

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD AZCAPOTZALCO
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DOCTORADO EN INGENIERÍA DE PROCESOS**



**EXPERIMENTACIÓN Y MODELADO A ESCALA DE
LABORATORIO Y BANCO DE LOS FENÓMENOS CINÉTICOS,
DE ADSORCIÓN Y PARTICIÓN EN UN SISTEMA ROCA-
FLUIDO-ACEITE EN UNA PRUEBA DE TRAZADORES DE POZO
ÚNICO.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORA EN INGENIERÍA DE PROCESOS

PRESENTA:

Martha Leticia Otero López

DIRECTORES DE TESIS:

Dra. Margarita M. González Brambila

Dr. Carlos O. Castillo Araiza

La presente tesis se desarrolló en el programa de Doctorado de Ingeniería de Procesos de la Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Azcapotzalco y al apoyo del proyecto SENER-CONACyT no.179936 denominado "Determinación de la saturación de aceite remanente en YNF, a través de la integración de diferentes técnicas de laboratorio y de campo (análisis de núcleos, registros geofísicos y pruebas de trazadores, principalmente campo Akal)".

Índice

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Motivación	1
1.2 Objetivos	4
1.2.1 General	4
1.2.2 Particulares	4
1.3 Organización de la tesis	5
2. GENERALIDADES	7
2.1 Yacimientos Naturalmente Fracturados	7
2.2 Rocas sedimentarias: Dolomitas	9
2.3 Agua de formación	10
2.4 Concepto de trazador	11
2.4.1 Tipos de trazadores.	11
2.4.2 Trazadores naturales.	11
2.4.3 Trazadores radioactivos.	12
2.4.4 Trazadores químicos.	12
2.5 Criterios de selección para trazadores.	14
2.6 Cinética química del trazador	16
2.7 Prueba de trazadores.	17
3. ESTADO DEL ARTE	21
4. METODOLOGÍAS	27
4.1 Materiales y reactivos	27
4.2 Equipos	29
4.3 Coeficiente de partición	30
4.4 Reacción de hidrólisis	30

4.5	Isotermas de adsorción	31
4.6	Cinética de adsorción	32
4.7	Sistema trifásico (tanque agitado operado por lotes)	32
4.8	Sistema trifásico (lecho empacado)	34
5.	MODELOS DESARROLLADOS	36
5.1	Coeficiente de Partición	36
5.2	Reacción de hidrólisis	36
5.2.1	Consideraciones al modelo cinético de hidrólisis y ecuaciones.	36
5.3	Adsorción.	37
5.3.1	Isotermas de adsorción	37
5.3.1.1	Consideraciones al modelo de isotermas evaluados y ecuaciones.	37
5.3.2	Cinética de adsorción	39
5.3.2.1	Consideraciones al modelo de adsorción desarrollado y ecuaciones	39
5.4	Sistema trifásico (tanque agitado operado por lotes)	40
5.4.1	Consideraciones al modelo y ecuaciones	40
5.5	Sistema trifásico (lecho empacado)	42
5.5.1	Consideraciones al modelo y ecuaciones	43
5.6	Solución al modelo	47
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
6.1	Coeficiente de Partición	49
6.2	Reacción de hidrólisis	51
6.3	Adsorción: Isotermas de adsorción	55
6.4	Parámetros cinéticos	58
6.5	Sistema trifásico (tanque agitado operado por lotes)	64
6.6	Sistema trifásico (lecho empacado)	66

6.7 Estudio de sensibilidad paramétrica en el lecho empacado.	71
7. CONCLUSIONES GENERALES	74

Nomenclatura

Abreviaturas

<i>ACS</i>	American Chemical Society
<i>HPLC</i>	High performance liquid chromatography ; Cromatografía de líquidos de alta resolución
<i>CG</i>	Cromatografía de Gases
<i>RMN</i>	Resonancia magnética nuclear
<i>UV</i>	Ultravioleta visible
<i>pH</i>	Potencial de hidrógeno
<i>EA</i>	Acetato de etilo
<i>E</i>	Etanol
<i>AA</i>	Ácido acético
<i>SA</i>	Acetato de sodio
<i>AH</i>	Hidrólisis ácida
<i>B – HYD</i>	Hidrólisis básica
<i>N – HYD</i>	Hidrólisis neutra
<i>YNF</i>	Yacimiento Naturalmente Fracturado

Letras romanas

$A'_{i,k}$	Logaritmo natural del factor pre-exponencial de la reacción <i>i</i> en la hidrólisis <i>k</i> , $\text{mmol}^{1-n} \text{L}^{1-n} \text{min}^{-1}$
a_j	Área de partícula interfacial por unidad de volumen de la fase <i>j</i> , $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$
$C_{EA_{oe}}$	Concentración del acetato de etilo al equilibrio en fase líquida, mmol L^{-1}
$C_{EA_{we}}$	Concentración del acetato de etilo al equilibrio en agua de formación, mmol L^{-1}
$C_{EA_{in}}$	Concentraciones iniciales de acetato de etilo, mmol L^{-1}
C_{ij}	Concentración del componente <i>i</i> en la fase <i>j</i> , mmol L^{-1}
$C_{ij_{in}}$	Concentración inicial del componente <i>i</i> en la fase <i>j</i> , mmol L^{-1}
$C_{k,n}$	La respuesta experimental <i>n</i> para el experimento <i>k</i> , mmol L^{-1}
$\widehat{C}_{k,n}$	La predicción <i>n</i> para el experimento <i>k</i> , mmol L^{-1}
D_{ax}	Coefficiente de dispersión axial, $\text{mm}^2 \text{min}^{-1}$
D_{iL}	Coefficientes de difusión del componente <i>i</i> en la fase líquida, $\text{mm}^2 \text{min}^{-1}$
D_r	Coefficiente de dispersión radial, $\text{mm}^2 \text{min}^{-1}$
d_p	Diámetro de partícula, mm
d_r	Diámetro de columna, mm
$E_{A,k}$	Energía de activación de la hidrólisis <i>k</i> , KJ mmol^{-1}
k_a	Constante de rapidez de adsorción, $\text{g min}^{-1} \text{mmol}^{-1}$
k_d	Constante de rapidez de desorción, $\text{g L}^{-1} \text{min}$
K_{EA}	Coefficiente de partición del acetato de etilo, $\text{mmol}_{EA_{oe}} \text{mmol}_{EA_{we}}^{-1}$
$k_{i,j}$	Coefficientes de transferencia de masa interfacial correspondiente a la interface sólido-líquido, mm min^{-1}
k_i	Coefficientes de masa interfacial en la interfase líquida, mm min^{-1}

k_j	Coefficientes de masa interfacial en la interfase sólida, mm min^{-1}
K_L	Relación de la constante de adsorción de Langmuir con la afinidad de adsorción del acetato de etilo sobre la roca de yacimiento, L mmol^{-1}
K_F	Constante de afinidad de adsorción de isoterma de Freundlich, $\text{mmol}^{1-n} \text{L}^{1-n} \text{g}^{-1}$
T	Temperatura de reacción, K
T^*	Temperatura promedio de reacción, K
m	Masa de roca de yacimiento evaluada en el tanque agitado, g
n	Constante de afinidad de adsorción, adimensional
n_{exp}	Número de experimentos independientes
n_k	Orden de reacción de la hidrólisis k, adimensional
Pe	Número de Peclet, adimensional
q_{EA_e}	Cantidad de acetato de etilo adsorbido sobre unidad de peso de adsorbente al equilibrio, mmol g^{-1}
q_{EA_m}	Cantidad máxima de acetato de etilo adsorbido por unidad de peso de adsorbente, mmol g^{-1}
r	Posición radial a lo largo de la columna empacada, mm
R	Constante universal de los gases, $\text{KJ mmol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R_t	Radio de la columna, mm
Re_p	Número de Reynolds de partícula, adimensional
u_L	Velocidad superficial de entrada de la fase líquida, mm min^{-1}
V	Volumen de la solución de acetato de etilo contenido en el tanque agitado, L
v_z	Velocidad axial intersticial del fluido, mm min^{-1}
v_{z0}	Velocidad axial superficial calculada como el radio de la velocidad de flujo volumétrico dividido entre el área transversal del lecho, mm min^{-1}
z	Posición axial a lo largo de la columna, mm

Letras griegas

ν	Viscosidad cinemática de la solución, $\text{mm}^2 \text{min}^{-1}$
$\nu_{j,k}$	Coefficiente estequiométrico del componente j en la hidrólisis k
ρ_L	Densidad de fluido, g L^{-1}
ρ_p	Densidad en el sistema por lotes, g L^{-1}
ρ_{ij}	Coefficientes de correlación lineales binarios
ρ_B	Densidad de la columna, g L^{-1}
ϵ_i	Fracción vacía de la fase i
μ_L	Viscosidad dinámica de la fase líquida
β	Parámetro óptimo (vector)
γ	Coefficiente de actividad

Índice de tablas

<i>Tabla 4-1 Composición del agua de formación sintética y comparación con la composición del agua de formación de un yacimiento.....</i>	<i>28</i>
<i>Tabla 6-1. Coeficientes de partición de acetato de etilo (KEA) obtenidos experimentalmente. CAEin es la concentración inicial del acetato de etilo; CAE,w es la concentración del acetato de etilo en la fase acuosa; CAE,o es la concentración del acetato de etilo en la fase orgánica.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 6-2.Parámetros cinéticos calculados a partir de los datos experimentales.</i>	<i>53</i>
<i>Tabla 6-3. Parámetros al equilibrio calculados con un intervalo de confianza del 95% para los modelos de isothermas evaluados que describen los datos experimentales obtenidos del acetato de etilo sobre la roca (dolomita).....</i>	<i>58</i>
<i>Tabla 6-4.Parámetros cinéticos e intervalos de confianza al 95% del modelo cinético de Langmuir desarrollado para describir los datos experimentales en régimen transitorio durante la adsorción del acetato de etilo sobre la roca (dolomita).</i>	<i>63</i>

Índice de figuras

Figura 1-1 .Esquema de prueba de trazadores de pozo único y una curva de ruptura.....	2
Figura 2-1. Núcleo extraído de un YNF, donde se observa la roca matriz y la red de fracturas. Fuente: Universidad Veracruzana.	9
Figura 2-2. Tipos de rocas sedimentarias.	10
Figura 3-2-3. Esquema de reacción de la hidrólisis alcalina y básica del acetato de etilo. Fuente: autor.	17
Figura 3-1. Idealización de un medio poroso heterogéneo (Warren y Root, 1963).	23
Figura 3-2. Idealización de un YNF realizada por De Swaan.....	24
Figura 3-3. Yacimiento Naturalmente Fracturado con bloques de matriz de tamaño múltiple.....	25
Figura 4-1. Montaje del sistema por lotes.	33
Figura 4-2. Columna empacada con roca de yacimiento.	34
Figura 4-3. Montaje del sistema lecho empacado.	35
Figura 6-1. Concentración de acetato de etilo (EA) y subproductos de reacción [etanol (E), acetato de sodio (SA) y ácido acético (AA)] como una función del tiempo a diferentes condiciones de hidrólisis. (A)Hidrólisis a pH básico (B-HYD, pH=13), ácido (A-HYD, pH=1) y neutro (N-HYD, pH=7). (B)Hidrólisis de acetato etilo a condiciones ácidas (pH=1).	52
Figura 6-2. (C) Hidrólisis de acetato de etilo (EA) a condiciones básicas (pH=13). (D)Hidrólisis de acetato de etilo (EA) a condiciones básicas (pH=12) y diferentes temperaturas de reacción.....	53
Figura 6-3. Evaluación de los diferentes modelos de isothermas de adsorción del acetato de etilo sobre la roca dolomita a 298.15 K y pH de 7. Estos resultados se presentan utilizando variables conocidas, por ejemplo: Capacidad de adsorción de la roca (q_{EA}) y concentración al equilibrio de acetato de etilo en agua de formación (CEAe).	56
Figura 6-4. Efecto de velocidad de agitación sobre las resistencias del transporte de masa intra-partícula.	59
Figura 6-5. Efecto del diámetro de partícula sobre las resistencias del transporte de masa intra-partícula.	60
Figura 6-6(C) Experimentos en régimen transitorio de la concentración de acetato de etilo (CEA) en función del tiempo.(D) Experimentos en régimen transitorio de la capacidad de adsorción (qEA) en función del tiempo.	62
Figura 6-7.Predicción de las observaciones en régimen transitorio del comportamiento del acetato de etilo en el sistema trifásico (agua de	

formación, aceite residual y roca-dolomita-) (A) Condiciones neutras a pH=7 y 297.15 K y (B) condiciones ácidas a pH=1 y 297.15 K.....	65
Figura 6-8. Predicción de las observaciones en régimen transitorio del comportamiento del acetato de etilo en el sistema trifásico (agua de formación, aceite residual y roca-dolomita-) (C) condiciones básicas a pH=13 y 297.15 K.....	66
Figura 6-9. Curvas de ruptura del acetato de etilo (EA) en la columna empacada operada a diferentes condiciones y 297.15 K. (A) Columna empacada con roca dolomita sin aceite residual y EA fue alimentado en condiciones neutras (pH=7) y una concentración de EA de 277 mmol.L-1 y (B) Columna empacada con roca dolomita sin aceite residual y EA fue alimentado en condiciones neutras (pH=7) y una concentración de EA de 70 mmol.L-1.....	69
Figura 6-10. Curvas de ruptura del acetato de etilo (EA) en la columna empacada operada a diferentes condiciones y 297.15 K. (C) Columna empacada con roca dolomita sin aceite residual y EA fue alimentado en condiciones básicas (pH=13) y una concentración de EA de 277 mmol.L-1; y (D) Columna empacada con roca humedecida con 5 mL de aceite residual y EA fue alimentado en condiciones básicas (pH=13) y una concentración de EA de 113 mmol.L-1.....	70
Figura 6-11. Curvas de ruptura obtenidas de la columna empacada con roca dolomita humedecida con aceite residual en agua de formación en condiciones básicas (pH= 13). Efecto de (A) longitud de columna y (B) flujo de entrada.....	72
Figura 6-12. Curvas de ruptura obtenidas de la columna empacada con roca dolomita humedecida con aceite residual en agua de formación en condiciones básicas (pH= 13). (C) concentración en la entrada de acetato de etilo y (D) temperatura.	73

Resumen

Esta investigación tiene como objetivo esclarecer algunos fenómenos que se involucran en una prueba de trazadores de pozo único: cinética química, adsorción y partición del acetato de etilo. Se utilizaron agua de formación sintética, aceite residual y roca de yacimiento (dolomita) de un campo situado en el sureste de México para los experimentos llevados a cabo en los sistemas a escala de laboratorio y banco. Se realizaron un conjunto de experimentos independientes diseñados para calcular el coeficiente de partición entre el acetato de etilo en agua de formación y el aceite residual, así como el desarrollo de un modelo cinético para la hidrólisis del acetato de etilo, la isoterma de adsorción del acetato de etilo y los modelos cinéticos para la adsorción del acetato de etilo en roca de yacimiento. Los experimentos fueron evaluados en un intervalo de concentraciones de 100-300 mmol L⁻¹, condiciones similares a las utilizadas en el método de trazadores de pozo único. Todos los parámetros determinados a partir de estos experimentos fueron validados con los experimentos en el sistema trifásico, donde los fenómenos cinéticos químicos, de partición y adsorción se llevan a cabo al mismo tiempo; tanque agitado y lecho empacado. Se desarrolló un modelo pseudo-heterogéneo que considera tres fases constituidas por el agua de formación, la roca y el aceite residual que describe la interacción de los diferentes fenómenos involucrados.

Los resultados pueden resumirse de la siguiente manera: (i) los coeficientes de reparto (K_{EA}) obtenidos son aparentes variando en un intervalo entre 5 a 8, esto debido a limitaciones termodinámicas; (ii) el modelo cinético para la hidrólisis del acetato de etilo se desarrolló en condiciones básicas y ácidas, ya que en condiciones neutras la conversión de reacción es despreciable; (iii) el modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich combinado y la cinética de Langmuir son los modelos que más se adecuan a los datos experimentales obtenidos al equilibrio y la velocidad de adsorción, respectivamente; (iv) la roca dolomita

adsorbe cantidades significativas de acetato de etilo, obteniéndose una capacidad de adsorción máxima (q_{EAm}) de $7 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ en las condiciones de estudio; (v) los fenómenos de adsorción del acetato de etilo sobre la roca dolomita se describen de forma más adecuada con un modelo cinético de adsorción que con el modelo de isoterma simplificado; (vi) los parámetros de partición, hidrólisis y adsorción evaluados en los experimentos independientes nos permiten describir los datos experimentales obtenidos en el sistema trifásico y el lecho empacado. Estos resultados ponen de manifiesto la importancia de considerar los mecanismos de partición, hidrólisis y adsorción en una prueba de trazadores de pozo único cuando se utiliza como trazador el acetato de etilo.

Abstract

This study is aimed at giving some insights on kinetics, adsorption and partitioning of ethyl acetate during a single well tracer test. Synthetic formation water, an specific crude oil and a silicate-dolomite rock were used during experiments performed in laboratory and bench scale systems. Independent sets of experiments were designed to calculate the partition coefficient of ethyl acetate between the formation water and the oil, to develop a kinetic model for the hydrolysis of ethyl acetate, and to derive isotherm and kinetic models for the adsorption of ethyl acetate on the rock. These tracer experiments were evaluated at a concentration range (100–300 mmol.L⁻¹) similar to that supposed to be used in the single well tracer method. All parameters determined from these experiments were validated describing observations from stirred batch and column systems, in which kinetic, adsorption and partitioning phenomena occurred at the same time. Pseudo-heterogeneous models, accounting for three phases namely the formation water, the rock and the oil, were applied to elucidate the interaction of the different mechanisms involved in these set-ups. Main results are summarized as follows: (i) partition coefficients (K_{EA}) were apparent varying from ca. 5–8 because of thermodynamic constraints; (ii) kinetic models for the hydrolysis of ethyl acetate were developed under acid and basic conditions since at neutral ones there were negligible conversions; (iii) the combined Langmuir-Freundlich isotherm and the Langmuir kinetics were the most suitable models describing equilibrium and adsorption rate observations, respectively; (iv) the studied rock adsorbed significant amounts of ethyl acetate, leading to a maximum adsorption capacity (q_{EAm}) of ca. 7.0 mmol.g⁻¹ at studied operating conditions; (v) the adsorption kinetic model rather than the simplified isotherm model seems necessary to describe this phenomenon from the single well test evaluating ethyl acetate as the tracer; and (vi) partition, hydrolysis and adsorption parameters evaluated from independent experiments allowed us to describe observations from both stirred batch and column systems. These results disclose

the importance of accounting for partition, hydrolysis and adsorption mechanisms in a single well method using ethyl acetate as the tracer.

1. Introducción

1.1 Motivación

En México, los yacimientos naturalmente fracturados son lugares donde existe la acumulación más importante en cuanto a producción y reservas de petróleo, por lo que caracterizar estos yacimientos es de importancia para su explotación (Damjanac, 2015); (Verma, 2015). Aunado a esto, alrededor de un 70% del petróleo producido en la actualidad proviene de campos de más de 30 años de longevidad, lo que centra el interés de la industria hacia estos campos maduros. (Olivares & F., 2012) El mejoramiento de la recuperación de estos yacimientos implicaría la incorporación de 10 mil Mdb (Millones de barriles diarios), para lograr este objetivo se deben considerar factores de recuperación de campos maduros cuya producción se encuentra en declinación, esto es un reto tecnológico que implica la comprensión de los diferentes mecanismos involucrados en un yacimiento. La caracterización de estos yacimientos involucra el conocimiento de los patrones de flujo, las conexiones entre pozos, heterogeneidades, mecanismos de transporte de masa y cinéticos (Agca, 1990); (Coronado M. R., 2011b); (Widiatmojo, 2015).

Una de las herramientas utilizadas para obtener esta información se denomina prueba de trazadores. Existen pruebas de trazadores que utilizan trazadores químicos artificiales, estas pruebas han sido reconocidas como técnicas experimentales eficientes y eficaces para caracterizar yacimientos complejos donde otras técnicas actuales presentan dificultades (Hall, 1993); (Serres-Piole C., 2012). Específicamente, la prueba de trazadores de pozo único utilizando trazadores de partición es un método utilizado tanto para caracterizar

fenómenos de transporte así como cuantificar el aceite residual en los yacimientos naturalmente fracturados que ya fueron explotados (Allison, 1991); (Behrens, 2009). La prueba de pozo único consiste en suministrar un pulso o una adición continua de un trazador de partición en una zona de inyección específica y obtener una serie de datos que ayuden a construir curvas de ruptura de trazadores en el pozo productor correspondiente, ver Figura 1-1. Sin embargo, el método de pozo único no ha sido aplicado como se esperaba en las técnicas de recuperación de aceite remanente porque la industria del petróleo realiza muchas simplificaciones y desprecia varios fenómenos que no ayudan a entender de forma confiable el papel que juegan esto no ha permitido la adecuada cuantificación del aceite residual en esta clase de yacimientos (Coronado M. &, 2011); (Widiatmojo, 2015). Los trazadores de partición utilizados como trazadores son compuestos reactivos, tales como ésteres de ácidos fórmico y acético, acetato de metilo, acetato de etilo y acetato de isopropilo (Ptak, 2004); (Serres-Piole C., 2012).

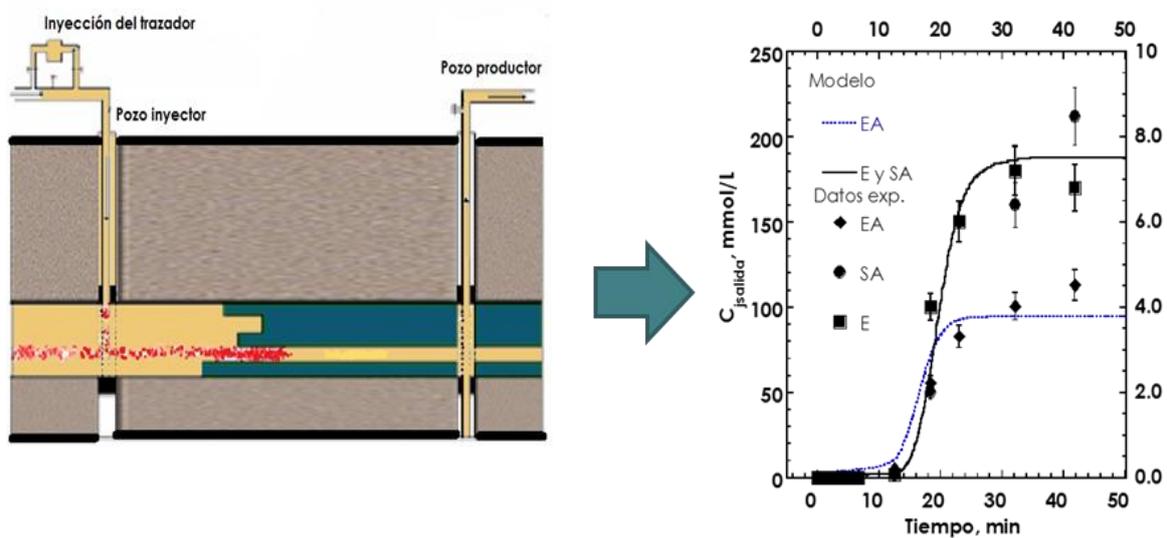


Figura 1-1 .Esquema de prueba de trazadores de pozo único y una curva de ruptura.

Fuente: autor.

La modelación matemática ha sido una herramienta esencial para interpretar estas curvas de ruptura observadas en los pozos productores (Agca, 1990);

(Bognø, 2008); (Coronado M. &, 2011); (Huseby O. S., 2013); (Köhne, 2009); (Ptak, 2004); (Tomich, 1973); (Widiatmojo, 2015). La mayoría de los modelos reportados en la literatura se han desarrollado para caracterizar aspectos hidrodinámicos e hidráulicos en yacimientos naturalmente fracturados (Ghergut I. S., 2007); (Green, 2007); (Köhne, 2009); (Salimi, 2010) en lugar de caracterizar la compleja interacción de los diferentes fenómenos implicados en una prueba de trazadores de pozo único, es decir, la adsorción del trazador en la roca, reacción a través de la hidrólisis del éster usado como trazador, la partición del trazador del agua para la fase aceite, y el transporte convectivo y de dispersión del trazador a través del yacimiento, que a su vez son fenómenos críticos de tenerse en cuenta en la cuantificación de aceite residual y, por lo tanto, el diseño correspondiente en los métodos de recuperación de petróleo (Falade, 1987); (Huseby O. S., 2013); (Tomich, 1973).

