



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

CARACTERIZACIÓN DE CORRIENTES DE HIDROCARBUROS EN FASE MIXTA PARA LA SIMULACIÓN COMPOSICIONAL DE PROCESO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO PETROLERO
P R E S E N T A:

OCTAVIO BENIGNO RAMÍREZ PLATÓN

DIRECTOR DE TESIS: M.I. NÉSTOR MARTÍNEZ ROMERO
DIRECTOR ADJUNTO: ING. JUAN DE LA CRUZ CLAVEL LÓPEZ



2597410
01476582

MÉXICO, D.F. Octubre del 2000



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



FACULTAD DE INGENIERIA
DIRECCION
60-I-758

SR. OCTAVIO BENIGNO RAMIREZ PLATON
Presente

En atención a su solicitud, me es grato hacer de su conocimiento el tema que propuso el profesor M. I. Néstor Martínez Romero y que aprobó esta Dirección para que lo desarrolle usted como tesis de su examen profesional de Ingeniero Petrolero:

**CARACTERIZACION DE CORRIENTES DE HIDROCARBUROS EN FASE MIXTA PARA
LA SIMULACION COMPOSICIONAL DE PROCESO**

- INTRODUCCION**
- I GENERALIDADES DE LAS PROPIEDADES DE LOS FLUIDOS**
 - II MUESTREO DE CORRIENTES DE HIDROCARBUROS**
 - III ANALISIS DE LABORATORIO DE MUESTRAS DE HIDROCARBUROS**
 - IV METODOLOGIA DE ANALISIS PARA LA CARACTERIZACION DE CORRIENTES DE HIDROCARBUROS EN DOS FASES**
 - V EJEMPLO DE APLICACION**
- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**
REFERENCIAS

Ruego a usted cumplir con la disposición de la Dirección General de la Administración Escolar en el sentido de que se imprima en lugar visible de cada ejemplar de la tesis el título de ésta.

Asimismo, le recuerdo que la Ley de Profesiones estipula que se deberá prestar servicio social durante un tiempo mínimo de seis meses como requisito para sustentar examen profesional.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cd. Universitaria, a 20 de junio del 2000
EL DIRECTOR


ING. GERARDO FERRANDO BRAVO

GFB*RLLR*gtg

P

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

"CARACTERIZACIÓN DE CORRIENTES DE HIDROCARBUROS EN FASE MIXTA PARA LA SIMULACIÓN COMPOSICIONAL DE PROCESO"

Tesis presentada por:

OCTAVIO BENIGNO RAMÍREZ PLATÓN

Director de tesis:

M.I. NÉSTOR MARTÍNEZ ROMERO

Director adjunto de tesis:

ING. JUAN DE LA CRUZ CLAVEL LÓPEZ

JURADO DEL EXAMEN PROFESIONAL

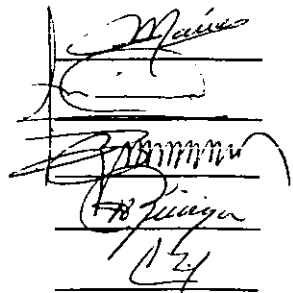
PRESIDENTE: ING. SALVADOR MACÍAS HERRERA

VOCAL: M.I. NÉSTOR MARTÍNEZ ROMERO

SECRETARIO: ING. MANUEL VILLAMAR VIGUERAS

1ER. SPTE.: ING. HORACIO ZÚÑIGA PUENTE

2DO. SPTE.: ING. CARLOS JAVIER LIRA SIL



Handwritten signatures of the jury members over a grid of lines. The signatures correspond to the names listed in the adjacent text: Salvador Macías Herrera, Néstor Martínez Romero, Manuel Villamar Viguera, Horacio Zúñiga Puente, and Carlos Javier Lira Sil.

México, D.F., Octubre del 2000

AGRADECIMIENTOS

A DIOS:

Por darme la sabiduría, la confianza y la paciencia necesarias para lograr todas las metas que me he propuesto.

A MIS PADRES:

Jerónimo Ramírez y Sabina Platón, por haberme inculcado los principios éticos básicos para conducirme con mis semejantes, por su apoyo incondicional y por sus consejos para enfrentar los problemas de la vida.

