

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO ANZOÁTEGUI
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**“ESTIMACIÓN DE LA FORMACIÓN DE SULFURO DE HIDRÓGENO
BAJO CONDICIONES DE INYECCIÓN DE VAPOR PARA LA FAJA
PETROLÍFERA DEL ORINOCO”**

PRESENTADO POR:
JOSÉ LUIS BARRIOS GOICETTY

Trabajo de grado presentado ante la Universidad de Oriente como requisito
parcial para optar al título de Ingeniero Químico

Barcelona, Octubre de 2009

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO ANZOÁTEGUI
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**“ESTIMACIÓN DE LA FORMACIÓN DE SULFURO DE HIDRÓGENO
BAJO CONDICIONES DE INYECCIÓN DE VAPOR PARA LA FAJA
PETROLÍFERA DEL ORINOCO”**

JURADOS

Ing. Yaneis Obando, MSc

Asesor Académico

Ing. Pascual Rodríguez, MSc

Jurado Principal

Ing. Luis Moreno

Jurado Principal

Barcelona, Octubre de 2009

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO ANZOÁTEGUI
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**“ESTIMACIÓN DE LA FORMACIÓN DE SULFURO DE HIDRÓGENO
BAJO CONDICIONES DE INYECCIÓN DE VAPOR PARA LA FAJA
PETROLÍFERA DEL ORINOCO”**

ASESORES

Ing. Yaneis Obando, MSc
Asesor Académico

Ing. Rafael D’Elía
Asesor Industrial

Barcelona, Octubre de 2009

Resumen

Con la finalidad de estimar la formación de H_2S , bajo condiciones de inyección de vapor, se tomaron dos muestras procedentes del mismo bloque de la Faja del Orinoco que fueron caracterizadas en función de su densidad, gravedad API, contenido de agua y asfaltenos, a los cuales se les determinó también la masa molecular, todo esto siguiendo los estándares respectivos. Posteriormente se emplearon las muestras para llevar a cabo pruebas de acuatermolisis durante 6 horas a tres temperaturas diferentes en un rango comprendido entre 200–300 °C, presión constante de 900 lpc y una relación agua/crudo igual a 3. De las mismas se comprobó la formación de H_2S como producto de la acuatermolisis así como también se observó una disminución en el contenido de asfaltenos del crudo. Cabe destacar que contrario a lo esperado, se encontró una mayor concentración de H_2S y menor concentración de asfaltenos en un punto intermedio dentro del rango estudiado de temperatura y no en el límite superior. De igual manera se observó que no hubo relación aparente entre el contenido inicial de agua o asfaltenos con la producción de H_2S .

Índice General

Página de Título	i
Página de Jurados	ii
Página de Asesores	iii
Resumen	iv
Índice General	v
Índice de Tablas	ix
Índice de Figuras	xi
1 Introducción	1
1.1 Planteamiento del problema	1
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivo general	3
1.2.2 Objetivos específicos	3
2 Marco Teórico	4
2.1 Antecedentes	4
2.2 Crudo pesado	6
2.2.1 Asfaltenos	7
2.2.1.1 Composición y estructura	8
2.3 Recuperación mejorada de crudo	11

	VI
2.3.1	Clasificación de los métodos <i>EOR</i> 11
2.4	Inyección de vapor 12
2.4.1	Inyección cíclica de vapor 12
2.4.2	Inyección continua de vapor 14
2.4.3	Mecanismos de recuperación en inyección de vapor . . . 15
2.5	Acuatermólisis 18
2.6	Sulfuro de hidrógeno 20
2.7	Cinética química 20
2.7.1	Velocidad de reacción 21
2.7.2	Factores que afectan la velocidad de reacción 23
2.7.2.1	Efecto de la concentración: orden de la reacción 25
2.7.2.2	Efecto de la temperatura: ecuación de Arrhenius 27
3	Marco Metodológico 29
3.1	Caracterización de las muestras de crudo 29
3.1.1	Contenido de agua y sedimentos por centrifugación . . . 29
3.1.2	Contenido de agua por destilación 30
3.1.3	Determinación de asfaltenos (insolubles en heptano) en petróleos crudos y productos del petróleo 30
3.1.4	Determinación del peso molecular de los asfaltenos . . . 31
3.1.5	Densidad y densidad relativa de líquidos por densímetro digital 32
3.2	Selección de las condiciones operacionales 32
3.2.1	Temperatura 33
3.2.2	Presión 33

3.2.3	Relación agua/crudo	34
3.2.4	Presencia de arena	34
3.3	Relación entre la temperatura de operación y la concentración generada de sulfuro de hidrógeno	35
3.4	Determinación de la influencia de la temperatura sobre la reacción de acuatermólisis	36
3.5	Equipos, materiales, sustancias y herramientas	37
3.5.1	Equipos	37
3.5.2	Materiales	37
3.5.3	Sustancias	38
3.5.4	Herramientas	39
3.6	Tablas de datos	40
3.7	Muestra de cálculos	43
3.7.1	Contenido de agua y sedimentos por centrifugación . . .	43
3.7.2	Contenido de agua por destilación	43
3.7.3	Determinación del contenido de asfaltenos	44
3.7.4	Determinación de la masa molecular de los asfaltenos .	46
3.7.5	Cálculo del volumen de agua alimentado a la celda . . .	48
3.7.6	Determinación de la concentración de asfaltenos	49
3.7.7	Determinación de las constantes de velocidad y orden de reacción	51
3.7.8	Cálculo de los parámetros de Arrhenius	52
4	Resultados, Conclusiones y Recomendaciones	54
4.1	Resultados	54

	VIII
4.1.1 Caracterización de las muestras de crudo	54
4.1.2 Selección de las condiciones operacionales	55
4.1.3 Relación entre la temperatura de operación y la concen- tración generada de sulfuro de hidrógeno	58
4.1.4 Determinación de la influencia de la temperatura sobre la reacción de acuatermolisis	61
4.2 Conclusiones	66
4.3 Recomendaciones	67
Referencias Bibliográficas	69
Apéndices	72
A Caracterización de las muestras	72
B Procedimiento de Seguridad Para H₂S	76
C Reactor Presurizado Parr 4520	78
D Cinética de la reacción	80

Índice de Tablas

2.1	Clasificación de crudo pesado y bitumen	7
2.2	Composición elemental de diversos asfaltenos	8
2.3	Criterios para la selección del yacimiento para un proceso de inyección cíclica de vapor	13
2.4	Criterios para la selección del yacimiento para un proceso de inyección continua de vapor	15
2.5	Parámetros de Arrhenius	19
2.6	Propiedades del sulfuro de hidrógeno	20
3.1	Caracterización de las muestras	40
3.2	Masa de muestra alimentada a la celda del reactor	40
3.3	Concentración de sulfuro de hidrógeno	41
3.4	Contenido de asfaltenos para las muestras recolectadas	41
4.1	Propiedades obtenidas del densímetro y crioscopio	55
4.2	Condiciones operacionales	56
4.3	Parámetros de Arrhenius y de velocidad de la reacción	65
A.1	Contenido inicial de agua y asfaltenos	74
C.1	Especificaciones del reactor Parr 4521	79
D.1	Volúmenes de agua y petróleo alimentados a la celda del reactor	80
D.2	Concentración de asfaltenos para la muestra I	80
D.3	Concentración de asfaltenos para la muestra II	82

	x
D.4 Ajustes lineales para la cinética de orden cero	86
D.5 Ajustes lineales para la cinética de primer orden	86
D.6 Ajustes lineales para la cinética de segundo orden	86
D.7 Ajustes lineales para la cinética de tercer orden	87
D.8 Pendientes e interceptos para la linealización de la ecuación de Arrhenius	87

Índice de Figuras

2.1	Reservas totales de petróleo en el mundo	7
2.2	Estructura de algunos asfaltenos	9
2.3	Clasificación de los métodos de recuperación mejorada	12
2.4	Inyección cíclica de vapor y distribución aproximada de los fluidos en el yacimiento	14
2.5	Inyección continua de vapor y distribución aproximada de los fluidos en el yacimiento	17
4.1	Contenido de agua de las muestras	54
4.2	Contenido inicial de asfaltenos de las muestras	57
4.3	Concentración de H ₂ S función del tiempo de reacción para la muestra I	59
4.4	Concentración de H ₂ S en función del tiempo de reacción para la muestra II	60
4.5	Concentración de asfaltenos en función del tiempo para la muestra I	62
4.6	Concentración de asfaltenos en función del tiempo para la muestra II	64
A.1	Diagrama del montaje del aparato de destilación	72
A.2	Determinación del contenido de asfaltenos	73
A.3	Crioscopio digital WR	74
A.4	Densímetro digital DMA-4500	75

C.1	Esquema del cabezal del reactor	78
C.2	Sistema de reacción instalado	79
D.1	Ajuste lineal para reacción de orden cero	81
D.2	Ajuste lineal para reacción de primer orden	83
D.3	Ajuste lineal para reacción de segundo orden	84
D.4	Ajuste lineal para reacción de tercer orden	85
D.5	Ajuste lineal de la ecuación de Arrhenius	87

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1 Planteamiento del problema

En una clara demostración del compromiso que tiene Schlumberger con Venezuela de ser el líder de tecnología asociada a crudos pesados y extra pesados, a finales del año 2006 se inauguró en Puerto la Cruz, Venezuela, el primer Centro de Tecnología de América Latina dedicado a éste tema, el *Faja Regional Technology Center*, (FRTC). Este centro fue diseñado como un espacio de colaboración, donde los profesionales de las operadoras pueden trabajar junto a los expertos de Schlumberger en crudo pesado para estudiar y afrontar cada uno de los retos asociados a la explotación de la Faja Petrolífera del Orinoco en Venezuela.

El *Faja Regional Technology Center* tiene como objetivo el desarrollo de nuevas tecnologías en todas las áreas, desde la extracción hasta el procesamiento, relacionadas a crudos pesados y extra pesados, cuya explotación ha sido contemplada como respuesta al creciente consumo de energía a nivel mundial. Los métodos de recuperación mejorada de crudo (en inglés *Enhanced oil recovery*, EOR) son una solución para las limitaciones de explotación que presentan los yacimientos de crudo pesado, pero sin embargo estos también conllevan una serie de problemas operacionales, entre los cuales uno de los principales es la producción de sulfuro de hidrógeno (H_2S).

El H_2S es un gas tóxico y letal en concentraciones relativamente pequeñas. El efecto del mismo depende de la duración, frecuencia e intensidad de la exposición así como de la susceptibilidad del individuo. Este gas también es corrosivo, re-

quiriendo el uso de costosos equipos especiales durante la producción, tales como tuberías de acero inoxidable e instrumentación adicional.

A pesar de que los efectos del H_2S son ampliamente conocidos, sus mecanismos de formación en el yacimiento, que han sido objeto de muchos estudios, aún no son bien comprendidos ya que contemplan procesos complicados que involucran muchas reacciones de óxido-reducción de compuestos azufrados orgánicos e inorgánicos del yacimiento a elevadas condiciones de presión y temperatura.

El conocimiento de la máxima concentración de H_2S que se puede esperar durante la producción del yacimiento es de gran importancia ya que permite la selección y planificación eficaz de las medidas necesarias para minimizar los efectos del mismo sobre el equipo y los riesgos para el personal. Con este trabajo se pretende brindar una herramienta que sirva para tal fin, mediante una ecuación cinética que relacione la concentración de asfaltenos en el crudo con el H_2S producido.

Aunado a esto, en Venezuela existen enormes reservas de crudo pesado y extra-pesado que serán explotadas intensivamente en los próximos años, exigiendo el diseño de procesos de extracción seguros y confiables, lo cual incluye la comprensión de los mecanismos de formación del sulfuro de hidrógeno en el área con la finalidad de estimar su comportamiento y de esa manera seleccionar o diseñar técnicas que permitan controlar su generación.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Estimar la formación de sulfuro de hidrógeno bajo condiciones de inyección de vapor para la Faja Petrolífera del Orinoco.

1.2.2 Objetivos específicos

1. Caracterizar las muestras de crudo de la Faja Petrolífera del Orinoco.
2. Seleccionar las condiciones operacionales bajo las cuales se desarrollará la reacción de acuatermólisis.
3. Relacionar la temperatura de operación con la concentración generada de sulfuro de hidrógeno.
4. Determinar la influencia de la temperatura sobre la reacción de acuatermólisis por medio de un modelo cinético que describa el cambio composicional ocurrido durante operaciones de recuperación térmica con inyección de vapor.

CAPÍTULO 2

Marco Teórico

En éste capítulo se expondrán las bases teóricas necesarias para la comprensión de los datos obtenidos, la conceptualización y el diseño experimental y el análisis de los resultados generados.

2.1 Antecedentes

El uso del método de inyección continua de vapor comenzó entre los años 1931 y 1932, cuando se inyectó vapor por 235 días en un lecho de arena de 18 pies de espesor, a una profundidad de 380 pies, en la parcela de Wilson y Swain, cerca de Woodson, Texas, EE.UU [10]. No hay registro aparente de la inyección de vapor en los siguientes 20 años, hasta el proyecto piloto que funcionó en Yorba Linda, California, EE.UU [10]. El primer proyecto de inyección continua de vapor en gran escala se realizó en Tía Juana, Estado Zulia, Venezuela. En este proyecto la producción de H_2S se encontraba entre los principales problemas operacionales y fue motivo de la adquisición de grandes extensiones de terreno para su venteo y la implementación de instrumentación especializada para la detección del tóxico gas [10].

En 1984 Attar y col. [2] llevaron a cabo una serie de experimentos involucrando seis muestras de crudo Venezolano, las cuales fueron caracterizadas en base a la distribución de azufre en diferentes grupos funcionales. Las muestras fueron dispuestas en tubos de cuarzo con relaciones específicas de crudo y agua y posteriormente sometidas a diferentes temperaturas utilizando múltiples tiempos de reacción, para tratar de estimar la velocidad de los grupos funcionales azufra-

dos en el sulfuro de hidrógeno y otros gases. De estas pruebas se observó que al comenzar una inyección de vapor la concentración de sulfuro de hidrógeno aumentaba, y que ésta presentaba una variación directamente proporcional a la temperatura del yacimiento.

En 1997, Belgrave y col. [3] presentaron un trabajo cuyo propósito fue el desarrollo de modelos de craqueo térmico capaces de describir los cambios composicionales de la fase líquida y gaseosa del crudo, ocurridos durante operaciones de recuperación térmica de crudo pesado mediante el uso de inyección de vapor. Considerando las reacciones de Acuatermolisis como fuente de la producción de H_2S (sulfuro de hidrógeno) se llevaron a cabo un conjunto de experiencias, que consistieron en la mezcla de crudo con agua destilada o del yacimiento y un posterior tratamiento térmico. En base a los resultados obtenidos, se desarrolló un modelo cinético que describió las tendencias experimentales observadas durante el craqueo térmico de los crudos de Athabasca, North Bodo y Frisco Countness. También se observó que el contenido mineralógico de la arena del yacimiento puede afectar significativamente la distribución de los productos en el craqueo térmico, y que la cantidad de H_2S producida es dependiente del tiempo de reacción, observándose una reducción en su concentración entre las 6 y 8 horas.

Basándose en los trabajos realizados por Attar y col (1984) y Belgrave y col (1997), en 2005 Lamoureux y col. [4] realizaron experimentos de Acuatermolisis con muestras de crudo pesado de Athabasca con el fin de identificar las fracciones del crudo (SARA e insolubles) que podrían ser la fuente del H_2S y relacionar la generación del mismo con la distribución del azufre elemental mediante una ex-

presión cinética. De los experimentos realizados, concluyeron que el azufre está, inicialmente, distribuido principalmente entre las fracciones de resinas y asfaltenos del crudo, y a medida que se llevan a cabo las reacciones de acuatermolisis el azufre en estas se convierte y redistribuye mayormente en insolubles, y en menor proporción en H_2S y aromáticos. También encontraron una proporcionalidad directa entre la producción de H_2S y la temperatura.

2.2 Crudo pesado

El petróleo es una compleja mezcla de compuestos orgánicos, principalmente de carbono e hidrógeno, aunque frecuentemente también contiene cantidades significativas de nitrógeno, azufre y oxígeno, junto con pequeñas cantidades de níquel, vanadio y otros elementos. El petróleo puede encontrarse de forma gaseosa, líquida o sólida, como gas natural, crudo o sólidos asfálticos, respectivamente. En base a la densidad del mismo, el crudo puede clasificarse como liviano, mediano o pesado. Se considera crudo pesado a aquellos que presentan alta densidad, y una alta gravedad específica. El Instituto Americano de Petróleo (API, por sus siglas en inglés) clasifica como crudo pesado a los que poseen una gravedad menor a los 22,3 API. Aunado a la alta viscosidad, los crudos pesados también tienen una baja relación hidrógeno-carbono, alta concentración de asfaltenos, azufre, nitrógeno, y en ocasiones, cierto contenido de metales pesados [5].