Aunque se han desarrollado modelos valiosos para caracterizar un yacimiento de aceite residual, todavía hay algunos aspectos que deben ser revisados con el fin de tener confianza en su aplicación en la prueba de trazadores de pozo único, por ejemplo en la mayor parte de estos estudios normalmente: la reacción de hidrólisis del trazador a concentraciones no equimolares normalmente se desprecia (Agca, 1990); (Falade, 1987); (Hall, 1993); (Huseby O. S., 2012); la adsorción se describe con una isoterma simplificada en lugar de un modelo cinético de adsorción (Agca, 1990); (Coronado M. R., 2011b); (Köhne, 2009); (Morris, 2008) y los principales parámetros que intervienen en estos modelos se han obtenido a partir de metodologías poco claras o a partir de estimaciones o experimentos realizados fuera de un yacimiento de aceite residual (Ramírez, 2008); (Falade, 1987); (Widiatmojo, 2015) en lugar de determinar estos parámetros a partir de experimentos independientes a escala de laboratorio o banco.

Este estudio está dirigido a la caracterización de algunos fenómenos que se presentan en un yacimiento con aceite residual: cinética de hidrólisis, adsorción, partición y aspectos de transporte, como convección y dispersión, a partir de experimentos con un trazador en sistemas a escala de laboratorio

y banco. Particularmente se evaluó la interacción del acetato de etilo como trazador de partición en agua de formación sintética, roca y aceite. A pesar de que los experimentos desarrollados en esta investigación no se llevaron a cabo en un yacimiento naturalmente fracturado, se utilizaron agua de formación sintética, roca dolomita y aceite de un yacimiento del sureste de la República Mexicana.

1.2 Objetivos

1.2.1 General

El objetivo de este estudio es elucidar los fenómenos cinéticos, de adsorción y partición en un sistema roca-fluido-aceite utilizando un trazador químico, desarrollando experimentos y modelado de sistemas a escala de laboratorio y banco.

1.2.2 Particulares

Para cubrir con el objetivo anterior se plantearon los siguientes objetivos particulares:

- I. Desarrollar un modelo cinético para la reacción de hidrólisis del acetato de etilo en agua de formación.
- II. Determinar el coeficiente de partición del trazador entre el aceite y el agua de formación.
- III. Evaluar modelos de isotermas de adsorción para determinar las constantes de equilibrio y la capacidad máxima de adsorción del trazador sobre la roca de yacimiento.
- IV. Desarrollar un modelo cinético de adsorción del trazador sobre la roca dolomita.

- V. Evaluar y modelar el comportamiento del trazador en sistemas donde interactúe las fases agua, aceite y roca.
- VI. Realizar un estudio de sensibilidad paramétrica.

1.3 Organización de la tesis

Este trabajo está conformado de 7 capítulos, a continuación se presenta una breve introducción de su contenido:

- Capítulo 1: presenta una introducción general sobre los yacimientos naturalmente fracturados de campos maduros y la importancia de caracterizar estos yacimientos para lograr la recuperación de aceite remanente. Se plantea la hipótesis de esta investigación y los objetivos trazados.
- Capítulo 2: describe de manera general varios conceptos del sistema que conforma un yacimiento naturalmente fracturado, como son: roca dolomita y agua de formación. Así como el concepto de trazador, los diferentes tipos de trazadores utilizados en la Industria petrolera y que son las pruebas de trazadores y para qué sirven.
- Capítulo 3: presentan los antecedentes que se tienen sobre modelado de yacimientos naturalmente fracturados.
- Capítulo 4: En este capítulo se detallan los experimentos desarrollados para describir la interacción de los fenómenos que participan en el sistema, tales como: *la hidrólisis de reacción de acetato de etilo, la adsorción de acetato de etilo en una roca y partición de acetato de etilo. En primer lugar se describen los experimentos independientes donde se evaluó cada fenómeno en forma aislada y posteriormente se describen los realizados en el tanque agitado operado por lotes y en lecho empacado.*

- Capítulo 5: *En este capítulo se describen los modelos desarrollados de las distintas etapas experimentales de esta investigación, incluyendo sus consideraciones y ecuaciones.*
- Capítulo 6: En este capítulo se realiza un análisis de los resultados experimentales, los modelos y el estudio de sensibilidad paramétrica realizado.
- Capítulo 7: En este capítulo se presentan las conclusiones, destacando los logros de este trabajo y recomendaciones que pueden utilizarse para trabajos futuros.

2. Generalidades

2.1 Yacimientos Naturalmente Fracturados

Actualmente México es uno de los 17 países principales productores de petróleo; más del 90% de su producción de hidrocarburos proviene de los yacimientos naturalmente fracturados, es decir una producción total de 2938 Mbd (Rangel, Agosto 2012). Aunado a lo anterior, en los próximos años se incrementará el número de campos maduros, en los que predominan yacimientos agotados que representan buenas oportunidades de incorporación de reservas probadas. Ante tal reto, es necesario llevar a cabo estudios que caractericen y ayuden a entender los fenómenos que gobiernan estos sistemas.

Un yacimiento naturalmente fracturado, es un yacimiento que contiene fracturas originadas por diferentes procesos geológicos en los que actuaron esfuerzos que originaron discontinuidades estructurales en las rocas, estas se denominan fracturas; estas fracturas naturales pueden tener un efecto positivo o negativo en el flujo de fluidos (Aguilera, 1995).

Una fractura natural es una discontinuidad macroscópica que es el resultado de los esfuerzos que exceden el punto de ruptura de la roca. Las superficies de ruptura se denominan fracturas cuando no se aprecia desplazamiento entre los dos ámbitos definidos por la superficie de discontinuidad en sentido paralelo a la propia superficie (Hernández I. , 2013) (Lugo Ruiz, 2010). Los yacimientos naturalmente fracturados (YNF) pueden ser encontrados en una amplia variedad de litologías, tales como dolomitas, calizas, areniscas, lutitas, anhidritas, rocas ígneas, metamórficas y carbones.

Los YNF se originaron a partir de depósitos de sedimentos tal como sucede con los yacimientos convencionales, es decir, con porosidad inter-granular; a diferencia de éstos últimos, en los YNF se alteró la continuidad de la roca como resultado de algún tipo de actividad tectónica. Estas discontinuidades ocasionan considerables dificultades en la descripción de la estructura interna y del flujo de fluidos dentro de este tipo de yacimientos. Además de los parámetros que son necesarios para describir la matriz en un yacimiento homogéneo, en los YNF se requiere de parámetros adicionales, debido a la presencia de fracturas, estilolitas (residuos químicos formados durante la disolución de la matriz) y “vúgulos”. La presencia de fracturas naturales en un yacimiento puede tener efectos positivos, como por ejemplo, al maximizar la capacidad de flujo de petróleo, aunque también los efectos pueden ser negativos, por ejemplo, cuando se presenta canalización de agua o gas hacia los pozos.

Los YNF pueden ser representados a través de dos subsistemas: la matriz y las fracturas; cada uno de éstos posee propiedades petrofísicas diferentes, lo cual hace que el comportamiento de este tipo de yacimientos sea distinto al comportamiento que presentan los yacimientos homogéneos. La correcta evaluación de las propiedades de cada subsistema y la integración adecuada de éstas, para la formulación del modelo que mejor se adapte a las condiciones reales de flujo en el yacimiento, es un factor crítico en la ingeniería de los YNF.

La complejidad de los YNF radica en que pueden presentar variación tanto en la clase, como en la morfología de las fracturas que lo constituyen, e incluso puede haber variación en la relación de la capacidad de almacenamiento entre matriz y fracturas. En la figura 3-1 se muestra una fotografía de un núcleo extraído de un YNF, del lado izquierdo se encuentra la roca matriz que constituye la porosidad primaria y del lado derecho la red de fracturas.

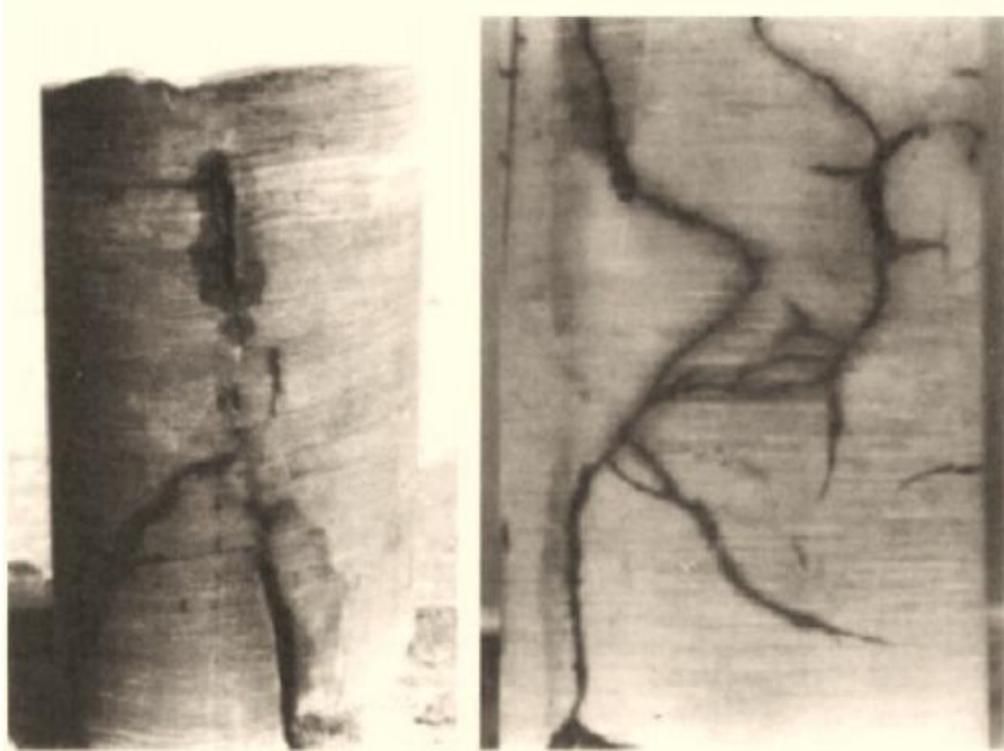


Figura 2-1. Núcleo extraído de un YNF, donde se observa la roca matriz y la red de fracturas. Fuente: Universidad Veracruzana.

2.2 Rocas sedimentarias: Dolomitas

Las dolomitas son un tipo de roca sedimentarias denominadas químicas debido a que derivan del material que es transportado en solución a los lagos y mares. Sin embargo, este material no permanece disuelto indefinidamente en el agua, una parte precipita para formar los sedimentos químicos, que se convierten en rocas (Tarbuck & Lutgens, 2005).

Una dolomita es una roca compuesta de carbonato cálcico-magnésico. Aunque las dolomitas pueden formarse por precipitación directa del agua del mar, probablemente la mayoría se origina cuando el magnesio del agua del mar reemplaza parte del calcio de la caliza (Tarbuck & Lutgens, 2005).

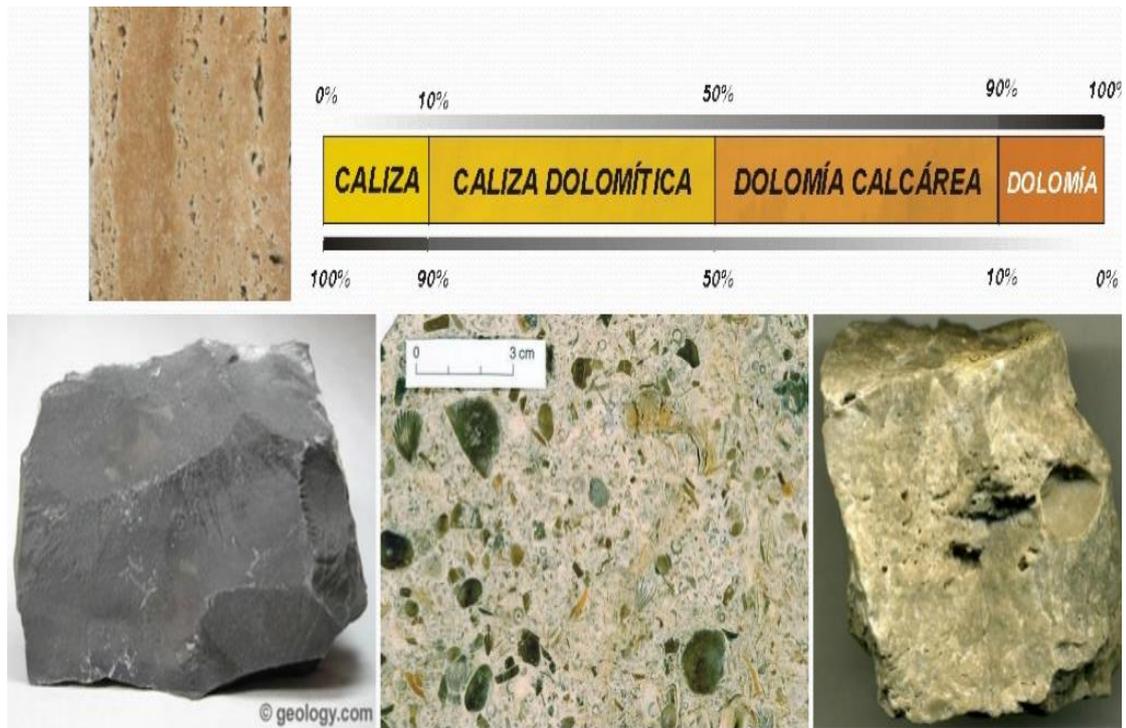


Figura 2-2. Tipos de rocas sedimentarias.

2.3 Agua de formación

Las aguas de formación son aguas subterráneas que saturan los poros de las rocas, arenas y carbonatos que constituyen los yacimientos de petróleo, sus principales constituyentes son iones cloruro y sodio en altas concentraciones (hasta 150 g/L y 80 g/L, respectivamente), sin embargo cuando están presentes algunos halógenos como bromo y yodo, estos halógenos tienen relevancia debido a que participan en procesos hidrogeoquímicos y de interacción agua-roca.

Actualmente las aguas de formación presentan valores de salinidad de 30 000 hasta 600 000 mg/Kg (ppm) (Hanor, 1987) (Hernández C. O., 2002). La salinidad de las aguas marinas del Golfo de México se encuentra entre 36 400 y 36 500 mg/Kg (Veizer, 1992).

2.4 Concepto de trazador

De acuerdo a la literatura (Serres-Piole C., 2012); (Bjornstad T., 2001) (Qasem F., 2002), un trazador es una sustancia química identificable que se inyecta en el subsuelo y que puede ser seguida a lo largo del tiempo, suministrando información sobre el patrón de eventos en el proceso o en la redistribución de las partes o elementos que intervienen. Para realizar una elección correcta del trazador ideal se debe considerar que permanezca en el fluido inyectado, viaje a la misma velocidad, sea barato, no tóxico, fácil de detectar, que no altere la dirección del flujo, que sea químicamente estable durante el tiempo de duración de los ensayos, no debe estar presente en grandes cantidades dentro del yacimiento y no es filtrado ni absorbido por el medio poroso.

2.4.1 Tipos de trazadores.

Algunas publicaciones sobre el uso de trazadores en la industria petrolera proporcionan detalles acerca de la elección de los trazadores o el diseño de las pruebas de trazadores entre pozos (Serres-Piole C., 2012).

Como se ha mencionado se han propuesto diferentes clasificaciones, Zemel ha propuesto tres categorías de trazadores: naturales, radioactivos y químicos (Zemel, 1995). Jaripatke y Dalrympe describen cuatro tipos principales: radioisótopos, colorantes fluorescentes, alcoholes solubles en agua y sales solubles en agua o trazadores químicos (Jaripatke, 2010).

2.4.2 Trazadores naturales.

Cada compuesto presente en un determinado ambiente, como un depósito de agua, puede ser un indicador natural (Huseby O. V., 2009). La principal ventaja de los trazadores naturales, es su presencia en el entorno natural, lo que resulta más económico que utilizar trazadores artificiales. El uso de

trazadores naturales elimina problemas asociados a la adición de una sustancia extraña o externa (Raheim, 1986). Además que los trazadores naturales son más respetuosos del medio ambiente que los trazadores químicos o radioactivos (Asakawa, 2005).

La eficiencia de los trazadores naturales se debe que cada cuerpo de agua se caracteriza por una relación isotópica única (Huseby O. V., 2009) (Skillbrei, 1990). Se han propuesto varios elementos y moléculas como trazadores de este tipo, en aplicaciones petroleras, tales como: Cl^- , Br^- , SO_4^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} y HCO_3 . Sin embargo, algunos de estos elementos pueden verse afectados por reacciones químicas (intercambio iónico) con la matriz de la roca o el agua del depósito. Sólo SO_4^{+2} , Cl^- , K^+ y Mg^{2+} pueden considerarse trazadores pasivos.

2.4.3 Trazadores radioactivos.

Los trazadores radiactivos pueden clasificarse en cuatro principales grupos:

1. Trazadores radiactivos artificiales.
2. Trazadores activables.
3. Trazadores radiactivos naturales.
4. Isótopos estables.

Los trazadores radioactivos artificiales más comúnmente empleados en la industria petrolera son: agua tritiada (^3H), yoduro de sodio (^{125}I), hexacloruro de iridiato (^{192}Ir), hexacianuro de cobalto (^{57}Co), hexacianuro de cobalto (^{58}Co), hexacianuro de cobalto (^{60}Co). La mayor desventaja que se tiene al utilizar trazadores radioactivos es el peligro de salud por la exposición a estos compuestos, así como su manejo y contaminación al medio ambiente.

2.4.4 Trazadores químicos.

Antes de la década de los ochentas, sólo unos pocos trazadores químicos habían demostrado su eficiencia o confiabilidad (Adams M. A., 1986); (Adams

M. M.-H., 1992); (Hutchins, 1992). Por mencionar algunos de estos trazadores, el anión ortofosfato, detectado por colorimetría (con niveles de detección de mg/mL) (Brown, 1959); diversas sales de yoduro solubles en agua (NaI, KI, con niveles de detección de mg/mL) (Sandiford, 1967) y PBTS (polihidroxialquilo-bis-triazilnilamino-estilbena), detectado por UV (Saniford, 1973). Estas moléculas fueron abandonadas en gran medida como resultado de problemas tales como la adsorción sobre la roca; la destrucción (oxidación, precipitación, etc.), interferencia natural y la contaminación, lo que dificulta el análisis de compuestos fluorescentes; el gran volumen requerido y los gastos necesarios para la detección precisa, contrariamente a los elementos radioactivos (por ejemplo, un alcohol requiere miles de litros en comparación con 5 mL de HTO) (Bennion, 1995).

En la década de los noventa, el interés por estos trazadores aumentó considerablemente, debido a que presentan ventajas sobre los trazadores radioactivos y su detección se simplificó con técnicas analíticas como cromatografía de gases (CG), cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), resonancia magnética nuclear (RMN), fluorometría, espectroscopía de UV, entre otras técnicas alcanzando el nivel $\text{pg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (Bennion, 1995).

Existe otra clasificación de acuerdo a la afinidad que posea el trazador por el compuesto en el que se encuentre diluido, por lo que se denominan: 1) trazador conservativo; 2) trazador de adsorción; 3) trazador reactivo y; 4) trazador de partición.

1. Trazador conservativo, es aquel que permanece enteramente en la fase en la que se inyecta. Los aniones (por ejemplo, cloruro o bromuro) son por lo general trazadores acuosos conservativos. Debido a que un trazador conservativo permanece en una sola fase, sólo el volumen ocupado por esa fase está siendo investigada a través de pruebas de trazador. Pueden inyectarse uno o más trazadores conservativos, y las

propiedades del subsuelo se infieren a partir del comportamiento del trazador.

2. Trazador de adsorción, puede ser considerado como de partición ya que se reparte entre una fase móvil y un sólido.
3. Trazador reactivo, es aquel que experimenta una reacción química no prevista durante su uso.
4. Trazadores de partición, son compuestos que tienen alguna afinidad por múltiples fases y por lo tanto se reparten entre dos o más fases. Los ejemplos de trazadores de partición incluyen alcoholes pesados (por ejemplo hexanol), que se reparten entre la fase líquida acuosa y no acuosa, y los perfluorocarbonos, los cuales se reparten entre las fases gaseosa y la fase líquida no acuosa. Debido a que los trazadores de partición se reparten en otras fases, su tiempo de residencia en el medio es más grande en relación al trazador conservativo. La diferencia entre los tiempos de residencia se utiliza para determinar el volumen de las otras fases presentes. Las pruebas de trazador de partición son útiles para estimar la saturación inmóvil de una segunda fase, por ejemplo fases líquidas densas no acuosas. La razón de que se empleen dos (o más) trazadores de partición es que el grado de separación entre los trazadores conservativos y de reparto depende fuertemente de la cantidad de la fase inmóvil, lo cual permite conocer la saturación residual de aceite.

2.5 Criterios de selección para trazadores.

Considerando lo anteriormente señalado se presentan algunos criterios para llevar a cabo la selección de trazadores.

- a . Un trazador debe ser inerte a condiciones de inyección, de yacimiento y de producción, tiene que ser altamente estable térmica, química, física y biológicamente durante varios años.

- b . Un trazador pasivo deberá continuar pasivo en la fase en la cual esta inyectado, es decir, no adsorberse en la roca o repartirse con el aceite y ser soluble en agua.
- c . Un trazador de partición debe tener una partición constante y reversible con el petróleo (Shook G.M., 2009).
- d . Un trazador no debe influir en las propiedades físicas de los fluidos de yacimientos.
- e . Un trazador no debe estar presente en los fluidos del yacimiento para evitar ruidos de fondo.
- f . Un trazador debe ser detectable a bajas concentraciones empleando métodos analíticos simples y rápidos para reducir costos.
- g . Debe evitarse el impacto medioambiental a través de la inyección del trazador, aún en pequeñas cantidades.
- h . Un trazador debe poseer un nivel bajo de toxicidad para la población.
- i . Un trazador no debe ser capaz de bioacumularse.
- j . El efecto del trazador debe ser insignificante sobre las propiedades de transporte (densidad, viscosidad, pH, etc.)
- k . Un trazador debe estar disponible comercialmente en grandes cantidades a un costo aceptable.

Así mismo, algunas de las especificaciones medio ambientales que debe tener un trazador son:

- A. La toxicidad, los productos de degradación y las interacciones con la contaminación preexistente en el yacimiento deben ser nulas.
- B. No debe presentar efectos sobre el abastecimiento de agua potable (es decir, debe cumplir con las normas de protección a boca de pozo).
- C. Debe eliminarse de los efluentes.
- D. No debe presentar emisiones a la atmósfera.

Es casi imposible encontrar trazadores perfectos y todos los materiales utilizados son adsorbidos o descompuestos en cierta cantidad por los productos químicos presentes en la formación bajo condiciones de alta

presión y temperatura de yacimiento. A menudo, se han llevado a cabo estudios de laboratorio para evaluar el funcionamiento de los trazadores disponibles a fin de ser utilizados durante el desarrollo de la prueba; aunque a veces, la correlación entre la prueba de laboratorio y la prueba de campo puede ser difícil, debido a que es casi imposible reproducir todas las condiciones del yacimiento en el laboratorio.

Para estimar el aceite residual en un yacimiento fracturado, se pueden utilizar dos tipos de pruebas: utilizando trazadores pasivos y de partición: la prueba de partición del trazador entre pozos (PITT, por sus siglas en inglés) descrito por Cooke en 1971 (Cooke, 1971) y la prueba de trazador de un solo pozo (SWTT, acrónimo de inglés de Single Well Tracer Test), patentado por Exxon en 1971 (Deans & Mut, 1997).

2.6 Cinética química del trazador

El trazador utilizado en esta investigación es el acetato de etilo, que es un éster que sufre una reacción de hidrólisis en contacto con el agua. Existen dos rutas para esta reacción, la hidrólisis ácida y la hidrólisis básica o alcalina.

En la figura 3-4 se muestran los esquemas de reacción del acetato de etilo dependiendo del pH en el que se lleve a cabo. Para la hidrólisis básica la reacción se denominada saponificación (Carey, 2013). La reacción global resulta por tanto un proceso netamente mono-direccional, con una primera etapa lenta de equilibrio, y una cinética de primer orden respecto a cada uno de los reactivos o de segundo orden global. La velocidad con la cual se dan estos cambios depende de la ley de velocidad de reacción, específica para cada reacción en particular.