A SARAÍ:

Porque gracias a esta maravillosa mujer, pude inspirarme para alcanzar mis metas y ser una persona destacada.

A la Universidad Nacional Autónoma de México en especial a la Facultad de Ingeniería por haberme brindado la oportunidad de finalizar una carrera universitaria.

A la Línea de Sistemas de Producción, de la Gerencia de Producción del Instituto Mexicano del Petróleo, por todo el apoyo brindado, tanto económico como tecnológico para la realización de este trabajo. A mi asesor, Juan de la Cruz Clavel López, al M.I. Nicolás Ruiz Fuentes, al Ing. Jorge Alamilla Caballero, a la Biol. Virginia Quintana Reyna y a mis compañeros Becarios.

Al M.I. Néstor Martínez Romero por su interés para que los egresados cada vez sean mejores y competitivos en el mercado laboral y por su asesoría en el presente trabajo.

A todas las Instituciones que de alguna manera contribuyeron en mi formación profesional: Escuela Primaria Federal "Justo Sierra", Escuela Secundaria Federal "Gral. José de San Martín", Escuela Preparatoria No. 26 "Albert Einstein", a la Universidad Autónoma de Guerrero, a la Residencia Autónoma del Estudiante Guerrerense (R.A.E.G.), A la Representación del Estado de Guerrero en la Ciudad de México, a la Subdirección de Tecnología y Desarrollo Profesional de Pemex y muchos otros.

A toda mi Familia y Amigos que me brindaron su apoyo moral, a mi tía Rosalina, a mis hermanas; Paola y Gisela, a mi tío Manuel, a mi tía Eva, a mi primo Mario, haría interminable la lista de personas que me ayudaron y convivieron conmigo, razón por la cual pido disculpas a todas las personas omitidas.

*Como **Ingeniero Petrolero** prometo conducirme basado en el principio de la ética y respeto al individuo.*

" Creo que el conocimiento que he recibido o que pueda recibir de un maestro y de un libro no me pertenece; que se me ha confiado solamente; que pertenece y pertenecerá siempre a la humanidad, la cual produjo tal conocimiento a través de todas las generaciones.

Creo que no tengo derecho a administrar este legado en forma alguna que pudiera perjudicar al género humano, su beneficiario, por lo contrario, creo que es mi deber administrativo únicamente en bien de este beneficiario, de manera que el mundo pueda llegar a ser un lugar más amable, más placentero y mejor en qué vivir".

Credo del Erudito, Dr. John J. Seelman.

CONTENIDO

OBJETIVO	1
INTRODUCCIÓN	2
I GENERALIDADES DE LAS PROPIEDADES DE LOS FLUIDOS	4
I.1 Propiedades del gas	4
I.2 Propiedades del aceite saturado	5
I.3 Propiedades del aceite bajosaturado	6
I.4 Propiedades del agua saturada	7
I.5 Diagrama de fases	7
II MUESTREO DE CORRIENTES DE HIDROCARBUROS	11
II.1 Muestreo en dos fases	11
II.2 Muestreo en el separador	14
II.2.1 Muestreo de aceite	14
II.2.2 Muestreo de gas	17
II.3 Traslado de la muestra	20
II.4 Muestreo de gas y condensado	20
II.5 Muestreo automatizado	20
III ANÁLISIS DE LABORATORIO DE MUESTRAS DE HIDROCARBUROS	21
III.1 <i>Análisis PVT</i>	22
III.1.1 Vaporización instantánea	23
III.1.2 Vaporización diferencial	23
III.1.3 Método convencional	26
III.1.4 Método a volumen constante	26
III.1.5 Separación en etapas	27
III.1.6 Caracterización de los fluidos en el yacimiento	28
III.2 <i>Destilación</i>	37
III.2.1 Teoría de la destilación	37
III.2.2 El diagrama de punto de ebullición	38
III.2.3 Assay	40
III.2.4 Tipos de Assay y curvas de destilación	40
III.2.5 Destilación TBP	44
III.3 <i>Cromatografía</i>	49
3.1 Historia	49
3.2 Técnicas cromatográficas	50
3.3 Cromatografía de gases	52
Descripción del proceso	53
La fase móvil	55
El puerto de inyección	55
La columna de separación	56