Actualmente el crudo pesado y el bitumen son una importante fuente de energía, con unas reservas estimadas mucho mayores a las que presenta el crudo convencional (como se observa en la figura 2.1). Las principales diferencias entre el crudo pesado y el bitumen, como fueron definidas en la conferencia UNITAR

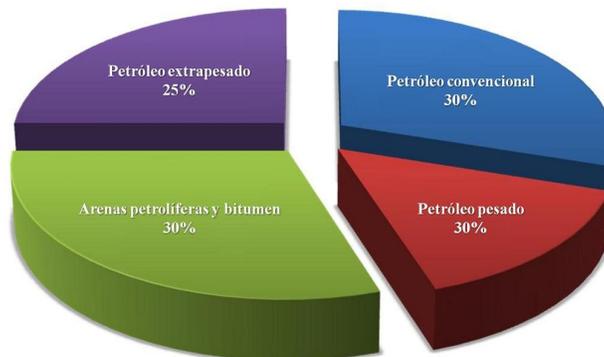


FIGURA 2.1. Reservas totales de petróleo en el mundo [7].

llevada a cabo en Venezuela en 1982, se pueden observar en la tabla 2.1.

TABLA 2.1. Clasificación de crudo pesado y bitumen [6]

Clasificación	Viscosidad (cP a T_y)	Densidad a 15,6 °C (Kg/m ³)	Gravedad API (°API)
Crudo pesado	100–10.000	943–1000	20–10
Bitumen	≥ 10.000	1000	≤ 10

2.2.1 Asfaltenos

A pesar de la diversidad de criterios que se adoptan al definir los asfaltenos, se ha llegado a un consenso al catalogarlos como la fracción de crudo soluble en tolueno (o benceno) e insoluble en un exceso de n-alcano (pentano o heptano). Los asfaltenos están constituidos principalmente por anillos aromáticos ligados con cadenas alquílicas y cicloalcanos, además de compuestos heterocíclicos que poseen N, S y O [9].

2.2.1.1 Composición y estructura

La estructura elemental de los asfaltenos es muy variada y depende del crudo del cual provienen. En la tabla 2.2 se muestra la composición promedio de asfaltenos de varias partes del mundo, precipitados con n-pentano y n-heptano.

Existe una significativa diferencia de los asfaltenos precipitados con n-heptano respecto a los precipitados con n-pentano: la relación H/C de los primeros es más baja, lo que indica su alto grado de aromaticidad. Las relaciones N/C, O/C y S/C son usualmente más altas en los asfaltenos precipitados con n-heptano, lo que se debe a la alta proporción de heteroátomos en esta fracción.

TABLA 2.2. Composición elemental de diversos asfaltenos [9]

Origen	Agente	Composición (% en peso)					Relaciones atómicas			
		C	H	N	O	S	H/C	N/C	O/C	S/C
Canada	n-C ₅	79,50	8,00	1,20	3,80	7,50	1,210	0,013	0,036	0,035
	n-C ₇	78,40	7,60	1,40	4,60	8,00	1,160	0,015	0,044	0,038
Iran	n-C ₅	83,40	7,50	1,40	2,30	5,00	1,070	0,014	0,021	0,022
	n-C ₇	84,20	7,00	1,60	1,40	5,80	1,000	0,016	0,012	0,026
Iraq	n-C ₅	81,70	7,90	0,80	1,10	8,50	1,160	0,008	0,010	0,039
	n-C ₇	80,70	7,10	0,90	1,50	9,80	1,060	0,010	0,014	0,046
Kuwait	n-C ₅	82,40	7,90	0,90	1,40	7,40	1,140	0,009	0,014	0,034
	n-C ₇	82,00	7,30	1,00	1,90	7,80	1,070	0,010	0,037	0,016

El alto contenido de heteroátomos permite establecer ciertas similitudes entre los asfaltenos y el kerógeno (producto de la degradación de las materia orgánica por microorganismos) hasta el punto de que una de las hipótesis que intentan explicar el origen de los asfaltenos los presentan como un estado de maduración intermedio entre el kerógeno y los hidrocarburos livianos.

Con el incremento del peso molecular de la fracción de asfaltenos se incrementa también la aromaticidad y el número de heteroátomos. En general, se considera que la estructura de los asfaltenos consiste en un núcleo aromático condensado con cadenas alquílicas laterales y heteroátomos incorporados en muchas de las estructuras cíclicas. El sistema aromático condensado puede tener desde 4 hasta 20 anillos bencénicos [9]. En la figura 2.2 se muestran las estructuras de algunos asfaltenos. La determinación de la estructura molecular de los asfaltenos

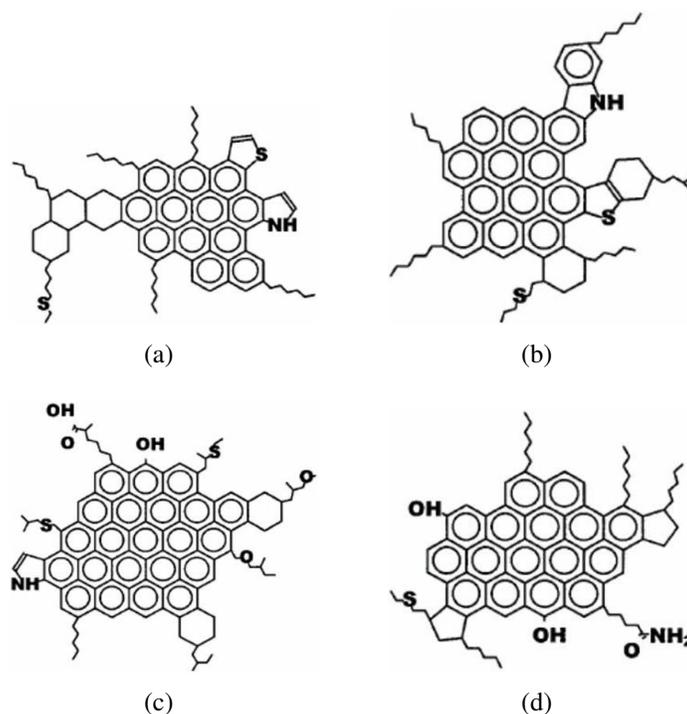


FIGURA 2.2. Estructura de algunos asfaltenos [9].

se realiza mediante diversas técnicas analíticas, entre las más importantes se tiene difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear, absorción óptica, espectro-

scopía molecular de fluorescencia, difracción de neutrones a pequeños ángulos, espectroscopía de masas, ultracentrifugación, microscopía de sonda de barrido, hidrogenación, oxidación, entre otras; los resultados de muchas de estas técnicas convergen para asfaltenos que contienen de 4 a 10 anillos aromáticos. Los diferentes tipos de heteroátomos presentes en los asfaltenos están organizados en grupos funcionales como: carboxilo, cetonas, aldehidos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, naftenobenzotiofenos, sulfuros alquílicos, sulfuros alquil-arílicos y sulfuros arílicos. Los metales, como níquel y vanadio, aunque han sido detectados en las fracciones asfálticas en cantidades importantes, son difíciles de integrar a la estructura del asfalteno. Estos metales se encuentran comúnmente en las porfirinas, pero aún se desconoce si estas son parte o no de la estructura de los asfaltenos. Es difícil determinar el peso molecular promedio de un asfalteno debido a la asociación entre las moléculas individuales. Las micelas de asfaltenos se aglomeran en forma de partículas ramificadas debido al precipitante introducido. Incluso en soluciones diluidas, los asfaltenos tienden a asociarse; debido a esto, los resultados de las mediciones de los pesos moleculares de aglomerados asfaltenicos son muy diferentes al peso molecular de un solo asfalteno. Sin embargo, estudios realizados empleando técnicas de depolarización fluorescente han demostrado que el peso molecular de una molécula de asfalteno se encuentra entre valores de 500 a 1000, y un diámetro que oscila entre 10 y 20 Å. Las mediciones del peso molecular de los asfaltenos han sugerido que las micelas de asfaltenos forman aglomerados y esta asociación está en función de la polaridad del disolvente, de la concentración de asfaltenos en el petróleo y de la temperatura para la cual las mediciones son hechas. También se ha establecido que el benceno

(cuya constante dieléctrica es baja y su parámetro de solubilidad de disolvente es mínimo) no varía los pesos moleculares con el cambio de concentraciones asfálticas. El uso de disolventes altamente polares (parámetros de solubilidad altos), tales como la piridina, causan variaciones significativas en los pesos moleculares de los asfaltenos [9].

2.3 Recuperación mejorada de crudo

Erle Donaldson [10] definió la recuperación mejorada de crudo (*EOR* por sus siglas en inglés) “como aquella que se logra por encima de la energía natural del yacimiento” y su objetivo es incrementar el recobro en yacimientos que han sido empobrecidos mediante la inyección de agua o gas. Bajo esta amplia definición se encuentran varios procesos, los cuales son diseñados para producir crudo pesado, o también a aquel llamado comúnmente residual, que permanece en el yacimiento una vez que los procesos de recuperación primaria y secundaria han sido explotados hasta el límite de su vida útil económica.

2.3.1 Clasificación de los métodos *EOR*

La clasificación de los procesos de recuperación mejorada de crudo de mayor aceptación y uso es la planteada por Farouq [6], la cual los divide en dos grandes grupos: térmicos y no térmicos. Los métodos térmicos son aquellos que utilizan un incremento en la temperatura del crudo para disminuir su viscosidad, y así mejorar la movilidad del mismo; se aplican comúnmente a crudos pesados. Los no térmicos incluyen a los procesos químicos, miscibles o de empuje con gas, y se aplican a residuales de crudos medianos y livianos, también pueden aplicarse a

crudos pesados pero su rendimiento económico no ha sido tan satisfactorio como el resultante del uso de métodos térmicos.

Los métodos térmicos de extracción utilizados hasta el presente se clasifican en dos tipos: aquellos que implican la inyección de un fluido caliente en el yacimiento y los que utilizan la generación de calor en el propio yacimiento. La clasificación generalizada puede observarse en la figura 2.3.

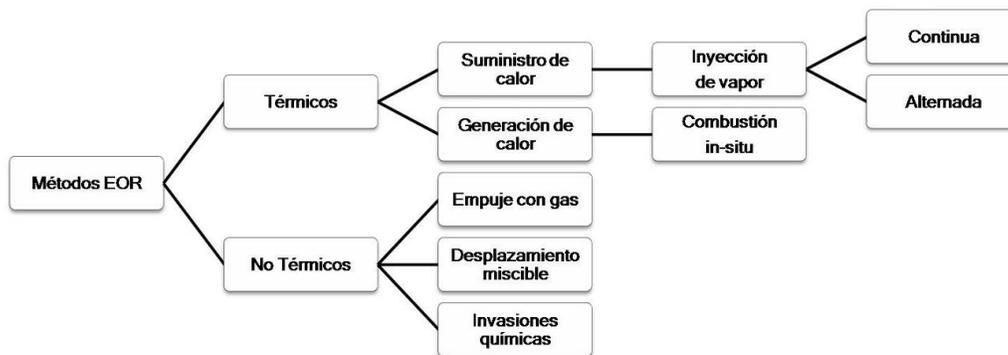


FIGURA 2.3. Clasificación de los métodos de recuperación mejorada [6].

2.4 Inyección de vapor

Es un método en el cual se suministra energía térmica al yacimiento inyectando vapor de agua para disminuir la viscosidad del fluido y aumentar su producción. Este método puede llevarse a cabo de manera cíclica o continua.

2.4.1 Inyección cíclica de vapor

La inyección cíclica de vapor consiste, básicamente, en inyectar vapor a un pozo de petróleo durante un determinado tiempo, generalmente de una a tres semanas, al final de las cuales se procede a cerrar el pozo por un corto período de

tiempo (3 a 5 días), para luego comenzar su producción. La tabla 2.3 muestra las condiciones necesarias para que un yacimiento sea apto para la aplicación de la inyección cíclica de vapor.

TABLA 2.3. Criterios para la selección del yacimiento para un proceso de inyección cíclica de vapor [1]

Espesor de las arenas (pies)	≥ 30
Profundidad (pies)	< 3.000
Porosidad (%)	> 30
Permeabilidad (md)	1000–2000
Saturación de petróleo (bls/acre-pie)	≈ 1.200
Gravedad ($^{\circ}$ API)	< 15
Viscosidad del petróleo (cond. de yacimiento) (cp)	< 4.000
Presión de inyección (lpc)	< 1.400

Una vez que el pozo es puesto en producción, este producirá a una tasa aumentada de producción durante un cierto período de tiempo, que en general, puede ser del orden de 4 a 6 meses, y luego declinará a la tasa de producción original. Un segundo ciclo de inyección puede emplearse, y de nuevo la tasa de producción aumentará y luego declinará. Ciclos adicionales pueden realizarse de una manera similar, sin embargo, el petróleo recuperado durante tales ciclos será cada vez menor. La figura 2.4 es la representación esquemática de la aplicación del método de inyección cíclica de vapor.

Existe poca duda en cuanto al hecho de que la inyección cíclica de vapor aumenta la tasa de producción aunque sea por un corto período de tiempo; sin embargo, no está claro si la inyección cíclica de vapor conduce a un aumento de la recuperación final del yacimiento. Además, se cree que la aplicación intensa de este método en un yacimiento, podría hacer imposible o ineficiente el uso

futuro de métodos de desplazamiento para la recuperación de petróleo, tales como inyección continua de vapor, combustión in situ, desplazamientos miscibles, etc.

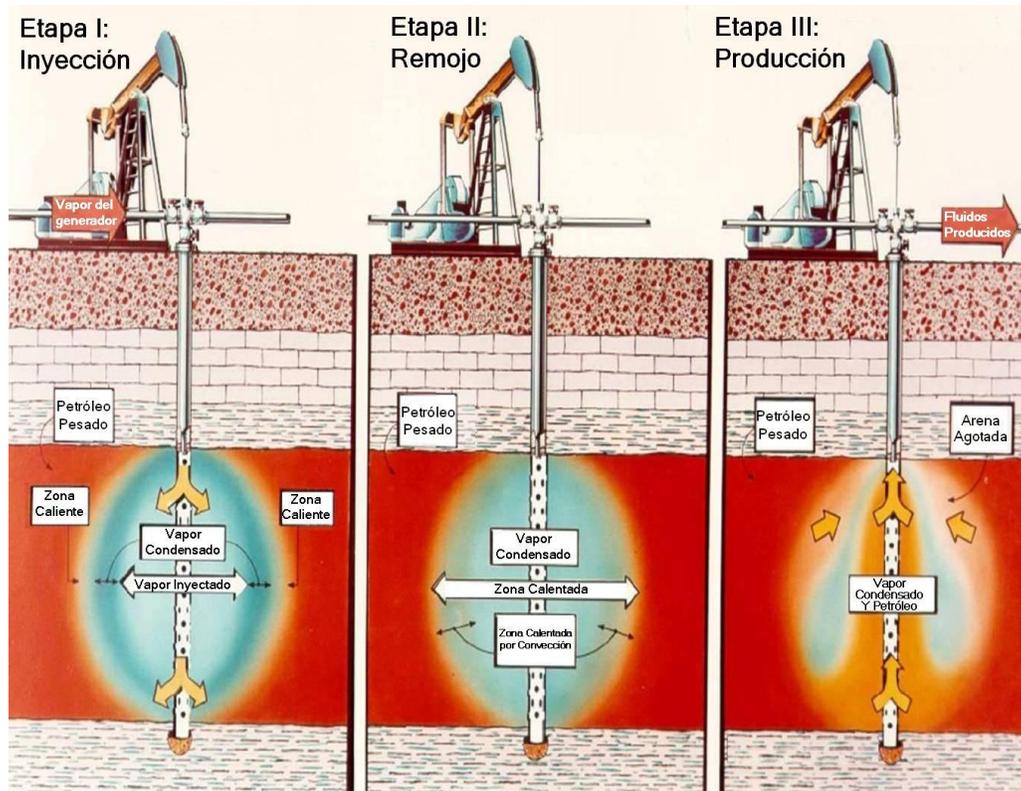


FIGURA 2.4. Inyección cíclica de vapor y distribución aproximada de los fluidos en el yacimiento [1].