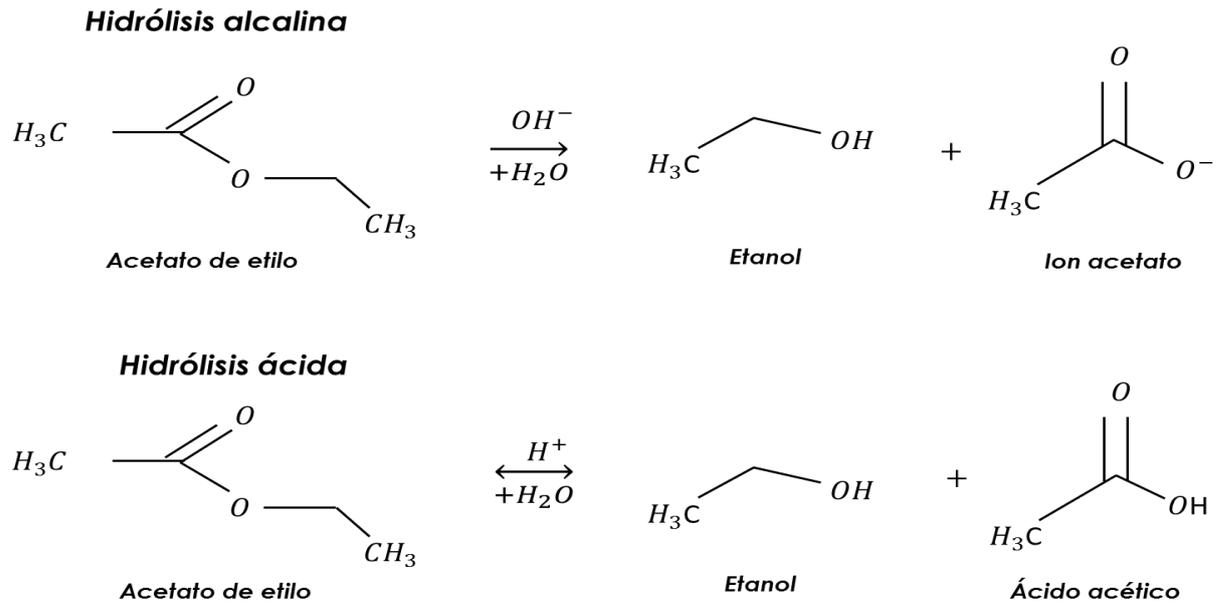


Figura 3-2-3. Esquema de reacción de la hidrólisis alcalina y básica del acetato de etilo.

Fuente: autor.

2.7 Prueba de trazadores.

Las pruebas de trazadores fueron desarrolladas para identificar el movimiento del agua subterránea a inicios de 1900, fueron de poco interés para la industria petrolera hasta mediados de la década de los 50. En esta década los ingenieros petroleros empezaron a conducir pruebas de trazadores para la determinación del flujo del agua inyectada a los yacimientos con propósitos de recuperación de hidrocarburos. Se pueden inyectar trazadores que marquen los fluidos de inyección, con el fin de determinar las rutas de flujo de estos fluidos de inyección (Ramírez, 2008).

La aplicación de las pruebas de trazadores entre pozos recientemente se ha incrementado en la industria petrolera. La utilización de pruebas de trazadores constituye una herramienta para obtener información con cierto nivel de detalle sobre las heterogeneidades, direcciones preferenciales de flujo, posibles canalizaciones y comunicaciones entre pozos, que llevan a implementar procesos exitosos que disminuyen las pérdidas económicas

enormemente. Las pruebas de trazadores son una herramienta adecuada para resolver este problema, sin embargo se requiere más investigación sobre el flujo de trazadores en YNF.

En términos generales, se puede decir que una prueba de trazadores entre pozos en un yacimiento, consiste en la inyección de una sustancia (radioactiva o química) disuelta en el fluido de inyección y el monitoreo de su arribo en los pozos productores vecinos.

Cualquiera de estas pruebas de trazador puede llevarse a cabo en diferentes configuraciones. En pruebas de trazador de un solo pozo se llevan a cabo en un modo push-pull, en el que el trazador es inyectado y posteriormente producido de nuevo. Dependiendo de la naturaleza de los trazadores, a veces hay un intervalo de mojado entre la inyección (push) y la extracción (pull). Por ejemplo, la primera prueba de trazador de partición llevada a cabo se basó en la hidrólisis del acetato de etilo, para formar al trazador in situ. Esto requirió un tiempo finito de mojado para que ocurriera la reacción. El método más frecuente para llevar a cabo las pruebas de trazador, sin embargo, involucra una o más pozos de inyección y múltiples pozos de extracción. Las pruebas de trazador pueden realizarse en una variedad de condiciones de flujo, incluyendo flujo estable ya sea de tipo forzado, a condiciones ambientales y a condiciones de flujo transitorio.

Como ya se mencionó, las pruebas de trazador se usan para caracterizar el subsuelo. Los trazadores, compuestos químicos o radioactivos, fluyen en una fase fluida sin alterar las propiedades de transporte de la fase y sin producir cambios en la energía, los microorganismos, las esporas, ni los virus presentes en el medio. En las aplicaciones para la caracterización del subsuelo, el trazador se adiciona al fluido inyectado (o infiltrado), y uno o más pozos en la vecindad son monitoreados. Las variaciones espaciales y temporales del trazador proporcionan información acerca del medio a través del cual fluye. Se puede concluir que una prueba de trazador es un método utilizado para inferir propiedades de flujo de un medio poroso o fracturado, no existe un valor

inherente a una prueba de trazador en sí. Por lo tanto, uno de los propósitos de una prueba de trazador consiste en determinar las propiedades de flujo y almacenamiento de una sustancia en un medio poroso.

El primer paso en el diseño de una prueba de trazadores consiste en identificar la propiedad o condición a ser estimada. Los propósitos de la prueba abarcan todo el espectro, desde lo puramente cualitativo hasta lo cuantitativo.

Las pruebas de trazadores se pueden diseñar e interpretar para estimar varias propiedades promedio y específicas de medios porosos. El término promedio en este contexto involucra un promedio del volumen, un trazador proporcionará frecuentemente estimaciones de propiedades promediadas sobre el volumen a través del cual fluye el trazador. El volumen sobre el cual las propiedades se promedian, se determina por la duración de la prueba, los lugares de muestreo, y el campo de flujo, todas ellas consideraciones de diseño. La información obtenida de las pruebas de trazadores se refiere únicamente al volumen que tiene contacto con los trazadores y la mayoría de la información se restringe a condiciones de flujo similares a las impuestas durante la prueba de trazadores.

Las propiedades promedio estimadas a partir de las pruebas de trazadores se determinan a partir de los tiempos de residencia e incluyen el barrido del volumen poroso (el volumen del medio de contacto con los trazadores) y los volúmenes de fase o saturaciones. El volumen de poros total, así como los volúmenes de fase o saturaciones, se pueden estimar si se emplean los trazadores adecuados. Si se utilizan múltiples pozos de extracción, la distribución espacial de estas propiedades se puede estimar a partir de las diferencias en tiempos de residencia para cada par pozo de inyección/extracción. Además, si tales pruebas de trazadores se ejecutan en diferentes momentos, se puede estimar la eficiencia del método. Bajo ciertas condiciones, se puede estimar el área superficial a partir de la diferencia de tiempos de residencia entre los trazadores conservativos y adsorbentes. Del mismo modo, trazadores con diferentes tamaños de molécula y velocidades

de difusión pueden emplearse para determinar la superficie de la matriz de fractura para el intercambio de masa. La reactividad del medio se pueden inferir mediante la inyección de trazadores químicos o radioactivos y observar in situ la velocidad de decaimiento.

3. Estado del arte

En esta sección se describen algunos de los modelos que se han desarrollado a la fecha y sus consideraciones más importantes para la descripción de los yacimientos naturalmente fracturados.

Los yacimientos naturalmente fracturados que contienen aceite, pueden aproximadamente ser representados por varios modelos, pero debido a su complejidad ninguno de estos es completamente descriptivo y satisfactorio para todos los sistemas. Generalmente, el desarrollo de modelos de flujo en fracturas se ha estudiado por dos vías: de forma estadística y otra enumerativa. En el alcance estadístico, la masa de roca fracturada se considera como un medio homogéneo que consiste de una combinación de fracturas y matriz de roca porosa. En este alcance, se considera que las fracturas se localizan a un espaciamiento igual entre una y otra obteniéndose así un sistema satisfactoriamente homogéneo porque la probabilidad de encontrar fractura en cualquier punto dado en el sistema se considera la misma que en cualquier otro punto. En el alcance enumerativo, un medio fracturado es estudiado a través de un modelo geométrico actual de la matriz de roca y las fracturas. En estos casos, se deben considerar la localización, orientación y variaciones de apertura para cada fractura (Damjanac, 2015); (Verma, 2015).

En cuanto a su solución matemática, las ecuaciones de flujo en medios porosos combinan un conjunto de ecuaciones de conservación de masa, momento y energía. La propuesta de un modelo que describa un yacimiento naturalmente fracturado no es fácil, tanto por la descripción física y química del fenómeno, como por la solución matemática; en la literatura se han

reportado diferentes modelos que han tratado de describir este fenómeno (Widiatmojo, 2015); (Ramírez, 2008).

La modelación de YNF ha sido, desde la formulación propuesta por (Barenblatt & Zheltov, 1960), un reto permanente en las investigaciones sobre la explotación de yacimientos de este tipo. La descripción correcta de los YNF, junto con un entendimiento de los procesos físicos del flujo de fluidos que se llevan a cabo, representan la base para obtener pronósticos de recuperación lo más cercanos a la realidad.

Barenblatt *et. al.* introdujeron un modelo que considera los principios físicos de un sistema de fracturas o grietas, en donde una roca porosa con presencia de fracturas puede ser representada como la superposición de dos medios porosos con diferentes tamaños de poro.

Warren y Root (Warren, 1963) presentaron un modelo basado en el concepto matemático de la superposición de dos medios, previamente introducido por Barenblatt y colaboradores, en el cual presentan un sistema idealizado formado por paralelepípedos rectangulares idénticos, separados por una red ortogonal de fracturas, como se muestra en la figura 4-1. Consideran que el flujo primario sólo ocurre en la red de fracturas y que la matriz alimenta continuamente el sistema fracturado bajo condiciones de flujo pseudo-estacionario (gradiente lineal de presiones).

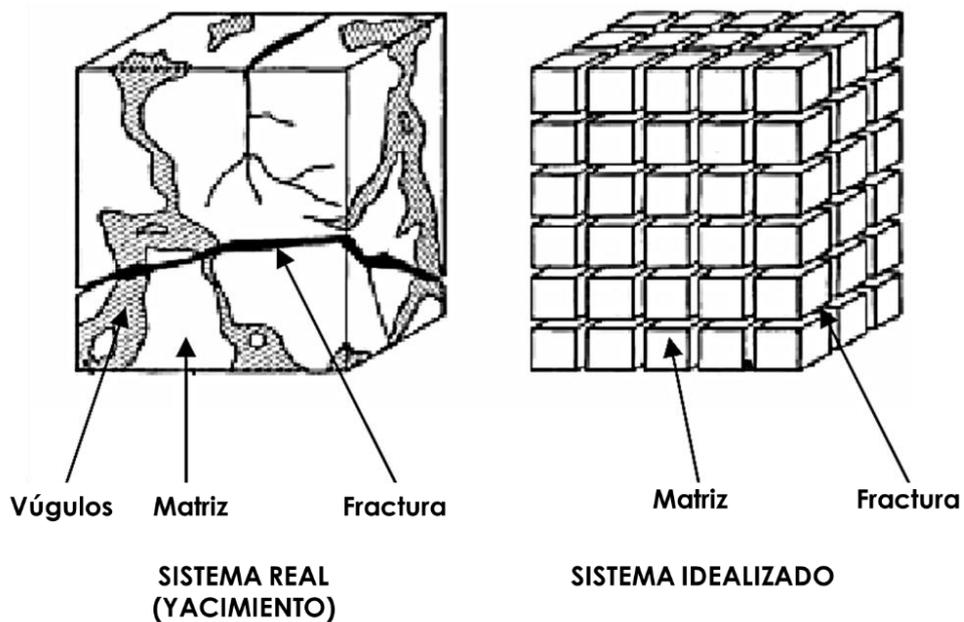


Figura 3-1. Idealización de un medio poroso heterogéneo (Warren y Root, 1963).

En 1965, Brigham y Smith desarrollaron por primera vez algunas ecuaciones para predecir tanto los tiempos de avance del trazador como la concentración de éste a los pozos productores. Supusieron, que el trazador se mueve radialmente del pozo inyector a los productores, a través de capas homogéneas no comunicantes con una dispersión longitudinal en dirección del flujo. A partir de este trabajo, el análisis de los datos del trazador entre pozos desde un punto analítico se extendió y en 1984 este trabajo fue modificado por el mismo Brigham y colaboradores, ofreciendo una solución de las ecuaciones de flujo en un tubo de corriente con dispersión longitudinal.

Kazemi (Kazemi, 1969) presentó un modelo para el análisis de presión transitoria en YNF con distribución de fractura uniforme. El autor idealizó el yacimiento fracturado, considerando un conjunto de capas de matrices horizontalmente espaciadas y uniformes, así como un conjunto de capas de fracturas espaciadas. En este sistema existe un contraste de las permeabilidades entre las capas de matriz y fracturas, en donde la matriz contribuye al flujo dentro del pozo. El flujo dentro del yacimiento es transitorio.

En 1971, Cooke utilizó el método cromatográfico para determinar la S_{or} (Cooke, 1971) y en 1980, Decanos y Majoros para una prueba de pozo único utilizaron el método de momentos.

De Swaan (De Swaan, 1976) presentó un modelo para determinar propiedades de YNF utilizando la interpretación de pruebas de pozos. El modelo considera estado transitorio para el sistema de porosidad primaria. La dos geometrías consideradas son: fracturas y bloques horizontales e infinitos (ver figura 4-2), y bloques de matriz esféricos.

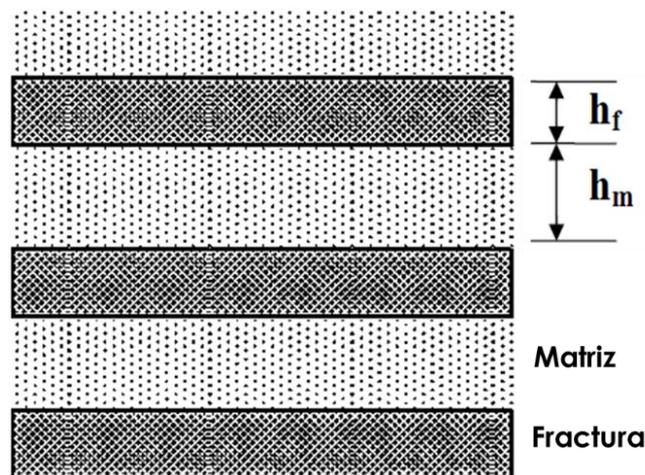


Figura 3-2. Idealización de un YNF realizada por De Swaan.

De Swaan utilizó un factor que considera la forma geométrica y los bloques de matriz pueden ser aproximados a sólidos regulares, donde el comportamiento de la presión transitoria está dado por funciones conocidas en la teoría de flujo de calor.

Cinco Ley y Samaniego (Cinco, 1985) presentaron un modelo analítico que estudia el comportamiento de la presión transitoria en YNF, los cuales están compuestos por una red de fracturas y tamaños múltiples de bloques de matriz, ver figura 4.3.

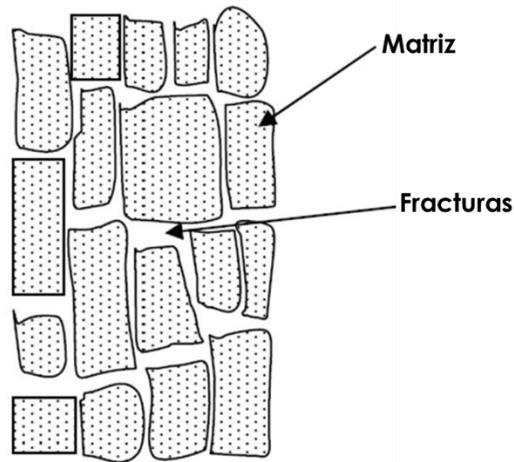


Figura 3-3. Yacimiento Naturalmente Fracturado con bloques de matriz de tamaño múltiple.

Cinco y Samaniego suponen que el fluido se transfiere solo a través de la red de fracturas, y que este flujo obedece a la ley de Darcy, que los gradientes de presión son pequeños y que los efectos de gravedad son despreciables.

Jensen y Horne (Jensen, 1983) consideran doble porosidad y se describe una fuente de trazador constante (C) que fluye tanto en la matriz como en la fractura, y por tanto se presenta el fenómeno de dispersión.

En 1991, Allison y colaboradores presentan un método para la estimación de S_{or} , pero para pruebas de trazadores entre pozos así como la eficiencia de barrido en multi-pozos, considerando varios trazadores en este método. En 1995, Zemel (Zemel, 1995) presenta un amplio estudio de trazadores para yacimientos de aceite residual. Dwarakanath y Pope en 1998, identifican diferentes errores, tanto en la medida de las pruebas de trazadores particionados entre pozos como el análisis de los datos del método de momentos que se utilizó para estimar la S_{or} en dichas pruebas y a principios del 2000 propusieron un método de análisis de momento, utilizando datos de pruebas de trazadores particionados entre pozos, este método se aplicó sobre todo en pruebas de laboratorio o pruebas de fase líquida no acuosa (García Sandoval, 2014).

Ramírez (Coronado M. &.S., 2008) describe un modelo de flujo de trazador en un medio poroso de dos sistemas distintos, uno dinámico en el sistema de fracturas donde se llevan a cabo los procesos de difusión y convección, y un sistema estático, en la matriz, donde se llevan a cabo los procesos de difusión y adsorción, incluyendo los efectos de abatimiento radioactivo. La solución de este modelo se da por medio de espacio Laplaciano, por lo tanto, es necesario un método de inversión para su cálculo. Este modelo considera suficientes términos que permiten obtener de él parámetros como porosidad, tamaño y longitud de la fractura, velocidad de flujo, así como los coeficientes de difusión en la matriz y en la fractura.

4. Metodologías

En esta sección se muestra el conjunto de experimentos desarrollados para describir la interacción de los fenómenos que participan en una prueba de trazadores de pozo único cuando el acetato de etilo se utiliza como trazador, tales como: la hidrólisis de reacción de acetato de etilo, la adsorción de acetato de etilo en una roca y partición de acetato de etilo a partir de agua de formación para el aceite residual.

En primer lugar, se realizaron experimentos independientes con la finalidad de: calcular el coeficiente de partición de acetato de etilo entre agua de formación y aceite residual; el desarrollo de un modelo cinético de la hidrólisis de acetato de etilo en un reactor de tanque agitado; y desarrollar modelos de isoterma y cinético para la adsorción de acetato de etilo en roca de yacimiento. En segundo lugar, se evaluaron los parámetros y modelos desarrollados en dos sistemas trifásicos (agua-roca-aceite), donde los fenómenos de hidrólisis, de adsorción y partición interactuaron simultáneamente. Estos sistemas trifásicos fueron un tanque agitado operado en modo lote y una columna empacada operada de manera continua.

4.1 Materiales y reactivos

En todos los experimentos se utilizaron los siguientes reactivos: acetato de etilo grado reactivo ($C_4H_8O_2$, J.T. Baker, 99.9%), ácido acético ($C_2H_4O_2$, Sigma Aldrich, grado reactivo analítico, $\geq 99.7\%$), etanol (C_2H_6O , J.T. Baker, A.R), acetato de sodio (Sigma Aldrich, $\geq 99.0\%$).

Los disolventes utilizados fueron metanol (CH_3OH grado HPLC, J.T. Baker, 99.9%), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , J.T. Baker, 99.8%), ácido clorhídrico (Sigma Aldrich, 37%), hidróxido de sodio (perlas, J.T. Baker, grado reactivo analítico) y agua (H_2O , desionizada, resistividad $18,2M\Omega \cdot cm$).

Para la preparación del agua de formación se utilizaron: cloruro de sodio (Control Técnico y Representaciones, S.A. de C.V., grado reactivo analítico,

99.6%), bicarbonato de sodio (Sigma Aldrich, grado reactivo analítico, 99.7%), fluoruro de sodio (Sigma Aldrich, grado reactivo analítico, ≥99%), sulfato de magnesio heptahidratado (J.T. Baker, grado reactivo analítico), sulfato ferroso heptahidratado granulado (J.T. Baker, grado reactivo analítico) y cloruro de calcio anhidro (J.T. Baker, grado reactivo analítico).

Las soluciones estándar para las curvas de calibración y las soluciones de acetato de etilo utilizadas se prepararon con agua de formación sintética que tiene la composición que se muestra en la tabla 4-1.

Tabla 4-1 Composición del agua de formación sintética y comparación con la composición del agua de formación de un yacimiento.

	Agua sintética	Agua yacimiento
	moles/L	moles/L
Cationes		
Na⁺	1.729	1.8040
Ca ⁺	0.027	0.0958
Fe²⁺	0.0003	0.0014
Mg⁺	0.004	0.0060
Aniones		
SO₄²⁻	0.004	0.0052
Cl⁻	1.738	2.0020
HCO₃⁻	0.018	0.0019
F⁻	0.0005	---

Las soluciones estándar y las muestras fueron filtradas a través de acrodiscos GHP (0.45 μm). Los reactivos se pesaron en una balanza analítica marca OHAUS modelo Adventurer.

Se utilizaron muestras de crudo de la zona sureste de México. La roca utilizada para los experimentos es una roca sedimentaria dolomita extraída de un

yacimiento del sureste de México. Esta roca se lavó para remover cualquier residuo de aceite que pudiera existir en la superficie de la roca. También se pulverizó y tamizó a diferentes tamaños de partícula.

El área superficial específica de la roca fue obtenida mediante fisorción de nitrógeno a 470.15 K con un equipo Volumetric Quanta Chrome auto pore 1L-C, en la Ciudad de México a 2250 m de altitud. El área superficial específica fue calculada de acuerdo al método estándar de Brunauer-Emmet-Teller (BET) y el tamaño promedio de poro fue determinado a partir de la desorción derivada de la isoterma utilizando el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH).

Se utilizó la técnica de difracción de rayos X para identificar las especies cristalinas presentes en la roca de yacimiento del sureste de México, estos estudios se obtuvieron con un difractómetro marca Siemens D-500 que emplea un filtro de Ni-Cu radiación $K\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{\AA}$, 30kV, 20mA) a intervalos de 0.020° en el rango de $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ con un 1s de conteos por etapa directamente sobre la roca.

El patrón de difracción de rayos x (DRX) de la muestra de roca presenta una estructura cristalina en las posiciones $31^\circ, 39.5^\circ, 46.5^\circ, 67.5^\circ, 81.5^\circ$ de 2θ . Se determinó que estas reflexiones mayoritariamente corresponden a carbonato de calcio y magnesio $[\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2]$, denominado comúnmente como dolomita.

4.2 Equipos

La cuantificación del acetato de etilo y los productos de reacción (ácido acético, acetato de sodio y etanol) se realizó mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) con detector de índice de refracción. El cromatógrafo de líquidos utilizado es marca Hitachi modelo Elite LabChrom con detector de índice de refracción. Software EZChrom Elite. Utilizando una columna Hipler-H 100 mm x 8 micras, flujo de 0.9 mL/min, fase móvil 0.005 M H_2SO_4 , volumen de inyección 10 μL . Los tiempos de retención para ácido

acético y acetato de sodio son de 4.40 min, para el etanol es de 5.80min y para el acetato de etilo es de 8.40 min.

Se utilizó un reactor de 1 L para llevar a cabo las cinéticas de reacción, se monitoreó el pH con un potenciómetro marca OAKTON modelo PC-700. Se utilizó un agitador Thermo Scientific modelo MAXQ 44550 con control de temperatura con un intervalo de 278.15 K a 353.15 K y control de velocidad de agitación de 15 a 500 rpm.

4.3 Coeficiente de partición

El coeficiente de partición fue determinado experimentalmente utilizando diferentes concentraciones de acetato de etilo (90-300 mmol.L⁻¹). Posteriormente, en viales marca corning de fondo cónico y tapón de 15 mL, se agregaron 5 mL de aceite y 5 mL de solución para obtener un volumen total de 10 mL. Cada tubo se cerró y agitó durante un periodo de 6 a 24 horas en un agitador Thermo Scientific modelo MAXQ 4450 a temperatura controlada de 298,15 K.

Los viales se dejaron en reposo 24 horas más para favorecer la separación de fases; se tomaron muestras de la fase acuosa y se analizaron en el cromatógrafo de líquidos. Se determinaron los coeficientes de partición a pH igual a 7 y pH igual a 12.35. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

4.4 Reacción de hidrólisis

La reacción de hidrólisis de acetato de etilo se llevó a cabo en un reactor por lotes operado isotérmicamente, la temperatura se controló con un baño de temperatura controlada. Se preparó una disolución de acetato de etilo en agua de formación con una concentración de 300 mmol.L⁻¹. Se realizaron

experimentos a los pH de 1, 7 y 13, para evaluar la hidrólisis en medio ácido, neutro y básico.

