado en este proyecto involucra el crudo depositado en la celda Amott para imbibir las rocas análogas por efecto de la temperatura (65°C) con un tiempo de estadía de 7 días.

2.6.1 Metodología de imbibición

Imbibición de rocas análogas

- Inicialmente las rocas análogas cortadas en forma de galletas/tabletas de un cilindro, se fraccionaron en cuartos, para obtener una mayor cantidad de rocas muestra, como se observa en la figura 2.4.



Figura 2.4 Roca Bedford fraccionada.

- Se realizaron marcas sobre las rocas, figura 2.5, para su posterior identificación.



Figura 2.5 Rocas Bedford con diferentes marcas de identificación.

- Las rocas se lavaron con agua y jabón, posteriormente con alcohol isopropílico y finalmente con acetona, para después ser secadas en la estufa de 10 a 15 minutos. Al terminar el secado de las rocas, se prosiguió a pesarlas en una balanza analítica registrando los datos obtenidos, como ejemplo se muestra la figura 2.6.



Figura 2.6 Registro de la masa inicial de la roca Bedford.

- La imbibición de las rocas análogas se llevó a cabo mediante una celda Amott. El proceso duró 7 días continuos, donde la roca se colocó en el interior de la celda, inmersa en crudo. En la figura 2.7 se observan 4 rocas Bedford ya fraccionadas, sujetas con cordel para ingresarlas a la celda Amott y su posterior imbibición.



Figura 2.7 Rocas Bedford preparadas para el proceso de imbibición.

- Por el exterior de la celda se colocó anticongelante y se selló en la misma. La celda se colocó en un cristalizador con aceite vegetal que se conservó a una temperatura de 65 °C aproximadamente por medio de una parrilla eléctrica, como se puede observar en la figura 2.8.



Figura 2.8 Celda Amott en el proceso de imbibición.

- Al finalizar la semana de imbibición, se extrajeron las rocas y se dejaron escurrir el exceso de crudo por tres días, como se muestra en la figura 2.9.

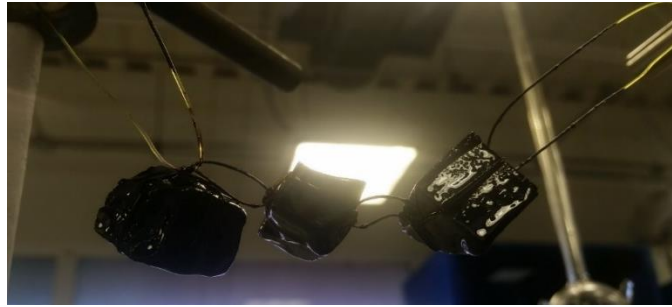


Figura 2.9 Rocas Bedford impregnadas.

- Se registró el peso obtenido, figura 2.10, para calcular el porcentaje de peso ganado.



Figura 2.10 Registro de la masa final, después de la imbibición, de la roca Bedford.

- Este procedimiento se realizó con 12 tabletas, obteniendo en total, 48 rocas imbibidas para posteriormente someterlas al proceso de extracción.

2.7 Extracción del crudo imbibido en la roca empleando temperatura.

Para la extracción del crudo dentro de las rocas, se probaron diferentes métodos, primero se optó por realizar una obtención de resultados mediante un análisis gravimétrico, sin embargo, manejar la roca impregnada de crudo es complicado, agregando que las muestras no eran del todo homogéneas; posteriormente se optó por pulverizar las rocas y nuevamente intentar un análisis gravimétrico, pero al esto ser burdo y con dificultades de separación, se optó por seleccionar el método que nos otorgó los resultados más estables y confiables, que se cita a continuación.

- Se trituró las rocas seleccionadas mediante un mortero de porcelana, para poder tener homogeneidad en las muestras, como se observa en la figura 2.11



Figura 2.11 Proceso de triturado de las rocas Bedford.

- Se colocó 0.3 gr de las rocas en 6 diferentes matraces Erlenmeyer (simulando reactores de tipo Batch).
- Se agregaron 30 mL de la salmuera preparada a los matraces (para tener una relación 1:100).
- Se colocaron los 6 matraces en un baño con agitación Julaba SW22, que se muestra en la figura 2.12, a las diferentes temperaturas de trabajo (25 a 65 °C en intervalos de 5 °C).



Figura 2.12 Baño de agitación Julaba SW22.

- Cada hora, se extrajo un matraz del baño agitado (de 1 a 6 hrs).
- La solución de cada matraz se vertió en un embudo de separación con 40 mL de ciclohexano, para obtener una concentración óptima aproximada y poder leer la absorbancia (concentración óptima referenciada a la curva de calibración del crudo).
- Se llevó la solución de crudo/ciclohexano, a un equipo de Espectroscopía Ultravioleta-Visible Genesys 10S UV-VIS, que se observa en la figura 2.13 y se leyó la absorbancia en un rango de 200 a 600 nm. (Las tres señales características del crudo se observan a 220, 260 y 410 nm aproximadamente [24]).



Figura 2.13 Equipo Genesys 10S UV-VIS.

- Los resultados de la absorbancia, que se presentan en el capítulo III, se leyeron en la curva de calibración del crudo, mediante las ecuaciones obtenidas anteriormente. [24]
- Se obtuvo la concentración real de la muestra y posteriormente se graficó.
- Se obtuvieron 54 muestras totales, las cuales se realizaron por triplicado.

CAPÍTULO III

Evaluación de Resultados

3.1 Caracterización de la roca Bedford

3.1.1 Roca Bedford sin impregnar

Se realizaron microscopías electrónicas de barrido en un microscopio JEOL JSM 6390-LV que cuenta con un detector OXFORD INCAx-sight X-ray.

En la figura 3.1 podemos ver las micrografías de la roca Bedford antes de ser impregnada. Los poros se observan finos y en gran cantidad, su tamaño promedio oscila entre 1 y 2 μm .

Se confirma la existencia de porosidad en la roca y la probabilidad de que se logre la imbibición de la misma.

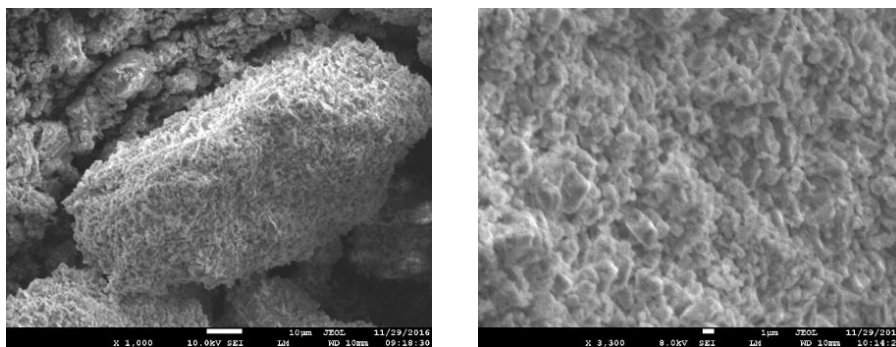


Figura 3.1 Micrografía electrónica de barrido de la roca Bedford antes de ser impregnada.

Además, se realizó un análisis elemental (EDX), mostrado en la figura 3.2, donde se confirmó la composición química de la roca (caliza), al encontrar carbono, oxígeno y calcio en su mayoría, que indica la presencia de carbonato de calcio (CaCO_3).

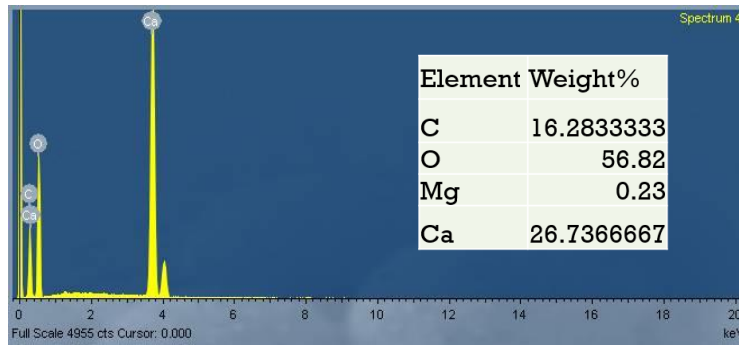


Figura 3.2 Análisis elemental de la roca Bedford antes de su impregnación.

3.1.2 Roca Bedford impregnada

Una vez impregnada por 7 días, se realizaron nuevamente las micrografías y el análisis elemental, obteniendo las micrografías que se observan en la figura 3.3.

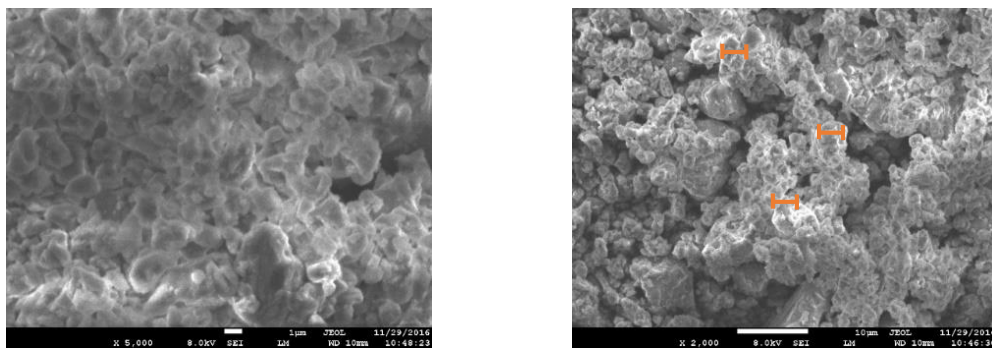


Figura 3.3 Micrografía electrónica de barrido de la roca Bedford después del proceso de imbibición.

Se pueden observar los cúmulos en las rocas, con formas esféricas en forma de coral, que se adjudican a la presencia de los asfaltenos, propios del crudo que se impregnó en la roca, estos con un tamaño de 4 μm aproximadamente, algunos señalados con marcas naranjas, así como aglomerados que obstruyen los poros, adjudicándolo a una saturación por la impregnación.

Para confirmar la presencia del crudo, en el EDX de la figura 3.4, se observa la presencia de azufre, nitrógeno y otros elementos característicos del crudo en menor proporción.

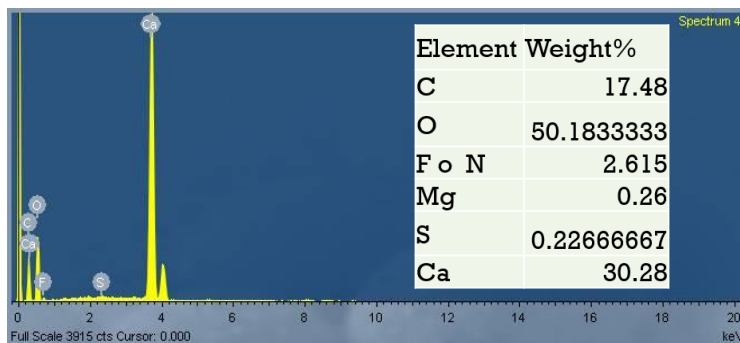


Figura 3.4 Análisis elemental de la roca Bedford después del proceso de imbibición.

3.2 Caracterización del crudo

El petróleo crudo que se utilizó es un crudo tipo Aguacate, y se le aplicaron diferentes técnicas de caracterización para conocer su gravedad, su composición y su viscosidad.

3.2.1 Gravedad API

Los grados API indican que tipo de crudo se está trabajando según el Instituto Americano del Petróleo, comparando el crudo con el agua a temperaturas iguales. La gravedad obtenida en la prueba por triplicado, fue de 14.40 °API, lo que nos indica un crudo pesado (entre 10 y 22.3 °API).

3.2.2 Análisis S.A.R.A

La composición S.A.R.A., por sus siglas, saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, permite conocer que fracción de estos compuestos se encuentra en el crudo a trabajar. En la tabla 3.1 se plasma la composición S.A.R.A. del crudo tratado en este proyecto.

Tabla 3.1 Fracción S.A.R.A. del crudo aguacate.