2.4.2 Inyección continua de vapor

Consiste en una inyección ininterrumpida de vapor al yacimiento para desplazar los hidrocarburos presentes, lo cual la hace más eficiente, desde el punto de vista de recuperación final, que la inyección cíclica [1]. La presencia de una

fase gaseosa provoca que las fracciones livianas del crudo se destilen y sean transportados como componentes hidrocarburos en la misma fase gaseosa. Cuando el vapor se condensa, los hidrocarburos condensables también lo hacen, reduciendo la viscosidad del crudo en el frente de condensación. Además, la condensación del vapor induce un proceso de desplazamiento más eficiente y mejora la eficiencia del barrido. Sin embargo, no todos los yacimientos son aptos para la aplicación de este método, las condiciones necesarias para ello pueden observarse en la tabla 2.4

TABLA 2.4. Criterios para la selección del yacimiento para un proceso de inyección continua de vapor [1]

Espesor de las arenas (pies)	≥ 30
Profundidad (pies)	< 3.000
Porosidad (%)	> 30
Permeabilidad (md)	≈ 1000
Saturación de petróleo, bls/acre-pie	1.200–1.700
Gravedad ($^{\circ}$ API)	12–25
Viscosidad del petróleo (cond. de yacimiento) (cp)	< 1.000
Calidad del vapor (%)	80–85
Presión de inyección (lpc)	< 2.500

2.4.3 Mecanismos de recuperación en inyección de vapor

Cuando se inyecta vapor en una formación petrolífera, el petróleo es producido por causa de tres mecanismos básicos: destilación por vapor, reducción de la viscosidad y expansión térmica, siendo la destilación por vapor el más importante. Otros fenómenos que contribuyen a la recuperación de petróleo son la extracción con solventes, arrastre por gas en solución y desplazamientos miscibles por efec-

tos de la destilación por vapor. Las magnitudes relativas de cada uno de estos efectos dependen de las propiedades del petróleo y del medio poroso en particular.

Los mecanismos de recuperación por inyección continua de vapor pueden visualizarse en la figura 2.5, considerando inyección de vapor en un medio poroso suficientemente largo, inicialmente saturado con petróleo y agua connata. El petróleo en la vecindad del extremo de inyección es vaporizado y desplazado hacia delante. Una cierta fracción del petróleo no vaporizado es dejado atrás. El vapor que avanza se va condensando gradualmente, debido a las pérdidas de calor hacia las formaciones adyacentes, generando así una zona o banco de agua caliente, el cual va desplazando petróleo y enfriándose a medida que avanza, hasta finalmente alcanzar la temperatura original del yacimiento.

A partir de éste punto el proceso de desplazamiento prosigue tal como en la inyección de agua fría. Así, se puede observar que se distinguen tres zonas diferentes: la zona de vapor, la zona de agua caliente y la zona de agua fría. Por lo tanto, el petróleo recuperado en el método es el resultado de los mecanismos operando en cada una de estas zonas.

La recuperación de petróleo obtenida en la zona de agua fría será aproximadamente igual a la calculada para la inyección de agua convencional, excepto que la fase efectiva de inyección será mayor que lo que se inyecta como vapor, debido a la capacidad expansiva del vapor [1].

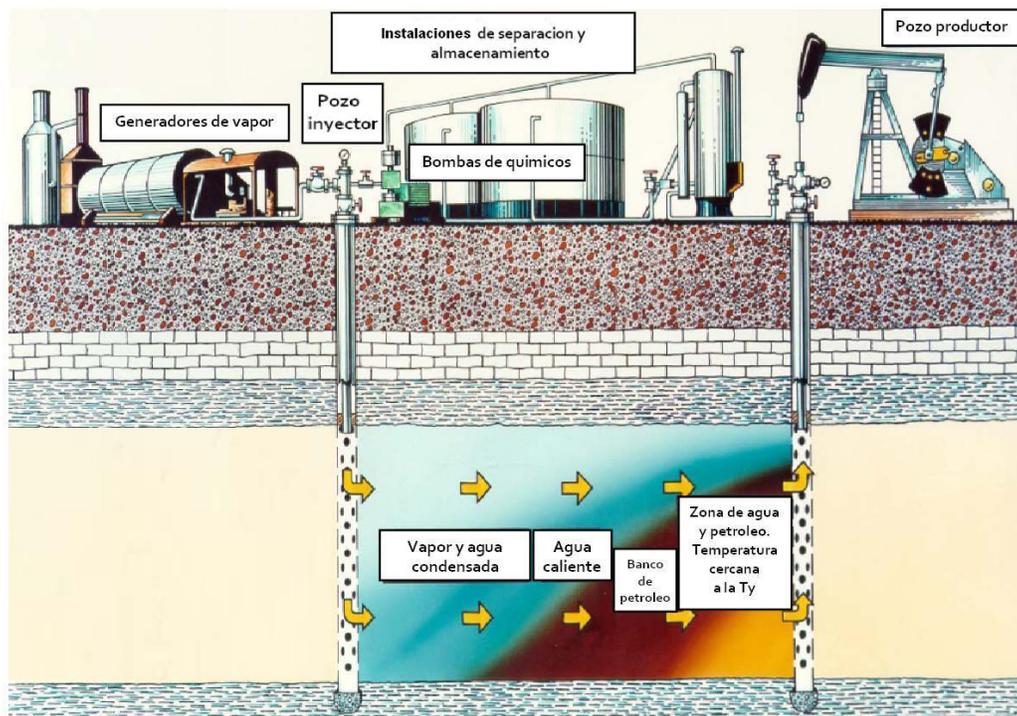


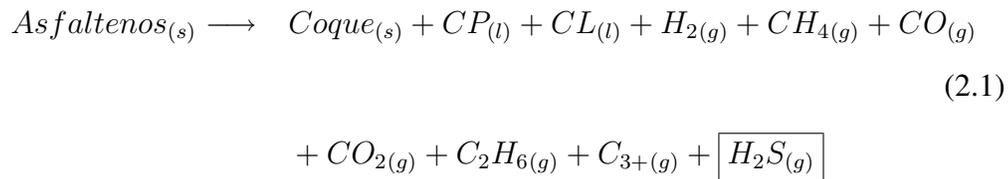
FIGURA 2.5. *Inyección continua de vapor y distribución aproximada de los fluidos en el yacimiento [1].*

2.5 Acuatermolisis

Se conoce como acuatermolisis al conjunto de reacciones químicas que ocurren entre el vapor de agua a altas temperaturas y al menos algunos de los componentes del crudo pesado. Estas transformaciones son de gran interés para *a)* tener una mejor comprensión de los procesos de generación de las acumulaciones de petróleo del mundo, la mayoría de los cuales sucedieron en ambientes acuosos, calientes y bajo presión; *b)* el desarrollo de métodos para el mejoramiento de los recursos de combustible fósil a través de la remoción de azufre e hidrógeno, y de su impacto en la contaminación de la atmósfera, con tratamientos acuosos en vez de costosas hidrogenaciones; y *c)* la posible aplicación en el tratamiento de desechos domésticos e industriales.

El agua, a altas temperaturas y bajo condiciones de alta presión, ofrece un medio significativamente más favorable para reacciones con compuestos no polares. A 300 °C, el agua exhibe una densidad y polaridad similar a la de la acetona a temperatura ambiente. La constante dieléctrica del agua decae rápidamente con la temperatura, y a 300 °C ha pasado de 80 (a 20 °C) a 2. Esto quiere decir que, a medida que se incrementa la temperatura del agua, la solubilidad de los compuestos orgánicos se incrementa mucho más de lo esperado para el efecto natural de la temperatura. Además, el producto logarítmico iónico negativo del agua a 250 °C es 11, y el del óxido deuterico es 12, ambos comparados con 14 y 15, respectivamente (a 20 °C). Esto significa que el agua actúa como ácido y base fuerte a la vez. Por lo tanto, además del incremento natural que ocasiona el aumento de temperatura en la velocidad de reacción, la catálisis tanto ácida como básica se ve mejorada [11].

Es un hecho bien documentado que uno de los productos de las reacciones de acuatermólisis del crudo pesado es el sulfuro de hidrógeno. En 1994 Belgrave y col. [2] plantearon un modelo de reacción para la termólisis de los asfaltenos en medios acuosos, considerando componentes sólidos, líquidos y gaseosos:



donde,

CP: crudo pesado.

CL: crudo liviano.

La estructura de éste esquema de reacción está basado esencialmente en estudios experimentales desarrollados con cinco muestras de crudo pesado de Canadá. Basandose en una cinética de primer orden obtuvieron valores para sus parámetros de Arrhenius, como se observa en la tabla 4.1.4.

TABLA 2.5. Parámetros de Arrhenius [2]

Muestra	A (h ⁻¹)	E _a (KJ/Kmol)
1	3,509266·10 ¹⁵	209.454
2	1,149885·10 ¹⁵	181.041
3	1,456671·10 ⁷	102.790
4	2,052380·10 ²³	327.499
5	1,202942·10 ⁶	97.881

2.6 Sulfuro de hidrógeno

El sulfuro de hidrógeno es un hidruro covalente de fórmula H_2S , estructuralmente ligado al agua ya que el oxígeno y el azufre se encuentran en el mismo grupo de la tabla periódica. El mismo es incoloro, inflamable, tóxico y posee un olor característico muy desagradable [12].

Se encuentra naturalmente en yacimientos de petróleo, gas natural, gases volcánicos y aguas termales. También es producto de la descomposición bacteriana de materia orgánica con compuestos azufrados, en ausencia de oxígeno (digestión anaeróbica). El sulfuro de hidrógeno reacciona con los cationes metálicos para formar sus correspondientes sulfuros, siendo los de metales de transición característicamente insolubles en agua. Algunas de sus propiedades pueden observarse en la tabla 2.6.

TABLA 2.6. Propiedades del sulfuro de hidrógeno [12]

Peso molecular (g/mol)	34,082
Densidad (g/Lgas)	1,363
Punto de fusión (°C)	-80,200
Punto de ebullición (°C)	-60,280
Solubilidad en agua (40 °C) (g/100ml)	0,250

2.7 Cinética química

La cinética química es el estudio de la velocidad y del mecanismo por medio de los cuales una especie química se transforma en otra, siendo la velocidad la cantidad de un reactante consumido o de un producto generado por unidad de

tiempo. El mecanismo se refiere a la secuencia de eventos químicos individuales cuyo resultado global produce la reacción observada [13].

La cinética química ofrece una descripción cuantitativa acerca de cuan rápido ocurren las reacciones y de los factores que afectan la velocidad de reacción. Esto es una herramienta que permite una mejor comprensión de los caminos que siguen las reacciones químicas, un tema que continúa evolucionando, con el objetivo de estimar de antemano la velocidad a la cual una especie reacciona y ajustarla para producir sustancias con características químicas deseadas de una manera controlada.

2.7.1 Velocidad de reacción

La velocidad de la reacción se define como la cantidad de un componente seleccionado, i , que se convierte o se produce por unidad de tiempo, por cantidad unitaria de una variable de referencia, y en un sistema que reacciona químicamente. Si la velocidad de cambio en el número de moles de ese componente debido a la reacción es dN_i/dt , entonces la velocidad de reacción en sus diferentes formas se define de los modos siguientes:

- Basada en la unidad de volumen del fluido reactante:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{volumen de fluido})(\text{tiempo})} \quad (2.2)$$

- Basada en la unidad de masa del sólido en los sistemas sólido-fluido:

$$r'_i = \frac{1}{W} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{masa del sólido})(\text{tiempo})} \quad (2.3)$$

- Basada en la unidad de superficie de interfase en los sistemas de dos fluidos, o en la unidad de superficie de sólido en los sistemas gas-sólido:

$$r_i'' = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{superficie})(\text{tiempo})} \quad (2.4)$$

- Basada en la unidad de volumen de sólido en los sistemas gas-sólido:

$$r_i''' = \frac{1}{V_s} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{volumen de sólido del reactor})(\text{tiempo})} \quad (2.5)$$

- Basada en la unidad de volumen del reactor, si es diferente de la velocidad basada en la unidad de volumen de fluido reactante:

$$r_i'''' = \frac{1}{V_r} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{volumen del reactor})(\text{tiempo})} \quad (2.6)$$

En los sistemas homogéneos el volumen del fluido en el reactor es casi siempre idéntico al volumen del reactor, y en estos casos no hay distinción entre V y V_r , empleándose indistintamente las ecuaciones 2.2 y 2.6. En los sistemas heterogéneos resultan aplicables todas las definiciones anteriores de la velocidad de reacción [14]. La elección de la forma de la ecuación cinética empleada en cada caso particular es cuestión de conveniencia [15].

La velocidad de reacción es función del estado del sistema, es decir:

$$r_i = \mathbf{f}(\text{estado del sistema})$$

La forma de esta relación funcional es independiente de la definición de la velocidad de reacción. Solamente cambia el coeficiente de proporcionalidad y sus dimensiones, según la definición de la velocidad de reacción.

A partir de las ecuaciones 2.2 a 2.6 estas definiciones intensivas de velocidad de reacción están relacionadas por:

$$Vr_1 = Wr'_i = Sr''_i = Vsr'''_i = Vrr''''_i \quad (2.7)$$

2.7.2 Factores que afectan la velocidad de reacción

La velocidad de reacción depende de un número de parámetros, de los cuales los más importantes usualmente son:

Naturaleza de las especies involucradas en la reacción: la naturaleza de los reactantes involucrados en una reacción determina el tipo de reacción que se efectúa. Las reacciones en las cuales se redistribuyen enlaces o se transfieren electrones pueden ser más lentas que las que no involucran estos cambios. Las reacciones iónicas se efectúan inmediatamente, debido a las frecuentes colisiones entre iones con cargas opuestas.

Concentración de las especies: por lo general la velocidad de una reacción química está íntimamente ligada a la concentración de sus reactantes, siendo ambas magnitudes directamente proporcionales.

Temperatura: la velocidad de reacción es completamente dependiente de la temperatura de la misma, y usualmente aumenta de manera casi exponencial al incrementarse la magnitud de dicho parámetro. Esta dependencia

puede expresarse mediante una expresión conocida como la ecuación de Arrhenius.

Actividad catalítica: la velocidad de muchas reacciones se ve afectada por la presencia de compuestos que no son ni reactantes ni productos de ésta, lo cual se conoce como catálisis. Esto permite que un mayor número de colisiones moleculares cuenten con la energía necesaria para entrar en el estado de transición, por lo tanto ayuda a llevar a cabo reacciones que a pesar de ser termodinámicamente posibles, serían demasiado lentas en ausencia del catalizador. Además de esto puede hacer que las reacciones sean más selectivas y/o que ocurran a menores temperaturas.

Contacto entre los reactantes: la naturaleza del contacto entre los reactantes puede afectar enormemente la velocidad de una reacción, por ejemplo, una reacción sólido-fluido se llevará a cabo a mayor velocidad si el sólido está finamente triturado y si existe alguna agitación que intente homogeneizar la mezcla.

Longitud de onda de la radiación incidente: algunas reacciones ocurren mucho más rápido si el sistema es expuesto a una radiación incidente de frecuencia apropiada.

La manera en la que depende la reacción de estos parámetros se expresa matemáticamente mediante una expresión de la velocidad [15], la cual para una especie i tiene generalmente la forma:

$$r_i = r_i(\text{concentración, temperatura, actividad catalítica, etc.}) \quad (2.8)$$

La forma de esta expresión debe ser establecida experimentalmente, y la expresión completa resultante puede ser muy compleja y difícil, si no imposible, de formular explícitamente. Sin embargo, de la forma general de la ecuación 2.8 se puede suponer que el efecto de los distintos factores puede separarse de la siguiente manera:

$$r_i = r_i'(\text{concentración})r_i''(\text{temperatura})r_i'''(\text{actividad catalítica}) \dots \quad (2.9)$$

Ésta separación no siempre es posible (o necesaria), pero permite enfocarse en factores individuales uno a la vez. En este trabajo solo se considerarán los primeros dos.

2.7.2.1 Efecto de la concentración: orden de la reacción

Para explicar el efecto que ejerce la concentración en la velocidad de reacción, se introduce el concepto de *orden de la reacción*. Su origen yace en investigaciones realizadas acerca de la cinética de reacción, en las que se observó que la velocidad a una temperatura dada es proporcional a la concentración de un reactante elevada a una simple potencia, tal como 1 ó 2. Ésta potencia o exponente es el orden de la reacción con respecto a dicho reactante. Por lo tanto, para una reacción representada por:



la velocidad de desaparición de A se podría encontrar que es de la siguiente forma:

$$(-r_A) = k_A c_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \quad (2.11)$$

El orden general de la reacción, n , es la suma de todos estos exponentes:

$$n = \alpha + \beta + \gamma \quad (2.12)$$

en este sentido es normal referirse al orden *enésimo* de la reacción. No existe necesariamente relación alguna entre un coeficiente estequiométrico, tal como v_A en la reacción 2.10 y el correspondiente exponente α en la ecuación 2.11.

La constante de proporcionalidad k_A en la ecuación 2.11 se conoce como *constante de velocidad*, y ésta incluye el efecto de todos los parámetros en la ecuación 2.9 además de la concentración. Sin embargo, su valor depende generalmente de la temperatura, lo cual es considerado en la siguiente sección.

Para la reacción 2.10 la expresión de la velocidad puede formularse en términos de $(-r_B)$ y $(-r_C)$ en vez de $(-r_A)$. Estas velocidades están relacionadas entre sí a través de la estequiometría. Las correspondientes constantes de velocidad k_B y k_C son utilizadas entonces en vez de k_A , y estas constantes están igualmente relacionadas a través de la estequiometría. Tales cambios no alteran la forma de la ecuación 2.11 o los valores de α , β y γ ; es cuestión de conveniencia cual de las especies es seleccionada. En cualquier caso, debe ser claramente especificado. Establecer la forma de la ecuación 2.11, incluyendo los valores de los diferentes parámetros, es una cuestión de experimentación [15].