Los experimentos en medio ácido y neutro se realizaron a 150 rpm y 298,15 K, en medio básico se evaluaron a diferentes temperaturas, 298.15, 323.15 y 343.15 K y 150 rpm. En cada uno de los experimentos se tomaron muestras del contenido del reactor cada 10 minutos durante 4 horas, las cuales se analizaron por cromatografía de líquidos para determinar las concentraciones del acetato de etilo y sus productos de reacción. El estado pseudo estacionario se alcanzó en las primeras 3 horas de la mayoría de los experimentos.

4.5 Isotermas de adsorción

Para la obtención de los resultados experimentales de adsorción al equilibrio se prepararon varias disoluciones de acetato de etilo en agua de formación sintética con concentraciones iniciales en un intervalo de 0 a 300 mmol.L⁻¹. Durante todos los experimentos se mantuvo un pH igual a 7 y una temperatura de 298.15 K.

En un sistema intermitente con agitación vigorosa se agregaron un gramo de roca de yacimiento y 0.025 L de la disolución de acetato de etilo, esto se repitió a las diversas concentraciones. El sistema se selló para controlar la evaporación y para el control de la temperatura se utilizó un baño con termóstato. La concentración del acetato de etilo se monitoreó diariamente y se analizó cuantitativamente por HPLC. Aproximadamente al quinto día de operación se alcanzó el pseudo-equilibrio. Los experimentos se realizaron por triplicado.

4.6 Cinética de adsorción

Se prepararon soluciones de acetato de etilo con agua de formación sintética, a concentraciones entre 100 a 300 mmol.L⁻¹. Se colocaron 50 mL de cada una de las disoluciones en distintos matraces Erlenmeyer y se les agregaron dos gramos de roca pulverizada (tamaño de partícula 200 mesh = 0.075 mm). Los matraces se sellaron y se colocaron en un agitador Thermo Scientific modelo MAXQ 4450 a 150 rpm y temperatura controlada de 298.15 K. Se muestrearon a diferentes tiempos de 3, 6, 12, 24, 48, 72 y 96 horas, la concentración de acetato de etilo se determinó por cromatografía de líquidos de alta resolución. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

Con el fin de obtener datos sobre la cinética intrínseca y minimizar las resistencias del transporte de masa inter e intra-partícula se realizó un conjunto de experimentos a diferentes diámetros de partícula entre 075 y 3 mm, a velocidades de agitación entre 50 y 150 rpm. Para estos experimentos se prepararon soluciones de acetato de etilo en agua de formación a diferentes concentraciones entre 100 y 300 mmol.L⁻¹ y se les agregó un gramo de roca pulverizada. En los experimentos de donde se varió el tamaño de partícula la velocidad de agitación utilizada fue 300 rpm y en los experimentos en los cuales se varió la velocidad de agitación el tamaño de partícula utilizado fue de 0.075 mm. La concentración del acetato de etilo se cuantificó al inicio y al equilibrio por HPLC con detector de índice de refracción. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

4.7 Sistema trifásico (tanque agitado operado por lotes)

Se realizaron experimentos en un tanque agitado operado por lotes a régimen transitorio para comprender la interacción entre los fenómenos que ocurren entre el acetato de etilo, agua de formación, roca y aceite utilizándose agitación vigorosa, se controló la temperatura a 298.15 K y a las diferentes

condiciones de pH (1, 7 y 13). En el sistema se introdujeron 500 mL de una disolución de acetato de etilo en concentración de 110 mmol.L⁻¹, 30 gramos de roca de yacimiento y 5 mL de aceite residual, utilizando un diámetro de partícula efectivo de 0.075 mm y una velocidad de agitación de 150 rpm. Cada experimento fue monitoreado cada 2 minutos durante 3 horas y todas las especies de reacción se cuantificaron con la técnica de HPLC descrita anteriormente, ver Figura 4-1.



Figura 4-1. Montaje del sistema por lotes.

4.8 Sistema trifásico (lecho empacado)

Las curvas de ruptura se obtuvieron operando una columna empacada con roca dolomita con o sin aceite operada a flujo continuo una disolución de acetato de etilo en agua de formación. Las dimensiones de la columna fueron: 20 cm de longitud y 1.5 cm de diámetro, el material de la columna es de vidrio pyrex y fue empacada con 30 g de roca dolomita, ver Figura 4-2.

Para los experimentos en los que se utilizó crudo la roca previamente fue humedecida con 5 mL de aceite. El diámetro de partícula efectivo fue de 3 mm. La concentración inicial de acetato de etilo se varió en el intervalo de 70 a 280 mmol.L⁻¹.



Figura 4-2. Columna empacada con roca de yacimiento.

Para el conjunto de experimentos que se llevaron a cabo se utilizaron velocidades de flujo en un intervalo de 0.0035 a 0.022 Lmin⁻¹, a 298.15 K y pH de 1 a 13. En cada experimento, las muestras obtenidas a la salida del sistema cada 5 minutos durante 3 horas se analizaron cuantitativamente por HPLC. Todos estos experimentos se realizaron por triplicado, ver Figura 4-3.

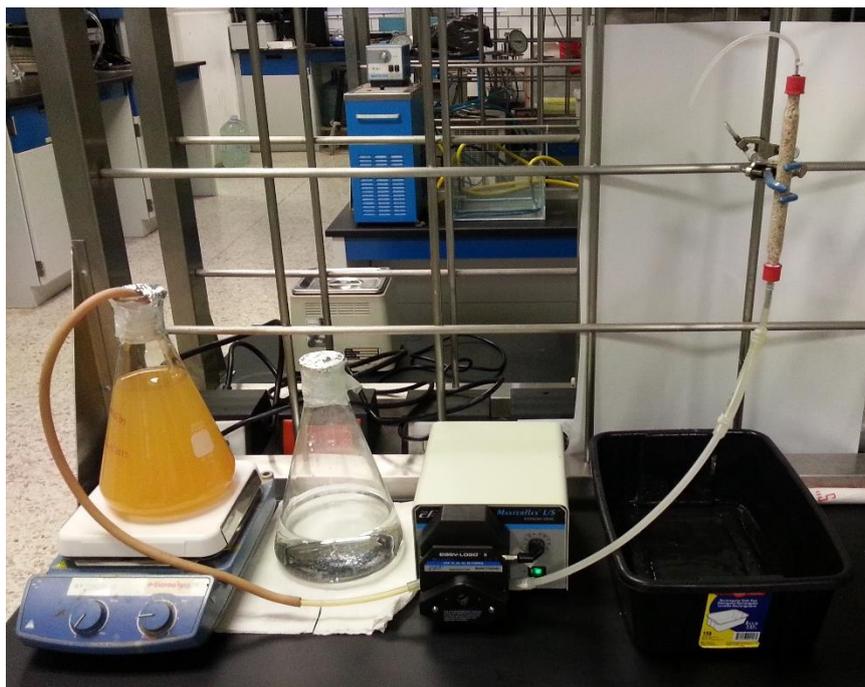


Figura 4-3. Montaje del sistema lecho empacado.

5. Modelos desarrollados

En este capítulo se describen los modelos desarrollados de las distintas etapas experimentales de esta investigación. Primeramente los experimentos a nivel laboratorio en donde se estudian los fenómenos cinéticos, de partición y adsorción independientemente. Posteriormente se realizan los experimentos en tanque agitado operado por lotes y lecho empacado, en donde las fases acuosa, orgánica y sólida se encuentran en contacto simultáneamente. Además en el lecho empacado se incluyen los mecanismos convectivos y dispersivos.

5.1 Coeficiente de Partición

El coeficiente de partición fue obtenido de acuerdo a la ecuación (Leo, 1971):

$$\log K_{EA} = \log \left[\frac{C_{EA,oe}}{C_{EA,we}} \right] \quad (5-1)$$

Donde K_{EA} es el coeficiente de partición del acetato de etilo, $C_{EA,oe}$ y $C_{EA,we}$ son las concentraciones del acetato de etilo en el aceite residual y el agua de formación en el pseudo-equilibrio, respectivamente.

5.2 Reacción de hidrólisis

5.2.1 Consideraciones al modelo cinético de hidrólisis y ecuaciones.

Las consideraciones para el modelo cinético de la reacción de hidrólisis del acetato de etilo en agua de formación son:

- 1 La reacción química es homogénea.

- 2 los subproductos de reacción no interactúan con la fase orgánica (aceite) ni sólida (roca).

La hidrólisis de reacción se llevó a cabo con un exceso de agua de formación y no está limitada termodinámicamente, la rapidez de formación neta del compuesto j-th se expresa de la siguiente manera:

$$R_{j,k} = v_{j,k} r_{j,k} = v_{j,k} k_{EA,k} C_{EA,k}^{n_k} = v_{j,k} \left[A'_{i,k} - \frac{E_{A,k}}{R_g} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) C_{EA,k}^{n_k} \right] \quad (5-2)$$

Donde **j-th** es igual acetato de etilo (**EA**), etanol (**E**), acetato de sodio (**SA**) y ácido acético (**AA**) y para **k-th** es igual hidrólisis ácida (**A-HYD**) e hidrólisis básica; $v_{j,k}$ es el coeficiente estequiométrico del componente **j-th**. Con el propósito de reducir la correlación entre las energías de activación y el factor pre-exponencial durante la estimación de parámetros; se utilizó la ecuación de Arrhenius para reparametrizar la forma; $A'_{i,k}$ es el logaritmo del factor exponencial para la reacción **i-th** en la hidrólisis **k-th**, $E_{A,k}$ es la energía de activación para la hidrólisis **k-th**; **T** es la temperatura de reacción; **T*** es la temperatura de reacción referencia promedio (310 K), n_k es el orden de reacción de la hidrólisis **k-th** y R_g es la constante universal de los gases.

5.3 Adsorción.

5.3.1 Isotermas de adsorción

5.3.1.1 Consideraciones al modelo de isotermas evaluados y ecuaciones.

1. Se desprecian los fenómenos de difusión intra e inter-partícula.

Los datos obtenidos se utilizaron para calcular la concentración al equilibrio del acetato de etilo. La cantidad de acetato de etilo adsorbido al pseudo equilibrio (q_{ne}) fue calculado por la ecuación de balance de masa de acuerdo a la siguiente expresión:

$$q_{EAe} = \frac{V(C_{EAin} - C_{EAe})}{m} \quad (5-3)$$

Donde V es el volumen de la disolución del acetato de etilo introducida en el sistema por lotes, C_{EAin} es la concentración de acetato de etilo inicial en la fase líquida, C_{EAe} es la concentración de acetato de etilo en la fase líquida al equilibrio y m es la masa de roca introducida en el sistema por lotes.

Se evaluaron cuatro modelos de isothermas de adsorción para caracterizar la capacidad de adsorción de la roca de yacimiento. Los modelos evaluados fueron: isoterma de Langmuir, isoterma de Langmuir simplificado, isoterma de Freundlich e isoterma de Langmuir-Freundlich.

El modelo de Langmuir, descrito por la ecuación 5-4, asume que la adsorción ocurre en una superficie homogénea, que los sitios están igualmente disponibles y son energéticamente equivalentes. Cada sitio solo puede adsorber una molécula de acetato de etilo y no existen interacciones entre las moléculas de acetato de etilo y los sitios adyacentes.

$$q_{EAe} = \frac{q_{EAm}K_L C_{EAe}}{1 + K_L C_{EAe}} \quad (5-4)$$

Entre los inconvenientes del modelo de Langmuir se encuentra asumir que el calor de adsorción es independiente del grado de recubrimiento además de asumir que la adsorción se limita a la formación de una monocapa (superficie homogénea)

A partir de la ecuación 5-5 se puede obtener un modelo simplificado lineal que se ha utilizado ampliamente en la literatura para evaluar la adsorción del acetato de etilo en diferentes tipos de roca de yacimiento (Coronado M. R., 2011b); (Agca, 1990). La ecuación de la isoterma simplificada está dada por:

$$q_{EAe} = q_{EAm} K_L C_{EAe} \quad (5-5)$$

Donde q_{EAe} es la cantidad de acetato de etilo adsorbido sobre una cantidad de masa de adsorbente al equilibrio, C_{EAe} es la concentración de acetato de etilo en la fase líquida en el pseudo equilibrio, q_{EAm} es la cantidad máxima de acetato de etilo adsorbido por unidad de masa de adsorbente en el pseudo equilibrio y K_L es la constante de adsorción de Langmuir relacionada con la afinidad de adsorción del acetato de etilo sobre la roca de yacimiento.

Basado en estudios de fisorción de nitrógeno, el modelo denominado Langmuir - Freundlich, utiliza las ecuaciones 5-4 y 5-5 para aplicar la siguiente expresión:

$$q_{EAe} = \frac{q_{EAm} K_L C_{EAe}^{1/n}}{1 + K_L C_{EAe}^{1/n}} \quad (5-6)$$

5.3.2 Cinética de adsorción

5.3.2.1 Consideraciones al modelo de adsorción desarrollado y ecuaciones

1. Se desprecian los fenómenos de difusión intra e inter-partícula.
2. Las formaciones carbonatadas son preferentemente mojadas por aceite, en este caso la roca utilizada es una roca dolomita que poseen esta característica.

Los resultados experimentales obtenidos se describen con un modelo cinético intrínseco, conocido como modelo de Langmuir que se presenta a continuación:

$$\frac{dC_{EA}}{dt} = k_d q_{EA} - k_a C_{EA} (q_{EAe} - q_{EA}) \quad (5-7)$$

$$\rho_p \frac{dq_{EA}}{dt} = k_a C_{EA} (q_{EAe} - q_{EA}) - k_d q_{EA} \quad (5-8)$$

Las condiciones iniciales son:

$$t = 0 \quad C_{EA} = C_{EAin} \quad (5-9)$$

$$t = 0 \quad q_{EA} = 0 \quad (5-10)$$

Donde ρ_p es la densidad del sistema, k_a es la constante de rapidez de adsorción y k_d es la constante de rapidez de desorción.

5.4 Sistema trifásico (tanque agitado operado por lotes)

5.4.1 Consideraciones al modelo y ecuaciones

Las consideraciones al modelo son:

1. Se considera la reacción de hidrólisis homogénea, los subproductos de reacción no interactúan con la fase orgánica (aceite) ni sólida (roca)
2. Se considera régimen transitorio.

3. Se desprecian los fenómenos de difusión intra e inter-partícula.
4. Las formaciones carbonatadas son preferentemente mojadas por aceite, en este caso la roca utilizada es una roca dolomita que poseen esta característica.

El modelo desarrollado para describir los experimentos en tres fases mencionados anteriormente, se presentan a continuación:

Fase líquida (agua de formación):

$$\varepsilon_a \frac{dC_{ia}}{dt} = k_{ao} a_o \varepsilon_o \left(\frac{C_{io}}{K_i} - C_{ia} \right) + k_{as} a_s \varepsilon_s (C_{is} - C_{ia}) \pm R_i \quad (5-11)$$

En el lado izquierdo de la ecuación 5-11 se encuentra el término del régimen transitorio en el lado derecho de la ecuación el primer y segundo términos corresponden al transporte de masa interfacial en la fase acuosa, esto es, transporte interfacial de la fase acuosa a la fase orgánica y de la fase acuosa la fase sólida y el último término corresponde a la reacción homogénea (hidrólisis).

Fase orgánica (aceite residual):

$$\varepsilon_o \frac{dC_{io}}{dt} = k_{ao} a_o \varepsilon_o \left(C_{ia} - \frac{C_{io}}{K_i} \right) \quad (5-12)$$

En la ecuación 5-12 el lado izquierdo corresponde al término del régimen transitorio atribuido al sistema. En el lado derecho solo se tiene el término que describe el transporte interfacial de la fase acuosa a la fase orgánica.

Fase sólida (roca de yacimiento):

$$\varepsilon_a \frac{dC_{is}}{dt} + \rho_B \frac{dq_i}{dt} = k_{as} \varepsilon_s a_s (C_{ia} - C_{is}) \quad (5-13)$$

En la ecuación 5-13 el primer término corresponde al régimen transitorio y el segundo término describe el mecanismo de adsorción del trazador sobre la roca de yacimiento. Del lado derecho de la ecuación se encuentra el término que describe el transporte de masa interfacial de la fase acuosa a la fase sólida. En este caso, la cinética de adsorción está dada por la ecuación:

$$\rho_B \frac{dq_i}{dt} = k_a C_{is} (q_{ie} - q_i) - k_d q_i \quad (5-14)$$

Donde el subíndice **i** corresponde a los componentes acetato de etilo (**EA**), etanol (**E**), acetato de sodio (**SA**) y ácido acético (**AA**), el subíndice **j** corresponde a la fase acuosa (**a**), fase sólida (**s**) y fase orgánica (**o**); k_{lm} se denomina como coeficiente de transferencia de masa interfacial efectivo entre las fases **l** y **m**; a_j es el área de partícula interfacial por unidad de volumen de la fase **j**; C_{ijin} es la concentración de la fase fluida del componente **i** en la fase **j** en tiempo igual a cero; q_{ie} es la concentración al equilibrio del componente **i** sobre la roca de yacimiento (este valor se calculó a partir del modelo de isoterma) y K_i es el coeficiente de partición del componente **i**.

Las condiciones iniciales son:

$$t = 0 \quad C_{ij} = C_{ijin} \quad (5-15)$$

$$t = 0 \quad q_i = 0 \quad (5-16)$$

5.5 Sistema trifásico (lecho empacado)

5.5.1 Consideraciones al modelo y ecuaciones

Las consideraciones al modelo para describir al lecho empacado son las siguientes:

1. Se considera régimen transitorio.
2. Se desprecian los fenómenos de difusión intra e inter-partícula.
3. Las formaciones carbonatadas son preferentemente mojadas por aceite, en este caso la roca utilizada es una roca dolomita que poseen esta característica.
4. Un prototipo tubular que es empacado con roca, cuya longitud es mucho mayor al radio, de tal forma que los fenómenos convectivos y dispersivos en la coordenada axial son dominantes con respecto a los radiales y tangenciales.
5. El trazador que se inyecta al tubo empacado con roca, se transporta por mecanismos convectivos y dispersivos, reacciona en la fase acuosa, se transporta a la fase orgánica y se adsorbe en la roca cuando está en contacto con ella.
6. Los coeficientes de dispersión que caracterizan el retro mezclado al nivel de fracturas se obtuvieron de correlaciones. Se considera un sistema isotrópico en términos de la dispersión. De tal forma que un solo coeficiente de dispersión es suficiente para caracterizar el mecanismo correspondiente.

Se evaluó un modelo pseudo heterogéneo para describir las curvas de ruptura a partir de la columna empacada. Las ecuaciones que describen este modelo se desarrollan a continuación:

Fase acuosa (agua de formación):

$$\begin{aligned}
\varepsilon_a \frac{\partial C_{ia}}{\partial t} + v_z \varepsilon_a \frac{\partial C_{ia}}{\partial z} &= D_{ax} \varepsilon_a \frac{\partial^2 C_{ia}}{\partial z^2} + D_r \varepsilon_a \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_{ia}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{ia}}{\partial r^2} \right) \\
&+ k_{ao} a_o \varepsilon_o \left(\frac{C_{io}}{K_i} - C_{ia} \right) \pm R_i
\end{aligned} \tag{5-17}$$

En la ecuación 5-17 del lado izquierdo el primer término corresponde al régimen transitorio y el segundo término es el convectivo. Del lado derecho el primer y segundo término corresponden a la dispersión axial y radial, respectivamente. El tercer término corresponde al transporte interfacial de la fase acuosa a la fase orgánica y el último término a la reacción homogénea (hidrólisis).

Fase orgánica (aceite residual):

$$\varepsilon_o \frac{\partial C_{io}}{\partial t} = k_{ao} a_o \varepsilon_o \left(C_{ia} - \frac{C_{io}}{K_i} \right) - k_{ao} a_s \varepsilon_s (C_{is} - C_{io}) \tag{5-17}$$

En la ecuación 5-18 el término del lado izquierdo corresponde al régimen transitorio. Del lado derecho de la ecuación el primer término describe el transporte de masa interfacial de la fase acuosa a la fase orgánica y el segundo término describe el transporte de masa interfacial de la fase orgánica a la fase sólida.

Fase sólida (roca de yacimiento):

$$\varepsilon_a \frac{dC_{is}}{dt} + \rho_B \frac{dq_i}{dt} = k_{as} \varepsilon_s a_s (C_{ia} - C_{is}) \tag{5-19}$$

En la ecuación 5-19 del lado izquierdo se tienen los términos que describen el régimen transitorio y el mecanismo de adsorción. Del lado derecho se tiene el

término que describe el transporte de masa interfacial de la fase orgánica a la fase sólida.

El mecanismo cinético de adsorción esta descrito por la siguiente ecuación:

$$\rho_B \frac{dq_i}{dt} = k_a C_{is} (q_{ie} - q_i) - k_d q_i \quad (5-20)$$

Las condiciones iniciales son:

$$C_{ij} = 0 \quad y \quad q = 0 \quad 0 < z < L \quad y \quad 0 < r < R \quad t=0 \quad (5-21)$$

Las condiciones de frontera se determinaron de la siguiente manera:

$$z = 0 \quad ; \quad \varepsilon_a v_z C_{ia} - \varepsilon_a D_{ax} \frac{\partial C_{ia}}{\partial z} = v_{z0} C_{ia0} \quad t > 0 \quad (5-22)$$

$$r = R; \quad \frac{\partial C_{ia}}{\partial r} = 0 \quad t > 0 \quad (5-23)$$

$$r = 0; \quad \frac{\partial C_{ia}}{\partial r} = 0 \quad t > 0 \quad (5-18)$$

$$z = L; \quad \frac{\partial C_{ia}}{\partial z} = 0 \quad t > 0 \quad (5-25)$$

Donde el subíndice *i* es igual a acetato de etilo (**EA**), etanol (**E**), acetato de sodio (**SA**) y ácido acético (**AA**) y el subíndice *j* es fase acuosa (**a**), fase orgánica (**o**) y fase sólida (**s**); D_{ax} y D_r son los coeficientes de dispersión axial y radial; v_z es la velocidad intersticial del fluido; v_{z0} es la velocidad axial superficial calculada como la relación de flujo volumétrico entre el área transversal del lecho; ε_i es la fracción vacía de la fase *i*; ρ_B es la densidad del lecho, *z* es la posición axial a lo largo del lecho; *r* es la posición radial del lecho;

k_{lm} es el coeficiente de transferencia de masa interfacial entre las fases **l** y **m**; a_j es el área de partícula interfacial de la fase **j** por unidad de volumen; C_{ij} es la concentración en la fase acuosa del componente **i** en la fase **j**; C_{ij0} es la concentración en la fase acuosa del componente **i** en la fase **j** a la entrada de la columna; q_{ie} es la concentración al pseudo-equilibrio del componente **i** sobre la roca dolomita (este valor fue calculado a partir del modelo de isoterma obtenido); K_i es el coeficiente de partición.

El coeficiente de dispersión fue calculado siguiendo las siguientes ecuaciones:

$$Pe = \frac{0.2 + 0.011Re_p^{0.48}}{\varepsilon} \quad (5-26)$$

Donde el número de Peclet (Pe) se define como:

$$Pe = \frac{d_p v_z}{D_j} \quad (5-27)$$

Re_p está definido como:

$$Re_p = \frac{d_p u_L}{\nu} \quad (5-28)$$

Donde **Pe** es el número de Peclet, **Re_p** es el número de Reynolds de partícula, **d_p** es el diámetro de partícula, **ν** es la viscosidad cinemática de la solución y **ε** es la fracción vacía de la columna. En esta investigación estos datos se obtuvieron de la ecuación empírica reportada por De Klerk (De Klerk, 2003).

Los coeficientes de masa interfaciales fueron calculados utilizando las siguientes correlaciones (Wakao N. , 1976) (Wakao N. &., 1978):

$$\frac{1}{k_{ij}} = \frac{1}{k_i a_i} + \frac{1}{k_j a_j} \quad (5-29)$$

$$k_i a_i = 7.9 D_{i,L} \left(\frac{d_r u_L \rho_L}{\mu_L} \right)^{0.39} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_{i,L}} \right)^{0.5} \quad (5-30)$$

$$k_j a_j = 153 D_{i,L} \left(\frac{d_r \rho_L U_L}{\mu_L} \right)^{0.67} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_{i,L}} \right)^{0.33} \quad (5-31)$$

En las ecuaciones 5-29 a 5-31 d_r es el diámetro de la columna (m), k_{ij} corresponde a los coeficientes de transferencia de masa interfacial de la interfase líquido-sólido; k_i y k_j son los coeficientes de transferencia de masa interfacial de la interfase líquido y sólido, respectivamente. a_i es el área interfacial de la interfase i ; u_L velocidad superficial inicial; μ_L viscosidad dinámica de la fase líquida; ρ_L densidad de la fase líquida; $D_{i,L}$ coeficientes de difusión del componente i en la fase líquida.