Fracción S.A.R.A.	
Saturados	27.48
Aromáticos	306.92
Resinas	14.51
Asfaltenos	21.08

3.2.3 Espectroscopia ultravioleta-visible

El crudo fue sometido a un análisis mediante un espectrofotómetro de luz ultravioleta-visible (UV), utilizando ciclohexano como medio para la dilución; se observa en el espectro las diferentes concentraciones y las tres señales características del crudo, a 224 nm los compuestos bencénicos, a 258 nm los compuestos nafténicos y a 410 nm la banda Soret, donde encontramos los compuestos porfirínicos. En la figura 3.5 se aprecian las diferentes concentraciones de crudo analizadas. [24]

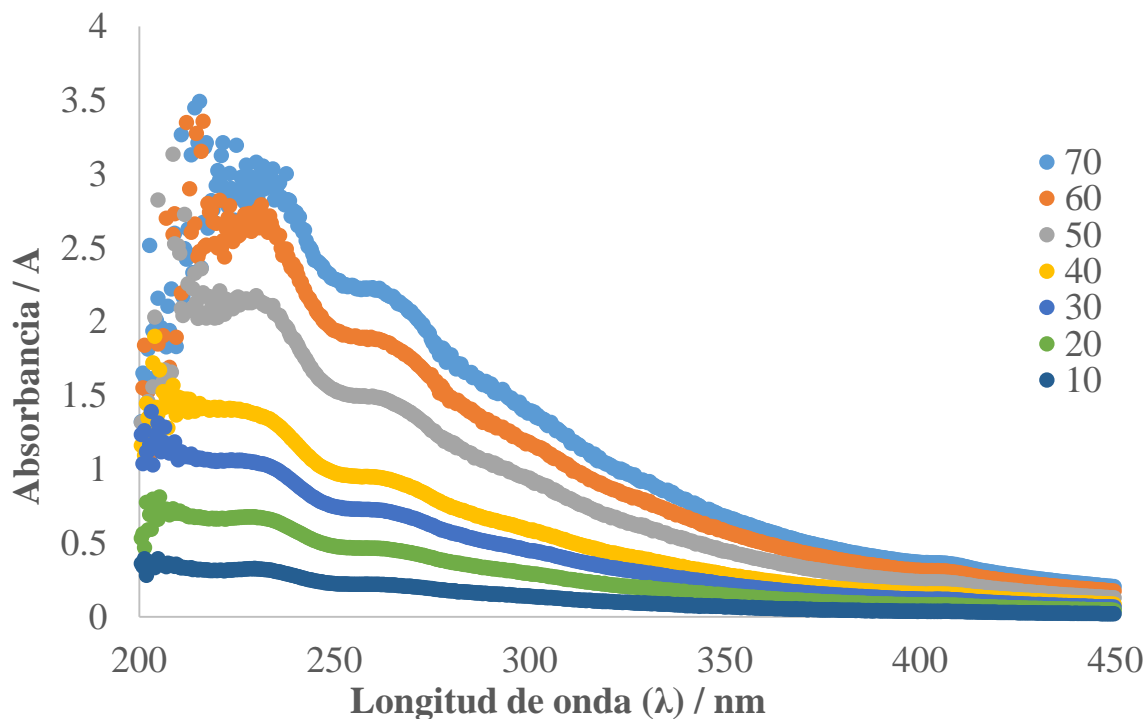


Figura 3.5 Señales características del crudo a diferentes concentraciones.

3.2.4 Curva de Calibración

Con las lecturas de concentración obtenidas (figura 3.5), se realizaron las curvas de calibración de los tres compuestos del crudo y se obtuvieron sus ecuaciones características mostradas en la figura 3.6.

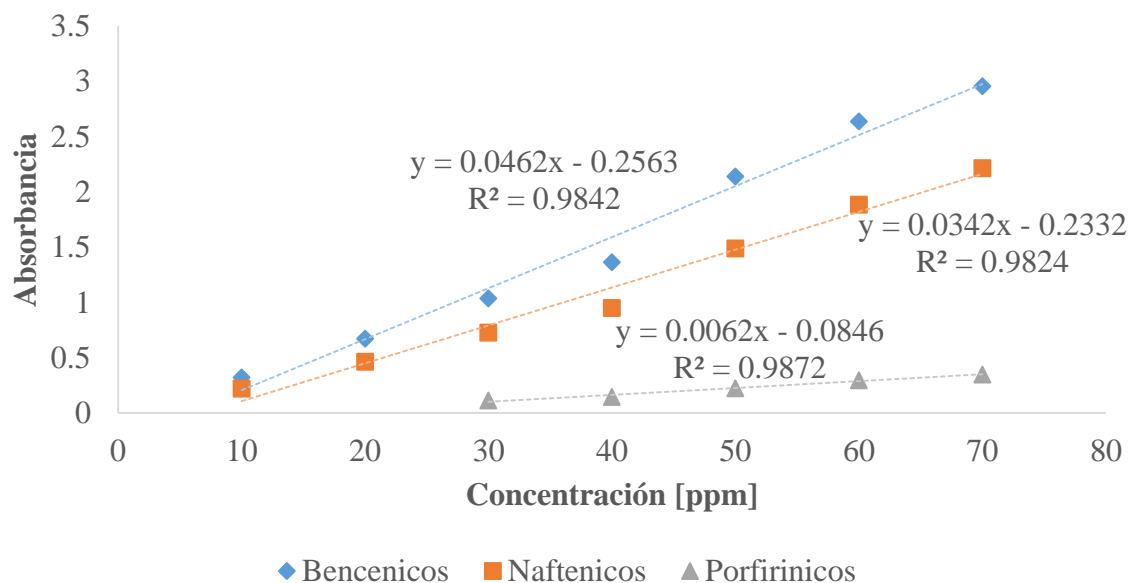


Figura 3.6 Gráfica de la curva de calibración para los tres compuestos característicos del crudo.

Con las ecuaciones lineales de cada curva, se puede predecir el comportamiento de futuros experimentos con gran exactitud, tomando en consideración que los coeficientes de determinación (R^2) de cada curva se aproximan a la unidad.

Analizando los espectros obtenidos de las rocas, que se exhiben en el Anexo III, como ejemplo previo en la figura 3.7 se muestra la gráfica de 50°C a las diferentes horas de extracción, la señal de los compuestos bencénicos se ve comprometida debido a la presencia de la roca que posee una señal cerca de los 210 nm, Anexo IV, y la señal resultante a los 410

nm de los compuestos porfirínicos, se observó casi inexistente, esto se atribuye a la baja de la viscosidad del crudo en presencia del líquido iónico.

Se optó por tomar la señal perteneciente a los compuestos nafténicos (258 nm) para determinar la variación de concentraciones en el proceso de extracción y con estos datos determinar los modelos de extracción de los sistemas de estudio.

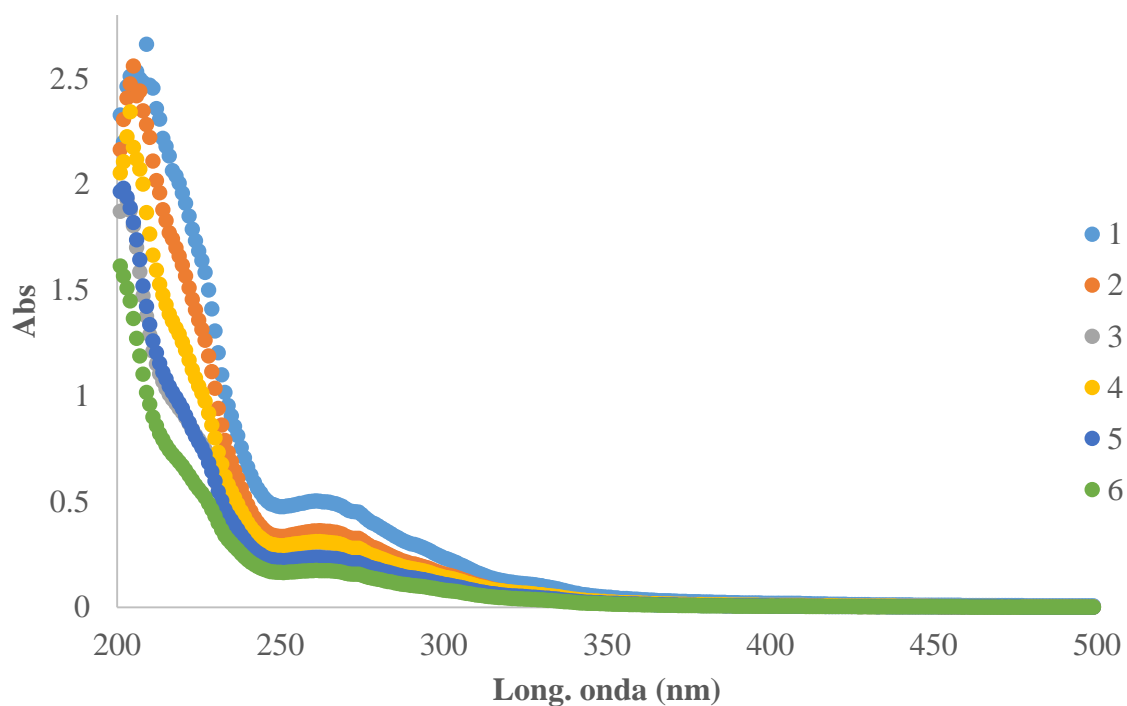


Figura 3.7 Gráfica resultante de los datos experimentales en UV a 50 °C.

En la figura 3.8 se observa la curva de la regresión lineal para los compuestos nafténicos, en conjunto con la ecuación que predice los resultados de experimentos posteriores, que se utilizó en este proyecto.

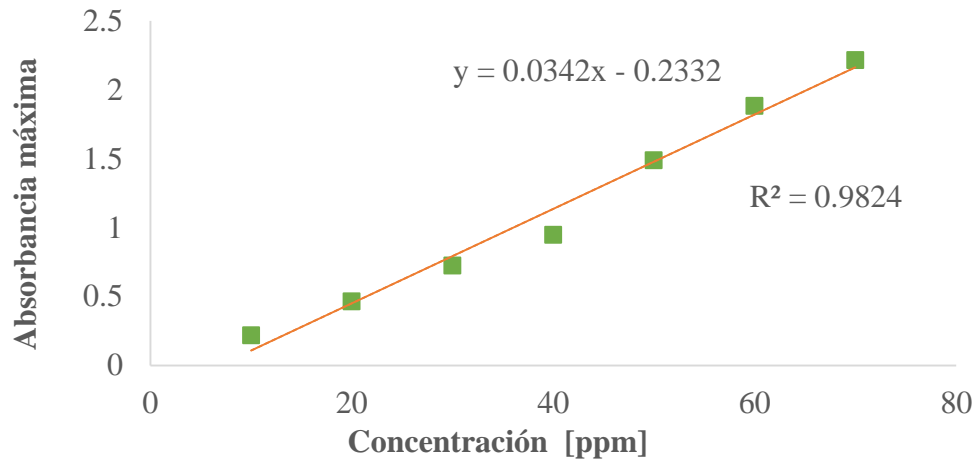


Figura 3.8 Gráfica de los compuestos nafténicos.

3.3 Imbibición de las rocas

La imbibición de las rocas, se inició con pruebas a diferentes periodos de tiempo, esto para confirmar el tiempo necesario que se consideró de bibliografía. [18]

En cada experimento, se registró la masa inicial de las rocas; posterior a su imbibición, se registró nuevamente la masa para poder obtener el porcentaje de ganancia de masa, y conocer la cantidad de crudo que se impregnó en las rocas. Lo anterior se encuentra plasmado en la tabla 3.2 e ilustrado en la gráfica 3.8.

Tabla 3.2 Porcentaje de ganancia de masa en las rocas.

Muestra	Tiempo (días)	Masa inicial (g)	Masa final (g)
1	1	10.3128	10.794
2	3	8.966	9.4104
3	5	10.5331	11.1192
4	7	10.6513	11.2922

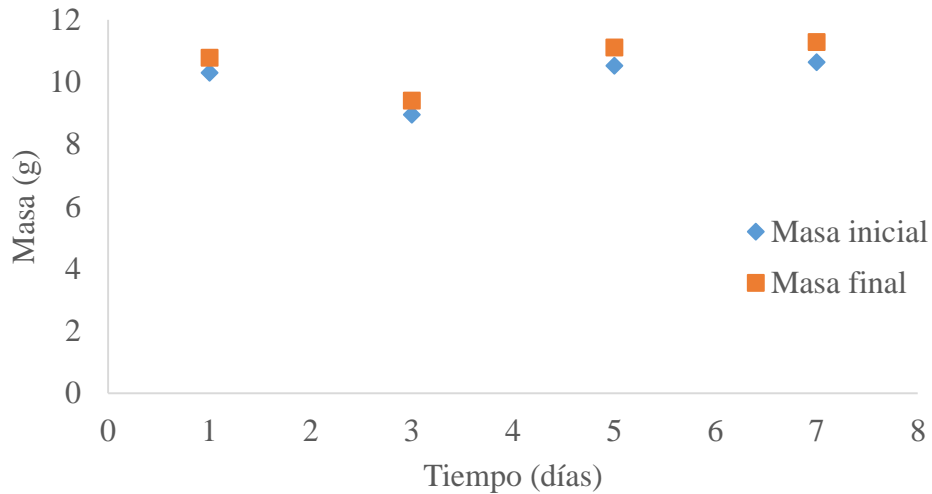


Figura 3.9 Cambio de masa en las rocas.

En la tabla 3.2 y la gráfica 3.9, se observa un incremento de la ganancia de masa en las rocas al incrementar el tiempo de imbibición, la variación de la masa registrada en diferente tiempo, se debe al diferente tamaño y forma de las rocas, ya que es un parámetro difícil de controlar, se optó por utilizar un porcentaje de ganancia de masa como se muestra en la figura 3.10.