2.7.2.2 Efecto de la temperatura: ecuación de Arrhenius

La velocidad de reacción generalmente, depende con mayor intensidad de la temperatura que de la concentración. Por lo tanto, en una reacción de primer orden ($n = 1$), la velocidad se duplica si la concentración lo hace. Sin embargo, dicha velocidad podría duplicarse si la temperatura es elevada en tan solo 10 K, en un rango de, por ejemplo, 290 a 300 K. Este comportamiento, esencialmente exponencial, es análogo a la dependencia de la presión de vapor de un líquido, o de la constante de equilibrio de una reacción con respecto a la temperatura. El primer caso es representado, aproximadamente, por la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{d \ln p^*}{dT} = \frac{\Delta H^{vap}(T)}{RT^2} \quad (2.13)$$

El comportamiento de K_{eq} es representado, exactamente, por la ecuación de Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K_{eq}}{dT} = \frac{\Delta H^\circ(T)}{RT^2} \quad (2.14)$$

Influenciado por la forma de la ecuación de Van't Hoff, Arrhenius (1889) propuso una expresión similar para la constante de velocidad en la ecuación 2.11, para representar la dependencia de $(-r_A)$ con respecto a la temperatura, a través del segundo factor a la derecha de la ecuación 2.9:

$$\frac{d \ln k_A}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (2.15)$$

donde E_A es una energía característica (molar), llamada *energía de activación*. Ya que $(-r_A)$, a través de k_A , se incrementa de manera directamente propor-

cional a la temperatura en casi todos los casos, E_A es una cantidad positiva (al igual que ΔH^{vap} en la ecuación 2.13, pero diferente de ΔH° en la ecuación 2.14, la cual puede ser tanto positiva como negativa).

La integración de la ecuación 2.15, suponiendo E_A como independiente de la temperatura, conduce a:

$$\ln k_A = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.16)$$

o

$$k_A = A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (2.17)$$

donde A es una constante conocida como *factor pre-exponencial* o *factor de frecuencia*. Juntos, E_A y A son conocidos como los *parámetros de Arrhenius* [15].

CAPÍTULO 3

Marco Metodológico

En este capítulo se explicará la metodología utilizada para alcanzar los objetivos planteados en éste proyecto.

3.1 Caracterización de las muestras de crudo

Para este estudio se utilizaron dos muestras de fluido de tanque (crudo muerto). PDVSA Intevep recolectó el 19 de Mayo de 1999 muestras de fluido del pozo I, de igual manera el 08 de Mayo del presente año Schlumberger de Venezuela tomó muestras del pozo II, ambos tomados en cabezal y pertenecientes al mismo bloque de la Faja Petrolífera del Orinoco.

La caracterización de las muestras se realizó en función de las propiedades que se requerían para el cumplimiento de los objetivos planteados en el presente trabajo.

3.1.1 Contenido de agua y sedimentos por centrifugación (ASTM D 4007)

Se mezclaron 50 ml de cada muestra con igual cantidad de xileno en tubos para centrifugación, se le añadieron 2 gotas de desulsionante a cada uno y se sometieron a centrifugación a 1500 rpm por espacio de 10 minutos a una temperatura de 140 °F. Culminados los 10 minutos se extrajeron las botellas de la centrifugadora y se observó una separación de fases, sin sedimentos. Posteriormente se sometieron las muestras a 25 minutos adicionales de centrifugación, culminados los cuales se observaron dos fases bien definidas, cabe destacar que

no se observó deposición de sedimentos en las muestras. Los datos obtenidos se reportan en la tabla 3.1.

3.1.2 Contenido de agua por destilación (ASTM D 4006)

Aproximadamente 20 g de las muestras de crudo (a condiciones de laboratorio) fueron pesados en un balón de destilación y mezclados con 100 ml de xileno, el balón se adaptó a una trampa de líquido y a un condensador, posteriormente se colocó en una manta de calentamiento, como se muestra en la figura A.1. La trampa se colocó para atrapar el agua condensada y evitar el contacto del xileno condensado frío con el fluido a alta temperatura, lo cual produce una reacción violenta indeseable. La trampa debe ser de un tamaño adecuado para asegurar la pronta recirculación del xileno al sistema, ya que es ésta la que extrae el agua del crudo.

Se considera concluida la prueba cuando el volumen de agua en la trampa se mantiene constante por un tiempo mayor a 5 minutos y no se observe la presencia de gotas de condensado a lo largo del sistema. Los datos obtenidos se reportan en la tabla 3.1.

3.1.3 Determinación de asfaltenos (insolubles en heptano) en petróleos crudos y productos del petróleo (IP 143/2004)

Se pesaron aproximadamente 3 g de muestra en un balón de destilación y se le adicionaron 100 ml de n-heptano. La mezcla se sometió a calentamiento con recirculación, como se muestra en la figura A.2.a, utilizando la trampa para evitar el contacto del condensado con el fluido a alta temperatura. Transcurrida una hora

de recirculación se desmontó el balón y se filtró su contenido caliente, utilizando un papel de filtro adecuado, el balón se reservó para ser utilizado posteriormente, como se observa en la figura A.2.b. Una vez filtrado todo el contenido del balón se introdujo en el mismo el papel de filtro, cuidándose de preservar toda la torta de filtración, y se adicionaron 100 ml de xileno.

De la misma forma como se realizó para la mezcla anterior, la mezcla de xileno se sometió a un calentamiento con recirculación, el cual permitió la extracción de los asfaltenos del papel de filtro. Trancurrída una hora se retiró el balón del calentamiento y se agregó su contenido en un beaker metálico limpio, seco y previamente pesado. El balón se lavó con xileno hasta que el líquido se mantuvo transparente y todo éste xileno se añadió al beaker metálico que contenía la muestra, luego se sometió a un calentamiento prolongado hasta evaporar todo el xileno, como se muestra en la figura A.2.c, asegurándose de que el residuo quedó totalmente seco. Finalmente se dejó enfriar el beaker y se pesó nuevamente. Los datos obtenidos se reportan en la tabla 3.1.

3.1.4 Determinación del peso molecular de los asfaltenos

Los asfaltenos de ambas muestras fueron recolectados de los beakers metálicos al final de las pruebas para determinar su contenido. Con la ayuda de una balanza analítica, para cada muestra se prepararon soluciones al 1,96% m/m con los sólidos asfaltenicos recolectados, utilizando benceno como solvente. La solución resultante fué colocada en la celda de vidrio del crióscopo y sumergida en el baño térmico del equipo, que puede observarse en la figura A.3, posteriormente se hizo descender el sensor del mismo hasta quedar completamente sumergido

en la solución y luego de unos instantes se registró la variación de temperatura producida. Los datos se reportan en la tabla 3.1.

3.1.5 Densidad y densidad relativa de líquidos por densímetro digital (ASTM D 4052-96)

Un densímetro digital conformado por un tubo de muestreo en forma de “U” estimulado con una señal electrónica oscilante, un contador de frecuencia y una pantalla se utilizó para determinar la densidad de las muestras. Luego de un precalentamiento, se tomó una alicuota de la muestra con una jeringa y se inyectó en el extremo del tubo de muestreo hasta observarse una corriente continua de fluido dentro del capilar y que el fluido salió por el otro extremo, se observó cuidadosamente el capilar para verificar la ausencia de burbujas en el seno del fluido, ya que las mismas podrían afectar los resultados obtenidos. El equipo puede observarse en la figura A.4.

El cambio de frecuencia oscilante ocasionado por el aumento de masa del tubo de muestreo es registrado y utilizado por el equipo, junto con datos de calibración, para la determinación de las diferentes propiedades, las cuales se reportan en la tabla 4.1.

3.2 Selección de las condiciones operacionales

La inyección de vapor como mecanismo de recuperación mejorada de crudos pesados involucra una cantidad significativa de variables que pueden afectar su eficiencia, pero para efectos de las pruebas de acuatermólisis solo se consideraron aquellas hacia las cuales la reacción presenta mayor sensibilidad y que pueden ser

monitoreadas y controladas a escala de laboratorio.

3.2.1 Temperatura

Durante operaciones de inyección de vapor, temperaturas de hasta 320 °C (incluso mayores) pueden ser alcanzadas, y temperaturas comprendidas entre 190 y 300 °C son comunes en la zona activa entre los pozos de inyección y producción. Todas las temperaturas comprendidas entre la temperatura de inyección y la inicial del yacimiento son de interés al estudiar la reacción de acuatermolisis, ya que incluso en zonas de baja temperatura (< 190 °C) alrededor de la zona activa de vapor puede presentarse una mas baja (pero significativa a largo plazo) acuatermolisis. La velocidad de reacción para temperaturas menores a los 200 °C es tan lenta que sería difícil alcanzar un avance significativo de la reacción en un período de tiempo razonable. Sin embargo, las reacciones ocurridas en un rango de 200–300 °C son indicativo de lo que podría encontrarse en largos períodos de tiempo a temperaturas mas bajas [18].

3.2.2 Presión

Como la velocidad de reacción no depende directamente de la presión del sistema, para efectos de este trabajo se seleccionó una presión constante, considerando las presiones de yacimiento promedio para el área en estudio y cumpliendo con los rangos establecidos para operaciones de inyección de vapor, como se observan en las tablas 2.3 y 2.4.

3.2.3 Relación agua/crudo

Es ampliamente conocido que para las operaciones de inyección de vapor una relación entre 2–5 barriles de agua inyectada al yacimiento por cada barril de crudo producido es económicamente aceptable. Por ello, para el desarrollo de las pruebas se seleccionó un valor dentro de este rango con el fin de garantizar un adecuado contacto interfacial y la saturación acuosa del sistema, para propiciar la ocurrencia de la reacción de acuatermólisis. Tomando en cuenta también las restricciones volumétricas de la celda del reactor y la cantidad necesaria de crudo para realizar los consecutivos muestreos.

3.2.4 Presencia de arena

La formación de H_2S a partir de sulfuros inorgánicos magmáticos, tales como pirita o pirota, no es relevante cuando se aplican métodos térmicos de recuperación mejorada de crudo. Estas reacciones deben esperarse a temperaturas mucho mayores (> 1000 °C) a las alcanzadas durante la operación. Aunado a esto, debido a los procesos sedimentológicos que llevaron a la formación de la Faja Petrolífera del Orinoco, su composición mineral carece de anhidrita, principal reactante de la reducción termoquímica de sulfatos. De igual manera, los análisis composicionales realizados en los yacimientos de la Faja no revelan concentración inicial alguna de H_2S , que cataliza la reacción, ya que la materia orgánica es incapaz de reducir sulfatos por sí misma.

Para demostrar que la arena no es fuente de H_2S , Hyne y col. [18] sometieron muestras de arena con crudo y muestras de arenas separadas del crudo a las mismas condiciones de acuatermólisis, sin observar diferencias en las concentra-

ciones de H₂S producidas para ninguna temperatura en un rango de 200–300 °C.

3.3 Relación entre la temperatura de operación y la concentración generada de sulfuro de hidrógeno

Para desarrollar las reacciones de acuatermolisis a condiciones operacionales de inyección de vapor, siguiendo el procedimiento de seguridad descrito en el apéndice B, se utilizó un reactor Parr consistente de una celda de acero inoxidable y un cabezal con vias de alimentación/muestreo, un termopozo, un manómetro y un agitador que se adapta a un motor posicionado en la parte superior del equipo. Tanto la agitación como la temperatura fueron controladas automáticamente.

La muestra de crudo fué alimentada a la celda del reactor, y una vez determinada la masa de la misma se procedía al cálculo del volumen de agua a agregar, utilizando la relación previamente seleccionada. Posteriormente se cerró cuidadosamente la celda y se colocó en el horno de calentamiento, adaptándole al cabezal de la celda las termocuplas y el motor. Como la celda carece de un mecanismo para ejercer presión dentro del sistema, una vez alcanzada la temperatura deseada se aumentó la presión del mismo utilizando nitrógeno, el cual forma una capa de gas que actúa como un pistón. El tiempo de reacción se fijó a 6 horas, considerándose como tiempo cero el instante en el cual el sistema alcanzaba las condiciones fijadas para la determinada corrida (aproximadamente 40 minutos).

Durante cada prueba dos alicuotas de muestra bifásica fueron extraídas del reactor, la primera a las tres horas de tiempo de reacción y la segunda a las seis horas, cada muestra fué sometida a una separación flash, siendo la fase gaseosa

de la muestra almacenada en un gasómetro e inmediatamente analizada para determinar la concentración de H_2S utilizando tubos colorimétricos de un rango apropiado. Los resultados de estas pruebas se reportan en la tabla 3.3, el sistema instalado se observa en la figura C.2.

3.4 Determinación de la influencia de la temperatura sobre la reacción de acuatermólisis

Una vez realizada la separación flash de la alícuota de muestra extraída del reactor, la fase líquida de la misma fué sometida a un procedimiento igual al descrito en la sección 3.1.3 para determinar su porcentaje de asfaltenos, el cual se utilizó para calcular los moles de los mismos en el sistema y posteriormente su concentración.

Con los resultados de la concentración de asfaltenos en función del tiempo se realizó un ajuste lineal para reacciones de orden 0, 1, 2 y 3, presentados en las figuras D.1, D.2, D.3, D.4 respectivamente. A partir de éstas graficas se determinó el orden de reacción para cada corrida en base a la exactitud del ajuste y se procedió al cálculo de las constantes de velocidad para cada muestra a sus diferentes temperaturas.

Para el cálculo de los parámetros de Arrhenius se graficó el logaritmo de las constantes de velocidad en función del inverso de su respectiva temperatura de reacción, de los cuales se realizó un ajuste lineal, como se observa en la figura D.5. Partiendo de éste ajuste se tomaron las pendientes e interceptos correspondientes a cada muestra, las cuales se reportan en la tabla D.8 y con las mismas se realizó el cálculos de los parámetros.

3.5 Equipos, materiales, sustancias y herramientas

3.5.1 Equipos

- Reactor de mesa modelo “4523”, marca Parr Instruments.
- Controlador de temperatura tipo PID modelo “4843”, marca Parr Instruments.
- Indicador digital de temperatura, marca Omega.
- Gasómetro, marca Ruska.
- Centrífuga de acero modelo “LAB01150”, marca Benchmark 2000.
- Manta de calentamiento marca Fisoton.
- Balanza digital modelo “Ensayo 030405”, marca Adventurer.
- Condensador.
- Densímetro digital modelo “DMA-4500”, marca Anton Paar.
- Crioscopio digital de amplio rango modelo “WR”, marca Presicion Systems
- Bomba de vacío para tubos colorimétricos, marca Gastec.

3.5.2 Materiales

- Tubos de centrífuga modelo 45241, marca KIMAX.
- Tubos colorimétricos para H₂S n°4LL y 4H, marca Gastec.

- Beaker de vidrio.
- balón de destilación.
- Trampa de líquidos.
- Botella de vidrio.
- Jeringa.
- Beaker metálico.
- Papel de filtro.

3.5.3 Sustancias

- Muestras de crudo de la faja del orinoco.
- Agua destilada.
- n-Heptano, grado reactivo.
- Xileno, grado reactivo.
- Benceno, grado analítico.
- n-Hexadecano, grado reactivo.
- Desemulsionante JX-206 Champion Technologies.

3.5.4 Herramientas

- MS Office Suite 2007.
- MikTeX 2.7.
- TeXnicCenter 7.50.
- PVT CalcTM 93.

3.6 Tablas de datos

TABLA 3.1. Caracterización de las muestras

Método	Variable	Muestra I	Muestra II
ASTM D 4007-02	Volumen de agua y sedimentos (cm ³)	2,0	7,0
ASTM D 4006-81	Masa de la muestra (g)	20,19	20,81
	Volumen de agua en la trampa (cm ³)	0,7	7,4
IP 143/2004	Masa de la Muestra (g)	3,08	4,52
	Volumen de agua (cm ³)	0,11	1,60
	Masa Inicial del Beaker (g)	99,77	99,77
	Masa Final del Beaker (g)	100,36	100,44
Crioscopia	Masa de asfaltenos (g)	0,1496	0,1060
	Masa de benceno (g)	7,4511	5,2862
	Variación de temperatura (°C)	42	31

TABLA 3.2. Masa de muestra alimentada a la celda del reactor

Muestra	Temperatura (°C)	Masa Muestra (g)
I	225	158,68
	250	141,69
	275	101,42
II	225	108,78
	250	134,03
	275	146,92

TABLA 3.3. Concentración de sulfuro de hidrógeno

Muestra	t_r (h)	[H ₂ S] (ppm)		
		225 °C	250 °C	275 °C
I	0	0	0	0
	3	14	400	40
	6	5	40	380
II	0	0	0	0
	3	5	13	10
	6	10	53	20

TABLA 3.4. Contenido de asfaltenos para las muestras recolectadas

Muestra	T (°C)	t_r (h)	M_m (g)	V_{H_2O} (cm ³)	M_B (g)	M_{B+Asf} (g)
I	225	3	3,29	0,2	102,63	103,22
		6	3,15	0,3	99,93	100,49
	250	3	5,65	2,0	102,62	103,29
		6	6,45	2,0	99,75	100,55
	275	3	4,73	2,6	102,61	103,01
		6	4,03	0,3	99,75	100,46
II	225	3	2,73	0,8	102,66	103,10
		6	3,42	0,6	102,65	103,19
	250	3	3,66	1,3	99,93	100,37
		6	4,08	1,8	102,69	103,07
	275	3	3,82	1,8	102,69	103,10
		6	4,51	0,7	99,93	100,65

T: temperatura de operación, °C.