5.6 Solución al modelo

Todos los conjuntos de ecuaciones diferenciales parciales se resolvieron numéricamente por el método de colocación ortogonal usando 30 y 15 puntos interiores en coordenadas axiales y radiales, respectivamente. Se emplearon los polinomios de Legendre para la obtención de los puntos de colocación (Chang, 1978); (Villadsen J. V., 1967). Las ecuaciones discretizadas o ecuaciones diferenciales ordinarias se resolvieron mediante el método de Runge Kutta-Fehlberg. Cuando los parámetros requeridos se estimaron mediante la minimización de la función ponderada RSS (β), que incluye la suma residual de cuadrados de la concentración de las especies reaccionantes:

$$RSS(\beta) = \sum_{n=1}^{n_{resp}} W_n \sum_{k=1}^{n_{resp}} (C_{k,n} - \hat{C}_{k,n})^2 \xrightarrow{\beta_1 \beta_2 \dots \beta_n} \min \quad (5-32)$$

En la ecuación 5-32, β es el vector de parámetros óptimo, N_{exp} es el número de experimentos, n_{resp} es el número de respuestas, $C_{k,n}$ son las respuestas experimentales y pronosticadas de n-ésimo, respectivamente para la observación k-ésimo, y w_n es el factor de peso asignado a la respuesta n-ésimo. La minimización inicial de la función objetivo en el modelo de regresión se llevó a cabo utilizando el método de Rosenbrock (Rosenbrock, 1960).

A continuación, se utilizó la subrutina ODRPACK, una rutina elaborada por el grupo de trabajo de procesos de transporte y reacción de sistemas multifásicos de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa, para el montaje de los valores calculados para los puntos de datos experimentales correspondientes (Boggs, 1989).

Para la estimación de los parámetros se utilizó el método de Levenberg-Marquardt con un nivel de confianza del 95%. También se realizó el cálculo de los denominados coeficientes de correlación lineal binarios (ρ_{ij}). Cuando el valor de ρ_{ij} está cerca de ± 1 significa que existe una fuerte relación lineal entre los parámetros estimados i y j .

6. Resultados y discusión

En este capítulo primeramente se discutirán los resultados obtenidos del coeficiente de partición entre el acetato de etilo, agua de formación y aceite residual. Los coeficientes de partición analizados y presentados son función de las concentraciones iniciales y al equilibrio del acetato de etilo. Y en segundo lugar se analiza la hidrólisis del acetato de etilo, los experimentos y el modelado cinético a diferentes condiciones de pH y temperatura que se discuten con un enfoque macroscópico. En seguida se analizan los resultados de la isoterma de adsorción y cinética de adsorción del trazador sobre la roca dolomita. Posteriormente se analizan los experimentos trifásicos en tanque agitado y en lecho empacado y por último, se presentan los resultados del estudio de sensibilidad de la columna empacada con roca dolomita humedecida con el aceite residual. Este análisis parece interesante considerando la idoneidad y confiabilidad de los estudios independientes para caracterizar la partición, hidrólisis y la adsorción del acetato de etilo. Para estas simulaciones, las curvas de ruptura fueron construidas a partir de las condiciones de operación: para la hidrólisis básica (pH=13) y 30 g de roca dolomita humedecida con 5 mL de aceite residual.

6.1 Coeficiente de Partición

La partición del acetato de etilo entre el agua de formación y el aceite residual se ha identificado como un parámetro importante para cuantificar con éxito el aceite contenido en un yacimiento naturalmente fracturado mediante el método de prueba de trazadores de pozo único (Ghergut I. B., 2012 a). En este sentido, la determinación adecuada de los coeficientes de reparto parece esencial para comprender y también describir los experimentos de las pruebas de pozo único.

En cuanto al coeficiente de partición se observó que es un parámetro importante para cuantificar con éxito el aceite contenido en un YNF utilizando trazadores de partición y pruebas de trazadores de pozo único. Los coeficientes de reparto del acetato de etilo, K_{EA} , obtenidos a partir de un conjunto de experimentos llevados a cabo a diferentes concentraciones iniciales de acetato de etilo a pH de 7 y 298.15 K. El valor de K_{EA} mayor obtenido (7.8 ± 0.4) corresponde a la concentración inicial de acetato de etilo más baja utilizada (92 mmol.L^{-1}). Además los valores más pequeños de K_{EA} se obtuvieron a las concentraciones iniciales más altas, a 287 mmol.L^{-1} K_{EA} es de 4.58 ± 0.3 . Desde un punto de vista estadístico, K_{EA} alcanza un valor constante a concentraciones mayores acetato de etilo ca. 167 mmol.L^{-1} . En la literatura (Falade, 1987); (Ghergut I. B., 2012 a) y (Sheely, 1997) han reportado valores de K_{EA} en un intervalo de 2 a 4, que son ligeramente similares a los obtenidos en este trabajo a concentraciones iniciales más altas de acetato de etilo. La tendencia inusual obtenida para K_{EA} se ha observado para otros sistemas (Leo, 1971); (Marcos, 1998). Esto se ha atribuido, por un lado, a la falta de éxito en la obtención de procedimientos experimentales precisos y reproducibles para la determinación del coeficiente de partición y por otra parte, a la termodinámica de concentraciones iniciales obteniendo valores grandes que conducen a coeficientes de actividad no ideales (γ) (de Oliveira, 1964; Giansanti, 2008;. Leo et al, 1971; Rhee, Kang, y Park, 2011).

Sin embargo, al utilizar concentraciones iniciales bajas se obtiene una precisión aceptable en la determinación del coeficiente de partición (K_{EA}), esto no es posible cuando la partición del acetato de etilo se estudia a condiciones de yacimiento, debido a que las concentraciones son muy altas a esas condiciones (Falade, 1987); (Tomich, 1973). A pesar de lo anterior, los coeficientes de partición presentados en la tabla 6-1 son aparentes debido al efecto termodinámico en sus cálculos, podrían utilizarse para modelar el coeficiente de partición del acetato de etilo como Ghergut (Ghergut I. B., 2012 a); (Jin, 2015) y a partir de los resultados de modelado que se obtuvieron en esta investigación. El uso de parámetros aparentes en ingeniería química

ha sido aplicado ampliamente para la compresión y diseño de sistemas catalíticos químicos y bioquímicos (Levenspiel, 2002) ; (Dudukovic, 1999).

Tabla 6-1. Coeficientes de partición de acetato de etilo (KEA) obtenidos experimentalmente.

CAE_{in} es la concentración inicial del acetato de etilo; CAE_w es la concentración del acetato de etilo en la fase acuosa; CAE_o es la concentración del acetato de etilo en la fase orgánica.

CAE_{in} (mmol/L)	CAE_w (mmol/L)	CAE_o (mmol/L)	Log₁₀ K_{EA}	K_{EA}
91.84	10.37	81.48	0.90	7.86 (± 0.4)
115.23	15.30	99.93	0.82	6.53(± 0.5)
167.74	28.56	139.17	0.69	4.87(± 0.4)
233.37	43.33	190.04	0.64	4.39(± 0.4)
287.27	51.47	235.80	0.66	4.58(± 0.3)

6.2 Reacción de hidrólisis

La hidrólisis del acetato de etilo es una reacción ampliamente estudiada dentro del área de la cinética homogénea (Das, 2011); (Wolfenden, 2011); (Ortiz, 1989). Los estudios cinéticos, sobre todo, se han dirigido a la evaluación de las velocidades de reacción a diferentes temperaturas, pero esencialmente bajo condiciones de concentración equimolar e inferior. A pesar de todos los estudios, a la fecha, no hay un consenso sobre los valores de los parámetros estimados para la hidrólisis de acetato de etilo, esto se ha atribuido a las incertidumbres en las técnicas de medición (Das, 2011), pero sobre todo a la falta de análisis estadístico, tanto de regresión como de parámetros (Froment, 1987). En base a esto, se desarrolló un modelo con datos experimentales obtenidos en esta investigación y análisis estadístico para tres

tipos de experimentos, hidrólisis básica (B-HYD), hidrólisis ácida (A-HYD) e hidrólisis neutra (N-HYD). En la figura 6-1 se muestra la variación de la concentración de acetato de etilo y sus subproductos de reacción en función del tiempo y condiciones de pH.

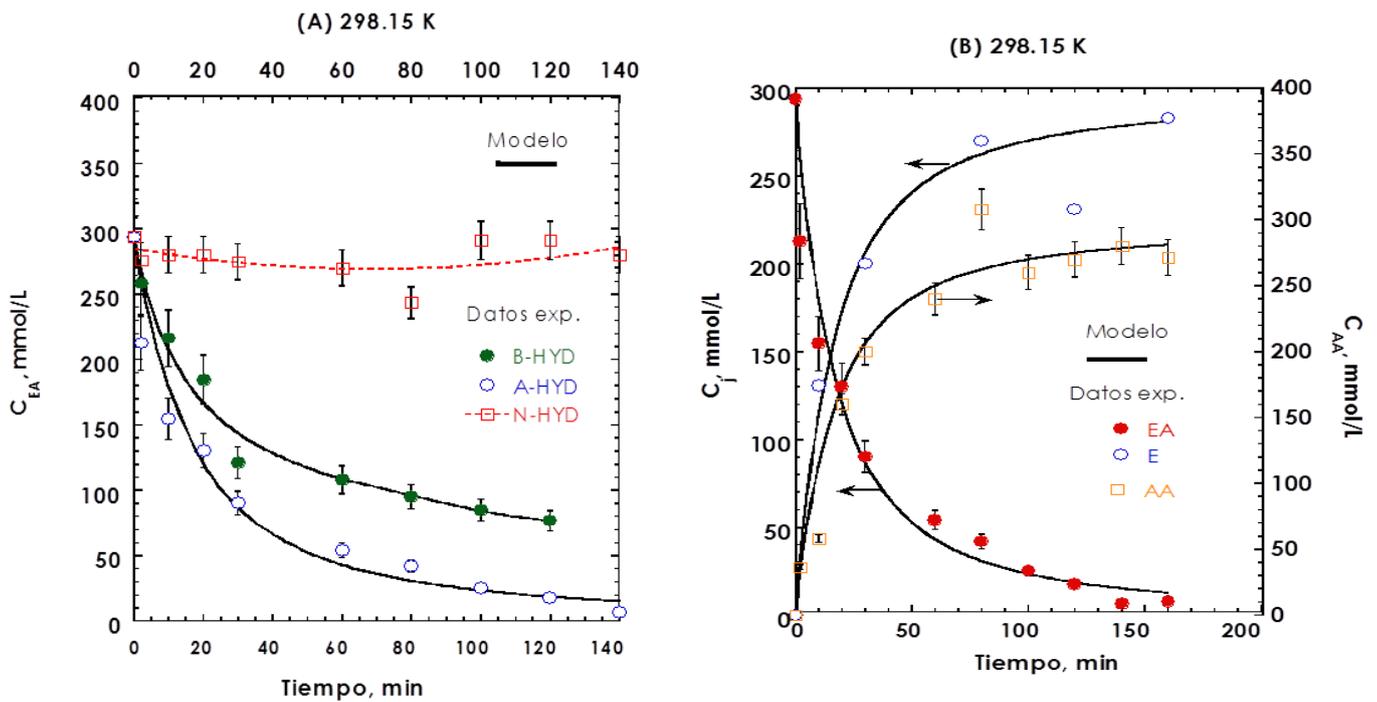


Figura 6-1. Concentración de acetato de etilo (EA) y subproductos de reacción [etanol (E), acetato de sodio (SA) y ácido acético (AA)] como una función del tiempo a diferentes condiciones de hidrólisis. (A) Hidrólisis a pH básico (B-HYD, pH=13), ácido (A-HYD, pH=1) y neutro (N-HYD, pH=7). (B) Hidrólisis de acetato etilo a condiciones ácidas (pH=1).

En primer lugar, la figura 6-1A muestra que el acetato de etilo (EA) se hidroliza considerablemente en condiciones básicas y ácidas, pero en condiciones neutras no existe reacción, como se refiere en la literatura (Wolfenden, 2011). Los subproductos de reacción resultado de la hidrólisis del acetato de etilo son: etanol (E) y acetato de sodio (SA) en condiciones básicas (pH=13) (ver figura 6-1A), o etanol y ácido acético (AA) en condiciones ácidas (pH=1) (ver figura 6-1B).

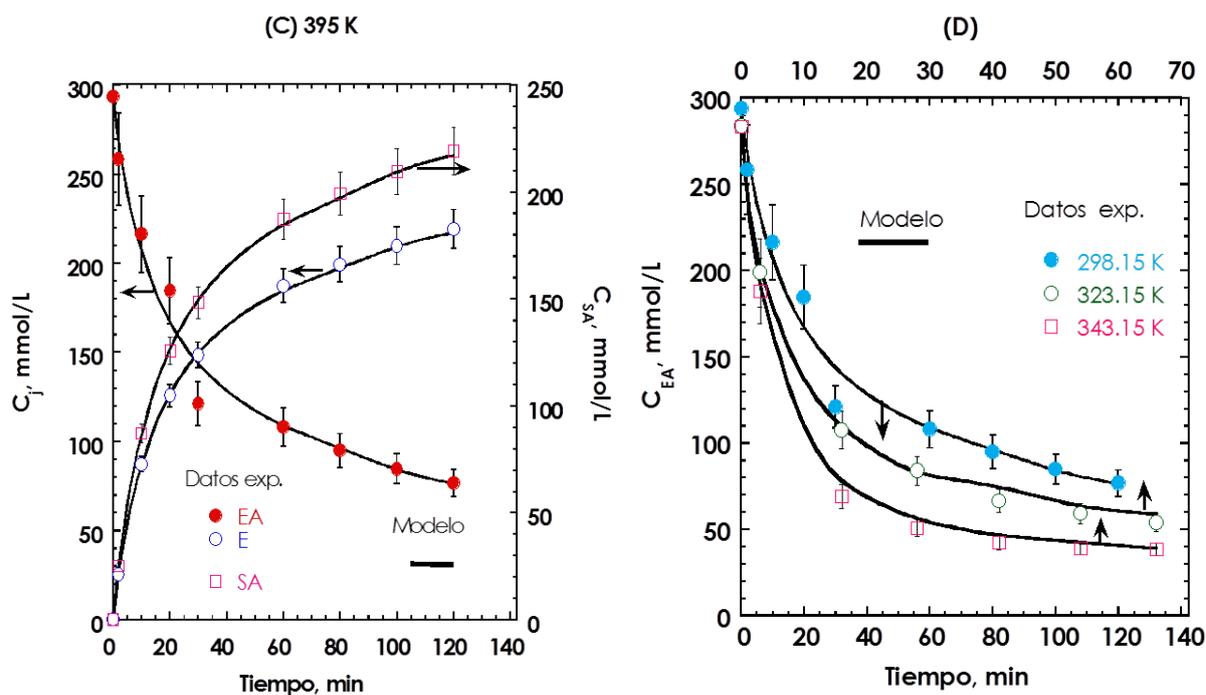


Figura 6-2. (C) Hidrólisis de acetato de etilo (EA) a condiciones básicas (pH=13). (D) Hidrólisis de acetato de etilo (EA) a condiciones básicas (pH=12) y diferentes temperaturas de reacción.

En la figura 6-2C se observa que la velocidad de reacción a condiciones ácidas es mayor que en las otras condiciones de pH evaluadas. En la figura 6-2D se muestra la variación de la concentración de acetato de etilo en función del tiempo a diferentes temperaturas, confirmando que a mayor temperatura la velocidad de reacción aumenta.

En las figuras 6-1 y 6-2 se observa como el modelo cinético ajusta los datos experimentales de todas las condiciones experimentales evaluadas en esta investigación. La tabla 6-2 muestra las regresiones y los parámetros estimados estadísticamente con prueba F de los parámetros cinéticos.

Tabla 6-2. Parámetros cinéticos calculados a partir de los datos experimentales.

Hidrólisis básica (B-HYD)				
Parámetro	Valor estimado	Límite inferior	Límite superior	Valor de t
A'	0.38260	0.33376	0.43144	15.69

(mol¹⁻ⁿ. L⁻⁽¹⁻ⁿ⁾.min⁻¹)				
E_A(KJ.mol⁻¹)	41.497	39.197	43.798	36.13
N	3.1375	3.1352	3.1399	2718
ρ_{A',EA}	-0.3605			
ρ_{A',n}	0.0076			
ρ_{n',EA}	0.3724			
Valor F	7869			
Hidrólisis ácida (A-HYD)				
Parámetro	Valor	Límite	Límite	Valor de t
	estimado	inferior	superior	
k (mol¹⁻ⁿ. L⁻⁽¹⁻ⁿ⁾.min⁻¹)	0.14109	0.11223	0.1699	10.23
N	1.6470	1.6376	1.6565	364.8
ρ_{k,n}	0.3104			
Valor F	308			

La tabla 6-2 muestra que ambas regresiones y parámetros estimados fueron estadísticamente significativos. Los valores de F para la hidrólisis ácida fueron de 3.08×10^2 y para la hidrólisis básica fue de 7.86×10^3 , fueron mucho mayores que los tabulados (cerca de 4). Además todos los parámetros estimados presentan intervalos de confianza estrechos en relación a los valores de t-student. Los coeficientes de correlación estadística (ρ_{ij}) fueron cercanos a ± 0.4 , lo que sugiere una correlación insignificante del conjunto de parámetros estimados (Boggs, 1989); (Froment, 1987). En este estudio, las constantes de rapidez y la energía de activación a condiciones básicas fueron de 0.38 mol^{-1}

$n.L^{1-n}.min^{-1}$ y $41.49 kJ.mol^{-1}$, respectivamente, mientras que lo reportado en la literatura (Das, 2011) se encuentra en los intervalos 6 a $12 mol^{1-n}.L^{1-n}.min^{-1}$ y de 40 a $62 kJ.mol^{-1}$, respectivamente. Primeramente, las diferencias observadas entre la literatura y los resultados de esta investigación se pueden asociar a las condiciones de operación utilizados en los experimentos, los cuales fueron desarrollados a condiciones no-equimolares y a concentraciones iniciales de acetato de etilo altas (Das, 2011); (Wolfenden, 2011); (Ortiz, 1989). En segundo lugar, los parámetros reportados en la literatura al parecer no son confiables de acuerdo a su significancia estadística (Marquardt, 1963); (Froment, 1987).

6.3 Adsorción: Isotermas de adsorción

Una cuantificación adecuada del aceite residual presente en un yacimiento natural fracturado depende del entendimiento y una descripción correcta de los fenómenos de adsorción que participan en una prueba de trazadores de pozo único. No obstante, la mayoría de los estudios sobre el modelado de transferencia de masa en un yacimiento desprecian los fenómenos de adsorción o los describen aplicando el modelo isotérmico simplificado de Langmuir. En este estudio, se evaluaron cuatro modelos de isotermas para poder obtener datos sobre la capacidad de adsorción al pseudo-equilibrio del acetato de etilo sobre la roca (dolomita). Se observó una relación no lineal entre la cantidad de acetato de etilo adsorbido sobre la roca estudiada y la contenida en la disolución. También se encontró que la capacidad de adsorción de la roca (q_{EA}) es una función de la concentración inicial del acetato de etilo (C_{EAin}). A pesar de que la C_{EAin} tuvo una variación en un intervalo de 0 a $300 mmol.L^{-1}$ no se observó una cantidad máxima de acetato de etilo que pueda ser adsorbida termodinámicamente sobre la roca. Se obtuvo un valor de q_{EA} cercano a $7 mmol.g^{-1}$ a una C_{EAin} de $300 mmol.L^{-1}$. Se ha reportado en la literatura que la roca dolomita es un material con un área

superficial muy baja (<5 m².g) y adsorbe cantidades similares de acetato de etilo sobre carbón activado (> 500 m².g) (Manjare, 2006); (Branton, 2010).

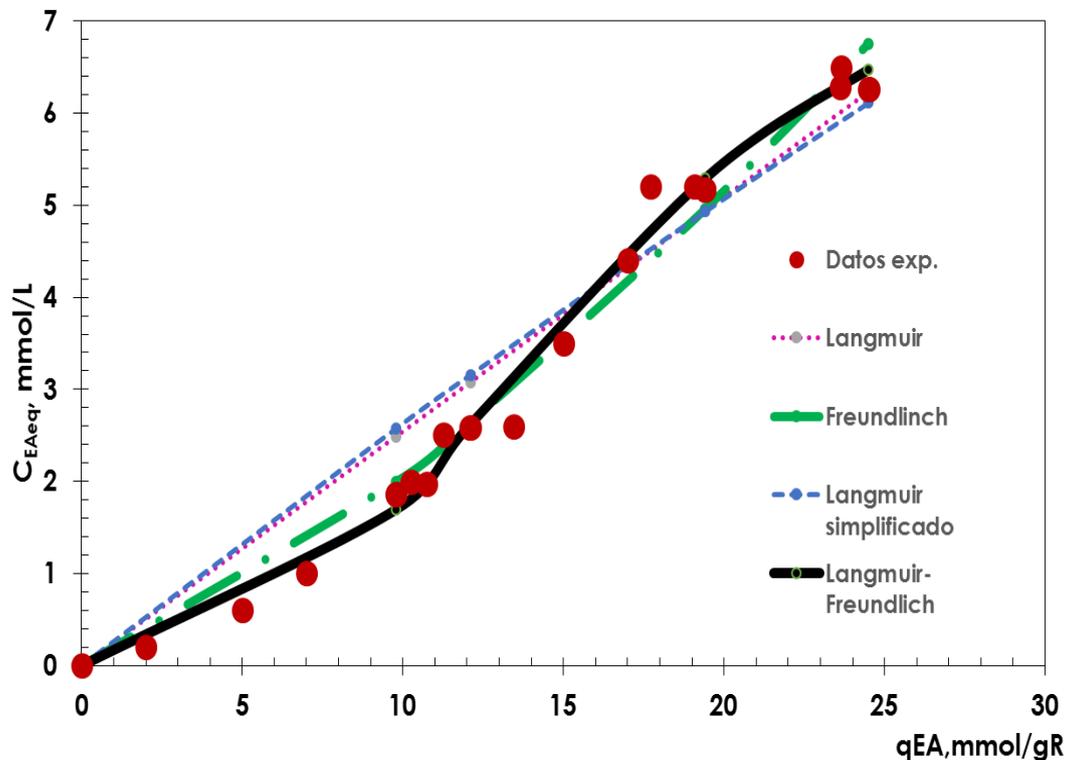


Figura 6-3. Evaluación de los diferentes modelos de isotermas de adsorción del acetato de etilo sobre la roca dolomita a 298.15 K y pH de 7. Estos resultados se presentan utilizando variables conocidas, por ejemplo: Capacidad de adsorción de la roca (q_{EA}) y concentración al equilibrio de acetato de etilo en agua de formación (C_{EAeq}).

La isoterma de Langmuir - Freundlich (ecuación 5-7) es el modelo que describió mejor los datos experimentales obtenidos. Esto sugiere la presencia de mono y multicapas de adsorción y la interacción entre moléculas de acetato de etilo adsorbido sobre la superficie de la roca (Branton, 2010); (Castillo-Araiza, 2015). La tabla 6-3 presenta los parámetros estimados al equilibrio y sus valores estadísticos para los cuatro modelos de isotermas evaluados en este estudio. El análisis de la función de residuos pesados (RSS), ecuación 5-28, confirma que el ajuste del modelo Langmuir-Freundlich (RSS=0.44) fue mucho mejor al ajuste del modelo Langmuir (RSS=18.70), modelo de Langmuir simplificado (RSS=15.9) y el modelo de Freundlich (RSS=4.80).

Todos los parámetros para el modelo de Langmuir-Freundlich presentaron un intervalo de confianza muy pequeño, sin embargo la mayoría de estas correlaciones estadísticamente obtuvieron valores de ρ_{ij} cercanos a ± 0.99 . Estos parámetros (K_L , q_{EAm} y $1/n$) implican que la roca (dolomita) es capaz de adsorber cantidades significativas de acetato de etilo, esto es, q_{EAm} es igual a 8.67 mmol g^{-1} , pero la adsorción es débil con un valor de K_L de $4.92 \times 10^{-4} \text{ L mmol}^{-1}$.

Los parámetros de los otros modelos isotérmicos fueron comprobados con estos resultados, ver tabla 6-3. Para tal fin, el modelo basado en la isoterma de Langmuir—Freundlich se utilizó confiablemente para evaluar los datos experimentales de la cinética de adsorción del acetato de etilo sobre la roca (dolomita) en los sistemas: trifásico y lecho empacado, en los cuales la reacción de hidrólisis, la adsorción y partición del acetato de etilo tienen lugar al mismo tiempo.