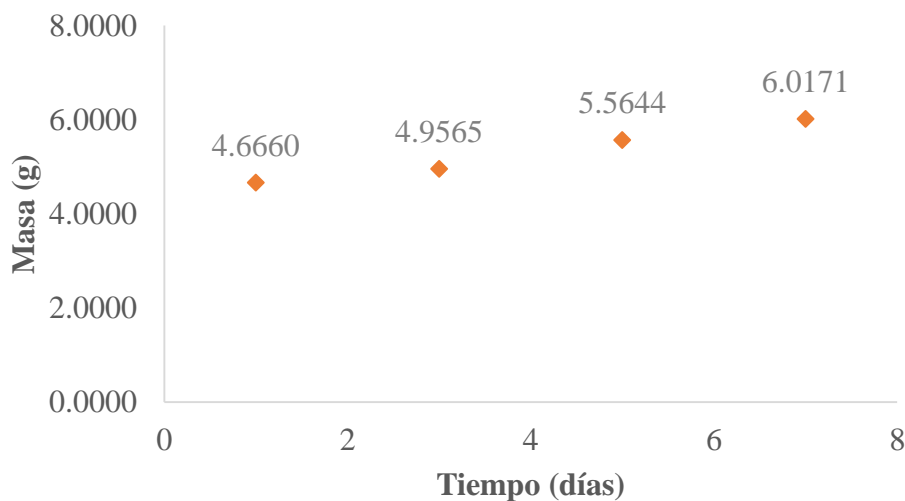


Figura 3.10 Porcentaje de ganancia de masa en las rocas.

Se observa una ganancia de masa a mayor tiempo de imbibición. El porcentaje de masa en este proceso se podría incrementar a un mayor tiempo de imbibición, sin embargo, el aumento es insignificante para el tiempo de exposición, por lo que, considerando el corto período de tiempo para la parte experimental y la gran cantidad de muestras, se optó por 7 días como máximo para la imbibición de las 48 muestras.

En la figura 3.11, se aprecia, el porcentaje de masa ganado de las muestras, el cual oscila entre el 5 y 6 %, por lo que se cuenta con una ganancia de peso constante y muestras relativamente homogéneas.

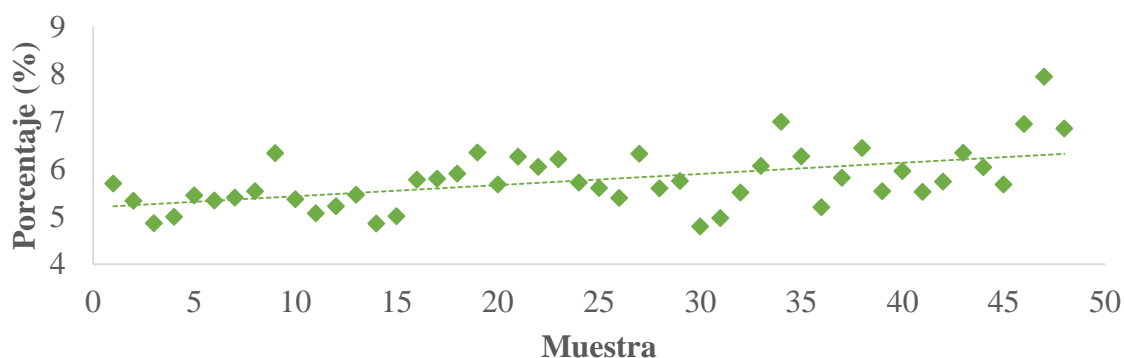


Figura 3.11 Porcentaje de ganancia de masa en el total de las rocas imbibidas.

3.4 Extracción de crudo por efecto de la temperatura en presencia de líquido iónico

En la extracción del crudo, se realizó un análisis de concentración por espectroscopia UV-Vis a cada muestra para determinar su concentración real con ayuda de las ecuaciones establecidas anteriormente, que se encuentran en la figura 3.6, para las tres señales características del crudo.

Se analizaron las diferentes concentraciones obtenidas y se optó por considerar a los compuestos nafténicos como referencia, debido a su mayor calidad de lectura y definición en la señal obtenida. Los compuestos porfirínicos, aún presentes en pequeñas cantidades, resultaron en señales muy débiles casi imperceptibles, mientras que los compuestos bencénicos, se ven afectados por la presencia de la roca análoga (Bedford).

En la tabla 3.3, se muestran las absorbancias máximas para los compuestos nafténicos de las muestras analizadas a diferentes temperaturas y tiempos de extracción. Los espectros de los que se extraen estos resultados se encuentran graficados en el Anexo III.

Tabla 3.3 Absorbancias máximas.

Tiempo [hrs]	Absorbancia								
Temp [°C]	25	30	35	40	45	50	55	60	65
1	0.17329	0.17059	0.25173	0.40000	0.74700	0.85651	0.96464	1.09413	2.16133
2	0.18343	0.21120	0.38363	0.70284	1.20267	1.32000	1.48625	1.55948	3.15300
3	0.18714	0.23569	0.45000	0.77806	1.33900	1.46367	1.59437	1.68952	3.17386
4	0.21411	0.31126	0.49952	0.83930	1.42233	1.52000	1.64877	1.75981	3.18500
5	0.24901	0.33108	0.55000	0.90791	1.44500	1.56000	1.65965	1.76695	3.22000
6	0.25552	0.14969	0.36567	0.64502	0.83667	0.95655	1.05690	1.16595	1.60250

Con estos datos, utilizando la ecuación correspondiente para compuestos nafténicos, ecuación 3.1, obtenida de la regresión lineal, se obtuvieron las concentraciones reales de extracción de cada muestra, enlistadas en la tabla 3.4.

$$y = 0.0342x - 0.2332 \quad \text{ec. 3.1}$$

Tabla 3.4 Concentración real de crudo extraído en las muestras sometidas al proceso de extracción.

Tiempo [hrs]	Concentración [ppm]								
Temp [°C]	25	30	35	40	45	50	55	60	65
1	11.885	11.806	14.179	18.514	28.660	31.862	35.024	38.810	70.015
2	12.182	12.994	18.035	27.369	41.984	45.415	50.276	52.417	99.011
3	12.290	13.710	19.976	29.569	45.970	49.615	53.437	56.219	99.621
4	13.079	15.920	21.424	31.359	48.407	51.263	55.028	58.275	99.995
5	14.099	16.499	22.900	33.365	49.070	52.432	55.346	58.483	100.77
6	14.290	11.195	17.510	25.679	31.282	34.788	37.722	40.910	53.675

Con las concentraciones de extracción de las muestras, se obtuvieron las gráficas siguientes.

En la primera gráfica, figura 3.12, se observa el tiempo de extracción contra la concentración en equilibrio; se observa que a mayor temperatura la concentración de crudo en el líquido extractor, se incrementa, al igual que al paso del tiempo.

A las 6 horas se tiene una caída en la extracción del crudo, esto indica que, 5 horas son suficientes para realizar la extracción de manera óptima; esto en consecuencia al comportamiento del líquido iónico al paso del tiempo, debido a que puede haber una reabsorción del crudo a un tiempo mayor de 5 horas.

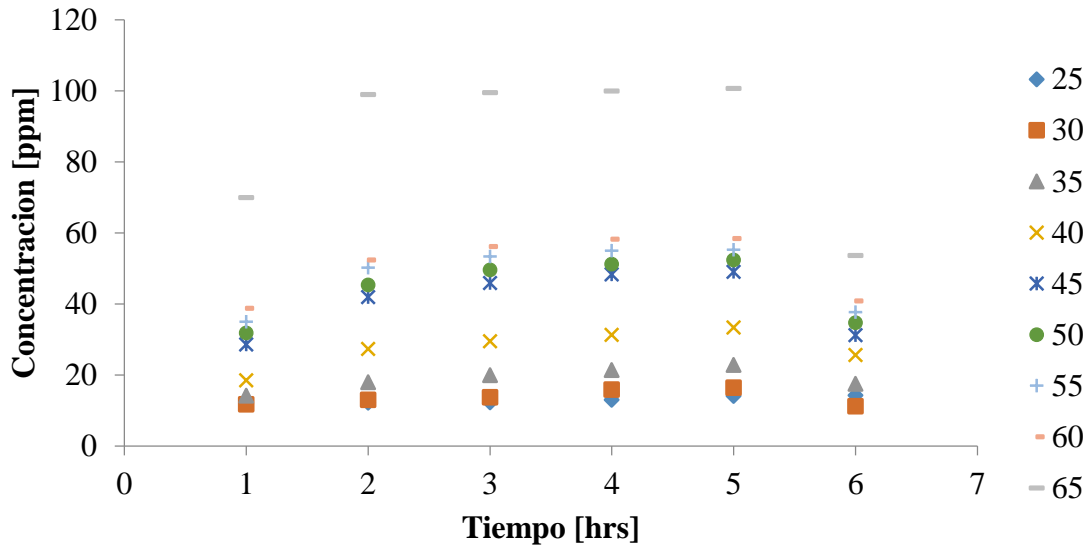


Figura 3.12 Gráfica del proceso de extracción, concentración vs. tiempo.

En la segunda gráfica, figura 3.13, se observa la temperatura contra la concentración de equilibrio de extracción; como en la gráfica anterior, se observa que a mayor temperatura la extracción se incrementa, sin embargo, a un tiempo superior a 5 horas, la concentración de equilibrio cae. Esto es debido a la reabsorción del crudo en las rocas por el proceso de imbibición.

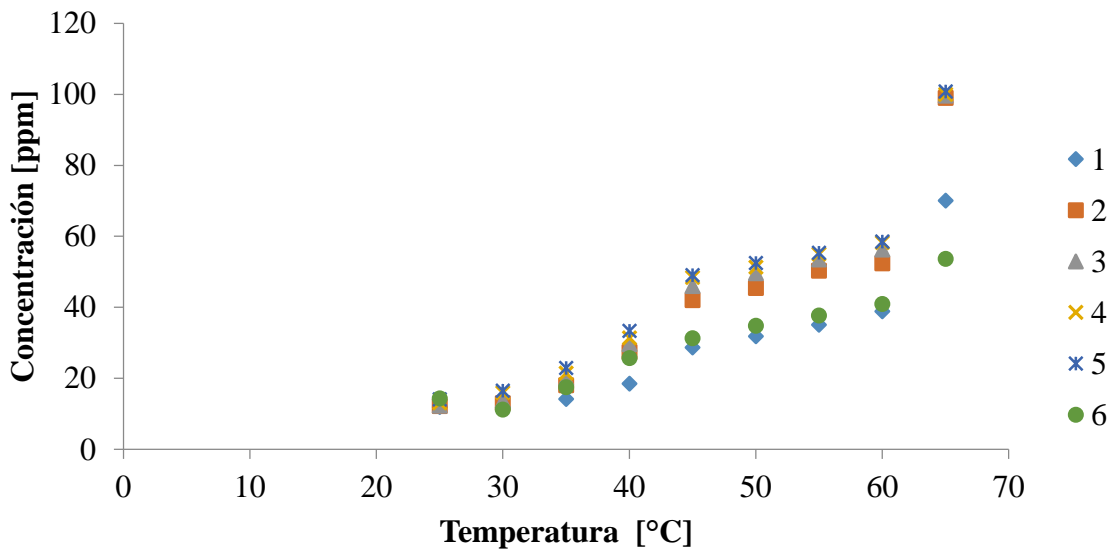


Figura 3.13 Gráfica del proceso de extracción, concentración/temperatura.

3.5 Modelo de extracción

Con los datos obtenidos y mediante una regresión en el software Excel, se obtuvo un modelo del proceso de extracción para el fenómeno que se hizo presente en este estudio.

Se utilizó un modelo de primer orden, ecuación 3.2, como base para realizar el proceso:

$$C = C_f(1 - e^{-kt}) \quad \text{ec. 3.2}$$

Donde:

C: concentración en equilibrio obtenida

C_f: concentración final

k: rapidez

t: tiempo

En la figura 3.14 se muestra la tabla que se construyó en el software para la obtención de los valores de C_f y k para cada temperatura, se ilustran los resultados obtenidos a 25 °C.

t	C					C _{est}	ΔC			C _f	
[hr]	[ppm]	kt	e	1-e	cf*	C _f *(1-E-kt)	C-C _{est}			k	
0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	26.067358	ppm
1	11.8856725	-0.2421053	0.78497355	0.21502645	5.60517141	5.60517141	6.2805011			0.24210525	hr-1
2	12.1821637	-0.4842105	0.61618348	0.38381652	10.0050827	10.0050827	2.17708102				
3	12.2906433	-0.7263158	0.48368773	0.51631227	13.4588967	13.4588967	-1.1682535				
4	13.0792398	-0.968421	0.37968208	0.62031792	16.1700494	16.1700494	-3.0908096				
5	14.0997076	-1.2105263	0.29804039	0.70195961	18.2982325	18.2982325	-4.1985249				
							-5.836E-06				

Figura 3.14 Hoja de datos de Excel, donde se construyó el modelo cinético de extracción.

Con ayuda de la herramienta *solver*, figura 3.15, se encontró la relación aproximando a cero la sumatoria (celda color verde) de la diferencia de la concentración real (C) y la concentración estimada (C_{est}); alterando los valores de la concentración final (C_f) y la rapidez (k).