M_m : masa de la muestra, g.

V_{H_2O} : volumen de agua en la trampa de líquidos, cm³.

M_B : masa del beaker, g.

M_{B+Asf} : masa del beaker más asfaltenos, g.

3.7 Muestra de cálculos

3.7.1 Contenido de agua y sedimentos por centrifugación

Como se describe en la norma, el porcentaje de agua y sedimentos en las muestras de crudo se calculó utilizando la ecuación:

$$\%AyS = V_{AyS} \cdot 2 \quad (3.1)$$

donde,

$\%AyS$: contenido de agua y sedimentos en la muestra, $\% v/v$.

V_{AyS} : volumen de agua y sedimentos leído en tubo de centrifuga, cm^3 .

Para la muestra I, sustituyendo los datos de la tabla 3.1 en la ecuación 3.1:

$$\%AyS = 2cm^3 \cdot 2$$

$$\boxed{\%AyS = 4\%v/v}$$

De igual manera se realiza el cálculo para la muestra II y los resultados se reportan en la tabla A.1.

3.7.2 Contenido de agua por destilación

Siguiendo el procedimiento establecido por la norma, el contenido de agua se calcula utilizando la ecuación:

$$\%A = \frac{V_{H_2O}}{M_m} \cdot \rho_m \cdot 100 \quad (3.2)$$

donde,

$\%A$: contenido de agua, $\%v/v$.

V_{H_2O} : volumen de agua en la trampa, cm^3 .

M_m : masa de la muestra, g.

ρ_m : densidad de la muestra (80 °F), g/cm^3 .

Con los datos de la tabla 3.1 y la densidad de la muestra de la tabla 4.1 para la muestra I, se calculó el contenido de agua utilizando la ecuación 3.2:

$$\%A = \frac{0,7cm^3}{20,19g} \cdot 1,001g/cm^3 \cdot 100$$

$$\boxed{\%A = 3,47\%v/v}$$

De manera análoga se realizó el cálculo para la muestra II y ambos resultados se registran en la tabla A.1

3.7.3 Determinación del contenido de asfaltenos

Siguiendo las especificaciones del estandar IP 143/2004 el contenido de asfaltenos, expresado en $\%p/p$, se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\%Asf = \frac{M_{Asf}}{M_C} \cdot 100 \quad (3.3)$$

donde,

$\%Asf$: contenido de asfaltenos, $\% m/m$.

M_{Asf} : masa de asfaltenos, g.

M_C : masa de crudo en la muestra, g.

Debido al alto contenido de agua en las muestras de crudo, la masa de la muestra debe ser corregida mediante la ecuación,

$$M_C = M_m - (V_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O}) \quad (3.4)$$

donde,

M_C : masa de crudo en la muestra, g.

M_m : masa de la muestra, g.

V_{H_2O} : volumen de agua en la trampa de líquidos, cm^3 .

ρ_{H_2O} : densidad del agua (80 °F), g/cm^3 .

Para la muestra I, utilizando los datos de la tabla 3.1, se tiene,

$$M_C = 3,08g - (0,11cm^3 \cdot 1,00g/cm^3)$$

$$\boxed{M_C = 2,97g}$$

La masa del residuo se obtiene mediante la ecuación:

$$M_{Asf} = M_{B+Asf} - M_B \quad (3.5)$$

donde,

M_{Asf} : masa de asfaltenos, g.

M_B : masa del beaker, g.

M_{B+Asf} : masa del beaker más asfaltenos, g.

De esta forma, utilizando los datos de la tabla 3.1 para la muestra I en la ecuación 3.9, se obtiene:

$$M_{Asf} = 100,36g - 99,77g$$

$$\boxed{M_{Asf} = 0,59g}$$

Una vez calculada la masa del residuo para la muestra I se procede al cálculo del contenido de asfaltenos con la formula 3.4, obteniéndose:

$$\%Asf = \frac{0,59g}{2,97g} \cdot 100$$

$$\boxed{\%Asf = 19,84\%p/p}$$

De forma análoga se realizó el cálculo para la muestra II y los resultados se reportan en la tabla 4.1.

3.7.4 Determinación de la masa molecular de los asfaltenos

El cálculo de la masa molecular de los asfaltenos se realiza utilizando la ecuación,

$$\Delta T_f = K_f \cdot m_{sol} \quad (3.6)$$

donde,

ΔT_f : variación de la temperatura, °C.

K_f : constante crioscópica del solvente, °C/m.

m_{sol} : molalidad de la solución, $mol_{soluto}/Kg_{solvente}$.

Conociendo que

$$m_{sol} = \frac{n_{sto}}{M_{solv}} \quad \text{y} \quad n_{sto} = \frac{M_{sto}}{PM_{sto}}$$

donde,

n_{sto} : moles de soluto, mol.

M_{solv} : masa del solvente, Kg.

M_{sto} : masa del soluto, g.

PM_{sto} : masa molecular del soluto, g/mol.

Sustituyendo en la ecuación 3.9 se tiene,

$$\Delta T_f = K_f \cdot \frac{M_{sto}(g)}{PM_{sto}} \cdot \frac{1}{M_{solv}(Kg)} \quad (3.7)$$

Despejando la masa molecular del soluto,

$$PM_{sto} = K_f \cdot \frac{M_{sto}(g)}{\Delta T_f} \cdot \frac{1}{M_{solv}(g)} \cdot \frac{1000g}{1Kg} \quad (3.8)$$

Sustituyendo en la ecuación 3.11 los datos de la tabla 3.1 para la muestra I,

$$PM_{sto} = 5.200^\circ C/m \cdot \frac{0,1419g}{42^\circ C} \cdot \frac{1}{7,4511g} \cdot \frac{1000g}{1Kg}$$

$$PM_{sto} = 2.447,55g/mol$$

De forma análoga se realizó el cálculo para la muestra II y los resultados se reportan en la tabla 4.1.

3.7.5 Cálculo del volumen de agua alimentado a la celda

Una vez fijada la relación agua/crudo a la cual se desarrollaron las pruebas, es necesario realizar el cálculo del volumen a añadir en función del volumen de muestra alimentado. Éste volumen debe ser corregido con el porcentaje de agua determinado para cada muestra, utilizando la siguiente ecuación,

$$V_{H_2O_A} = r \cdot V_{C_m} - V_{H_2O_m} \quad (3.9)$$

donde,

$V_{H_2O_A}$: volumen de agua alimentado a la celda, cm^3 .

r : relación agua/crudo, volumen de agua/volumen de crudo.

V_{C_m} : volumen de crudo en la muestra, cm^3 .

$V_{H_2O_m}$: volumen de agua en la muestra, cm^3 .

Para determinar el volumen de crudo y agua en la muestra se utilizan las ecuaciones,

$$V_{H_2O_m} = \frac{M_m}{\rho_m} \cdot \frac{\%A}{100} \quad (3.10)$$

$$V_{C_m} = \frac{M_m}{\rho_m} - V_{H_2O_m} \quad (3.11)$$

Para la muestra I, utilizando los datos de la tablas 4.1 y 3.3 para 225 °C, se tiene

$$V_{H_2O_m} = \frac{158,68g}{1,001g/cm^3} \cdot \frac{3,47}{100}$$

$$\boxed{V_{H_2O_m} = 5,50cm^3}$$

$$V_{C_m} = \frac{158,68g}{1,001g/cm^3} - 5,50cm^3$$

$$\boxed{V_{C_m} = 153,03cm^3}$$

Sustituyendo los valores calculados en la ecuación 3.9,

$$V_{H_2O_A} = 3 \cdot 153,03cm^3 - 5,50cm^3$$

$$\boxed{V_{H_2O_A} = 453,59cm^3}$$

De manera análoga se realizó el cálculo para las pruebas restantes y la muestra II, todos los resultados se reportan en la tabla D.1

3.7.6 Determinación de la concentración de asfaltenos

En primer lugar es necesario determinar el porcentaje de asfaltenos en cada una de las muestras extraídas, para lo cual se utiliza un procedimiento análogo al descrito en la sección 3.7.3 y cuyos resultados se reportan en la tabla D.2. Para el cálculo de la concentración de asfaltenos se utiliza la ecuación,

$$C_{Asf} = \frac{m_{Asf}}{V_{C_m}} \quad (3.12)$$

donde,

C_{Asf} : concentración de asfaltenos, mol/L.

m_{Asf} : moles de asfaltenos, mol.

V_{C_m} : volumen de crudo en la muestra, L.

Para determinar los moles de asfaltenos en la muestra se utiliza la ecuación,

$$m_{asf} = M_C \cdot \frac{\%Asf}{100} \cdot PM^{-1} \quad (3.13)$$

donde,

m_{asf} : moles de asfaltenos, mol.

$\%Asf$: contenido de asfaltenos, %.

M_C : masa de crudo en la muestra, g.

PM : peso molecular de los asfaltenos, g/mol.

Sustituyendo la ecuación 3.4 en 3.13 se tiene,

$$m_{asf} = [M_m - (V_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O})] \cdot \frac{\%Asf}{100} \cdot PM^{-1} \quad (3.14)$$

Utilizando los valores de las tablas 3.2, 4.1 y D.1 para la muestra I, a la temperatura de operación de 225 °C se tiene,

$$m_{asf} = [158,68g - (5,50cm^3 \cdot 1,00g/cm^3)] \cdot \frac{19,84}{100} \cdot (2.447,6g/mol)^{-1}$$

$$m_{asf} = 0,0124mol$$

Utilizando el volumen de crudo correspondiente de la tabla D.1, y sustituyendo en la ecuación 3.12, se tiene

$$C_{Asf} = \frac{0,0124mol}{153,03cm^3} \cdot \frac{1000cm^3}{1L}$$

$$C_{Asf} = 8,1157 \cdot 10^{-2}mol/L$$

De igual manera se realizó el cálculos para las corridas restantes y la muestra II, los resultados se reportan en las tablas D.2 y D.3.

3.7.7 Determinación de las constantes de velocidad y orden de reacción

Utilizando la reacción 2.2 como referencia se tiene,



Con la ecuación 2.12 se plantea la velocidad de para la reacción anterior de la manera siguiente,

$$(-r_{Asf}) = k_{Asf}(C_{Asf})^n \quad (3.16)$$

De la ecuación 2.3 para un RTAC y considerando volumen constante se obtiene,

$$(-r_{Asf}) = -\frac{dC_{Asf}}{dt} \quad (3.17)$$

Igualando las ecuaciones 3.16 y 3.17

$$-\frac{dC_{Asf}}{dt} = k_{Asf}(C_{Asf})^n \quad (3.18)$$

$$\int_{C_{Asf_0}}^{C_{Asf}} \frac{dC_{Asf}}{(C_{Asf})^n} = -k_{Asf} \int_{t_0}^t dt \quad (3.19)$$

La solución de la integral depende así del orden de la reacción, para $n=1$

$$\ln(C_{Asf}) = -k_{Asf} \cdot t + \ln(C_{Asf_0}) \quad (3.20)$$

Con los datos de la tabla D.2 para una temperatura de 225 °C y 3 h de tiempo de reacción,

$$\ln(C_{Asf}) = \ln(7,8087 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L})$$

$$\boxed{\ln(C_{Asf}) = -2,5499}$$

De manera análoga se realizó la integración y los cálculos para los órdenes 0, 2 y 3, cuyos resultados se reportan en las tablas D.2 y D.3 para las muestras I y II respectivamente.

3.7.8 Cálculo de los parámetros de Arrhenius

El cálculo de los parámetros de Arrhenius para las muestras estudiadas se realizó utilizando la ecuación 2.16 de la forma,

$$\ln k_{asf} = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3.21)$$

donde,

k_{asf} : constante de velocidad de reacción.

A : factor pre-exponencial o de frecuencia.

E_a : energía de activación, $KJ/Kmol$.

R : constante universal de los gases, $KJ/Kmol \cdot K$.

T : temperatura, K .

Tomando de la tabla D.8 la pendiente obtenida para la muestra I, se tiene

$$-\frac{E_a}{R} = -1,6570 \cdot 10^{-4}$$

$$E_a = 1,6570 \cdot 10^{-4} \cdot 8,3134KJ/Kmol \cdot K$$

$$E_a = 137.734,0380KJ/Kmol \cdot K$$

$$\ln A = 3,1480 \cdot 10^{-1}$$

$$A = e^{3,1480 \cdot 10^{-1}}$$

$$A = 4,6945 \cdot 10^{13}$$

De manera análoga se realiza el cálculo para la muestra II y los resultados se reportan en la tabla 4.3.

CAPÍTULO 4

Resultados, Conclusiones y Recomendaciones

4.1 Resultados

4.1.1 Caracterización de las muestras de crudo

Ambas muestras fueron primeramente analizadas para determinar su contenido de agua y sedimentos por centrifugación (ASTM D-4007 02), en la figura 4.1 se observa que las muestras no eran 100% hidrocarburo sino una estable emulsion de agua en crudo, cabe destacar que no se observaron sedimentos para las muestras estudiadas.

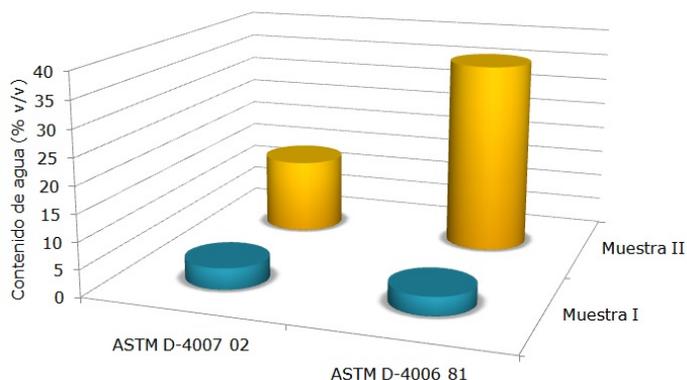


FIGURA 4.1. Contenido de agua de las muestras.

Las pruebas de contenido de agua por destilación (ASTM D-4006 81) permitieron comprobar los resultados obtenidos por el método anterior. En el caso de la muestra I, como puede observarse en la figura 4.1, el contenido de agua obtenido por ambos métodos fue similar y mucho menor al obtenido para la muestra II, cuyos resultados variaron de forma significativa dependiendo del método. El

comportamiento de la muestra II comprueba la alta estabilidad de la emulsión, que no pudo romperse por efectos físicos como el utilizado por el método de centrifugación sino que requirió de una modificación en su composición y ser sometida a altas temperaturas. Una variable que pudo afectar la separación de las fases es la similitud entre sus densidades, que como puede observarse en la tabla 4.1 para las muestras estudiadas es prácticamente igual a la del agua.

TABLA 4.1. Propiedades obtenidas del densímetro y crioscopio

	Método	Muestra I	Muestra II
Gravedad API (°API)		8,85	8,02
SG (adimensional)	ASTM D 4052-96	1,0081	1,0042
$\rho_{(80^{\circ}F)}$ (g/cm ³)		1,00100	1,00712
PM (g/mol)	Crioscopía	2447,6	3311,8

Otro factor que afecta el contenido de agua en las muestras es el contenido de asfaltenos, compuestos que actúan como estabilizantes de la emulsión. Como puede observarse en la figura 4.2 las muestras estudiadas poseen un alto porcentaje de asfaltenos. Sin embargo la muestra II presenta un mayor contenido, aunado a esto, el peso molecular promedio de esta fracción en la muestra II supera por casi 1000 g/mol al de la muestra I, lo cual sugiere moléculas de mayor tamaño y por lo tanto de mayor estabilidad, esto se refleja directamente en la gravedad API del crudo como puede observarse en la tabla 4.1.

4.1.2 Selección de las condiciones operacionales

Con la finalidad de emular la reacción de acuatermolisis *in-situ* se seleccionaron tres temperaturas entre 200–300 °C, como se observa en la tabla 4.3, de igual manera se fijó una relación agua/crudo igual a 3, lo cual permitió una apropiada

saturación acuosa del sistema, que es de gran importancia ya que ha sido demostrado [18] que en el rango comprendido entre 200–300 °C la mayor fuente de hidrógeno para la formación de H₂S es el agua. Para mantener la fidelidad de las pruebas con respecto a las condiciones operacionales se fijó una presión constante de 900 lpc.