El detector	58
El integrador	59
Soporte	60
3.4 Procedimiento de laboratorio y resultados	62
IV METODOLOGÍA DE ANÁLISIS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE CORRIENTES DE HIDROCARBUROS EN DOS FASES	65
IV.1 Toma de muestras	65
IV.2 Medición de corrientes	68
IV.3 Análisis de laboratorios	69
IV.3.1 Metodología convencional	70
IV.3.2 Metodología propuesta	71
Alternativa 1	71
Alternativa 2	72
IV.4 Análisis composicional	72
IV.5 Metodología para la recombinación de corrientes	73
Método 1	73
Método 2	76
Método 3	78
IV.6 Obtención de la relación de solubilidad	80
V EJEMPLO DE APLICACIÓN	84
V.1 Pozo A-1	84
V.2 Análisis de laboratorio	85
Análisis de gas	86
Análisis de aceite	87
V.3 Determinación de la R_s	92
V.4 Recombinación de corrientes del pozo A-1	94
V.4.1 Aplicación de la metodología 2	94
V.4.2 Aplicación de la metodología 3	98
V.5 Análisis de resultados	100
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	101
NOMENCLATURA	103
REFERENCIAS	105

OBJETIVO

Definir una metodología para la recombinación y caracterización de corrientes de hidrocarburos por simulación composicional de proceso, mediante muestreo en el separador y basado en datos de pruebas de laboratorio.

INTRODUCCIÓN

A medida que se va desarrollando un yacimiento, se incorporan diversos equipos a las instalaciones superficiales necesarias para el manejo de la producción de los hidrocarburos. Por lo general las instalaciones no se diseñan adecuadamente debido a la escasa información con que se cuenta, por lo que se presentan posteriormente numerosos problemas tales como: represionamientos que afectan la productividad de los pozos, por la fluctuación de la presión en las líneas de escurrimiento, además de bajas eficiencias en los equipos de bombeo y compresión.

Estos problemas generan la necesidad de rediseñar las instalaciones y como consecuencia de ello la adecuación de las mismas, lo que repercute en una pérdida económica considerable por el alto costo de los equipos.

Por lo tanto para optimizar el diseño de procesos que intervienen en el manejo, tratamiento y transporte de la producción, es necesario conocer las propiedades de los fluidos manejados con un grado de certidumbre que permita obtener los resultados deseados. Estas propiedades normalmente se determinan en el laboratorio mediante el análisis de muestras de fluidos tomadas en el fondo de los pozos o mediante una apropiada recombinación de muestras tomadas en superficie.

Dado que no siempre es posible efectuar el muestreo en el fondo del pozo, debido a diversos factores, como: pérdidas económicas por el tiempo que tarda en realizarse la operación, las complicaciones que se presentan durante la misma, etc., cabe mencionar que este último se agrava en pozos que se encuentran en instalaciones costafuera. Por lo que se ha considerado conveniente efectuar muestreos de aceite y de gas en superficie, para que posteriormente sean caracterizadas en el laboratorio y con datos del aforo del pozo efectuar la recombinación de corrientes por simulación composicional.

Las actividades involucradas en la caracterización de hidrocarburos en superficie, son básicamente los siguientes: muestreo de aceite y de gas, análisis de la muestra en el laboratorio, medición de las corrientes y análisis de los resultados obtenidos en el laboratorio mediante la simulación composicional del proceso.

INTRODUCCIÓN

Todo ello con la finalidad de diseñar los sistemas e instalaciones de producción con la menor incertidumbre posible, mediante el uso de corrientes de hidrocarburos caracterizados adecuadamente en la alimentación de la simulación de procesos, simuladores de flujo multifásico en tuberías, para el diseño y optimización de los sistemas de producción de pozos ya sea mediante el análisis nodal o por medio de la simulación integral de redes de producción.

La primera etapa para la caracterización de hidrocarburos, consiste en obtener una muestra representativa de los fluidos producidos, para lo cual se requiere del conocimiento de la tecnología de los métodos de muestreo existentes para el gas y para el aceite. Una vez que se ha tomado la muestra es necesario tomar las debidas precauciones para su traslado al laboratorio para su análisis.