Tabla 6-3. Parámetros al equilibrio calculados con un intervalo de confianza del 95% para los modelos de isotermas evaluados que describen los datos experimentales obtenidos del acetato de etilo sobre la roca (dolomita).

Modelo Langmuir, ver ec. 6-5				
Parámetro	Valor estimado	Límite inferior	Límite superior	Valor -t
q_{EAm} (mmol.g ⁻¹)	70.448	65.240	75.656	11.79
K_L (L.mmol ⁻¹)	0.003880	0.0032	0.0045627	26.15
$\rho_{qEAm,KL}$	-0.9901			
RSS	18.7			
Modelo de Langmuir simplificado, ver ec. 6-6				
Parámetro	Valor estimado	Límite inferior	Límite superior	Valor -t
$q_{EAm} K_L$ (g ⁻¹ .L)	0.25451	0.23761	0.27141	14.53
$\rho_{qEAm,KL}$	0.9405			
RSS	15.995			
Modelo de Freundlich				
Parámetro	Valor estimado	Límite inferior	Límite superior	Valor -t
K_L (mmol.g ⁻¹ .L ^{-1/n} .mmol ^{1/n})	0.096486	0.048591	0.144381	37.54
1/n	1.3282	1.1629	1.493496	4875
$\rho_{KL,N}$	0.9834			
RSS	4.809			
Modelo de Langmuir-Freundlich, ver ec.6-7				
Parámetro	Valor estimado	Límite inferior	Límite superior	Valor -t
q_{EAm} (mmol.g ⁻¹)	8.6734	6.3244	11.022	21.9
K_L (L ^{1/n} .mmol ^{-1/n})	0.00049201	0.00032100	0.00066300	46.1
1/n	2.7192	1.9158	3.5226	1945
$\rho_{qEAm,KL}$	0.91582			
$\rho_{qEAm,n}$	-0.95523			
$K_{L,N}$	-0.99290			
RSS	0.4422			

6.4 Parámetros cinéticos

El desarrollo de un modelo cinético de adsorción a partir de un sistema por lotes permite el control de condiciones de operación (velocidad de agitación y diámetro de partícula) que ayudan a minimizar las resistencias del transporte de masa intra e inter partícula en el sistema. La figura 6-4 muestra la influencia

de la velocidad de agitación sobre la capacidad de adsorción de la roca (dolomita). Se evaluaron velocidades de agitación en un intervalo de 50 a 150 rpm, estos resultados mostraron que no existe diferencia significativa en la capacidad de adsorción, lo que sugiere que todas las velocidades de agitación dentro de este intervalo podrían ser utilizadas para la obtención de los datos experimentales cinéticos del sistema y mantener al despreciables las resistencias en el transporte de masa inter partícula.

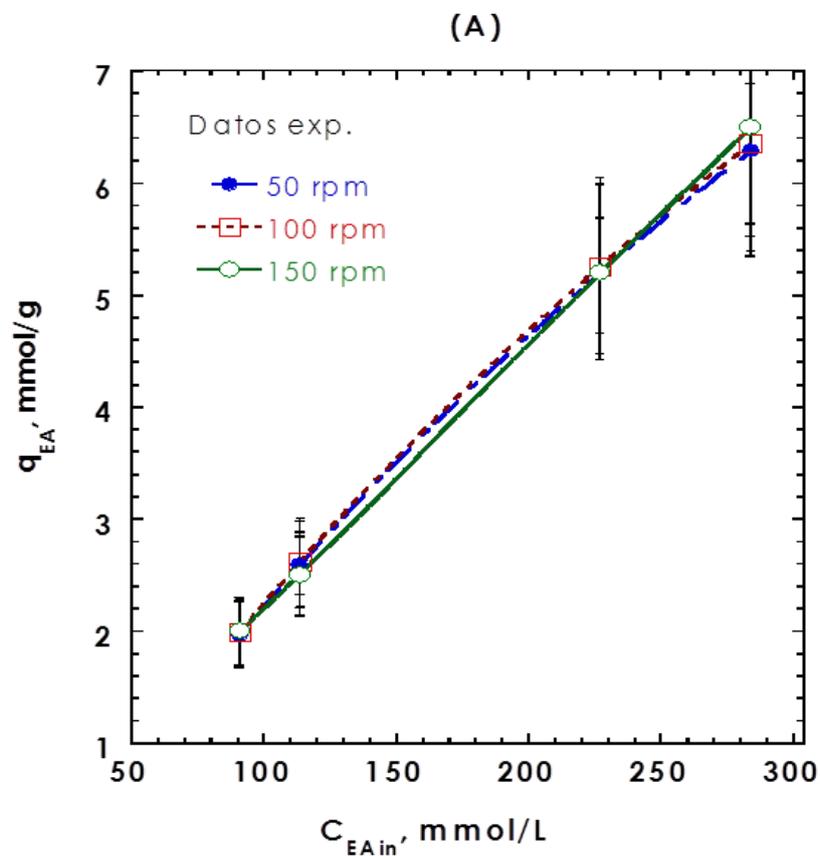


Figura 6-4. Efecto de velocidad de agitación sobre las resistencias del transporte de masa intra-partícula.

En la figura 6-5 se muestra la influencia del diámetro de partícula sobre la capacidad de adsorción de la roca (dolomita). Como se esperaba, se observó que a diámetros de partícula pequeños la capacidad de adsorción es mayor. Por lo anterior, a un diámetro de partícula efectivo menor de

0.15mm se asegura que las resistencias en el transporte de masa intra-partícula sean despreciables.

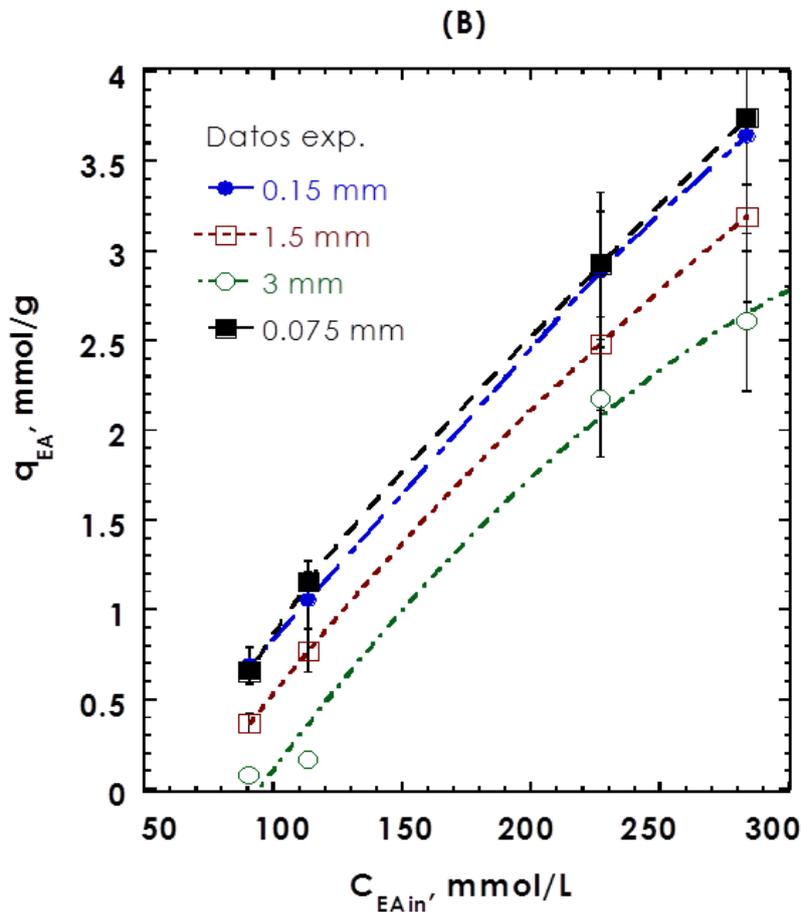
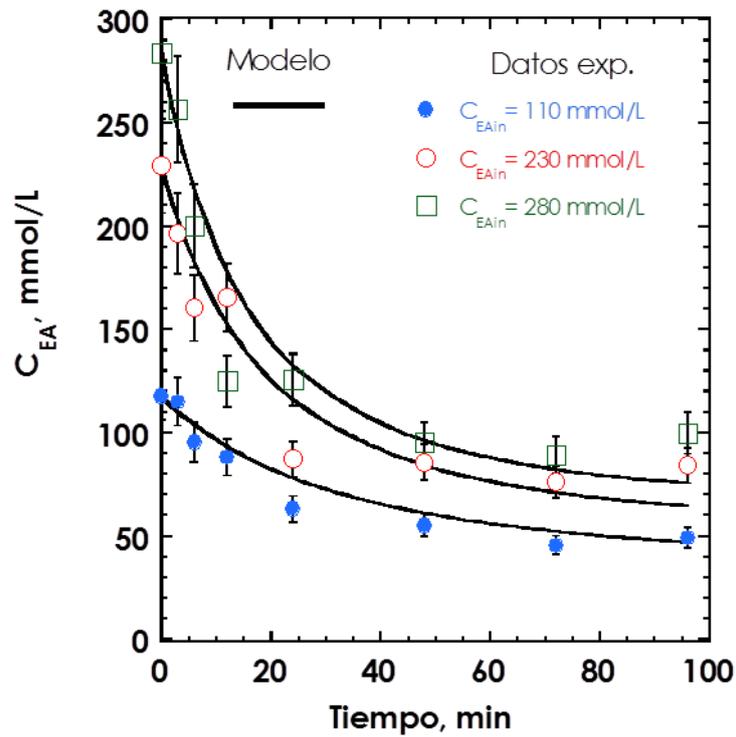


Figura 6-5. Efecto del diámetro de partícula sobre las resistencias del transporte de masa intra-partícula.

En las figuras 6-6A y 6-6B se muestra la comparación de los datos en régimen dinámico y la evaluación de su ajuste con el modelo cinético de Langmuir a 150 rpm, un diámetro de partícula de 0.075 mm y tres diferentes concentraciones iniciales de acetato de etilo (110 – 280 mmol L⁻¹). La adsorción del acetato de etilo sobre la dolomita toma lugar en los primeros 100 minutos. La capacidad de adsorción de la roca se incrementa a medida que se aumenta la concentración inicial del acetato de etilo, esto se observó en los experimentos al equilibrio. Una concentración inicial de acetato de etilo

alta da lugar a un aumento en el gradiente de concentración (es decir, la fuerza motora) entre el acetato de etilo en la solución y en la roca (dolomita), esto favorece la capacidad de adsorción (Castillo-Araiza, 2015). Los experimentos en régimen transitorio sugieren que un yacimiento naturalmente fracturado requiere ser modelado a partir de la cinética de adsorción y no solamente por el modelo isotérmico de adsorción como incorrectamente esta reportado en la literatura (Coronado M. R., 2011b); (Singh, 2012); (Du, 2005) (Agca, 1990); (Dutta, 2015).

(C)



(D)

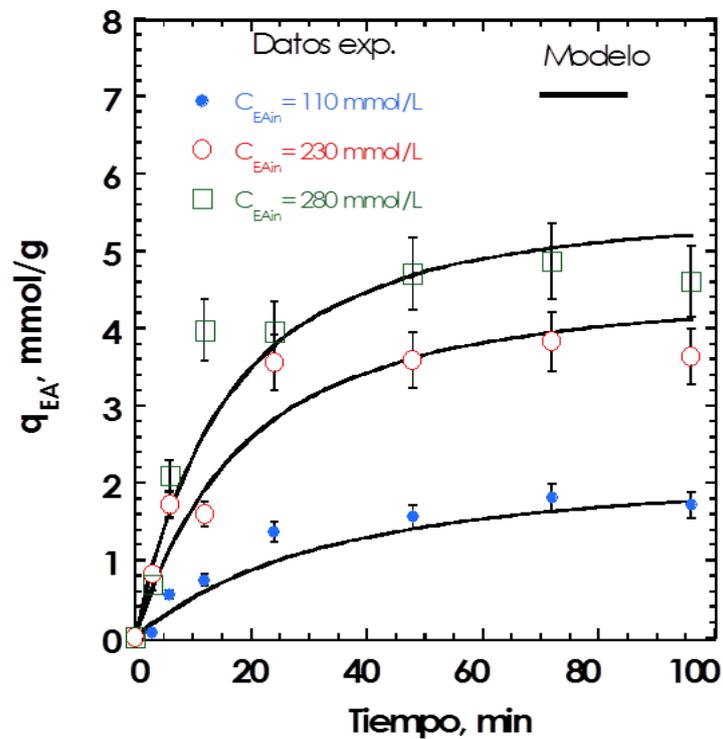


Figura 6-6(C) Experimentos en régimen transitorio de la concentración de acetato de etilo (C_{EA}) en función del tiempo. (D) Experimentos en régimen transitorio de la capacidad de adsorción (q_{EA}) en función del tiempo.

El modelo cinético de Langmuir esta descrito por las ecuaciones 5-5 a 5-6 y utilizando la ecuación 5-7 se calcula la capacidad de adsorción de la dolomita al equilibrio, esto fue posible describirlo a través de los experimentos en régimen dinámico. La tabla 6-4 muestra los parámetros estimados y los resultados estadísticos del modelo cinético de Langmuir estimado a partir de los experimentos a régimen transitorio. Estos parámetros muestran que la regresión fue estadísticamente significativa obteniéndose un valor de F (130). Todos los parámetros reportados presentan un intervalo de confianza muy estrecho, permitiendo que los valores de t tabulados son mucho mayores. No se observó una correlación estadística entre las constantes de adsorción y desorción. Los parámetros cinéticos indican que la desorción fue el mecanismo favorecido sobre el mecanismo de adsorción del acetato de etilo en la roca (dolomita), por lo tanto la constante de adsorción k_a es de 0.0088 g.mmol⁻¹.min⁻¹ menor que la constante de desorción k_d es de 0.10 g.L⁻¹.min⁻¹, lo que comúnmente es observado en adsorbentes que presentan áreas superficiales muy bajas (Castillo-Araiza, 2015); (Reynolds, 1991); (Wang, 2010); (Gupta, 2009).

Tabla 6-4. Parámetros cinéticos e intervalos de confianza al 95% del modelo cinético de Langmuir desarrollado para describir los datos experimentales en régimen transitorio durante la adsorción del acetato de etilo sobre la roca (dolomita).

Modelo de Langmuir, ver ec. 6.5				
Parámetro	Valor estimado	Límite inferior	Límite superior	Función t
k_a (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	0.0088562	0.0082235	0.009488	28.29
k_d (g.L ⁻¹ .min ⁻¹)	0.10	0.085176	0.11482	13.63
K_L (L.mmol ⁻¹)	0.0886			
k_a, k_d Función F	-0.2553			130.3956

6.5 Sistema trifásico (tanque agitado operado por lotes)

En la figura 6-7 se muestra la comparación entre la concentración del acetato de etilo pronosticada y observada como función del tiempo en un sistema por lotes a condiciones de pH neutro (figura 6-7A), pH ácido (figura 6-7B) y pH básico (figura 6-7C). A pesar de que los datos experimentales de la concentración de acetato de etilo solo se obtuvieron en la fase acuosa, el modelo trifásico pseudo heterogéneo descrito por las ecuaciones 5-12 a 5-16 acoplado a la ecuación 5-5 obtiene predicciones adecuadas. En un análisis de estas predicciones se muestra que cerca de los 10 minutos de operación del sistema, la concentración del acetato de etilo disminuye en la fase acuosa debido a una ligera adsorción en la roca (dolomita) y, principalmente a pH=7, se lleva a cabo la partición del acetato de etilo del agua de formación al aceite (figura 6-7A y 6-7B). En condiciones básicas (pH=13), la hidrólisis y partición del acetato de etilo son mecanismos dominantes en comparación con la adsorción (figura 6-8C). Estos resultados coinciden con la hidrólisis (figura 6-2C) y la adsorción de los datos experimentales en régimen transitorio (Figura 6-6D), lo que indica que el primer fenómeno fue más rápido que el último. Analizando la partición del acetato de etilo se obtuvo que a tiempos de operación cortos la fase orgánica (aceite residual) estaba casi saturada con acetato de etilo, de este modo, se infiere que a tiempos largos la partición del acetato de etilo del aceite residual al agua de formación ocurre como una consecuencia del gradiente de concentración del acetato de etilo (fuerza motriz) entre esas dos fases (orgánica y acuosa). Finalmente, es importante mencionar que la adsorción del acetato de etilo en la roca (dolomita) parecía ser un mecanismo dominante en los estudios independientes, sin embargo su tiempo característico es mucho menor que los de la hidrólisis y la partición; cuando los tres fenómenos ocurren simultáneamente en el sistema por lotes, como se observa en las figuras 6-7A a 6-8C, la capacidad de adsorción de la roca nunca fue mayor a $1.2 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ en las condiciones estudiadas.

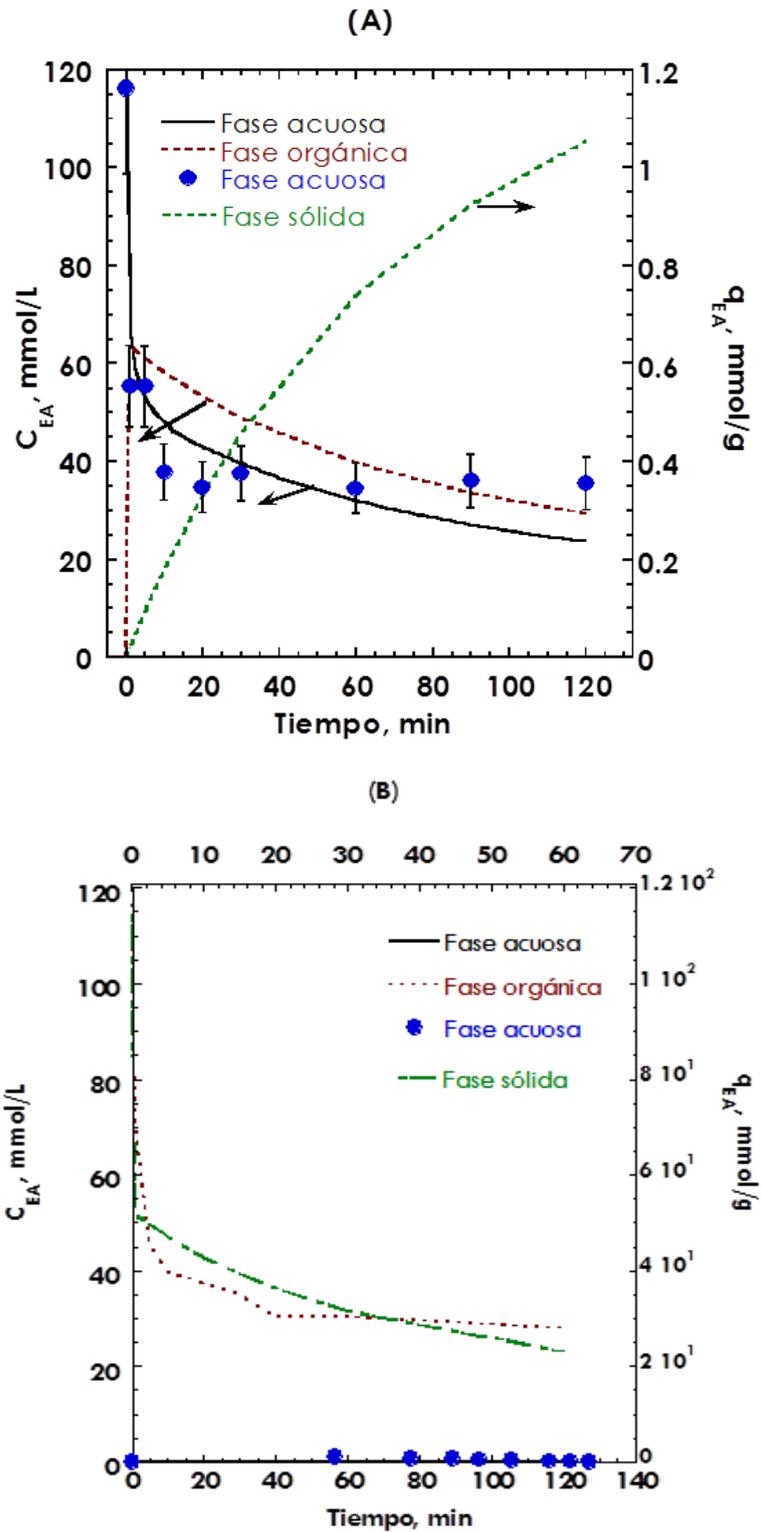


Figura 6-7. Predicción de las observaciones en régimen transitorio del comportamiento del acetato de etilo en el sistema trifásico (agua de formación, aceite residual y roca-dolomita-) (A) Condiciones neutras a $\text{pH}=7$ y 297.15 K y (B) condiciones ácidas a $\text{pH}=1$ y 297.15 K .

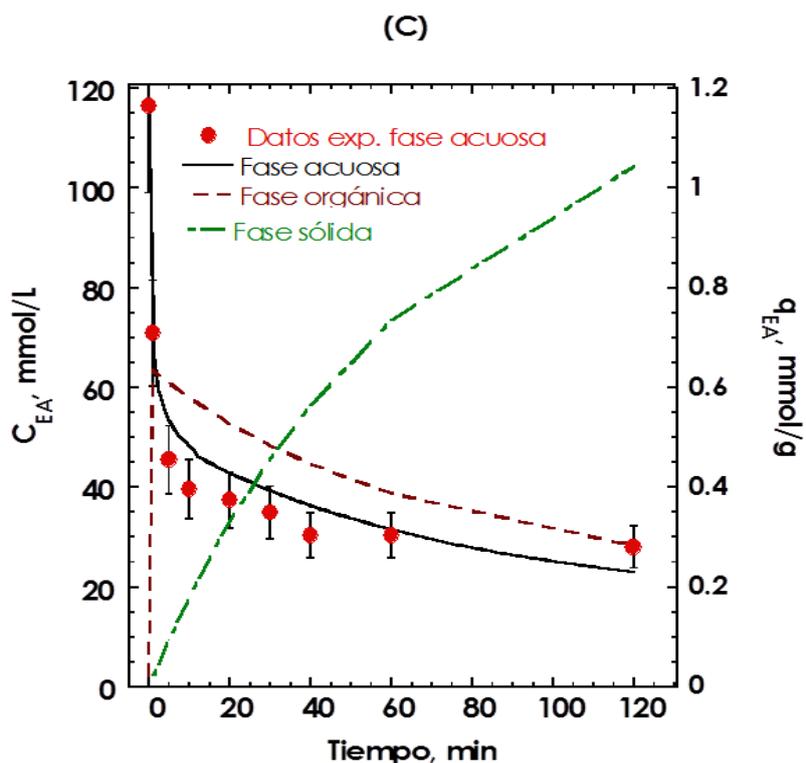


Figura 6-8. Predicción de las observaciones en régimen transitorio del comportamiento del acetato de etilo en el sistema trifásico (agua de formación, aceite residual y roca-dolomita-) (C) condiciones básicas a pH=13 y 297.15 K.

Los experimentos realizados en el sistema por lotes ayudaron a clarificar la interacción del acetato de etilo con la roca (dolomita). Sin embargo, el efecto de algunos de los mecanismos de transporte de masa como la convección y dispersión, relacionados con la prueba de trazadores de pozo único, desaparecen en este tipo de experimentos.