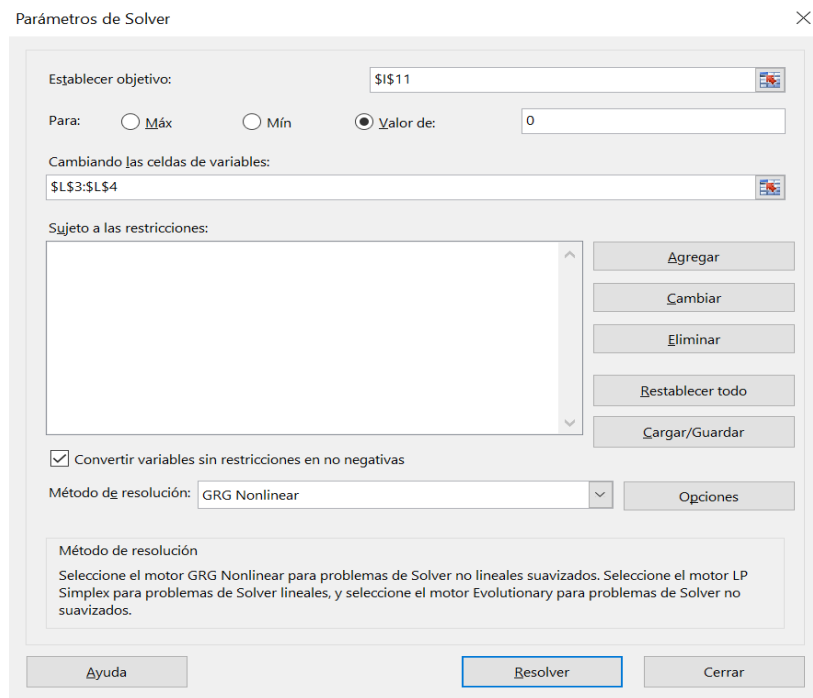


Figura 3.15 Ventana de la herramienta *solver* en Excel.

Basándonos en la ecuación 3.2 y los resultados obtenidos, como ejemplo, se ilustra el resultado de la ecuación con los parámetros obtenidos a 25°C.

$$C = 26.0674(1 - e^{-0.2421t}) \quad \text{ec. 3.3}$$

Para cada conjunto de datos referentes a las temperaturas que se trabajaron, se realizó el mismo procedimiento. El Anexo V muestra los valores obtenidos para cada temperatura de extracción.

Se obtuvieron los siguientes valores de C_f y k para cada temperatura, representados en la tabla 3.5, que permitieron realizar las gráficas que se presentan a continuación, además de las ecuaciones representativas de cada una.

Tabla 3.5 Valores de las variables calculadas para el modelo cinético de extracción.

Temperatura	Cf	k
[°C]	[ppm]	[hr ⁻¹]
25	26.0673	0.2421
30	23.8854	0.3374
35	29.7510	0.4005
40	39.1412	0.4987
45	53.7256	0.6679
50	57.2071	0.6928
55	61.0787	0.7206
60	64.2075	0.7430
65	103.4892	1.14885

En la gráfica de concentración final presentada a continuación en la figura 3.16, podemos ver un polinomio de tercer orden con un coeficiente de determinación de 0.9847, lo que nos indica una aproximación matemática entre los datos reales y los obtenidos mediante el modelo cinético, por tanto, una mayor probabilidad para predecir satisfactoriamente un resultado fuera de los datos analizados.

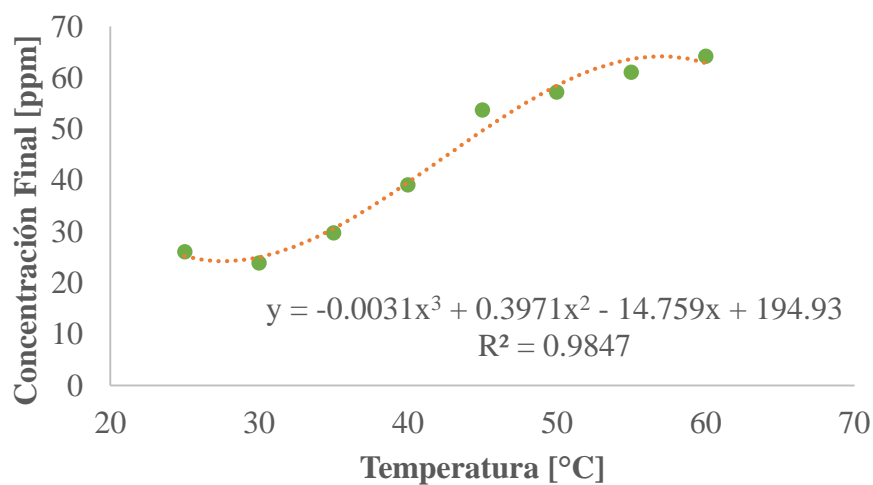


Figura 3.16 Gráfica de la regresión lineal para la Cf.

En cuanto a la rapidez, se puede observar en la gráfica de la figura 3.17 que, a mayor temperatura, el proceso de extracción se lleva a cabo en menor tiempo. El polinomio que caracteriza a la curva, es también un polinomio de tercer orden y cuenta con un coeficiente de determinación (R^2) de 0.9853, esto permite aseverar que la determinación de datos teóricos, diferentes a los experimentales, es posible con un alto porcentaje de veracidad.

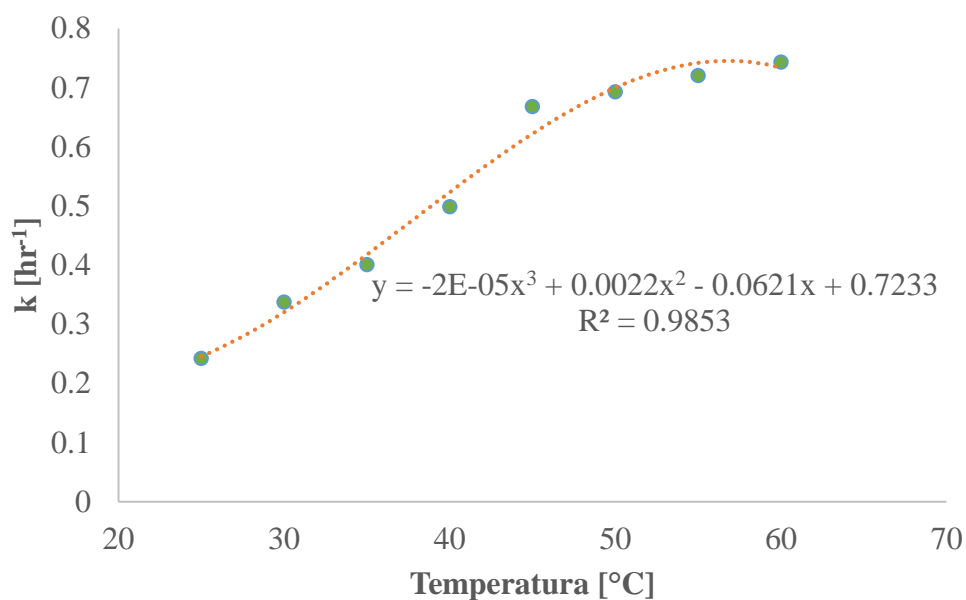
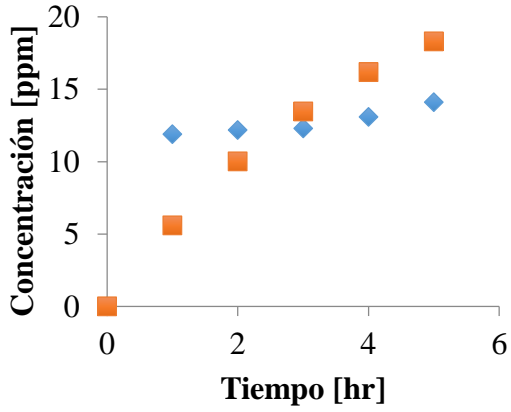


Figura 3.17 Gráfica de la regresión lineal para k.

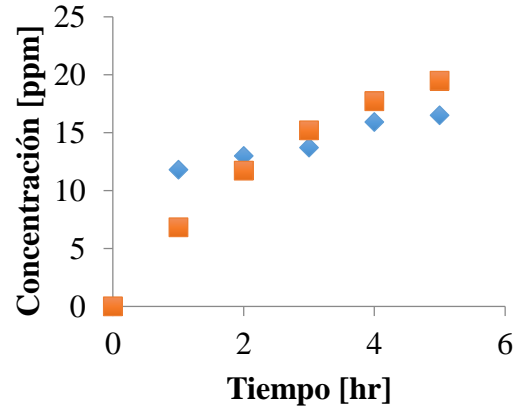
Se realizó una comparación entre los datos experimentales y los obtenidos con el modelo; en las siguientes gráficas de la figura 3.18, se observa la aproximación de ambos datos, los experimentales y el modelo obtenido.

◆ Experimentos ■ Modelo

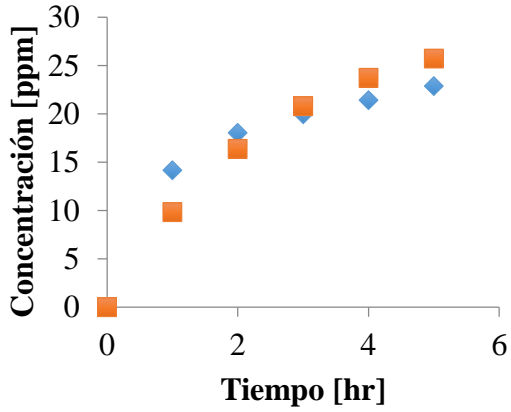
a) 25°C



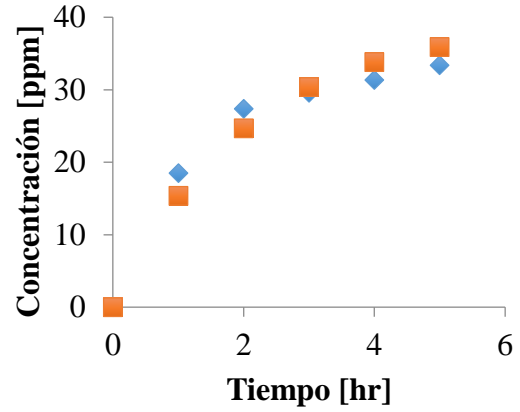
b) 30°C



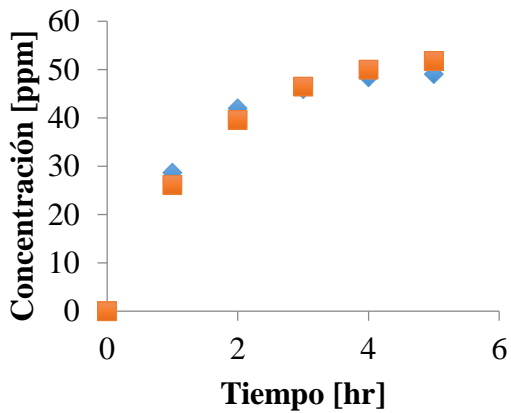
c) 35°C



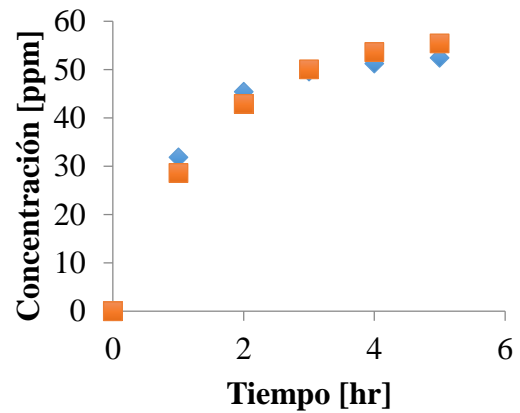
d) 40°C



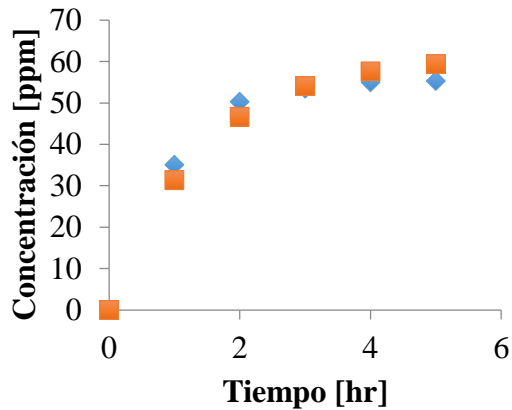
e) 45°C



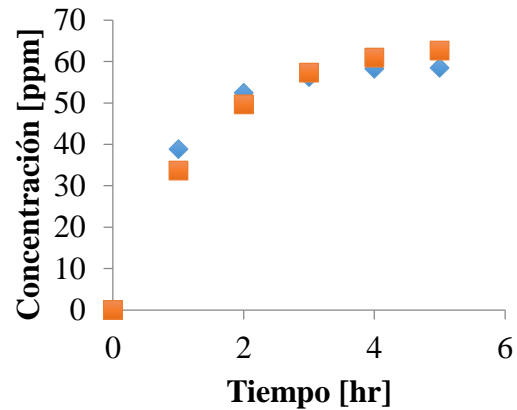
f) 50°C



g) 55°C



h) 60°C



i) 65°C

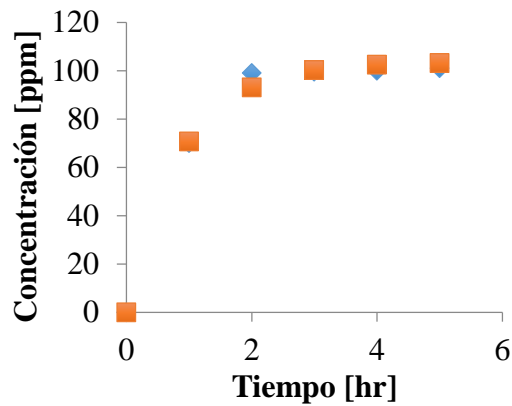


Figura 3.18 Gráfica de modelo cinético vs los datos experimentales a diferentes temperaturas.