La segunda etapa consiste en analizar la muestra, para ello es necesario emplear el método o procedimiento de análisis más adecuado, dadas las características particulares de cada muestra. En este trabajo se hace especial énfasis al procedimiento que ha de utilizarse para cada caso en particular. Se explican principalmente tres procedimientos: Análisis de variación de la presión con el volumen y la temperatura (PVT), cromatografía de gases y destilación TBP.

La tercera etapa consiste en caracterizar completamente la corriente de entrada, para ello es necesario, la recombinación de las composiciones de las corrientes de salida, composiciones que se obtienen de los análisis realizados en los laboratorios. Pero para poder recombinar adecuadamente las corrientes es de vital importancia la medición de las corrientes producidas (aforo del pozo). La medición representa una actividad básica dentro del proceso de producción, ya que permite cuantificar los volúmenes de gas o de aceite que se producen. La medición adecuada y precisa de los fluidos producidos permitirá recombinarlos sin problemas. Con los datos que se obtienen de las actividades mencionadas anteriormente se procede a recombinar los fluidos por simulación composicional y de este modo se obtiene la composición de los fluidos producidos por un pozo o un grupo de pozos. Esto será de gran utilidad en el diseño o rediseño del proceso e instalaciones de producción.

Por último se presentan las recomendaciones y conclusiones obtenidas del trabajo.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES DE LAS PROPIEDADES DE LOS FLUIDOS

Las propiedades físicas de los fluidos son parámetros que caracterizan a un fluido y lo hacen diferente de otro. En la industria petrolera los fluidos que se manejan son: gas, aceite y agua de acuerdo a las características del fluido es posible predecir su comportamiento bajo condiciones de presión y de temperatura deseadas.⁽³⁷⁾

Las propiedades de los fluidos están relacionadas entre sí, de tal forma que una propiedad está en función del comportamiento de otras. Por otra parte, todas las propiedades físicas de los fluidos en general, son dependientes o susceptibles de variar con respecto a la presión y la temperatura. Las propiedades de los fluidos se obtienen en el laboratorio a través de numerosos análisis, como son análisis *PVT*, análisis *TBP* (true boiling point), cromatografía de gas (*Gc*), etc. Las principales propiedades que se determinan de las muestras son las siguientes:

I.1 PROPIEDADES DEL GAS^{(2) (3)}

Factor de compresibilidad (*z*)

El factor de compresibilidad es también conocido como factor de desviación del gas o factor *Z*. El factor de compresibilidad del gas es la relación del volumen ocupado por el gas real a las condiciones de presión y temperatura dadas entre el volumen de gas que ocuparía un gas ideal a las mismas condiciones de presión y temperatura.

$$Z = \frac{V_{g \text{ real}} @ \text{ c.f.}}{V_{g \text{ ideal}} @ \text{ c.f.}} \quad (I-1)$$

Densidad del gas (ρ_g)

La densidad se define como la masa de gas por unidad de volumen. La densidad del gas va disminuyendo con el decremento de la presión, debido a que las moléculas se separan cada vez más, por lo tanto se tiene la misma masa con un mayor volumen, la densidad se puede obtener a partir de la ecuación de estado de los gases reales:

$$\rho_g = \frac{PM}{ZRT} \quad (I-2)$$

Factor de volumen del gas (B_g)

Es el volumen de una masa de gas medida a las condiciones de presión y temperatura de interés (condiciones de escurrimiento), dividido por el volumen de la misma masa de gas expresada a condiciones estándar.

$$B_g = \frac{\text{Vol. de gas @ c.e}}{\text{Vol. de gas @ c.s}} \quad (1-3)$$

Viscosidad del gas (μ_g)

La viscosidad es una medida de la resistencia al flujo del fluido en el medio por el que se transporta. Usualmente la viscosidad está dada en unidades de centipoise (gr/cm.seg). Este término de viscosidad es llamado viscosidad dinámica, diferente a la viscosidad cinemática, la cual es definida como la viscosidad dinámica entre la densidad del fluido y su unidad es el stoke (cm^2/seg).

$$\mu = \frac{\mu \text{ (cp)}}{\rho \text{ (gr/cm}^3\text{)}} \quad (\text{cm}^2/\text{seg}) \quad (1-4)$$