6.6 Sistema trifásico (lecho empacado)

Para complementar los resultados del tanque agitado operado por lotes, se realizaron experimentos utilizando una columna en la que se involucraron las tres fases (agua de formación, aceite y roca -dolomita-) en modo continuo. Esta columna se empaco con roca y con roca previamente humedecida con

aceite residual, se alimentó continuamente con una solución de acetato de etilo en agua de formación. El modelo pseudo heterogéneo que describe estos experimentos está dado por las ecuaciones 5-5 y 5-17 a 5-25 en donde se consideran los parámetros de partición, hidrólisis y adsorción, que se determinaron en estudios independientes y fueron evaluados con la predicción de curvas de ruptura. Esta columna o lecho empacado se trabajó a diferentes condiciones de operación. La figura 6-9 muestra una comparación entre las curvas de ruptura que se pronosticaron y las observadas considerando que la columna tiene una longitud de 0.2 m y fue empacada con 30 gramos de roca, se operó a 298.15 y diferentes escenarios: (a) condiciones neutras (pH=7), la roca empacada no estaba humedecida en aceite, el flujo de entrada con una concentración de acetato de etilo de 227 mmol.L⁻¹ y un flujo volumétrico a la entrada de 22 mL.min⁻¹ (figura 6-9A); (b) condiciones neutras (pH=7) la roca empacada no estaba humedecida en aceite, el flujo de entrada con una concentración de acetato de etilo de 70 mmol.L⁻¹ y un flujo volumétrico a la entrada de 22 mL.min⁻¹ (figura 6-9B); (c) condiciones básicas (pH=13), la roca empacada no estaba humedecida en aceite, el flujo de entrada con una concentración de acetato de etilo de 277 mmol.L⁻¹ y un flujo volumétrico a la entrada de 3.5 mL.min⁻¹ (figura 6-10C); (d) condiciones básicas (pH=13), la roca empacada fue previamente humedecida con aceite residual, el flujo de entrada con una concentración de acetato de etilo de 113 mmol.L⁻¹ y un flujo volumétrico a la entrada de 15 mL.min⁻¹ (figura 6-10D)

El modelo propuesto para describir la columna fue capaz de predecir los datos experimentales obtenidos. En aquellos experimentos en ausencia de aceite residual y reacción de hidrólisis, ver figuras 6-7A y 6-7B, la adsorción fue el mecanismo dominante, las curvas de ruptura presentan tendencias similares y la capacidad de adsorción al pseudo equilibrio ($q_{E Ae}$) estuvo en el intervalo entre 6 y 1 mmol.g⁻¹. Cuando las concentraciones de entrada del acetato de etilo estuvieron entre 277 y 70 mmol.L⁻¹, respectivamente. Las curvas de ruptura alcanzaron el tiempo de operación por debajo de los 5 minutos, como se

esperaba, al principio la concentración del acetato de etilo era grande y fue disminuyendo con el tiempo.

La contribución de la reacción de hidrólisis en las curvas de ruptura se observa en la figura 6-7C. La pendiente de la curva de ruptura fue más pronunciada que la observada para los casos que se presentan en las figuras 6-8A y 6-8B. Una disminución de la concentración global del acetato de etilo debido a la reacción de hidrólisis básica condujo a un tiempo de operación mayor (Cotte, 2011); (Tomich, 1973); (Ghergut I. B., 2012 a) (Huseby O. S., 2012) obteniendo un punto de ruptura para el acetato de etilo cercano a 12 minutos. Los puntos de ruptura para los sub-productos de reacción de la hidrólisis fueron alrededor de 16 minutos. De esta manera, la descripción de las curvas de ruptura experimentales confirma la suposición de considerar la adsorción de los subproductos de reacción despreciable (Jin, 2015); (Agca, 1990). En cuanto a la partición del acetato de etilo en el aceite residual quedó evidenciada en los últimos experimentos, cuando la columna se empaca con roca previamente humedecida en aceite residual. Como se observa en la figura 6-8D la pendiente de la curva de ruptura fue similar al caso cuando la roca no estaba humedecida por aceite residual, ver figura 6-9C, lo que indica que en ambos casos no se observaron resistencias de transporte masivo como también se ha demostrado en otras investigaciones (Castillo-Araiza, 2015). Por el contrario, cuando el aceite residual se introdujo en la columna, la partición del acetato de etilo se convirtió en un fenómeno dominante, obteniéndose curvas de ruptura en un tiempo similar al experimento operado a una velocidad de flujo de entrada muy bajo y en ausencia de aceite residual.

Las curvas de ruptura explican el papel negativo de la velocidad del flujo de entrada sobre la conversión de la hidrólisis de acetato de etilo, para ser precisos, la formación de etanol era menor a velocidades de flujo de entrada mayores, ver figuras 6-10C y 6-10D.

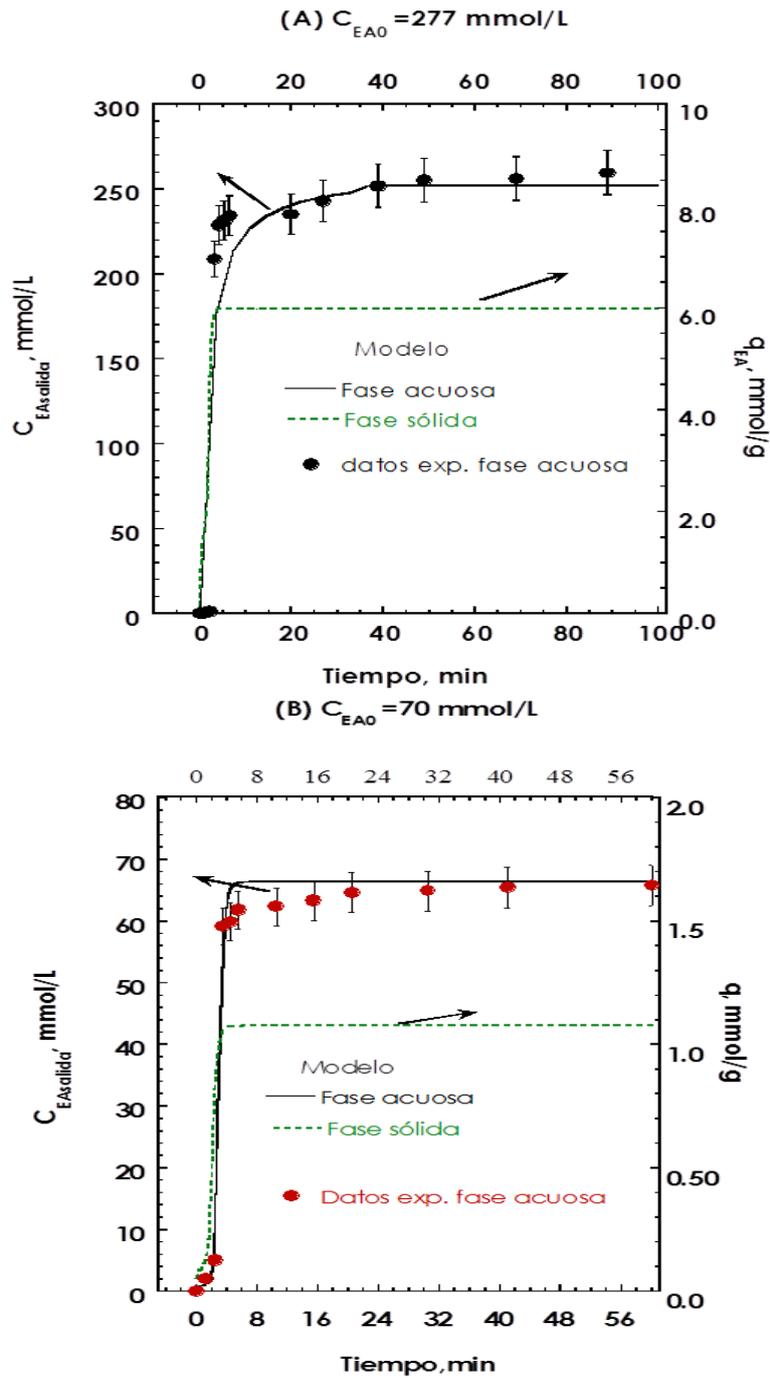


Figura 6-9. Curvas de ruptura del acetato de etilo (EA) en la columna empacada operada a diferentes condiciones y 297.15 K. (A) Columna empacada con roca dolomita sin aceite residual y EA fue alimentado en condiciones neutras ($\text{pH}=7$) y una concentración de EA de 277 mmol.L^{-1} y (B) Columna empacada con roca dolomita sin aceite residual y EA fue alimentado en condiciones neutras ($\text{pH}=7$) y una concentración de EA de 70 mmol.L^{-1} .

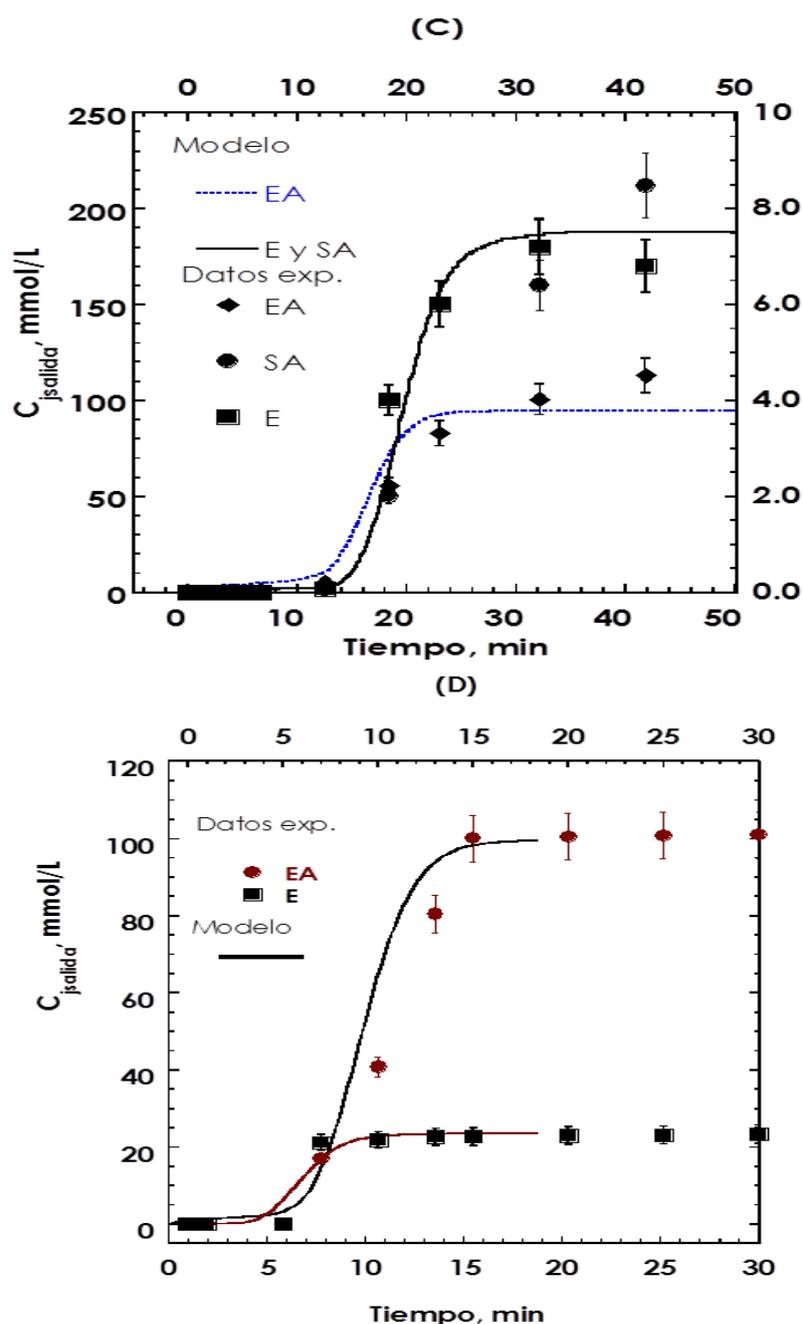


Figura 6-10. Curvas de ruptura del acetato de etilo (EA) en la columna empacada operada a diferentes condiciones y 297.15 K. (C) Columna empacada con roca dolomita sin aceite residual y EA fue alimentado en condiciones básicas ($\text{pH}=13$) y una concentración de EA de 277 mmol.L^{-1} ; y (D) Columna empacada con roca humedecida con 5 mL de aceite residual y EA fue alimentado en condiciones básicas ($\text{pH}=13$) y una concentración de EA de 113 mmol.L^{-1}

6.7 Estudio de sensibilidad paramétrica en el lecho empacado.

Las condiciones de operación tomadas como referencia fueron: longitud de la columna 20 cm, temperatura de operación de 298.15 K, concentración de entrada del acetato de etilo de 113 mmol. L⁻¹ y velocidad de flujo de entrada de 15 mL.min⁻¹. En este sentido, el estudio de sensibilidad se realizó variando las condiciones de operación y las geométricas: la longitud de la columna de 20 a 120 cm (figura 6-11A), la velocidad del flujo de entrada de 5 a 20 mL min⁻¹ (figura 6-11B); la concentración de entrada del acetato de 10 a 113 mmol.L⁻¹ (figura 6-12C) y la temperatura varió de 298 a 343 K (figura 6-12D). El tiempo de operación fue afectado por todas las condiciones de operación y geométricas, se disminuyó y aumentó las concentraciones de entrada del acetato, se aumentó el flujo de entrada de la alimentación, se disminuyó la temperatura y la longitud de la columna. A partir de una perspectiva fenomenológica, al incrementar la longitud de la columna, la temperatura, disminuir la velocidad del flujo de inyección y la concentración de entrada del acetato de etilo se favorecerá la reacción de hidrólisis y podrá incrementar la partición y adsorción del trazador, ver figuras 6-12C y 6-12D.

A partir de todos estos resultados, la longitud de la columna y la velocidad de flujo de entrada se encontraron que pueden ser las variables que afectan el comportamiento de la columna, es decir, a valores altos de estas variables los puntos de ruptura de las curvas serían mucho mayores que los observados en los experimentos (Castillo-Araiza, 2015); (Joly, 2009); (Branton, 2010); (Wang, 2010).

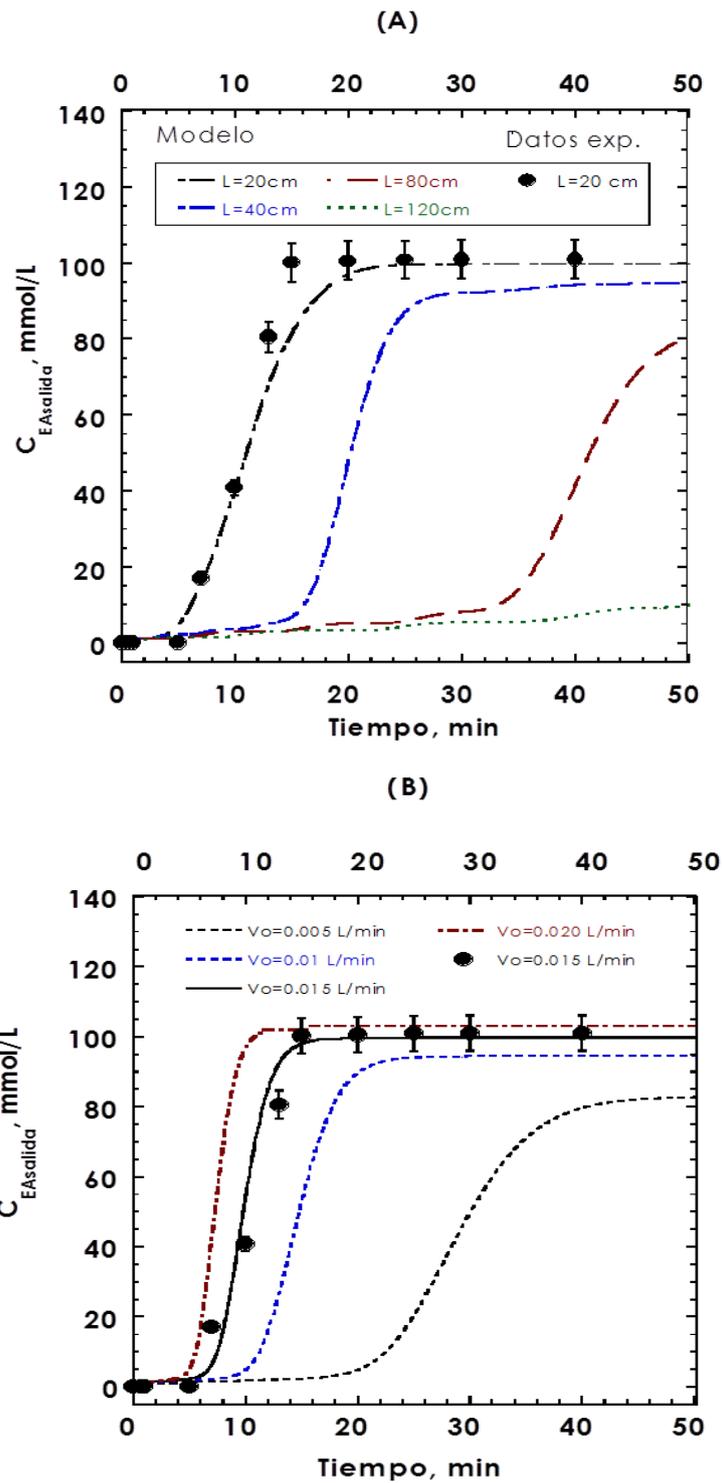


Figura 6-11. Curvas de ruptura obtenidas de la columna empacada con roca dolomita humedecida con aceite residual en agua de formación en condiciones básicas ($\text{pH}= 13$). Efecto de (A) longitud de columna y (B) flujo de entrada.

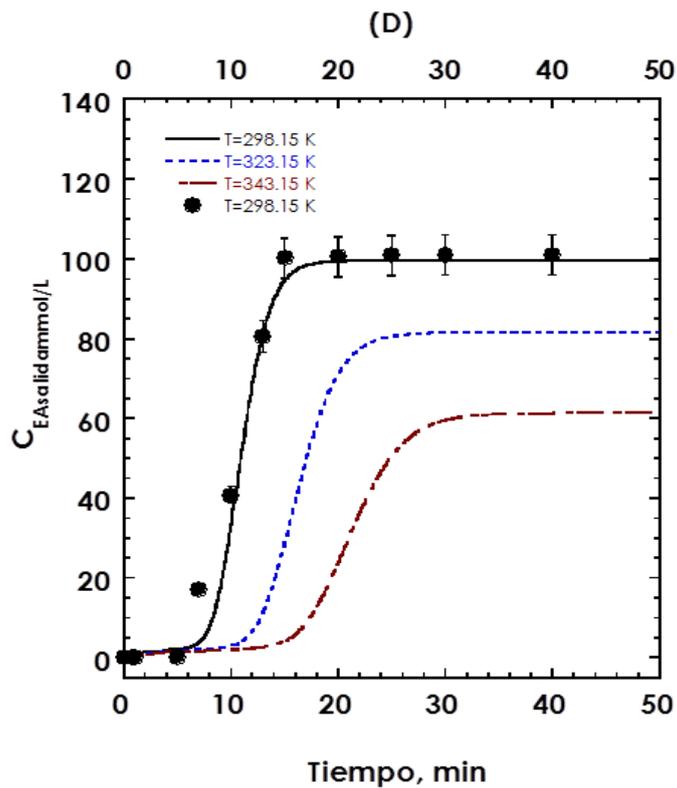
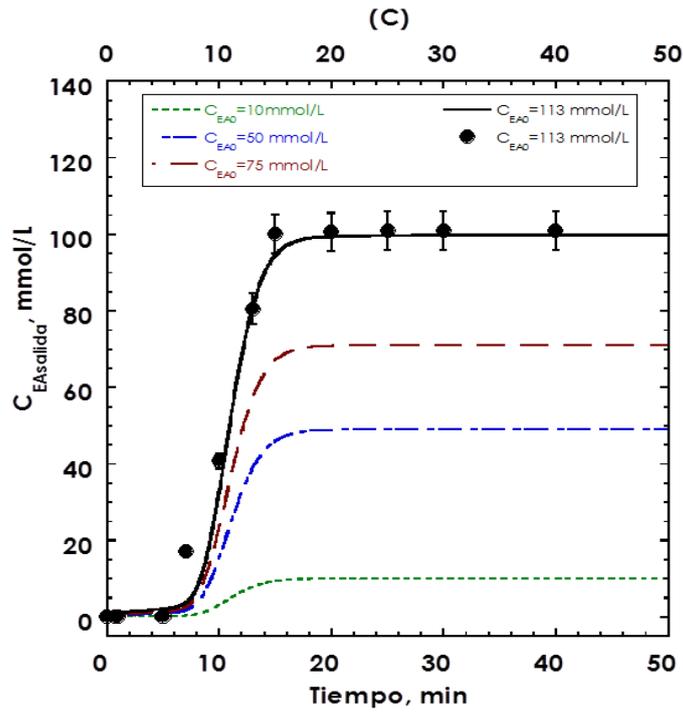


Figura 6-12. Curvas de ruptura obtenidas de la columna empacada con roca dolomita humedecida con aceite residual en agua de formación en condiciones básicas ($pH = 13$).

(C) concentración en la entrada de acetato de etilo y (D) temperatura.

7. Conclusiones generales

Se desarrolló un modelo cinético para la reacción de hidrólisis del acetato de etilo en agua de formación, se observó como el modelo cinético ajusta los datos experimentales de todas las condiciones evaluadas en esta investigación.

Se determinó el coeficiente de partición (K_{EA}) del trazador entre el aceite y el agua de formación, observándose que es un parámetro importante para cuantificar con éxito el aceite contenido en un YNF utilizando trazadores de partición y pruebas de trazadores de pozo único. Las variaciones encontradas en esta investigación se puede deber, por un lado, a la falta de éxito en la obtención de procedimientos experimentales precisos y reproducibles para la determinación del coeficiente de partición y por otra parte, a la termodinámica de concentraciones iniciales obteniendo valores grandes que conducen a coeficientes de actividad no ideales (γ). Sin embargo, al utilizar concentraciones iniciales bajas se obtiene una precisión aceptable en la determinación del coeficiente de partición (K_{EA}), esto no es posible cuando la partición del acetato de etilo se estudia a condiciones de yacimiento, debido a que las concentraciones son muy altas a esas condiciones. A pesar de lo anterior, los coeficientes de partición presentados son aparentes debido al efecto termodinámico en sus cálculos, podrían utilizarse para modelar el coeficiente de partición del acetato de etilo.

Se evaluaron diferentes modelos de isothermas de adsorción para determinar las constantes de equilibrio y la capacidad máxima de adsorción del trazador sobre la roca de yacimiento, obteniéndose que el modelo basado en la isoterma de Langmuir—Freundlich fue el más confiablemente para evaluar los datos experimentales obtenidos.

Se desarrolló un modelo cinético de adsorción del trazador sobre la roca dolomita, encontrándose que los experimentos en régimen transitorio sugieren que un yacimiento naturalmente fracturado requiere ser modelado a partir de la cinética de adsorción y no solamente por el modelo isotérmico de adsorción como incorrectamente está reportado en la literatura.

Se evaluó y modeló el comportamiento del trazador en un tanque agitado operado por lotes y en un lecho empacado observándose la predominancia de los mecanismos cinéticos y de partición sobre el mecanismo de adsorción.

Los estudios de sensibilidad paramétrica en el lecho empacado mostraron que la longitud de la columna y la velocidad de flujo de entrada son las variables que afectan el comportamiento de la columna

La cuantificación de un aceite residual en un yacimiento naturalmente fracturado mediante el método de prueba de trazadores de pozo único, se debe basar esencialmente en el desarrollo de un modelo capaz de describir todos los mecanismos involucrados. La mayoría de los modelos desarrollados en la academia o en la industria pierden confiabilidad debido a que han sido construidos a partir de suposiciones poco claras de estudios específicos que involucran algunos fenómenos presentes dentro de los yacimientos naturalmente fracturados.

La interacción del acetato de etilo con agua de formación, roca (dolomita) y el aceite residual aún es objeto de debate. Este estudio basado en experimentos de laboratorio y a escala tipo banco, da ciertas ideas y conocimiento sobre la relevancia de la hidrólisis y la cinética de adsorción de acetato de etilo en una prueba de trazadores de pozo único. Estos mecanismos deben ser analizados a nivel de yacimiento para no ser despreciados.

También es importante considerar que las metodologías de ingeniería propuestas en este estudio pueden ser convenientes y confiables para aplicarlas a nivel de yacimiento.

Referencias

- [1] Acevedo Muñoz, A. (2005). *Determinación de los coeficientes de partición de mono terpenos y sesquiterpenos y sus análogos oxigenados, usando microextracción en fase sólida y cromatografía de gases*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- [2] Adams, M. A. (1986). *Tracer developments: results of experimental studies*. In: *Proceedings of the Eleventh Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*. Stanford University, Stanford, C.A.
- [3] Adams, M. M.-H. (1992). Thermal stabilities of aromatic acids as geothermal tracers. *Geothermics*, 21, 323-339.
- [4] Agca, C. P. (1990). Modelling and analysis of tracer flow in oil reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 4(1), 3-19.
- [5] Agency, U. E. (1999). *Understanding Variation in Partition Coefficient K_d Values*. EPA 402-R-99-004A.
- [6] Aguilera, R. (1995). *Naturally Fractured Reservoirs*. Tulsa, Oklahoma: PennWell Books.
- [7] Aifantis, E. (1980). On the Problem of Diffusion in solids. *Acta Mechanica*.
- [8] Allison, S. B. (1991). Analysis of field tracers for reservoir description. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 5, 173–186.
- [9] Asakawa, K. (2005). *A Generalized Analysis of Partitioning Interwell Tracer Tests*. Ph.D. Dissertation. Graduate School of the University of Texas at Austin, Austin, TX.