TABLA 4.2. Condiciones operacionales

<i>r</i> (ml crudo/ml H ₂ O)	Presión (lpc)	Temperatura (°C)
3	900	225
		250
		275

Las condiciones operacionales seleccionadas permitieron registrar satisfactoriamente la generación de sulfuro de hidrógeno como producto de la reacción de acuatermólisis de las muestras de crudo, así como la disminución del contenido de asfaltenos del crudo en el tiempo de reacción establecido, lo cual se desarrollará en las secciones siguientes.

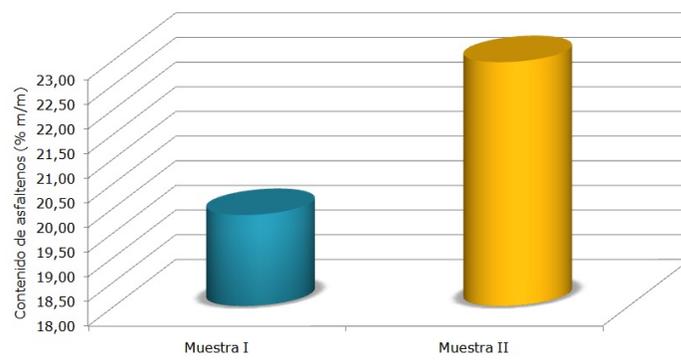


FIGURA 4.2. Contenido inicial de asfaltenos de las muestras.

4.1.3 Relación entre la temperatura de operación y la concentración generada de sulfuro de hidrógeno

La figura 4.3 muestra la concentración de H_2S en función del tiempo de reacción para la muestra I. En ésta, para la temperatura de $225\text{ }^{\circ}C$, se observa un incremento hasta alcanzar una máxima concentración de 14 ppm a las 3 h de tiempo de reacción, en éste instante comienza a disminuir hasta alcanzar 5 ppm a las 6 h de tiempo de reacción. Para $250\text{ }^{\circ}C$ el incremento en la concentración de H_2S fue mucho más significativo, al alcanzar 400 ppm a las 3 h de tiempo de reacción, para luego disminuir hasta alcanzar 40 ppm a las 6 h. En el caso de la temperatura de $275\text{ }^{\circ}C$ la generación de H_2S fue siempre creciente, reportando una concentración de 40 ppm a las 3 h de tiempo de reacción para luego aumentar gradualmente hasta alcanzar 380 ppm de H_2S para un tiempo de 6 h.

Al estudiar la figura 4.3 destaca el hecho que para las temperaturas de $225\text{ }^{\circ}C$ y $250\text{ }^{\circ}C$ se observó una reducción sistemática en la concentración de H_2S a partir de las 3 horas de tiempo de reacción, lo cual es indicio del comienzo de una o varias reacciones que consumen éste compuesto o entran en directa competencia con su formación. Tál comportamiento no se observó para la temperatura de $275\text{ }^{\circ}C$, pero cabe destacar que la tendencia de la curva es similar a la observada en las otras dos temperaturas para tiempos de reacción menores. Posiblemente un estudio desarrollado a mayores tiempos de reacción revelaría el mismo comportamiento pero a una velocidad significativamente menor.

La figura 4.4 muestra la concentración de H_2S en función del tiempo de reacción para la muestra II. En ésta figura se observa como para las tres temperaturas estudiadas la generación de sulfuro de hidrógeno fue siempre aumentando

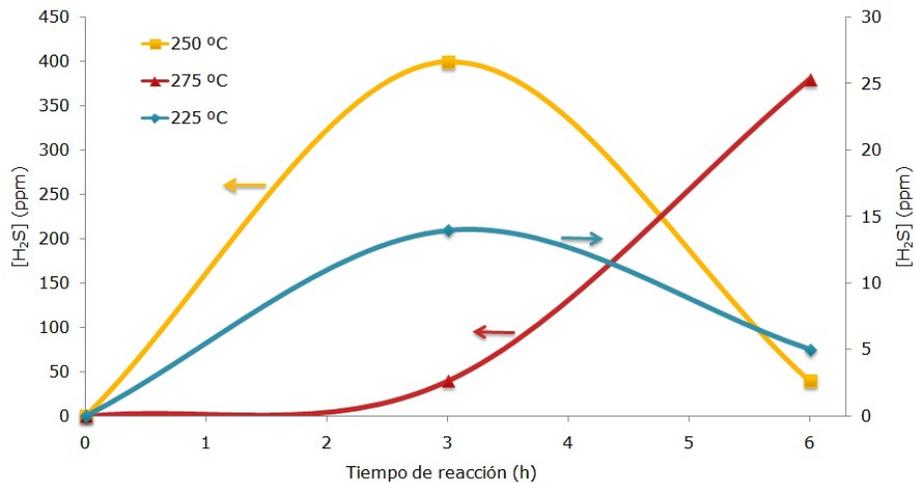


FIGURA 4.3. Concentración de H₂S función del tiempo de reacción para la muestra I.

en función del tiempo de reacción. Para las temperaturas de 225 y 275 °C se tiene que el aumento de la concentración de H₂S con respecto al tiempo de reacción fué lineal, obteniéndose concentraciones máximas de 10 y 20 ppm respectivamente. Sin embargo para la temperatura de 250 °C el incremento de la concentración fué mas brusco, presentando 13 ppm a 3 h de tiempo de reacción para luego alcanzar 53 ppm a las 6 h.

Para la muestra II la generación de H₂S para las temperaturas de 250 y 275 °C se mantuvo igual hasta un tiempo de reacción de aproximadamente 2,5 h, en el cual comienza un gradual incremento en la misma para la temperatura de 250 °C hasta duplicar la concentración obtenida para 275 °C. Si se observa la figura 4.2 la muestra II presenta un contenido inicial de asfaltenos mayor que la muestra I, sin embargo fue la muestra I la que presento una mayor generación de H₂S, ésto es indicativo de que es la composición global del fluido y no unicamente su

contenido inicial de asfaltenos lo que influye en la formación del H_2S .

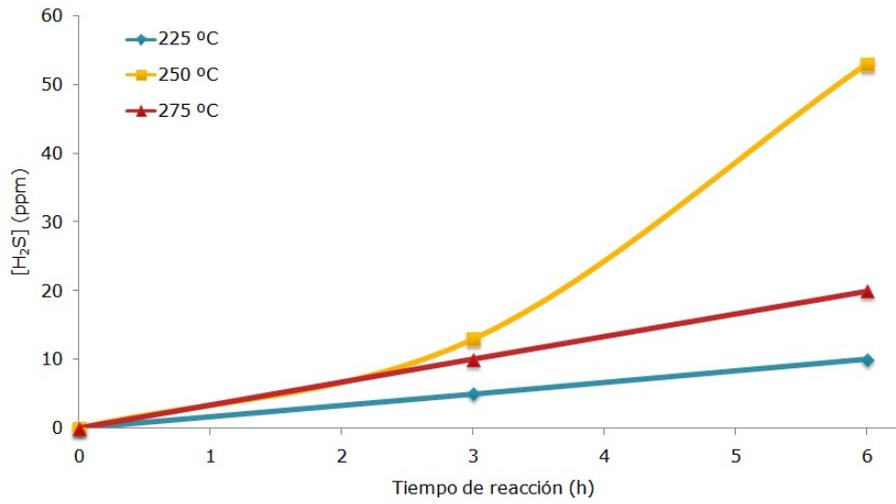


FIGURA 4.4. Concentración de H_2S en función del tiempo de reacción para la muestra II.

4.1.4 Determinación de la influencia de la temperatura sobre la reacción de acuatermolisis

La figura 4.5 muestra la concentración de asfaltenos en el crudo en función del tiempo de reacción para la muestra I, en ésta se observa para la temperatura de 225 °C un consumo muy leve, cuya máxima variación fue de sólo $3,586 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Sin embargo para la temperatura de 250 °C la disminución en la concentración de asfaltenos fué mayor, reportandose para las 3 h de tiempo de reacción una variación de $6,088 \cdot 10^{-3}$ mol/L y alcanzando una concentración de $7,3525 \cdot 10^{-2}$ mol/L a las 6 h. Para la prueba realizada a 275 °C, la concentración de asfaltenos mostró un comportamiento intermedio al presentado por las temperaturas anteriores, alcanzando una concentración final de $7,5772 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

La disminución en la concentración de los asfaltenos para la muestra I fue mayor para la temperatura de 250 °C, lo cual no corresponde con lo esperado ya que teóricamente ésta fracción debería consumirse con mayor rapidéz a medida que aumenta la temperatura. Sin embargo, sí se estudia la figura 4.3 se puede establecer una relación inversamente proporcional entre el comportamiento de la concentración de asfaltenos y la generación de H₂S en función de la temperatura de reacción. Al comparar ambas figuras se observa que para 250 °C la generación de H₂S fue la menor para el rango estudiado, de acuerdo con el consumo de asfaltenos que también fue el menor. Para 250 °C se alcanzó un máximo en la concentración de H₂S en apenas 3 horas de tiempo de reacción, siendo también a ésta temperatura donde se observó mayor tasa de disminución de asfaltenos. Al comparar la producción de H₂S con el consumo de asfaltenos para 250°C en las figuras 4.3 y 4.5 respectivamente, es evidente que a pesar de la disminución de

la concentración de asfaltenos se mantiene, a partir de las 3 horas de tiempo de reacción la aquatermólisis de ésta fracción favorece la formación de productos diferentes al H_2S . Finalmente a $275\text{ }^\circ\text{C}$ la mayor concentración de H_2S observada durante el tiempo de reacción se obtuvo a las 6 horas, lo cual corresponde con una disminución menos pronunciada en la concentración de asfaltenos.

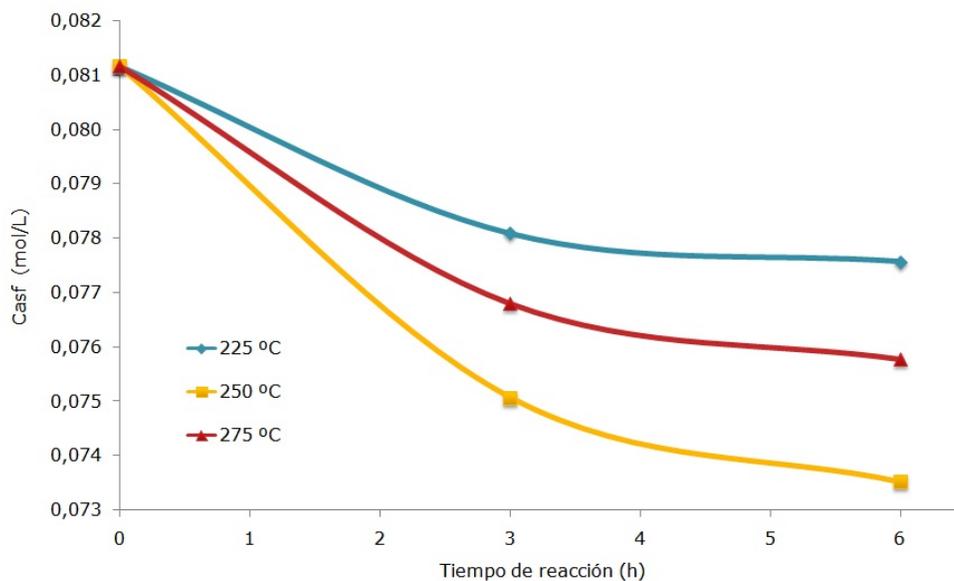


FIGURA 4.5. Concentración de asfaltenos en función del tiempo para la muestra I.

La figura 4.6 muestra la concentración de asfaltenos en el crudo en función del tiempo de reacción para la muestra II. Para la temperatura de $225\text{ }^\circ\text{C}$ a las 3 h de tiempo de reacción se registró una disminución poco significativa en la concentración de asfaltenos, alcanzando sólo $6,9609 \cdot 10^{-2}$ mol/L. A partir de éste instante la concentración comenzó a descender a mayor velocidad, alcanzando una concentración final de $5,8462 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Para $250\text{ }^\circ\text{C}$ la disminución en la

concentración de asfaltenos fué más rápida, registrándose una variación total de $1,9169 \cdot 10^{-2}$ mol/L con respecto a la concentración inicial. En la prueba realizada a 275 °C, al igual que para la muestra I, la concentración de asfaltenos presentó un comportamiento intermedio con respecto a las dos temperaturas anteriores, registrandose para las 3 h una disminución de la concentración superior a la encontrada para 225 °C, sin embargo a las 6 h la concentración de la muestra II fué bastante similar a la registrada a ese tiempo para la temperatura de 225 °C.

Para la muestra II la disminución en la concentración de asfaltenos fue mucho mas significativa, como se observa en la figura 4.6, al igual que para la muestra I fue en la temperatura de 250 °C donde se registró la menor concentración final. Sin embargo, al cotejar estos resultados con la formación de H₂S (figura 4.4) se observa que a pesar de presentar mayor consumo de asfaltenos, el H₂S generado fue mucho menor al registrado para la muestra I, ésto indica que para la muestra II la reacción de acuatermólisis no favorece la formación de H₂S, sino que podría inclinarse a la formación de otros compuestos.

Las constantes de velocidad para la muestra I, como pueden observarse en la tabla 4.3, permiten corroborar la alta sensibilidad que presenta la reacción hacia la temperatura de operación. Al compara los valores obtenidos para 225 y 250 °C se observa que para una variación de sólo 25 °C la constante de velocidad se incrementó en casi 30 ordenes de magnitud, comportamiento que no se repite al aumentar nuevamente la temperatura en 25 °C, para la cual la constante de velocidad se reduce a poco mas de la mitad. El mismo patrón se repite para la muestra II, pero con variaciones mas pronunciadas. Cabe destacar que a pesar de que para cualquier temperatura las constantes de velocidad son mayores para la

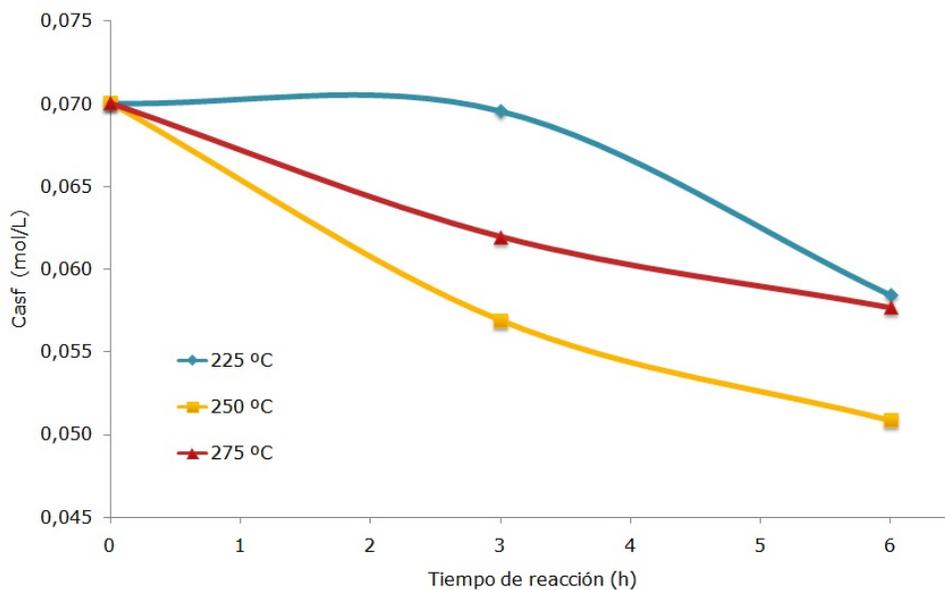


FIGURA 4.6. Concentración de asfaltenos en función del tiempo para la muestra II.

muestra II, es la muestra I la que presenta mayor producción de H_2S .

Al estudiar la tabla 4.3 se observa una marcada diferencia entre los órdenes de reacción resultantes para cada temperatura, incluso para la misma muestra. En la muestra I, para una temperatura de 225 °C, se obtuvo un orden de reacción igual a 0, lo cual corresponde con una reacción que es independiente de la concentración del reactante. Sin embargo al incrementar la temperatura de reacción en 25 °C se obtiene un orden igual a 3, lo cual se repite para la temperatura de 275 °C. Éste comportamiento se observa también en la muestra II, con la salvedad que se obtuvo un orden de reacción igual a 2 para la temperatura de 225 °C. Cabe destacar que los órdenes de reacción 0 y 3 son de muy extraña ocurrencia y para una misma reacción el orden debería permanecer constante en un rango de

temperaturas pequeño.

Estos resultados pueden interpretarse como un indicio de que la reacción de acuatermolisis de los asfaltenos responde a un modelo más complejo que el planteado en el presente trabajo, en cuyo caso el valor de n tiene un significado matemático convencional en relación a cualquier expresión algebraica de la forma de la ecuación 3.16, el cual permite obtener un ajuste matematicamente satisfactorio pero sin guardar relación alguna con el orden o la molecularidad de la reacción. Cabe destacar que para mecanismos de reacción con expresiones cinéticas de forma distinta a la ecuación 2.11, no tiene sentido el empleo del término *orden de reacción* [14].