1.2 PROPIEDADES DEL ACEITE SATURADO⁽²⁾**Relación de solubilidad (R_s)**

Es el volumen de gas que se encuentra disuelto a las condiciones de presión y temperatura a la que sea evaluada, por cada barril producido, ambos medidos a condiciones estándar.

$$R_s = \frac{\text{Vol. de gas disuelto @ c.s}}{\text{Vol. de aceite @ c.s}} \quad (1-5)$$

Factor de volumen del aceite (B_o)

El factor de volumen del aceite, es la relación del volumen de aceite a condiciones de yacimiento o escurrimiento (conteniendo gas disuelto), contra el volumen de aceite medido a condiciones estándar.

$$B_o = \frac{\text{Vol. de aceite + gas disuelto @ c.y}}{\text{Vol. de aceite @ c.s}} \quad (1-6)$$

Viscosidad del aceite (μ_o)

La viscosidad del aceite es definido como la relación del esfuerzo de corte actuando en un punto del fluido, el cual es necesario para mantener un gradiente unitario de velocidad, perpendicular al plano de corte. También se define como la resistencia al flujo.

Densidad relativa del aceite (γ_o)

La densidad relativa del aceite, es definida como la relación de la densidad del líquido entre la densidad del agua, ambas tomadas a la misma temperatura y presión.

$$\gamma_o = \frac{\rho_o}{\rho_w} \quad (1-7)$$

Densidad del aceite en grados API

El Instituto Americano del Petróleo (API) adoptó una escala especial para expresar la densidad relativa del aceite de los productos del petróleo.

$$API = \frac{141.5}{\gamma_o} - 131.5 \quad (1-8)$$

I.3 PROPIEDADES DEL ACEITE BAJOSATURADO⁽¹⁾⁽²⁾

También se determinan las propiedades del aceite bajosaturado, las principales son:

- Presión de saturación (P_b)
- Factor de volumen del aceite bajosaturado
- Densidad del aceite bajosaturado
- Compresibilidad del aceite (C_o)
- Viscosidad del aceite bajosaturado (μ_{ob})

I.4 PROPIEDADES DEL AGUA SATURADA⁽¹⁾

Factor de volumen del agua (B_w)

El factor de volumen del agua, es la relación del volumen de agua a condiciones de yacimiento o escurrimiento (conteniendo gas disuelto), contra el volumen de agua medido a condiciones estándar.

$$B_w = \frac{\text{vol. de agua c.y}}{\text{vol. de agua c.s}} \quad (I-9)$$

Densidad del agua saturada

La densidad del agua es la relación de la masa del fluido entre su volumen.

$$\rho_w = \frac{m}{v} \quad (I-10)$$

Solubilidad del gas en el agua (R_{sw})

La solubilidad del gas es la relación entre el gas disuelto y el agua de formación.

$$R_{sw} = \frac{\text{vol. de gas disuelto}}{\text{vol. de agua}} \quad (I-11)$$

Viscosidad del agua saturada (μ_w).

La viscosidad del agua se define como la resistencia del agua a fluir, para calcular la resistencia del agua es importante tomar en cuenta la concentración de cloruro de sodio.

Además de estas propiedades se determinan otras propiedades comunes tanto del aceite como del gas, los cuales se mencionan a continuación.

I.5 DIAGRAMA DE FASES⁽⁴⁾

Un diagrama de fases es una gráfica presión-temperatura, la curva que se genera de la unión de la curva de puntos de rocío con la curva de puntos de burbuja se llama envolvente de fases, el diagrama de fases se divide en tres regiones: la región líquida, la región gaseosa y la región líquido-gas. Cada mezcla de hidrocarburos encontrada en un yacimiento tendrá un diagrama de fase característico, el cual

permanecerá constante, mientras permanezca constante la proporción de componentes en la mezcla, sufriendo modificaciones cuando se altera la proporción de componentes. Por lo tanto, un yacimiento puede ser clasificado de acuerdo a su diagrama de fases, ver fig. I-1. En un diagrama de fases como el anterior se manejan los siguientes conceptos:

Curva de burbujeo.- es la curva formada por la unión de los puntos en los cuales al disminuir un poco la presión a temperatura constante se forma la primera burbuja en la mezcla de hidrocarburos.