En la figura 3.18 se muestran las gráficas de concentración vs tiempo a las temperaturas de trabajo; en las figuras a y b, el modelo cinético no se ajusta completamente a los datos experimentales obtenidos; a estas temperaturas, el crudo aún se encuentra muy viscoso por lo que es difícil extraerlo de la roca. Al incrementar la temperatura, como se observa en las figuras c y d, aun se presentan variaciones en cuanto al modelo y los datos experimentales, pero se observa una mejoría en la aproximación. A partir de las figuras e a la i, la separación entre los datos experimentales y los arrojados por el modelo cinético es

escasa, ya que se transponen en su mayoría; esto se atribuye a que, al incrementar la temperatura, el crudo pierde viscosidad y la solución resultante se vuelve más homogénea.

3.6 Porcentaje de Extracción

Conociendo las concentraciones en equilibrio de extracción y las concentraciones iniciales, se calculó el porcentaje de extracción obtenido para cada sistema de estudio.

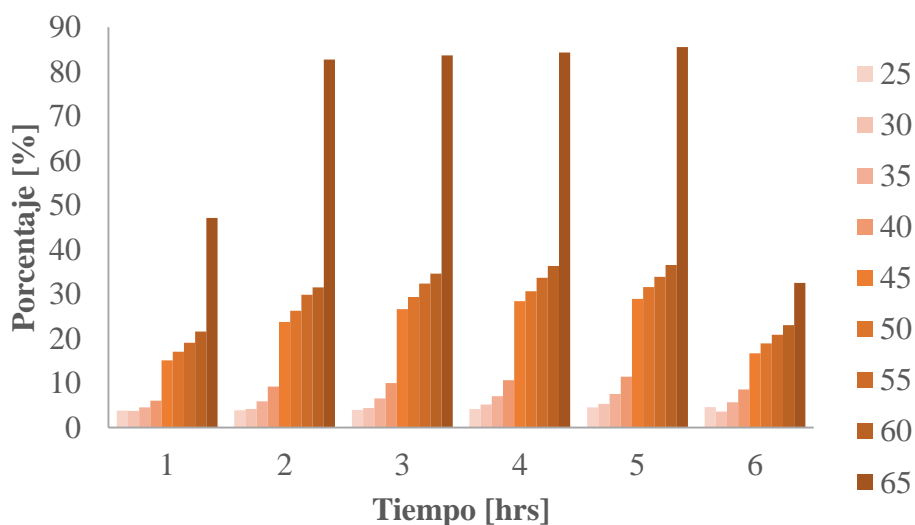


Figura 3.19 Gráfica del porcentaje de extracción vs tiempo.

En las gráficas de las figuras 3.19 y 3.20, se observa que existe un gran incremento en la extracción a la temperatura de 65 °C; al incrementar la temperatura, la viscosidad del crudo disminuye, ayudando a que se disuelva en el medio extractante y facilitando el proceso.

También es evidente que el proceso extractivo, sufre un decaimiento en la sexta hora de operación, se atribuye a la reabsorción del crudo en las rocas (proceso de imbibición).

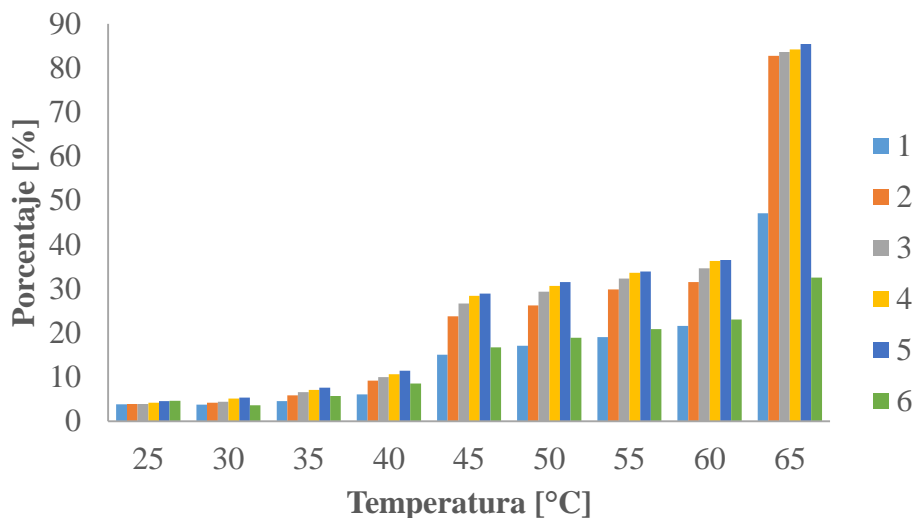


Figura 3.20 Gráfica del porcentaje de extracción/temperatura.

En la gráfica siguiente, figura 3.21, se muestran las dos variables de estudio a los que fue sometido el proceso de extracción.

Se observa que, al incrementar la temperatura y el tiempo, el porcentaje de extracción aumenta. Este comportamiento no se presenta al analizarse el proceso a 6 hrs.

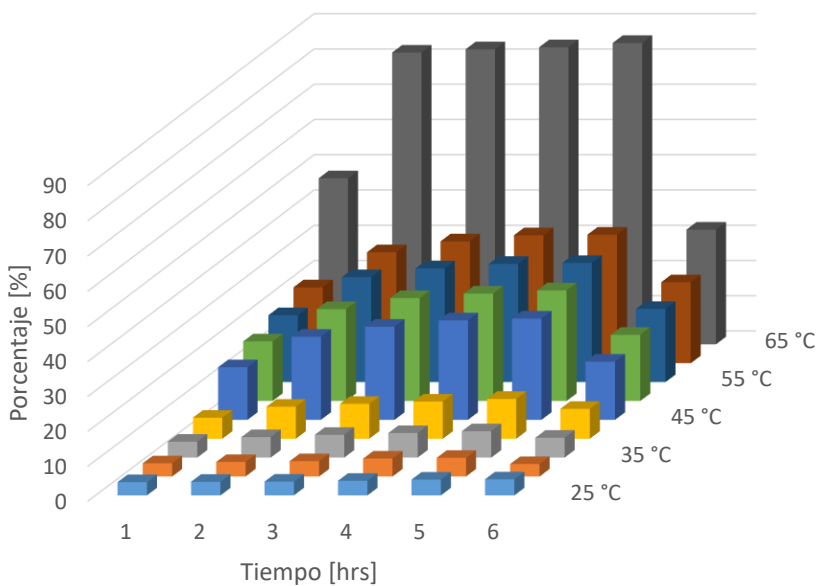


Figura 3.21 Gráfica tridimensional del porcentaje de extracción.

CONCLUSIONES GENERALES

Se logró desarrollar una metodología para el proceso de imbibición del cual se contaba con muy pocas referencias bibliográficas, o se presentaba para otro tipo de sistemas, obteniendo resultados favorables y comprobables de la impregnación del crudo aguacate en la roca análoga (Bedford).

Sumado a esto, se concluye que, a mayor tiempo de imbibición, se observa que el porcentaje de masa adquirida incrementa, en consecuencia, se comprueba que el tiempo de imbibición influye directamente en la cantidad de petróleo sorbido por la roca análoga.

Mediante los análisis elementales (EDX) se comprueba que la roca es una caliza, constituida mayormente por un carbonato de calcio (CaCO_2), y se observa la deposición de azufre (S), en las rocas impregnadas, confirmando la presencia de crudo en la roca.

De acuerdo a las micrografías obtenidas por SEM, se corrobora la presencia de porosidad en la roca (con un tamaño promedio de poros de 2 nm), indicativo que es factible el proceso de imbibición, proporcionando una vía de acceso del crudo al interior de la roca.

Debido a los diferentes problemas que se encontraron en el proceso de cuantificación del crudo en la solución, (cantidad de crudo extraído de la roca), se plantean diversas metodologías para el análisis de la misma, desarrollando un nuevo método para la cuantificación del crudo extraído a diferentes temperaturas y tiempos, por espectroscopia de UV-Vis.

Se logra realizar los experimentos propuestos con una concentración de líquido iónico (800 ppm), obteniendo resultados favorables que, comprueban la efectividad del surfactante utilizado.

Se observa un incremento en la extracción del crudo al transcurrir un mayor tiempo, observando un decaimiento a las 6 horas, lo que se atribuye que, a partir de 6 horas existe una reabsorción del crudo en las rocas, debido al tiempo de exposición.

Al aumentar la temperatura se aprecia una mejor eficiencia en el proceso de extracción, lo que indica que es un factor muy importante y considerable. Entre 60 y 65 °C, existe una brecha considerable en el aumento de la extracción, que se atribuye a la disminución de la viscosidad, por lo tanto, la disolución de los compuestos presentes en el crudo, en el medio extrayente.

Aunque el proceso extractivo se ve mejorado con el incremento de la temperatura, se debe considerar la temperatura máxima a la que el crudo puede ser sometido sin sufrir cambios en su composición química.

El modelo matemático de la cinética de extracción que se obtuvo, se considera satisfactorio y con gran probabilidad de éxito en la predicción del comportamiento del proceso extractivo. Con este modelo, podemos conocer la rapidez del proceso, así como la concentración final del crudo extraído para después poder cuantificarlo con las gráficas del blanco.

Como conclusión final, se sugiere como condición de operación, un tiempo de 5 horas a una temperatura de 65°C para una mayor optimización del proceso.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Izquierdo M. G., Paredes S. A., “Petrología sedimentaria de núcleos de rocas de pozos petroleros”. Instituto de Investigaciones Eléctricas, pág. 166-171. Boletín IIE Julio-Agosto 2001.
- [2] Contreras E., García M. P., “Importancia de las actividades de planificación, corte, manejo y análisis de los núcleos de perforación de pozos petroleros”. Instituto de Investigaciones Eléctricas, Boletín IIE, pág. 75-85. Julio-Septiembre 2007.
- [3] Passey Q.R. y col., “From Oil-Prone Source Rock to Gas-Producing Shale Reservoir – Geologic and Petrophysical Characterization of Unconventional Shale-Gas Reservoirs”. Sociedad Internacional de Ingenieros Petroleros. Enero 2010.
- [4] Ubani C. E., Adeboye Y. B., Oriji A. B., “Advances in coring and core analysis for reservoir formation evaluation”. Petroleum & Coal. Febrero 2012.
- [5] Meléndez H. y col., “Estudio experimental de la alteración de la mojabilidad mediante el uso de un surfactante extraído del aceite del pino TOFA en el sistema crudo liviano/agua/SiO₂”. Avances en Química, Vol. 7, no. 3. Universidad de los Andes Mérida, Venezuela. 2012.
- [6] Puckette J. y Pashin J. C., “Petrophysics and Tight Rock Characterization for the Application of Improved Stimulation and Production Technology in Shale”. Asociación de Investigación para asegurar energía para América, Universidad del Estado de Oklahoma. Julio 2013.
- [7] Andersen M. A., Duncan B., McLin R., “Los núcleos en la evaluación de las formaciones”, Revisión de yacimientos, Vol. 25, no. 2, pág. 16-27. Houston, Texas 2013.
- [8] Kassab M. A. y col. “Reservoir characterization of the Lower Abu Madi Formation using core analysis data: El-Wastani gas field, Egypt”. Diario de Ciencias de la Tierra de África 110. Pág. 116-130. Octubre 2015.
- [9] Ancheyta J. y col., “Hydroprocessing of heavy oils and residua”. CRC Press. (2007).

- [10] Chow Pangtay, Susana. Petroquímica y sociedad. http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/39/html/sec_8.html. Disponible en línea en Noviembre de 2017.
- [11] Instituto Mexicano del Petróleo <http://www.imp.mx/petroleo/>. Disponible en línea en Noviembre de 2017.
- [12] M. Gretchen. Editora senior del Oilfield Review. Texas, EUA. http://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/spanish04/spr04/editorial.pdf. Disponible en línea en noviembre de 2017.
- [13] Agueda J. y col. “Geología”. Editorial Rueda. Madrid, España 1977.
- [14] Peña A. y col. “Bioquímica”. Ed. Limusa, 2° ed. D.F., México 2004.
- [15] Sanz A., “La industria de los agentes tensoactivos”. <http://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-10.php>. Disponible en línea Noviembre 2017.
- [16] Anderson W. G., “Wettability Literature Survey—Part 1: Rock/Oil/Brine Interactions and the Effects of Core Handling on Wettability”. Diario de la Tecnología del Petroleo 38. 1986.
- [17] Salehi M. y col., “Mechanistic Study of Wettability Alteration Using Surfactants with Applications in Naturally Fractured Reservoirs”. Sociedad Americana de Química, Langmuir. Noviembre 2008.
- [18] Ramírez C. “Nuevo surfactante en el control e inhibición de asfaltenos en un pozo – yacimiento”. Universidad Autónoma de México, Tesis. Mayo 2010.
- [19] O. C. Wells et al. “Scanning Electron Microscopy”. Diario de Física Aplicada. McGraw-Hill, New York, 1974.
- [20] Speight J., “Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues,” Simposio Internacional, pág. 32 – 41. Lyon, Francia. 1984
- [21] Ramírez C., “Nuevos surfactantes en el control e imbibición de asfaltenos en un pozo-yacimiento”. Universidad Nacional Autónoma de México, Tesis. Mayo, 2010.