TABLA 4.3. Parámetros de Arrhenius y de velocidad de la reacción

Muestra	T (°C)	n	k_{asf} (*)	A (*)	E_a (KJ/Kmol)
I	225	0	$9,4940 \cdot 10^{-2}$	$4,69451 \cdot 10^{13}$	137.753,0380
	250	3	2,7642		
	275	3	1,8614		
II	225	2	$1,9317 \cdot 10^{-3}$	$2,03148 \cdot 10^{38}$	385.168,1354
	250	3	15,2045		
	275	3	8,0530		

* Las unidades dependen del valor de n , siendo éstas:

Para $n=0$, $\text{mol/L} \cdot \text{h}^{-1}$.

Para $n=2$, $(\text{mol/L} \cdot \text{h})^{-1}$.

Para $n=3$, $(\text{mol/L})^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

Si se comparan los parámetros de Arrhenius para ambas muestras, tabla 4.3, se encuentra que ambos son mayores para la muestra II. En el caso de los factores pre-exponenciales ésto indicaría que la acuatermolisis de la muestra II se llevaría a cabo con mayor frecuencia, explicando sus altas constantes de velocidad, sin embargo al analizar la energía de activación con respecto a las constantes de ve-

locidad, la muestra I presentó una reacción mas lenta pero que comienza mucho antes que para la muestra II. Éste hecho podría explicar porqué a pesar de presentar mayores velocidades de reacción, no fue posible observar un máximo en la concentración de H_2S durante el tiempo de reacción estudiado. Cabe destacar que los valores obtenidos para los parámetros de Arrhenius son similares a los obtenidos en previas investigaciones sobre el tema (Belgrave, 1994) como puede observarse en la tabla .

Si bien es cierto que una sencilla relación exponencial se cumple para todos los procesos elementales, como se observa en la tabla 4.3, la dependencia de la constante de velocidad de reacción con respecto a la temperatura para la reacción de acuatermólisis no cumple con éste esquema. Lo cual se acepta como criterio para corroborar la hipótesis de la complejidad del mecanismo de reacción, puesto que las inesperadas influencias de la temperatura son sin duda consecuencia de una combinación de procesos elementales sucedidos en el transcurso de la reacción [19].

4.2 Conclusiones

- Las muestras estudiadas son emulsiones agua/crudo estabilizadas por el alto contenido de asfaltenos del crudo y la similitud entre las densidades de las fases.
- El contenido inicial de asfaltenos en el crudo no presenta una relación directa con la generación de H_2S .
- El contenido inicial de agua en el crudo no presenta una relación directa

con la generación de H_2S .

- La generación de H_2S como producto de la reacción de acuatermólisis de los asfaltenos es factible en el rango de temperatura comprendido entre 225 y 275 °C.
- La generación de H_2S es máxima a la temperatura de operación de 250 °C para las muestras estudiadas.
- La reacción de acuatermólisis de los asfaltenos presenta mayor velocidad de reacción a una temperatura de operación de 250 °C para las muestras estudiadas.
- La magnitud de las constantes de velocidad para la reacción de acuatermólisis de los asfaltenos presentó una relación directa con la concentración generada de H_2S .
- La expresión de velocidad para la reacción de acuatermólisis como es planteada en éste trabajo, no cumple con el esquema exponencial de la ecuación de Arrhenius en el rango de temperatura estudiado.
- Las pruebas de acuatermólisis para estimar producción de H_2S (como son planteadas en el presente trabajo) deben ser específicas para cada fluido.

4.3 Recomendaciones

- Realizar el estudio para tiempos de reacción mayores que garanticen el registro de las máximas concentraciones de H_2S .

- Desarrollar pruebas de acuatermolisis con diferentes relaciones agua/crudo para estudiar la influencia de la misma en generación de H₂S.
- Realizar análisis composicionales SARA y por cromatografía a las muestras iniciales.
- Monitorear de manera continua la composición de las fases líquida y gaseosa por medio de cromatografía durante el desarrollo de pruebas de acuatermolisis.

Referencias Bibliográficas

- [1] Alvarado, D.; Banzér, C. **“Recuperación térmica de petróleo”**. Segunda edición. Caracas: A. Rincón, (2002). 299 p.
- [2] Attar A., Villoria A., Verona D., Parisi, S. **“Sulfur functional groups in heavy oils and their transformation in steam injected enhanced oil recovery”**. Symposium on the Chemistry of Enhanced Oil Recovery, American Chemical Society, 29 (4): 1212–1222. (1984).
- [3] Belgrave J., Moore R., Ursenbach R. **“Comprehensive kinetic models for the aquathermolysis of heavy oil”**. Canadian Journal of Chemical Engineering, 72 (3): p 511–516. (1994).
- [4] Lamoureux-Var V., Lorant F. **“H₂S artificial formation as a result of steam injection for EOR : A compositional kinetic approach”**. SPE International Operations and Heavy Oil Symposium. (2005).
- [5] Barberi E. **“El pozo ilustrado”**. Editorial FONCIED, Caracas, Venezuela (1998).
- [6] Farouq A. **“Practical heavy oil recovery”**. HOR Heavy Oil Technologies Ltd. (2006).
- [7] López J. y col. **“La importancia del petróleo pesado”**. Oilfield Review Autumn 2006 in Spanish, 18 (2): p 38–59. Revista “online”, (2006).
Disponible en:
<http://www.slb.com/content/services/resources/oilfieldreview/spanish.asp?>

- [8] Fan T., Wang J., Buckley J. **“Evaluating crude oils by SARA analysis”**. SPE Improved Oil Recovery Symposium. (2002).
- [9] Delgado J. **“Asfaltenos: composición, agregación, precipitación”**. Laboratorio FIRP, Mérida, Venezuela, (2006). Disponible en:
<http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S369A.pdf>
- [10] Donalson E. **“Enhanced oil recovery I, fundamental and analyses”**. Decimo septima edicion. Editorial Elsevier, Ámsterdam, países bajos (1985).
- [11] Katritzky A., Allin S., Siskin M. **“Aquathermolysis: Reactions of organic compounds with superheated water”**. Accounts of Chemical Research, 29 (8): 399–406. (1996).
- [12] Wikipedia, The Free Encyclopedia. **“Hydrogen sulfide”**. 3 octubre de 2008. (2008). Disponible en:
http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_sulfide
- [13] Smith, J. **“Ingeniería de la cinética química”**. Sexta edición. Editorial McGraw-Hill, Ciudad de Mexico, Mexico (1991).
- [14] Levenspiel, O. **“Ingeniería de las reacciones químicas”**. Editorial Reverté, Ciudad de Mexico, Mexico (1987).
- [15] Missen, R. **“Introduction to chemical reaction engineering and kinetics”**. John Wiley & Sons, Inc. New York, EEUU.
- [16] PDVSA Intevep, **“PVT and viscosity studies of well I”**. 27. (1999).

- [17] PDVSA Intevep, **“PVT and viscosity studies of well II”**. 24. (1999).
- [18] Hyne J., Greidanus J. **“Aquathermolysis of heavy oils”**. Revisión Técnica PDVSA INTEVEP, 87 (2): 404–411. (1982).
- [19] Gordon, H. **“Cinética química”**. Editorial Reverté, Ciudad de Mexico, Mexico.

APÉNDICE A

Caracterización de las muestras

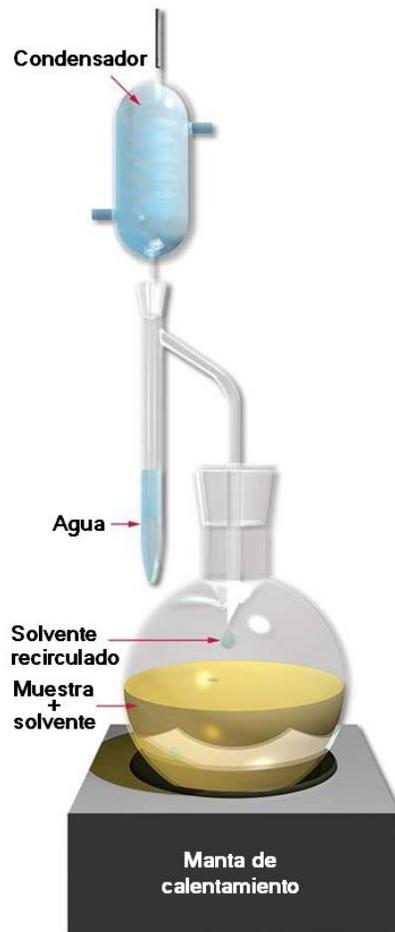


FIGURA A.1. *Diagrama del montaje del aparato de destilación.*



(a) Recirculación



(b) Filtración



(c) Evaporación

FIGURA A.2. Determinación del contenido de asfaltenos.

TABLA A.1. Contenido inicial de agua y asfaltenos

	Método	Muestra I	Muestra II
%AyS (% v/v)	ASTM D 4007-02	4,00	14,00
%A (% v/v)	ASTM D 4006-81	3,47	35,56
%Asf (% m/m)	IP 143/2004	19,84	22,95

**FIGURA A.3. Crioscopio digital WR.**



FIGURA A.4. *Densímetro digital DMA-4500.*

APÉNDICE B

Procedimiento de seguridad para realizar pruebas en laboratorio de PVT con presencia de H₂S

Al realizar pruebas a fluidos con contenido de sulfuro de hidrógeno se deben seguir los siguientes pasos:

1. Elaborar el permiso de trabajo, autorizado por el gerente.
2. Realizar una reunion de seguridad previa a la actividad para identificar los riesgos.
3. Identificar el punto de reunion en caso de emergencia, este debe estar ubicado en dirección contraria a la dirección del viento.
4. El personal que va a desarrollar la actividad debe estar entrenado para ello y debe asegurarse de retirar a todo el personal no vinculado al área.
5. Apagar aires acondicionados en las oficinas adyacentes para evitar que el gas pueda ser absorbido y concentrado en dichas oficinas.
6. Notificarse al despacho para que no se permita el transito de ningun vehículo o persona por el área.
7. Asegurar el área (conos, cinta amarilla, etc.).
8. Notificar al coordinador médico, como manera de prevención.
9. El personal que desarrollará la actividad debe contar con el equipo adecuado (mascara de autocontenido) y siempre debe trabajar acompañado,

de igual manera debe tener custodios con los respectivos equipos, quienes estarán observando la actividad constantemente desde un lugar seguro.

10. Al concluir la actividad se debe dejar el área limpia y segura.

APÉNDICE C

Datos y Esquemas del Reactor Presurizado Parr 4520

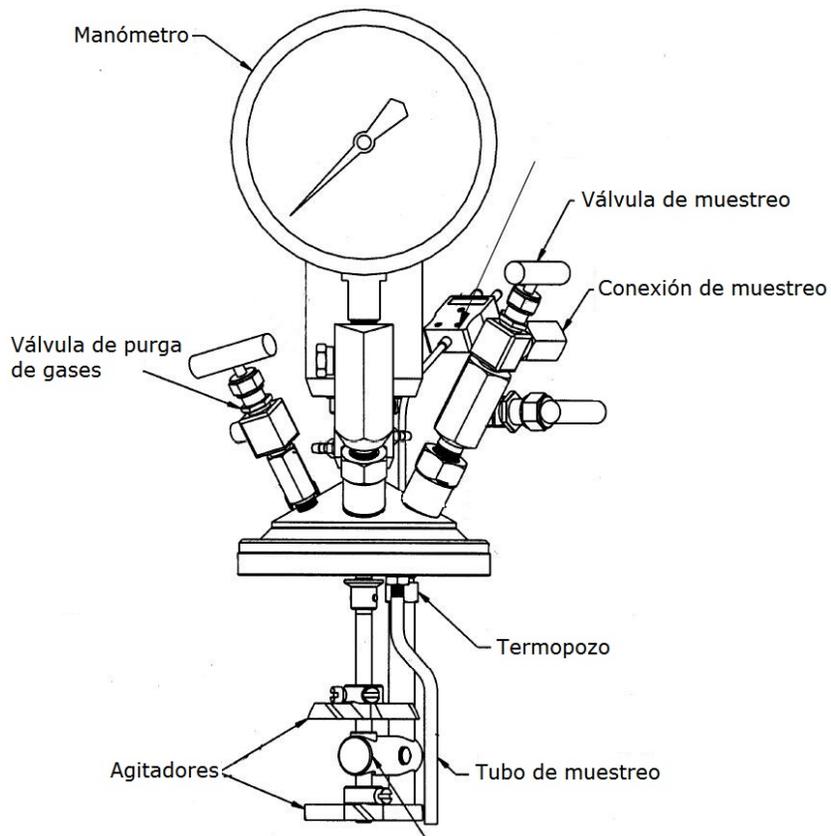


FIGURA C.1. Esquema del cabezal del reactor.

TABLA C.1. Especificaciones del reactor Parr 4521

Capacidad, ml	1000
T _{operación} máxima, °C	350
P _{operación} máxima, psi	1900
Torque máximo, pulgadas·libras	16
Potencia del motor, hp	1/8
Diámetro interno, pulgadas	4,0
Longitud interna, pulgadas	5,4
Masa del reactor, libras	28

**FIGURA C.2. Sistema de reacción instalado.**

APÉNDICE D

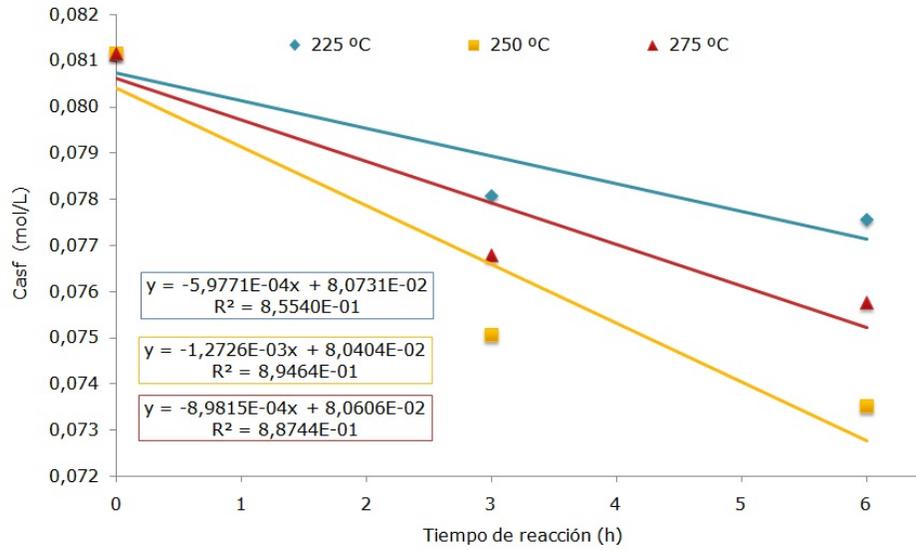
Cinética de la reacción

TABLA D.1. Volúmenes de agua y petróleo alimentados a la celda del reactor

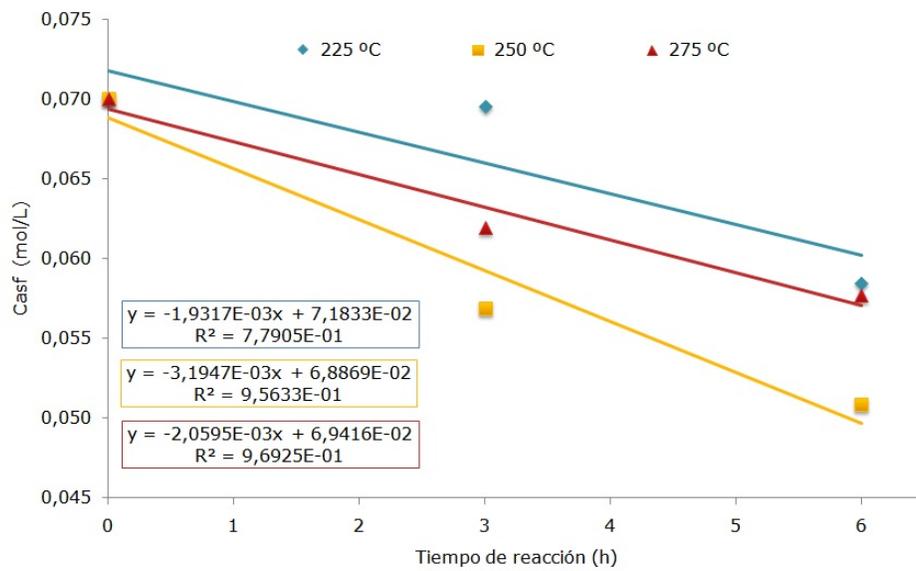
Muestra	T (°C)	V_m (cm ³)	$V_{H_2O_m}$ (cm ³)	V_{C_m} (cm ³)	$V_{H_2O_A}$ (cm ³)
I	225	158,53	5,50	153,03	453,59
	250	141,55	4,91	136,64	405,00
	275	101,32	3,52	97,80	289,89
II	225	108,01	38,68	69,33	169,32
	250	133,08	47,66	85,43	208,62
	275	145,88	52,24	93,64	228,68