- [10] Barenblatt, G., & Zheltov, I. y. (1960). Basic Concepts in the Theory of Seepage of Homogenous Liquid in Fissured Rocks. *Sov. Appl. Math. Mech.*, 24-5.
- [11] Behrens, H. G. (2009). Tracer properties and spiking results from geothermal reservoirs. *In 34th Workshop on Geothermal reservoir Engineering*, 1-8.
- [12] Bennion, D. T. (1995). Applications for tracers in reservoir conformance predictions and initial saturation determinations. 14.
- [13] Bjornstad T., D. O. (2001). Interwell tracer technology in oil reservoirs state of the art. *Paper presented at the First International Congress on Tracers and Tracing Methods*, (pág. 8). Nancy, France.
- [14] Boggs, P. T. (1989). Algorithm 676 ODRPACK: Software for Weighted Orthogonal Distance Regression. *ACM T. Math Software*, 15, 348-364.
- [15] Bognø, T. (2008). *Impacts on oil recovery from capillary pressure and capillary heterogeneities*. University of Bergen.
- [16] Branton, P. U. (2010). Ethyl Acetate Adsorption onto Activated Carbon. *Adsorption Science & Technology*, 28(10), 895-902.
- [17] Brown, W. (1959). *Tracer for Injected Water in a Waterflood*. Publication no. 3 112 182.
- [18] Bursali, N. E. (2006). *Process improvement approach to the saponification reaction by using statistical experimental design*.
- [19] Carey, F. A. (2013). *Química Orgánica*. McGrawill.
- [20] Castillo-Araiza, C. O.-G.-G.-V.-M. (2015). Effect of diffusion on the conceptual design of a fixed-bed adsorber. *Fuel*, 149, 100-108.

- [21] Chang, P. W. (1978). Orthogonal collocation on finite elements for elliptic equations. *Mathematics and Computers in Simulation*, 20(2), 83-92.
- [22] Che-Galicia, G. M.-V.-M.-A. (2014). Modelling of a Fixed Bed Adsorber Based on an Isotherm Model or an Apparent Kinetic Model. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 13, 539-553.
- [23] Cinco, L. &. (1985). The Pressure Transient Behavior of Naturally Fractured Reservoirs With Multiple Block Size. *SPE 14168*.
- [24] Cooke, C. (1971). Method of Determining Fluid Saturations in Reservoirs. *Publication no.3590932*.
- [25] Coronado, M. &. (2011). An analytical model for inter-well tracer tests in lenticular oil reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 77(2), 189-193.
- [26] Coronado, M. &.-S. (2008). Analytical model for tracer transport in reservoirs having a conductive geological fault. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 3-4(62), 73-79.
- [27] Coronado, M. R. (2011b). Double-porosity model for tracer transport in reservoirs having open conductive geological faults: Determination of the fault orientation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 78(1), 65-77.
- [28] Cotte, F. D. (2011). Modeling single well injection-withdrawal (SWIW) test for characterization of complex fracture-matrix systems. *In 13th International High-Level Radioactive Waste Management Conference 2011. 1*, págs. 90-97. IHLRWMC 2011.

- [29] Damjanac, B. &. (2015). Application of distinct element methods to simulation of hydraulic fracturing in naturally fractured reservoirs. *Computers and Geotechnics*(71), 283-294.
- [30] Das, K. S. (2011). Kinetic studies on saponification of ethyl acetate using an innovative conductivity-monitoring instrument with a pulsating sensor. *International Journal of Chemical Kinetics*, 43(11), 648-656.
- [31] De Klerk, A. (2003). Voidage variation in packed beds at small column to particle diameter ratio. *AIChE Journal*, 49(8), 2022-2029.
- [32] De oliveira, M. J. (1964). Equilibrium thermodynamics. *Journal of the Franklin Institute*, 278(5), 358.
- [33] De Swaan, A. (1976). Analytic Solutions for the Determination of the Naturally Fractured Reservoirs Properties by Well Testing. *SPEJ*.
- [34] Deans, H., & Mut, A. (1997). Chemical tracer studies to determine water saturation at Prudhoe Bay. *SPE Reserv. Eng.* , 52-57.
- [35] Delgado, J. M. (2006). A critical review of dispersion in packed beds. En *Heat and Mass Transfer/ Waerme-und Stoffuebertragung*.
- [36] Diodato, D. (1994). A Compendium of Fracture Flow Models.
- [37] Du, Y. a. (April 5-7 de 2005). Interwell Tracer Tests : Lessons Learned From Past Field Studies. *SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition*, 1-9.
- [38] Dudukovic, M. P. (1999). Multiphase reactors-revisited. *Chemical Engineering Science*, 54(13-14), 1975-1995.
- [39] Dutta, A. L.-A. (2015). Cadmium (II), Lead (II), and Copper (II) Biosorption on Baker's Yeast (*Saccharomyces Cerevesiae*). *Journal of*

Environmental Engineering. American Society of Civil Engineers(C6015002).

- [40] Falade, G. K. (1987). *Mathematical Analysis of Single-Well Tracer test*. Standfor, C.A. USA.
- [41] Finlayson, B. (1981). *Nonlinear analysis in Chemical Engineering*. U.S.A.: Mc Graw Hill.
- [42] Froment, G. (1987). The kinetics of complex catalytic reactions. *Chemical Engineering Science*, 42(5), 1073-1087.
- [43] García Sandoval, I. (2014). *Pruebas de trazadores químicos en la estimación de la saturación de aceite residual*. Ciudad de México: Tesis de licenciatura, UNAM.
- [44] Ghergut, I. B. (2012 a). Single-Well and Inter-Well Dual-Tracer Test Design for Quantifying Phase Volumes and interface Areas. In *PROCEEDINGS, Thirty-Seventh Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, 10.
- [45] Ghergut, I. S. (2007). Tracer tests evaluating hydraulic stimulation at deep geothermal reservoirs in Germany. In *Thirty-Second Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, 1-7.
- [46] Giansanti, A. (2008). Thermodynamics of small systems. *AIP Conference Proceedings*, 970, 155-164.
- [47] Green, C. A. (2007). Development of a methodology for hydraulic fracturing models in tight, massively stacked, lenticular reservoirs. *SPE-Hydraulic Fracturing Technology Conference 2007*, 2007, 380-393.

- [48] Gupta, V. K. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *Journal of Environmental Management*.
- [49] Hall, S. (1993). Single Well tracer test in aquifer characteriation. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 2(13), 118-124.
- [50] Hanor, J. (1987). *Origin and migration of subsurface sedimentary brines*. Short Course 21, Society for sedimentary geology (SEMP), Tulsa, OK.
- [51] Hernández, C. O. (2002). *Salinidad en los acuíferos de la sonda de Campeche*. Reporte interno, PEMEX, Campeche.
- [52] Hernández, I. (2013). *Desarrollo de un flujo de trabajo enfocado a yacimientos naturalmente fractrados para los campos de México*. México: Tesis de licenciatura, UNAM, F.I.
- [53] Huseby, O. S. (2012). Single well chemical tracer test- fast and accurate simulations. *Society of Petroleum Engineers- SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia 2012, OGWA - EOR: Building Towards Sustainable Growth*, 2, 823-834.
- [54] Huseby, O. S. (2013). Simulation and interpretation of inter-well tracer tests. *EPJ Web of Conferences*, 50, 1-5.
- [55] Huseby, O. V. (2009). Natural and conventional tracers for improving reservoir models using the EnKF approach. *Paper SPE 121190 Presented at the 2009 SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference and Exhibition.*, 22.
- [56] Hutchins, R. S. (1992). *Tracer Chemicals for Use in Monitoring Subterranean Fluids*. Publication no. 5 246 860.

- [57] Jaree, A., & Nuammaneerat, C. (2010). A kinetics study in CSTR using simultaneous temperature scanning and composition modulation: The alkaline hydrolysis of ethyl acetate . *Canadian Society for Chemical Engineering*.
- [58] Jensen, C. L. (1983). Matrix Diffusion and its Effect on the Modeling of Tracer returns from the Fractured Geothermal Reservoir at Wairakei, New Zealand. *Proceedings Ninth Workshop Geothermal Reservoir Engineering*, 323-329.
- [59] Jiménez-Islas, H., & López-Isunza, F. (1999). Modelamiento matemático de los procesos de transferencia de momentum, calor y masa en medios porosos. *Tesis doctoral*. México: Universidad Autónoma Metropolitana.
- [60] Jin, L. J. (2015). Modeling and interpretation of single well chemical tracer test (SWCTT) for pre and post chemical EOR in two high salinity reservoirs. *SPE Production and Operations Symposium Proceedings, 2015-January*, 342-350.
- [61] Joly, A. &. (2009). Linear driving force models for dynamic adsorption of volatile organic compound traces by porous adsorbent beds. *79*, 3492-3499.
- [62] Kazemi, H. (1969). Pressure Transient Analysis of Naturally Fractured Reservoirs with Uniform Fracture Distribution. *SPEJ*, 451-458.
- [63] Köhne, J. M. (2009). A review of model applications for structured soils: a) Water flow and tracer transport. *Journal of Contaminant Hydrology*, 104(1-4), 4-35.

- [64] L. Balland, L. E.-M. (1999). A genetic algorithm with decimal coding for the estimation of kinetic and energetic parameters.
- [65] Leo, A. H. (1971). Partition coefficients and their uses. *Chemical Reviews*, 6(71), 525.
- [66] Levenspiel, O. (2002). Modeling in chemical engineering. *Chemical E*, 57(22-23), 4691-4696.
- [67] Lugo Ruiz, M. (2010). *Discretización de la porosidad de los yacimientos naturalmente fracturados*. México: Tesis de licenciatura, UNAM, F.I.
- [68] M.D. Grau, J. N. (2002). Comparative study of two chemical reactions with different behaviour in batch and semibatch reactors. *Chemical Engineering Journal*.
- [69] Manjare, S. &. (2006). Studies on adsorption of ethyl acetate vapor on activated carbon. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 19(45), 6563-6569.
- [70] Marcos, J. C. (1998). Variation of penicillin acylase partition coefficient with phase volum ratio in poly(ethylene glycol)-sodium citrate aqueous two-phase systems. *Journal of Chromatography B: Biomedical Applications*, 1-2(711), 295-299.
- [71] Marquardt, D. W. (1963). An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 11, 431-441.
- [72] Mijáilov, V. (1978). *Ecuaciones diferenciales en derivadas parciales*. Moscú: MIR.

- [73] Morris, C. M. (2008). Sorption and desorption characteristics of the dye tracer, Brilliant Blue FCF, in sandy and clay soils. *Geoderma*, 146(3-4), 434-438.
- [74] Olivares, P., & F., G. (2012). *Oportunidades de desarrollo de los campos maduros, a partir de la Reforma Energética*. Ciudad de México: Tesis de licenciatura, UNAM.
- [75] Ortega, N., & Núñez, O. (2012). Adsorción de aldehídos insaturados sobre TiO₂. *Av. Cien. Ing.*, 1(3), 81-91.
- [76] Ortiz, M. I. (1989). Integral kinetic analysis from temperature programmed reaction data: alkaline hydrolysis of ethyl acetate as test reaction. *Thermochimica Acta*, C(141), 169-180.
- [77] Ptak, T. P. (2004). Tracer tests for the investigation of heterogeneous porous media and stochastic modelling of flow and transport- A review of some recent developments. *Journal of Hydrology*, 294(1-3), 122-163.
- [78] Qasem F., G. R. (2002). Tracer response in partially fractured reservoirs. *Pet. Sci. and Tech.*, 20(9-10), 915-938.
- [79] Raheim, A. S. (1986). Natural Tracer for Secondary Recovery Water. *Publication no. 4 743 761*.
- [80] Ramírez, J. S. (2008). *Pruebas de Trazadores en la Recuperación de Hidrocarburos*. México, D.F.
- [81] Rangel, E. (Agosto 2012). ¿Dónde está la siguiente cuadrilla para enfrentar los próximos retos de E&P?, *Energía a Debate*. México.

- [82] Reynolds, W. R. (1991). Zeolite and clay-mineral induced resistivity in simulated reservoir sand. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2(5), 163-172.
- [83] Rhee, S. K. (2011). Partitioning tracer method for quantifying the residual saturation of refined petroleum products in saturated soil. *Environmental Earth Sciences*, 8(64), 2059-2066.
- [84] Rosenbrock, H. H. (1960). An Automatic Method for Finding the Greatest or Least Value of a Function. *Comput. J.* (3), 175-184.
- [85] Salimi, H. &. (2010). Upscaling in vertically fractured oil reservoirs using homogenization. *Transport in Porous Media*(98-99), 21-53.
- [86] Sallam, K. I. (2007). Antimicrobial and antioxidant effects of sodium acetate, sodium lactate and sodium citrate in refrigerated sliced salmon.
- [87] Salmar, S., Kuznetsov, A., & al., e. (2013). Kinetic sonication effects in light of molecular dynamics simulation of the reaction medium . *Ultrasonics Sonochemistry*.
- [88] Sandiford, B. (1967). *Method for Tracing the Flow of Water in Subterranean Formations*. Publication no. 3 508 875.
- [89] Saniford, B. K. (1973). *Method for Tracing the Flow of Water in Subterranean Formations*. Publication no. 3 851 171.
- [90] Sepehmoori. (1990).
- [91] Serres-Piole C., P. H.-T. (2012). Water Tracers in oilfield applications: Guidelines. *J. of Pet. Sci. and Eng.* , 22-39, 98-99.
- [92] Shampine, L. F. (1986). Some Practical Runge-Kutta Formulas. *Mathematics of Computation*, 46(173), 135.

- [93] Sheely, C. (1997). *Single well surfactant test to evaluate surfactant floods using multi tracer method*. Canada.
- [94] Shook G.M., P. G. (2009). Determining reservoir properties and flood performance from tracer test analysis. *Paper SPE 124614 Presented at the 2009 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 4-7.*, (pág. 19).
- [95] Singh, A. K. (2012). Numerical simulation of tracer transport in the Altmark gas field. *Environmental Earth Sciences*, 2(67), 537-548.
- [96] Skilbrei, O. H. (1990). Comparison and analysis of radioactive tracer injection response with chemical water analysis into the Ekofisk formation pilot waterflood. *Paper SPE 20776 Presented at the 65th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers.*, 559-569.
- [97] Tang, Z.-L. W.-L.-M. (2015). Study of the effect of porous particules on vapor-liquid equilibrium using the headspace gas chromatography. *AIChE Journal*.
- [98] Tarbuck, E., & Lutgens, F. &. (2005). *Ciencias de la tierra Una introducción a la geología física*. Madrid: Pearson Prentice Hall.
- [99] Tien, C. (1994). *Adsorption Calculations and Modeling*. Butterworth-Heinemann.
- [100] Tomich, J. F. (1973). Single-well tracer method to measure residual oil saturation. *Journal of Petroleum Technology*.

- [101] Torres, R. O. (2012). *Fisicoquímica de la adsorción de piridina de disoluciones acuosas sobre materiales adsorbentes*. San Luis Potosí: Universidad Autónoma de San Luis Potosí (tesis doctoral).
- [102] Veizer, J. P. (1992). Geochemistry of precambrian carbonates: v.late paleoprotozoic($1.8^{+0.2}$ Ga) seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 2487-2501.
- [103] Verma, B. M. (2015). Fundamentals of Carbon Dioxide-Enhanced Oil Recovery (CO₂-EOR)— A Supporting Document of the Assessment Methodology for Hydrocarbon Recovery Using CO₂-EOR Associated with Carbon Sequestration.
- [104] Villadsen, J. V. (1967). Solution of Boundary Value Problems by Orthogonal Collocation. *Chemical Engineering Science*, 11(22), 1483-1501.
- [105] Villadsen, J., & Michelsen, M. (1978). *Solution of differential equation models by polynomial approximation*. New Jersey: Prentice-Hall.
- [106] Wakao, N. &. (1978). Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds. *Chemical Engineering Science*(33), 1375-1384.
- [107] Wakao, N. (1976). Particle-to-fluid transfer coefficients and fluid diffusivities at low flow rate in packed beds. *Chemical Engineering Science*, 12(31), 1115-1122.
- [108] Wang, S. &. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*.

- [109] Warren, J. y. (1963). The Behavior of naturally fractured reservoirs. *SPEJ*, 245-255.
- [110] Weyuker, E. J. (1991). Analyzing partition testing strategies. *IEEE. Transactions on Software Engineering*, 7(17), 703-711.
- [111] Widiatmojo, A. S.-S. (2015). A grid-free particle tracking simulation for tracer dispersion in porous reservoir model. *Journal of Unconventional Oil and Gas Resources*(11), 75-81.
- [112] Wolfenden, R. &. (2011). The "neutral" hydrolysis of simple carboxylic esters in water and the rate enhancements produced by acetylcholinesterase and other carboxylic acid esterases. *Journal of the American Chemical Society*, 35(133), 13821-13823.
- [113] Zemel, B. (1995). Tracer testing :Tracers in the Oil Field. *Development in Petroleum Sciences*, 43, págs. 157-170.

Apéndice 1.

Espectro de Difracción de RX

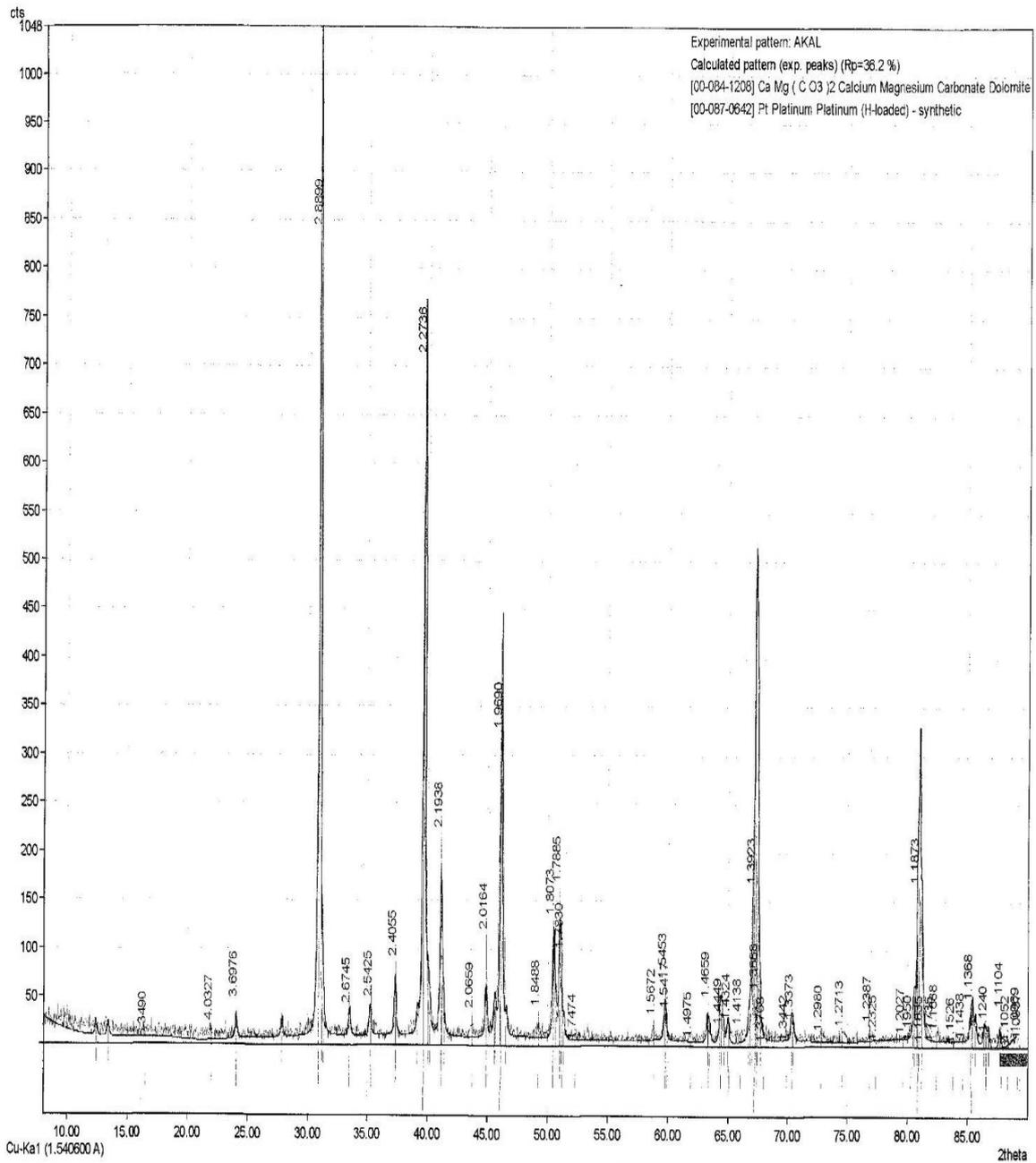


Figura. A1. Indexación del patrón de DRX de la roca utilizada en los experimentos con las reflexiones basales características de $[Ca Mg (CO_3)_2]$, dolomita.

Apéndice 2.

Determinación analítica de trazador y productos de reacción.

Las concentraciones de acetato de etilo y los productos de reacción fueron determinados mediante la técnica analítica de cromatografía de líquidos de alta resolución con detección de índice de refracción con un equipo Hitachi LabChrom Elite® con detector IR (L-2490) con columna Hipler-H 100 mm x 8 micras, flujo de 0.9 mLmin⁻¹ y fase móvil de 0.005 M H₂SO₄, volumen de inyección 10 µL. Temperatura del horno de 323.15 K. Se utilizó estándar externo. Los tiempos de retención para ácido acético o acetato de sodio de 4.4 minutos, 5.8 minutos para etanol y 8.4 minutos para acetato de etilo.

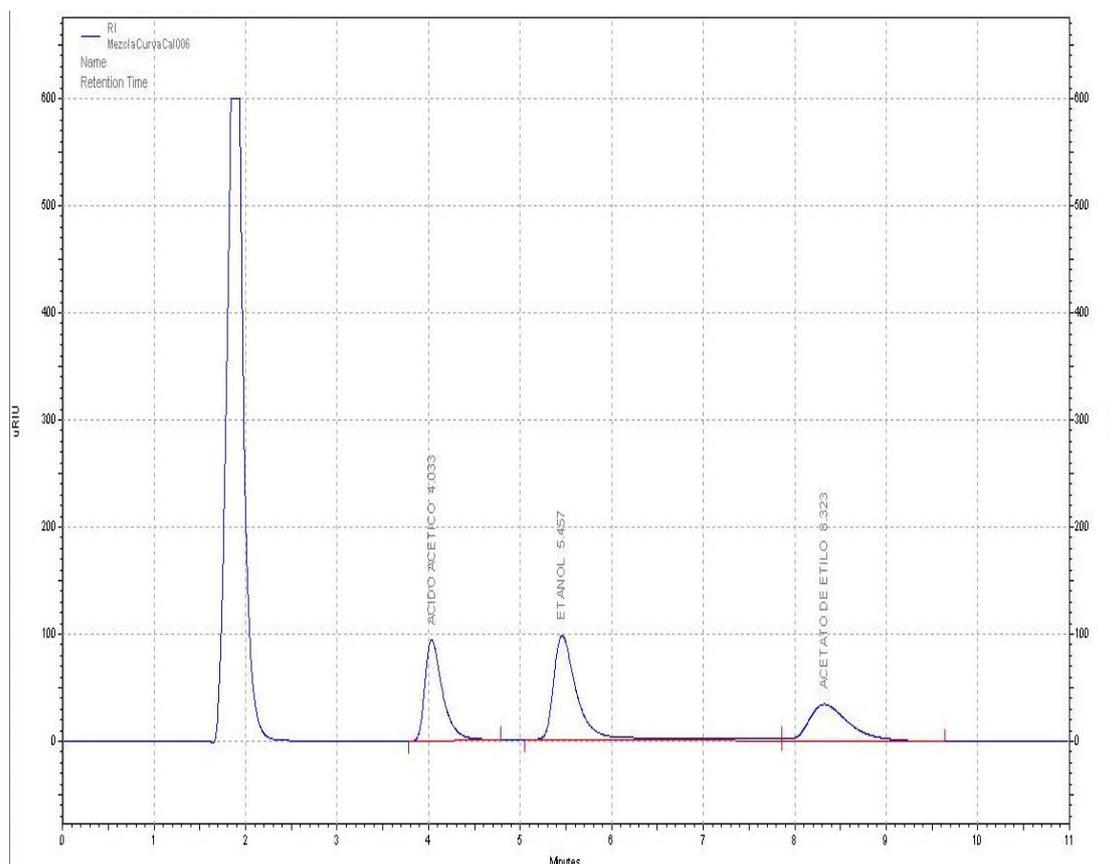


Figura. A2. Cromatograma de ácido acético (4.4 minutos); etanol (5.8 min) y acetato de etilo (8.4 min). Condiciones: columna Hipler-H 100 mm x 8 micras, flujo de 0.9 mLmin⁻¹ y fase móvil de 0.005 M H₂SO₄, volumen de inyección 10 µL.