[22] “Espectroscopía ultravioleta visible” <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x-de-monocristal-y-espectroscopias-vibracional-y-optica/espectroscopia-ultravioleta-visible.html>. Universidad de alicante, España. Disponible en línea en Noviembre 2017.

[23] Padrón S., “Cuantificación de petróleo emulsionado por espectroscopia de ultravioleta visible”. División de estudios de posgrado e investigación del Instituto Tecnológico de Cd. Madero. Tesis, Febrero 2015.

[24] Del Angel E., “Estudio de la extracción de agua en crudos utilizando un método químico-electroquímico”. División de estudios de posgrado e investigación del Instituto Tecnológico de Cd. Madero. Tesis, Noviembre 2015.

[25] Skoog y col. “Fundamentos de química analítica”. Sexta edición. Ed. Cengage.

ANEXO I

Síntesis de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII).

La síntesis de este líquido iónico se realiza a partir de una reacción de intercambio de anión, utilizando como precursor el líquido iónico Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazol (LI) junto con la sal p-toluensulfonato de sodio. La reacción se lleva a cabo durante 24 hrs, utilizando agua destilada como medio de reacción, a una temperatura de 60°C y agitación constante, como se muestra en la figura A.3.1.

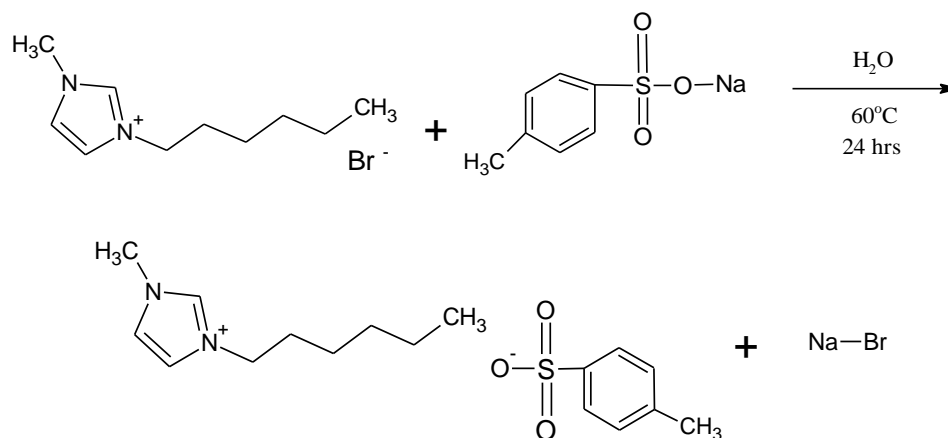


Figura A.1.1 Reacción de síntesis de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII).

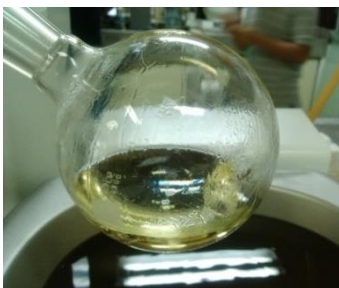
Para la purificación se utilizan ciclos de lavado y evaporado, con rotaevaporador y calentamiento en estufa, además de filtración, para eliminar el agua y la sal de bromuro de sodio respectivamente, presentes como compuestos secundarios obtenidos de la síntesis del líquido iónico. En la figura A.3.2 a), b) y c) se muestra el sistema de reacción para LIII, su proceso de purificación a través del uso de un rotaevaporador y filtración respectivamente.

[19]

a)



b)



c)

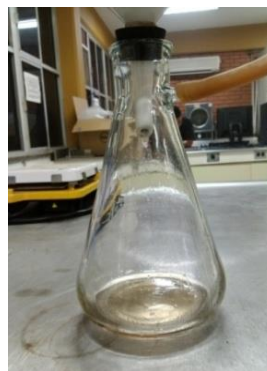


Figura A.1.2 a) Sistema de reacción para LIII, b) Purificación de LIII mediante rotaevaporador y c) Purificación de LIII mediante filtración y lavados.

ANEXO II

Espectroscopia UV-Vis

Para que una sustancia sea activa en el visible debe ser colorida: el que una sustancia tenga color, es debido a que absorbe ciertas frecuencias o longitudes de onda del espectro visible y transmite otras más. Por ejemplo: una solución es amarilla debido a que dentro de la región visible absorbe radiación en el rango de 435 a 480 nm. En este rango de longitud de onda se encuentra el color azul del visible, por lo que este compuesto absorbe el color azul y transmite los colores complementarios que dan origen al color amarillo de la solución mencionada.

La absorción y transmisión de las longitudes de onda de la región visible de esta parte del espectro no es la misma en sustancias que den diferentes tonalidades de amarillo, por lo que podemos tener una gama diferente de tonalidades como: amarillo canario, amarillo limón, amarillo pálido, etc.

La base de la espectroscopia Ultravioleta y Visible consiste en medir la intensidad del color (o de la radiación absorbida en UV) a una longitud de onda específica comparándola con otras soluciones de concentración conocida (soluciones estándar) que contengan la misma especie absorbente. Para tener esta relación se emplea la Ley de Beer, que establece que para una misma especie absorbente en una celda de espesor constante, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración.

Las técnicas analíticas UV-Visible han recibido gran aceptación debido, entre otras a las siguientes razones:

- Amplio campo de aplicación: Como ya se ha mencionado, las técnicas espectroscópicas UV-Vis., son ampliamente empleadas ya que son muchas las especies que son activas en el Visible, y muchas más las que con un tratamiento adecuado son capaces de formar especies coloridas. Lo mismo puede decirse de la espectroscopia UV.
- Selectividad adecuada: Aunque no es muy común si es posible tener interferencias en UV-Visible. Cuando esto ocurre, es posible emplear los métodos para análisis de

multicomponentes. Otra alternativa es aislar el analito de la interferencia, o separa la interferencia misma.

- Buena Exactitud y Precisión: En estas técnicas espectroscópicas es normal tener errores relativos del 1 al 3%, por lo cual se puede considerar que se tendrán resultados analíticos con un mínimo de incertidumbre si se procede en la forma correcta.
- Facilidad y Conveniencia: Aunque existen instrumentos altamente sofisticados acoplados a computadoras y con sistemas ópticos y electrónicos de alta precisión, es posible obtener resultados muy aceptables para análisis de rutina, con instrumentos o espectrofotómetros de los más sencillos en el mercado, a un costo muy accesible.

Componentes de los instrumentos

Los instrumentos para medir la absorción de radiación ultravioleta, visible y en el infrarrojo cercano están compuestos por uno o más de los siguientes componentes:

- Fuentes.
- Selectores de longitud de onda.
- Recipientes para la muestra.
- Transductores de radiación.
- Procesadores de señal y dispositivos de lectura.

Tipo de haz

En esta sección se describen de forma breve los instrumentos espectroscópicos de doble haz. Muchos fotómetros y espectrofotómetros modernos se basan en un diseño de haz doble.

Instrumentos de doble haz.

En la actualidad hay numerosos espectrofotómetros de doble haz para la región ultravioleta-visible del espectro. En general, estos instrumentos son más caros que los de haz

sencillo. En la figura A.2.1 se muestran los detalles de construcción de un espectrofotómetro manual típico de doble haz para la región UV-visible. En este instrumento la radiación se dispersa por medio de una red cóncava, que enfoca también el haz sobre un espejo en sectores giratorio.

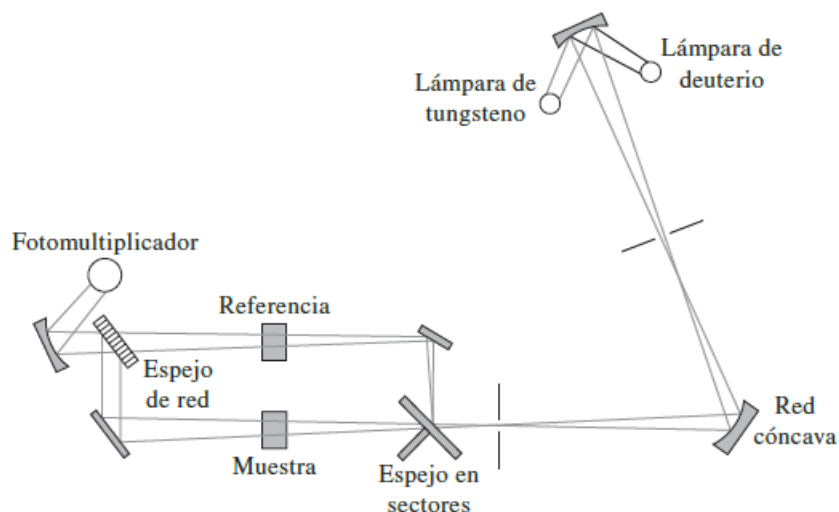


Figura A.2.1 Esquema de un espectrofotómetro común manual de doble haz para la región UV-visible.

Tipo de fuentes:

Cuando se trata de mediciones de absorción molecular es necesario disponer de una fuente continua cuya potencia radiante no cambie en forma brusca en un intervalo considerable de longitudes de onda.

- Lámparas de deuterio e hidrogeno.

La excitación eléctrica del deuterio o hidrogeno a baja presión produce un espectro continuo en la región ultravioleta. El mecanismo por el cual se produce dicho espectro requiere la formación inicial de una especie *molecular* excitada y luego su disociación para dar dos especies atómicas más un fotón ultravioleta. [25]

ANEXO III

Espectros Ultravioleta-Visible

Se presenta a continuación las gráficas de los espectros obtenidos, en las mediciones iniciales, que se citan en la sección 3.2.4.

Ya que el espectrofotómetro no cuenta con los medios para arrojar los datos de manera computarizada, solo se consideraron los datos de los picos máximos de absorbancia, con los que se realizaron las gráficas que se presentan a continuación.

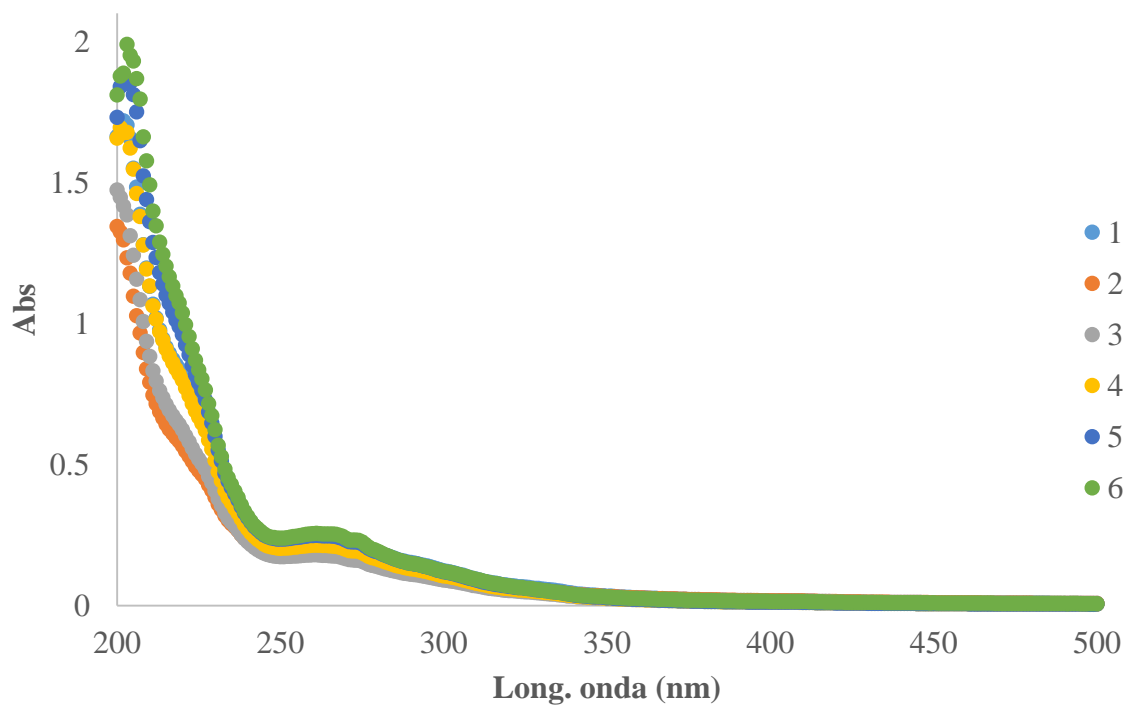


Figura A.3.1 Gráfica resultante de los datos experimentales en UV a 25°C.