TABLA D.2. Concentración de asfaltenos para la muestra I

T (°C)	t_r (h)	%Asf	$m_{Asf} \cdot 10^3$ (mol)	$C_{Asf} \cdot 10^2$ (mol/L)	$-\ln(C_{Asf})$	$1/(C_{Asf})$ (mol/L) ⁻¹	$1/(C_{Asf})^2$ (mol/L) ⁻²
225	0	19,84	12,419	8,1157	2,5115	12,3218	151,8264
	3	19,09	11,950	7,8087	2,5499	12,8062	163,9996
	6	18,97	11,871	7,7571	2,5566	12,8914	166,1894
250	0	19,84	11,090	8,1161	2,5113	12,3212	151,8129
	3	18,36	10,258	7,5073	2,5893	13,3203	177,4302
	6	17,98	10,046	7,3525	2,6101	13,6008	184,9828
275	0	19,84	7,9375	8,1161	2,5113	12,3212	151,8135
	3	18,78	7,5114	7,6804	2,5665	13,0202	169,5245
	6	18,53	7,4105	7,5772	2,5800	13,1976	174,1754



(a) Muestra I

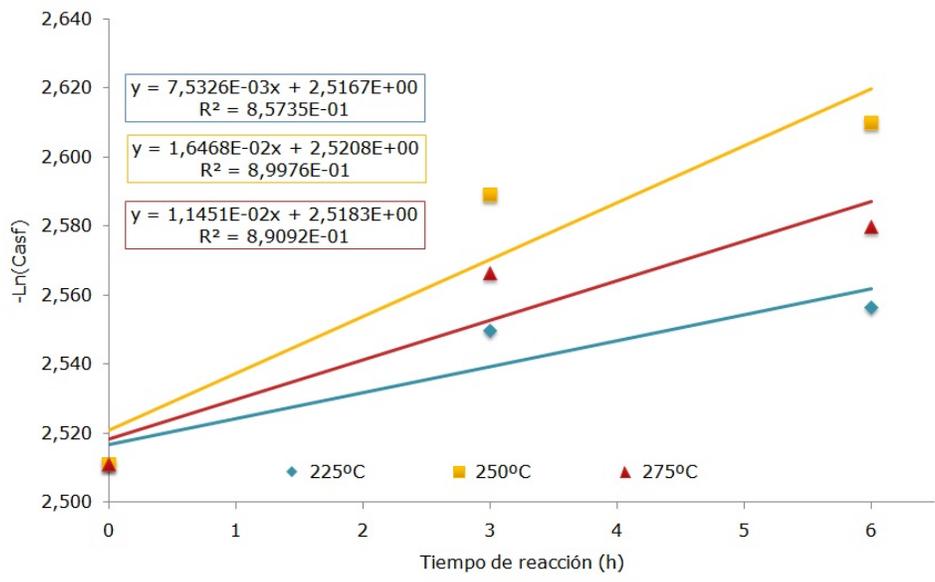


(b) Muestra II

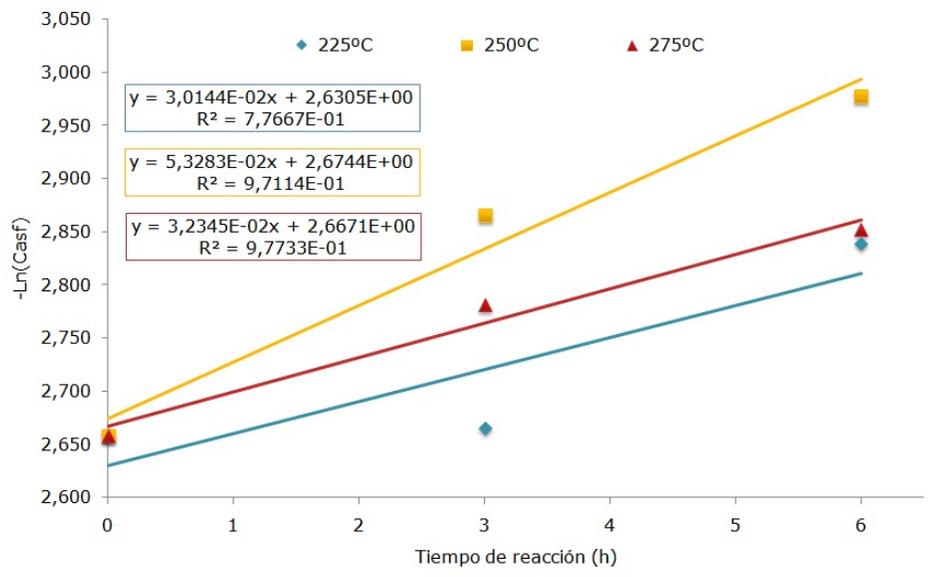
FIGURA D.1. Ajuste lineal para reacción de orden cero.

TABLA D.3. Concentración de asfaltenos para la muestra II

T (°C)	t _r (h)	%Asf	m _{Asf} · 10 ³ (mol)	C _{Asf} · 10 ² (mol/L)	-ln(C _{Asf})	1/(C _{Asf}) (mol/L) ⁻¹	1/(C _{Asf}) ² (mol/L) ⁻²
225	0	22,95	4,8568	7,0052	2,6585	14,2758	203,7806
	3	22,80	4,8257	6,9602	2,6650	14,3674	206,4220
	6	19,15	4,0533	5,8462	2,8394	17,1052	292,5887
250	0	22,95	5,9842	7,0052	2,6585	14,2752	203,7806
	3	18,64	4,8625	5,6920	2,8661	17,5684	308,6494
	6	16,67	4,3467	5,0883	2,9782	19,6528	386,2329
275	0	22,95	6,5597	7,0052	2,6585	14,2752	203,7806
	3	20,30	5,8026	6,1967	2,7812	16,1377	260,4245
	6	18,80	5,4026	5,7694	2,8526	17,3327	300,4220

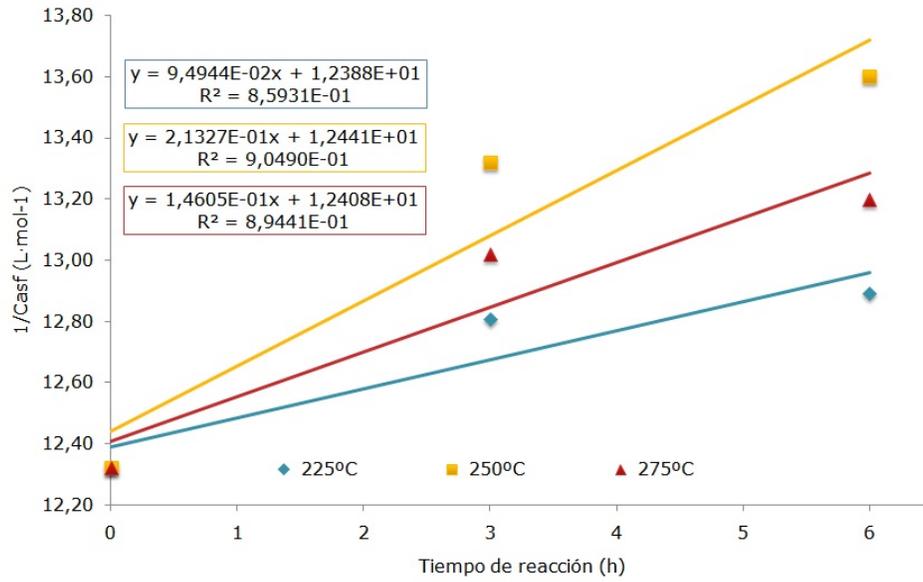


(a) Muestra I

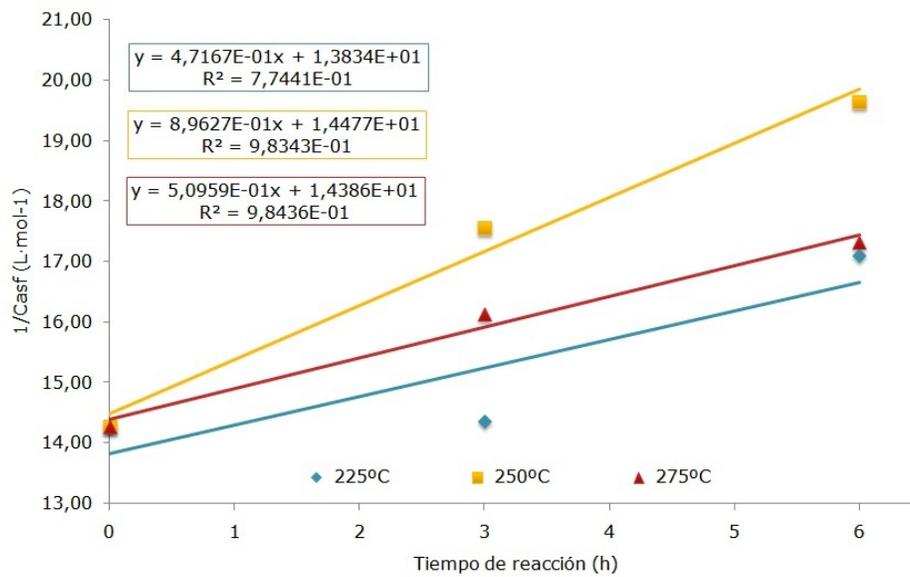


(b) Muestra II

FIGURA D.2. Ajuste lineal para reacción de primer orden.

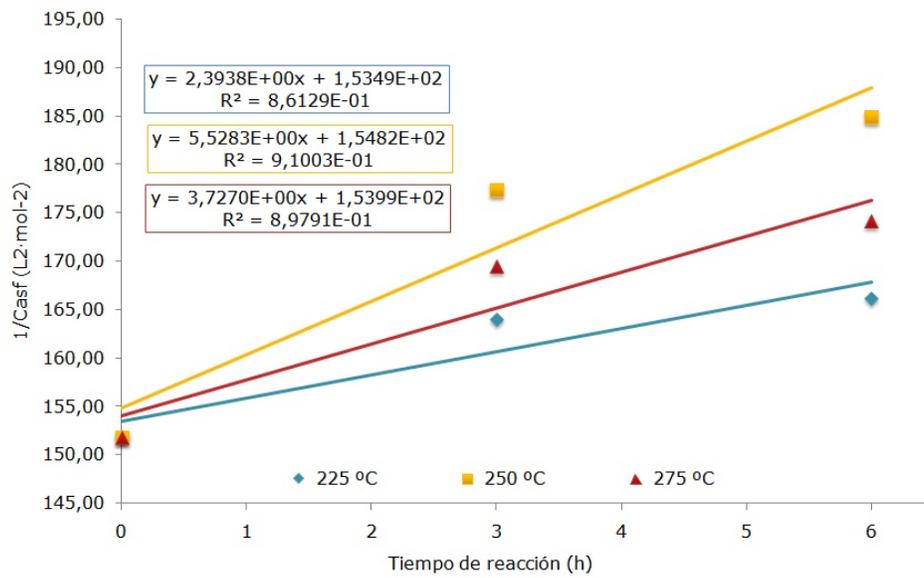


(a) Muestra I

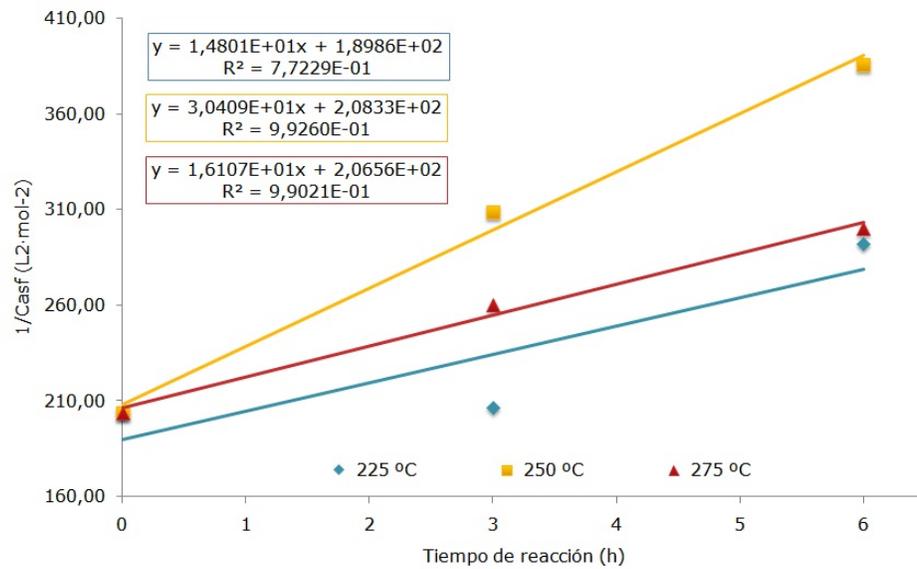


(b) Muestra II

FIGURA D.3. Ajuste lineal para reacción de segundo orden.



(a) Muestra I



(b) Muestra II

FIGURA D.4. Ajuste lineal para reacción de tercer orden.

TABLA D.4. Ajustes lineales para la cinética de orden cero

Muestra	T (°C)	-m·10 ³	b·10 ²	R ²
I	225	0,5977	8,0731	0,8554
	250	1,2726	8,0404	0,8946
	275	0,8982	8,0606	0,8874
II	225	1,9317	7,1833	0,7791
	250	3,1947	6,8869	0,9563
	275	2,0595	6,9416	0,9693

TABLA D.5. Ajustes lineales para la cinética de primer orden

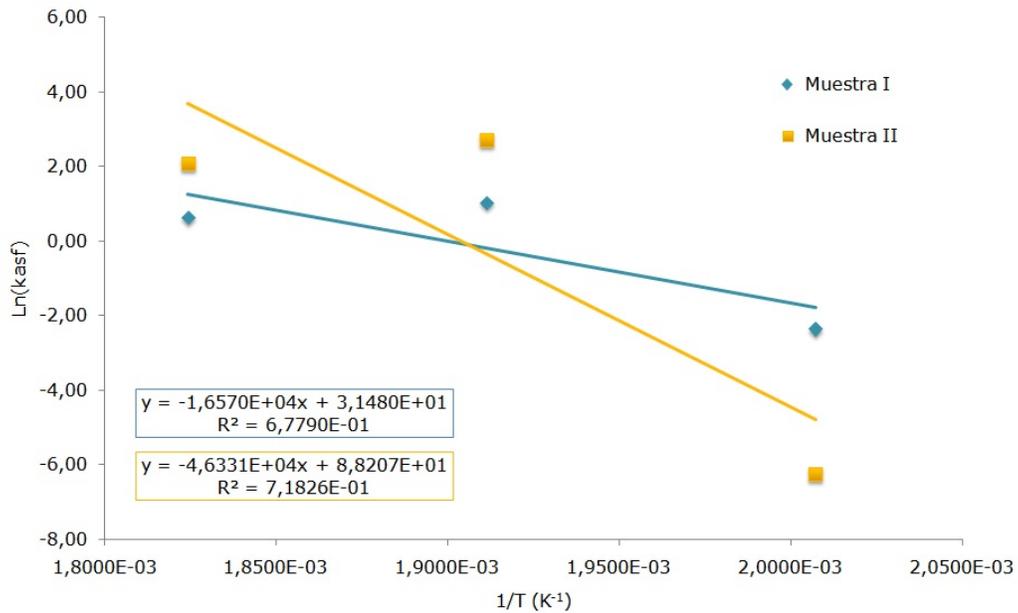
Muestra	T (°C)	m·10 ²	b	R ²
I	225	0,7533	2,5167	0,8574
	250	1,6468	2,5208	0,8998
	275	1,1451	2,5183	0,8909
II	225	3,0144	2,6305	0,7767
	250	5,3283	2,6744	0,9711
	275	3,2345	2,6671	0,9773

TABLA D.6. Ajustes lineales para la cinética de segundo orden

Muestra	T (°C)	m·10 ¹	b	R ²
I	225	0,9494	12,3590	0,9703
	250	2,1327	12,4410	0,9049
	275	1,4605	12,4080	0,8944
II	225	4,7167	13,8340	0,7744
	250	8,9627	14,4770	0,9834
	275	5,0959	14,3860	0,9844

TABLA D.7. Ajustes lineales para la cinética de tercer orden

Muestra	T (°C)	m	b·10 ⁻²	R ²
I	225	2,3938	1,5349	0,8613
	250	5,5283	1,5482	0,9100
	275	3,7227	1,5399	0,8979
II	225	14,8010	189,860	0,7723
	250	30,4090	208,330	0,9926
	275	16,1070	206,560	0,9902

**FIGURA D.5. Ajuste lineal de la ecuación de Arrhenius.****TABLA D.8. Pendientes e interceptos para la linealización de la ecuación de Arrhenius**

Muestra	-m·10 ⁻⁴	b·10 ⁻¹
I	1,6570	3,1480
II	4,6331	8,8207