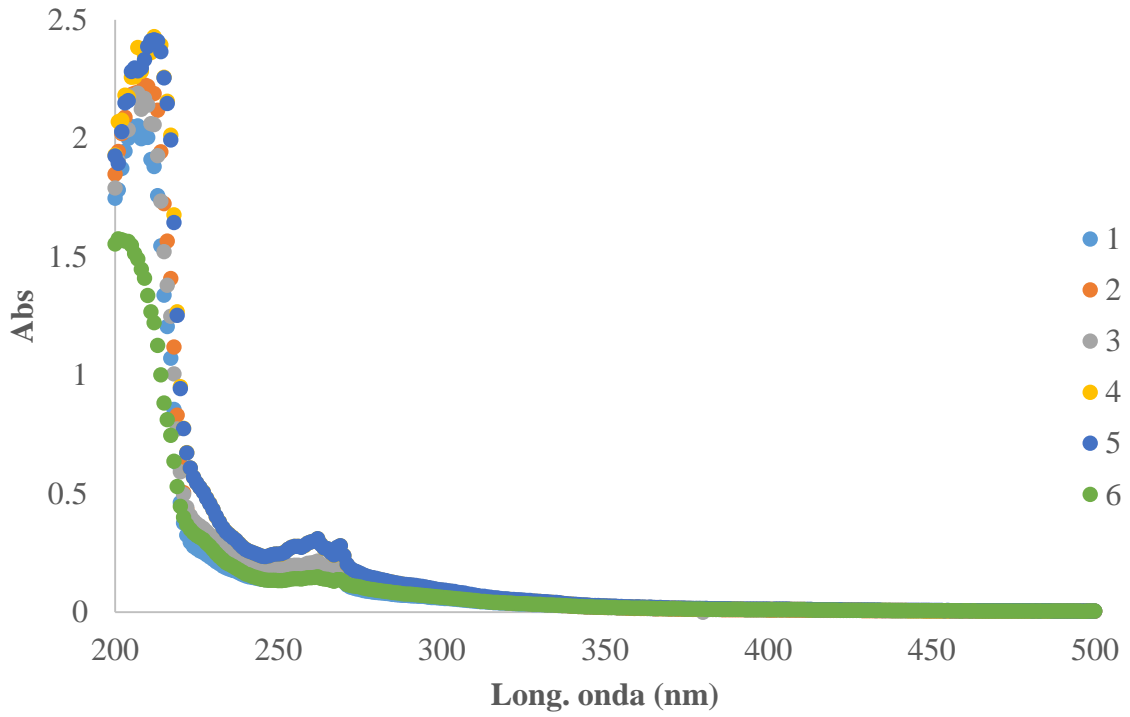


Figura A.3.2 Gráfica resultante de los datos experimentales en UV a 30°C.

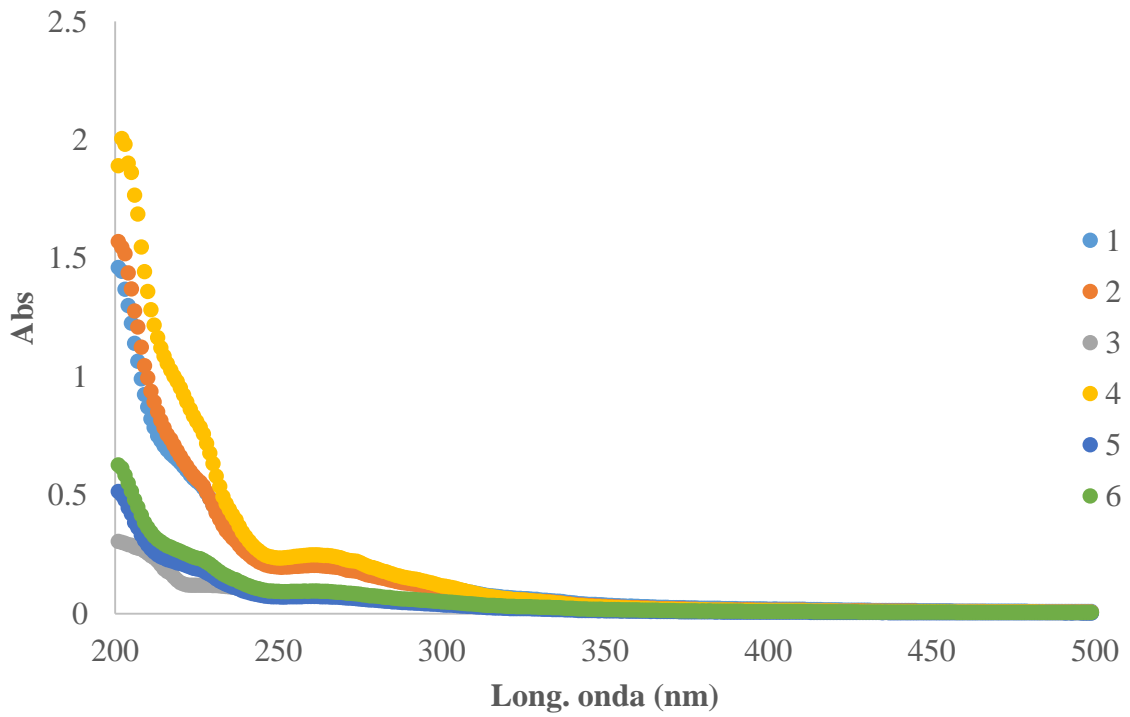


Figura A.3.3 Gráfica resultante de los datos experimentales en UV a 35°C.

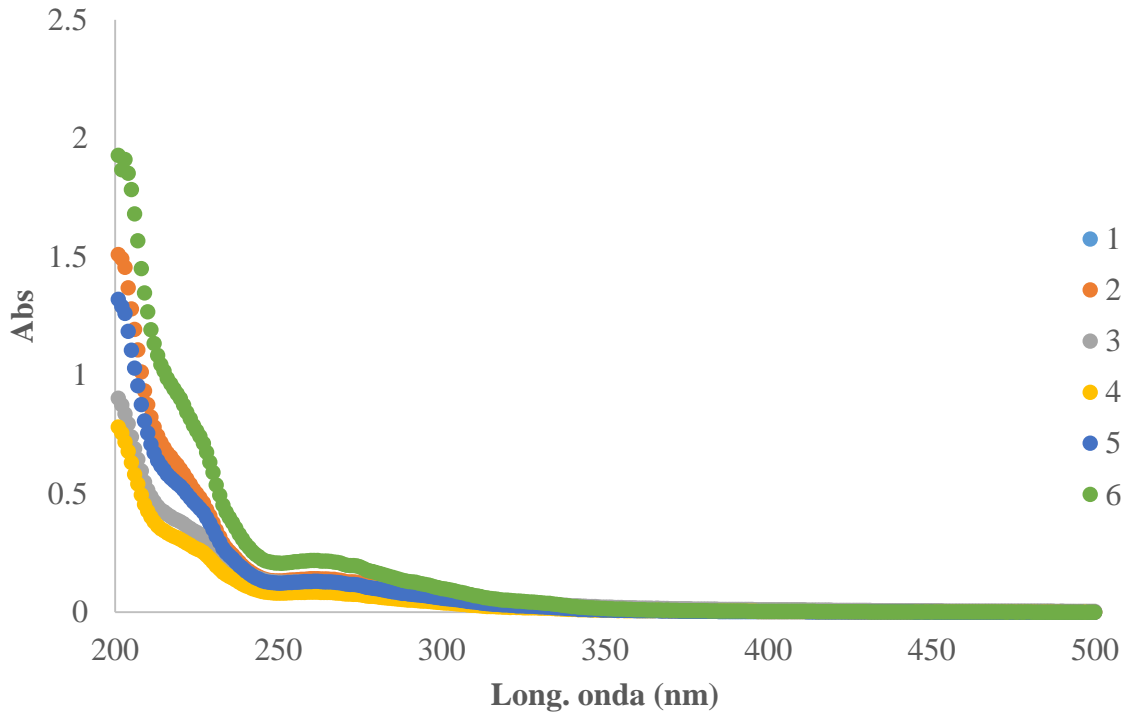


Figura A.3.4 Gráfica resultante de los datos experimentales en UV a 40°C.

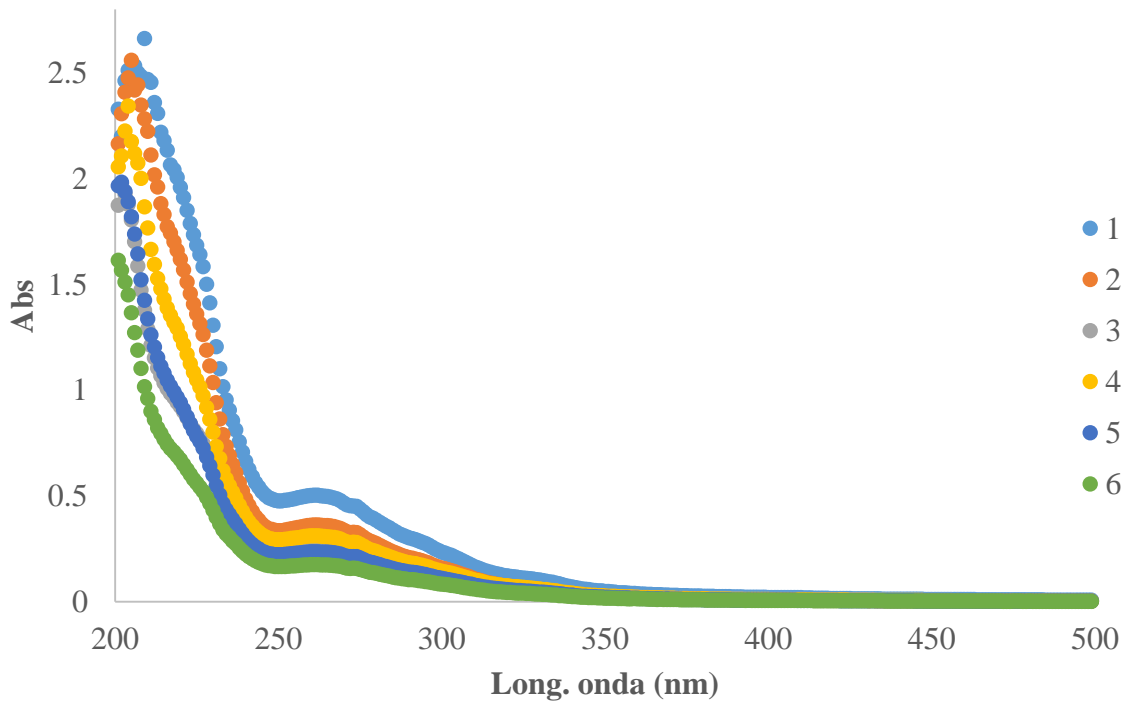


Figura A.3.5 Gráfica resultante de los datos experimentales en UV a 50°C.

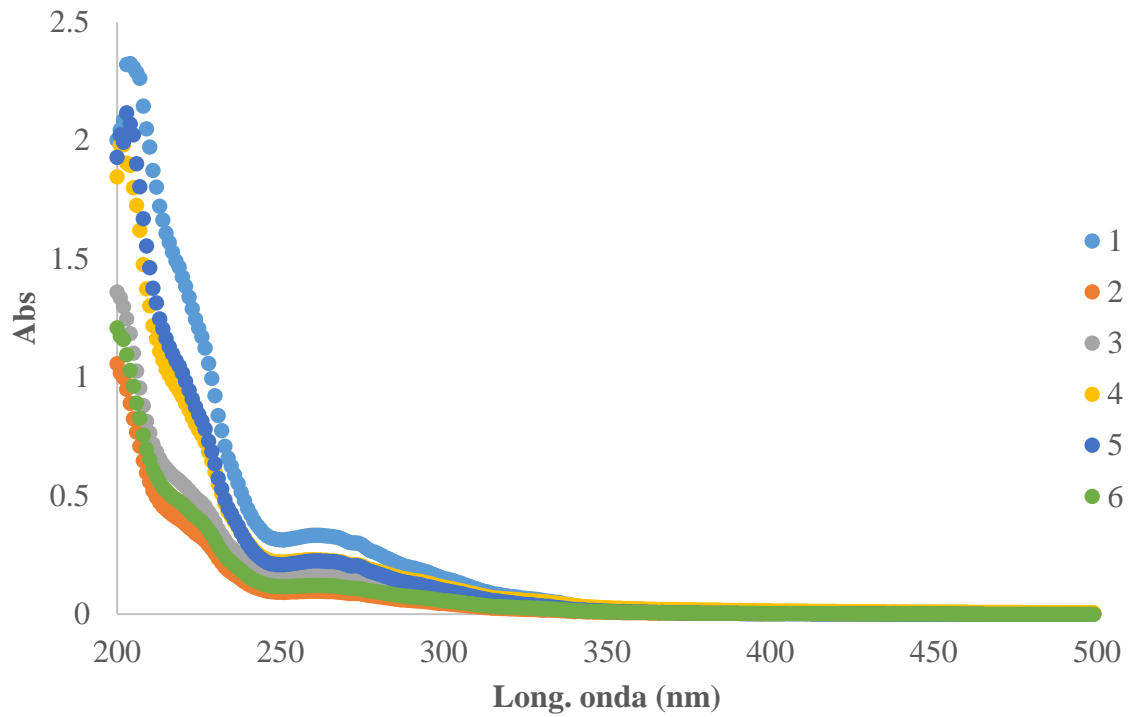


Figura A.3.6 Gráfica resultante de los datos experimentales en UV a 55°C.

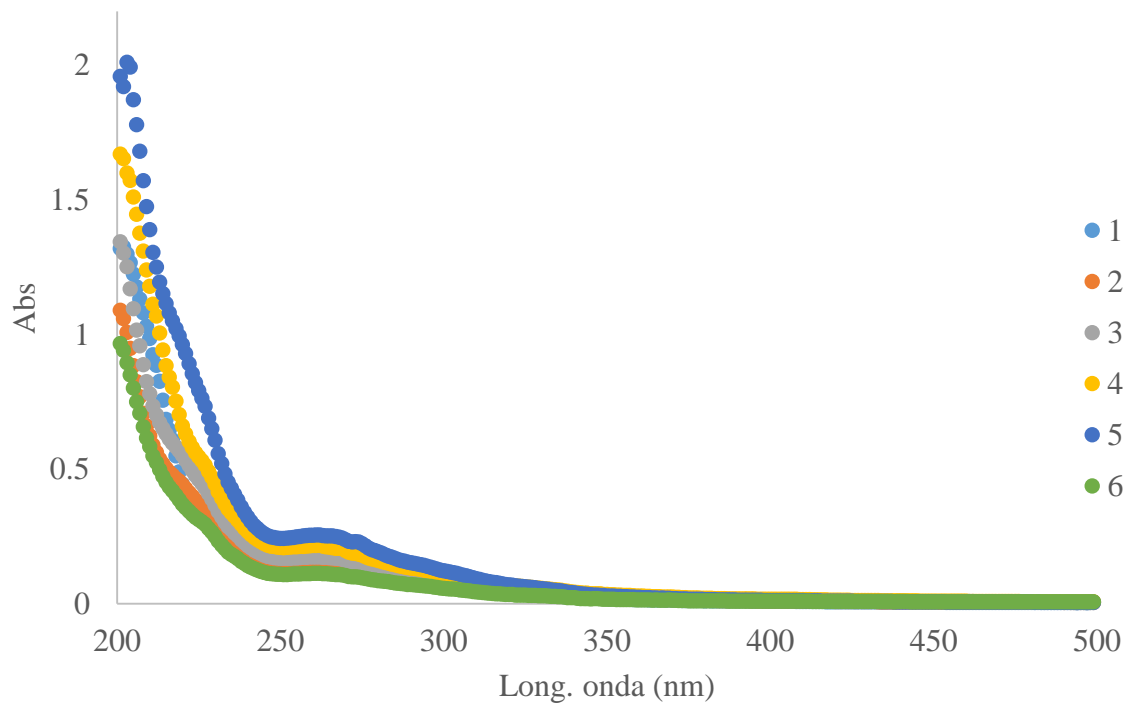


Figura A.3.7 Gráfica resultante de los datos experimentales en UV a 60°C.

ANEXO IV

Espectro Ultravioleta-Visible de la roca análoga (Bedford)

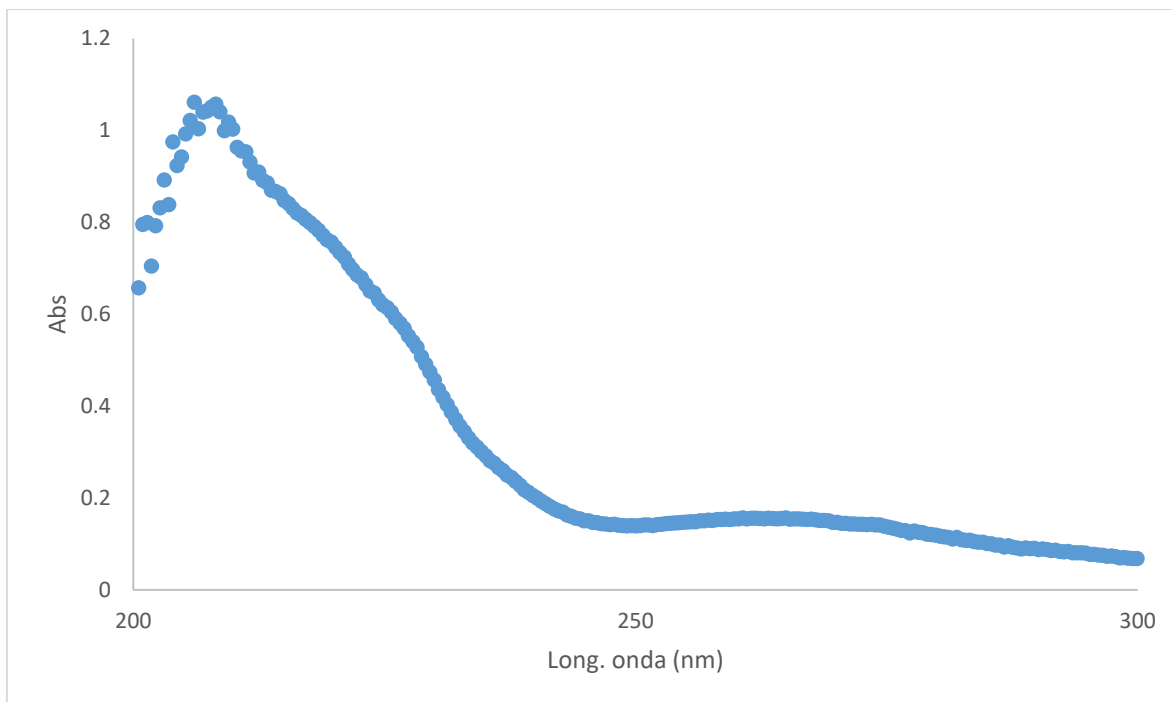


Figura A.4.1 Gráfica resultante de la roca análoga en UV-Vis.

ANEXO V

Construcción del modelo cinético de extracción mediante el software de Excel

t	C	kt	e	1-e	cf*	Cest	ΔC	Cf	23.8854834 ppm
[hr]	[ppm]					Cf*(1-E-kt)	C-Cest	k	0.33746822 hr-1
0	0	0	0	1	0	0	0		
1	11.8068353	-0.3374682	0.71357465	0.28642535	6.84140788	6.84140788	4.96542744		
2	12.9940662	-0.6749364	0.50918878	0.49081122	11.7232631	11.7232631	1.27080304		
3	13.7103106	-1.0124047	0.36334421	0.63665579	15.2068313	15.2068313	-1.4965207		
4	15.9199889	-1.3498729	0.25927322	0.74072678	17.6926172	17.6926172	-1.7726283		
5	16.4992926	-1.6873411	0.1850108	0.8149892	19.4664111	19.4664111	-2.9671185		
							-3.703E-05		

$$C = Cf(1 - e^{-kt})$$

$$C = 23.89 \left(1 - e^{-0.337 t} \right)$$

Figura A.4.1 Hoja de datos de Excel a 30°C.

t	C	kt	e	1-e	cf*	Cest	ΔC	Cf	29.7510293 ppm
[hr]	[ppm]					Cf*(1-E-kt)	C-Cest	k	0.40056158 hr-1
0	0	0	0	1	0	0	0		
1	14.1791109	-0.4005616	0.66994371	0.33005629	9.81951428	9.81951428	4.35959662		
2	18.0358547	-0.8011232	0.44882458	0.55117542	16.3980361	16.3980361	1.63781857		
3	19.9766082	-1.2016847	0.3006872	0.6993128	20.8052755	20.8052755	-0.8286673		
4	21.4244327	-1.6022463	0.2014435	0.7985565	23.7578778	23.7578778	-2.333445		
5	22.9005848	-2.0028079	0.13495581	0.86504419	25.7359551	25.7359551	-2.8353703		
							-6.741E-05		

$$C = Cf(1 - e^{-kt})$$

$$C = 29.75 \left(1 - e^{-0.401 t} \right)$$

Figura A.4.2 Hoja de datos de Excel a 35°C.

t	C	kt	e	1-e	cf*	Cest	ΔC	Cf	
[hr]	[ppm]					Cf*(1-E-kt)	C-Cest	k	
0	0	0	1	0	0	0	0		39.1412459 ppm
1	18.5146199	-0.4987573	0.60728484	0.39271516	15.3713608	15.3713608	3.14325907		0.49875735 hr-1
2	27.3695503	-0.9975147	0.36879487	0.63120513	24.7061551	24.7061551	2.66339514		
3	29.5689675	-1.496272	0.22396353	0.77603647	30.3750342	30.3750342	-0.8060667		
4	31.359688	-1.9950294	0.13600966	0.86399034	33.8176584	33.8176584	-2.4579705		
5	33.3656746	-2.4937867	0.0825966	0.9174034	35.9083119	35.9083119	-2.5426374		
							-2.029E-05		

$$C = Cf(1 - e^{-kt})$$

$$C = 39.14 \left(1 - e^{-0.499 t} \right)$$

Figura A.4.3 Hoja de datos de Excel a 40°C.

t	C	kt	e	1-e	cf*	Cest	ΔC	Cf	
[hr]	[ppm]					Cf*(1-E-kt)	C-Cest	k	
0	0	0	1	0	0	0	0		53.7256725 ppm
1	28.6608187	-0.6679555	0.51275584	0.48724416	26.1775202	26.1775202	2.4832985		0.66795549 hr-1
2	41.9844055	-1.335911	0.26291855	0.73708145	39.6001965	39.6001965	2.38420891		
3	45.9707602	-2.0038665	0.13481302	0.86518698	46.4827522	46.4827522	-0.511992		
4	48.4074074	-2.671822	0.06912616	0.93087384	50.0118228	50.0118228	-1.6044154		
5	49.0701754	-3.3397775	0.03544484	0.96455516	51.8213744	51.8213744	-2.7511989		
							-9.892E-05		

$$C = Cf(1 - e^{-kt})$$

$$C = 53.73 \left(1 - e^{-0.668 t} \right)$$

Figura A.4.5 Hoja de datos de Excel a 45°C.

t	C	kt	e	1-e	cf*	Cest	ΔC	Cf	
[hr]	[ppm]					Cf*(1-E-kt)	C-Cest	k	
0	0	0	1	0	0	0	0		57.2071213 ppm
1	31.8629398	-0.6928899	0.50012864	0.49987136	28.5962013	28.5962013	3.26673847		0.69288993 hr-1
2	45.4152047	-1.3857799	0.25012866	0.74987134	42.8979807	42.8979807	2.517224		
3	49.6159491	-2.0786698	0.12509651	0.87490349	50.0507102	50.0507102	-0.4347611		
4	51.2631579	-2.7715597	0.06256435	0.93743565	53.6279951	53.6279951	-2.3648372		
5	52.4327485	-3.4644496	0.03129022	0.96870978	55.4170978	55.4170978	-2.9843493		
							1.4883E-05		

$$C = Cf(1 - e^{-kt})$$

$$C = 57.21 \left(1 - e^{-0.693 t} \right)$$

Figura A.4.6 Hoja de datos de Excel a 50°C.

t	C	kt	e	1-e	cf*	Cest	ΔC	Cf	
[hr]	[ppm]					Cf*(1-E-kt)	C-Cest	k	
0	0	0	1	0	0	0	0		61.0787325 ppm
1	35.0246234	-0.7206188	0.48645116	0.51354884	31.3669124	31.3669124	3.65771105		0.72061878 hr-1
2	50.2764194	-1.4412376	0.23663473	0.76336527	46.6253832	46.6253832	3.65103625		
3	53.4378551	-2.1618563	0.11511124	0.88488876	54.047884	54.047884	-0.6100289		
4	55.0282385	-2.8824751	0.05599599	0.94400401	57.6585681	57.6585681	-2.6303295		
5	55.3466269	-3.6030939	0.02723932	0.97276068	59.4149895	59.4149895	-4.0683626		
							2.6219E-05		

$$C = Cf(1 - e^{-kt})$$

$$C = 61.08 \left(1 - e^{-0.721 t} \right)$$

Figura A.4.7 Hoja de datos de Excel a 55°C.

t	C	kt	e	1-e	cf*	Cest	ΔC	Cf	
[hr]	[ppm]					Cf*(1-E-kt)	C-Cest	k	
0	0	0	1	0	0	0	0		64.2075297 ppm
1	38.8106769	-0.7430275	0.47567163	0.52432837	33.6658291	33.6658291	5.14484785		0.74302751 hr-1
2	52.417418	-1.486055	0.2262635	0.7737365	49.679709	49.679709	2.737709		
3	56.2199314	-2.2290825	0.10762713	0.89237287	57.2970575	57.2970575	-1.077126		
4	58.2752435	-2.97211	0.05119517	0.94880483	60.920414	60.920414	-2.6451706		
5	58.4838455	-3.7151375	0.02435209	0.97564791	62.643942	62.643942	-4.1600965		
							0.00016372		

$$C = Cf(1 - e^{-kt})$$

$$C = 64.21 \left(1 - e^{-0.743 t} \right)$$

Figura A.4.8 Hoja de datos de Excel a 60°C.

t	C	kt	e	1-e	cf*	Cest	ΔC	Cf	
[hr]	[ppm]					Cf*(1-E-kt)	C-Cest	k	
0	0	0	1	0	0	0	0		103.489203 ppm
1	70.0155945	-1.1488516	0.3170006	0.6829994	70.6830642	70.6830642	-0.6674697		1.14885163 hr-1
2	99.0116959	-2.2977033	0.10048938	0.89951062	93.0896377	93.0896377	5.92205822		
3	99.6215643	-3.4465549	0.03185519	0.96814481	100.192535	100.192535	-0.5709705		
4	99.9473684	-4.5954065	0.01009812	0.98990188	102.444157	102.444157	-2.496789		
5	100.97076	-5.7442581	0.00320111	0.99679889	103.157923	103.157923	-2.1871629		
							-0.0003339		

$$C = Cf(1 - e^{-kt})$$

$$C = 103.5 \left(1 - e^{-1.149 t} \right)$$

Figura A.4.9 Hoja de datos de Excel a 65°C.