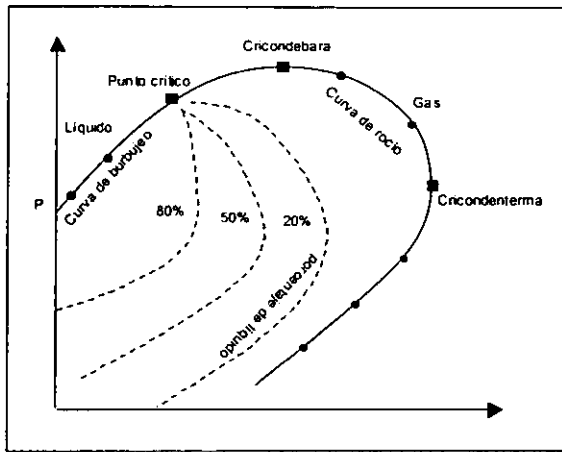


Fig. I-1 Diagrama de fases

Curva de rocío.- es la curva formada por la unión de los puntos en los cuales al disminuir un poco la presión a temperatura constante desaparece la última gota de líquido en la mezcla de hidrocarburos.

Punto crítico. - Es el punto en donde se unen las curvas de burbujeo y de rocío.

Cricondebara. - Es la máxima presión a la que las dos fases (gas y líquido) coexisten en equilibrio.

Cricondenterma. - Es la máxima temperatura a la que las dos fases coexisten en equilibrio.

Isoterma crítica. - Es la línea paralela al eje de la presión y que pasa por el punto crítico. Esta línea ayuda a limitar las regiones de líquido y de gas del diagrama.

Región de líquido. – Es la región en la que se tienen sólo líquidos, está situada fuera de la envolvente de fases y a la izquierda de la isoterma crítica.

Región de gases. – Es la región en la que sólo se tienen gases, se encuentra fuera de la envolvente de fases y a la derecha de la isoterma crítica.

Región de dos fases. –Es la región en la que se encuentran todas la combinaciones de temperatura y de presión en la que la mezcla de hidrocarburos puede permanecer en dos fases en equilibrio. Se localiza dentro de la envolvente de fases.

Curvas de calidad. – Son las curvas que se encuentran dentro de la región de dos fases indican el porcentaje total de hidrocarburos que se encuentran en estado líquido y todas inciden en el punto crítico.

El diagrama de fases de cada yacimiento varía de acuerdo al tipo de los fluidos producidos, la fig. I-2 muestra el diagrama de fases para cada tipo de yacimiento.⁽⁴⁴⁾

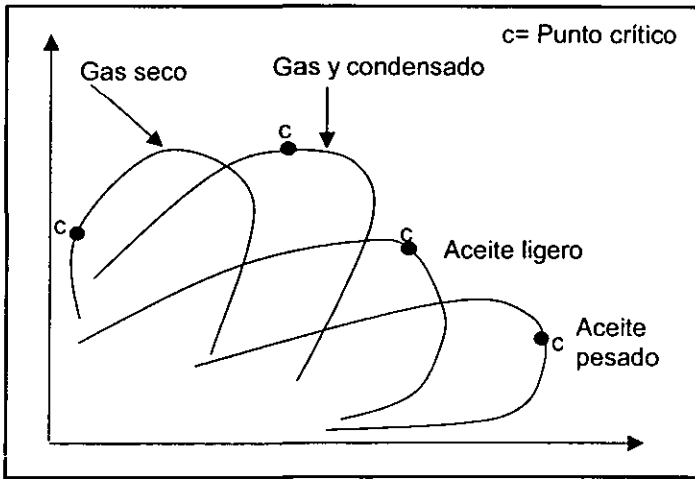


Fig. I-2 Diagrama de fases de diferentes yacimientos⁽⁴⁸⁾

Fracciones

Las fracciones son los cortes que se obtienen a través de un proceso de destilación, un corte se obtiene calentando la muestra a un cierto rango de temperatura, durante el proceso de destilación se pueden obtener hasta siete cortes.

Curva de destilación

La curva de destilación es una gráfica de temperatura contra % volumen destilado. Se obtienen a través de un proceso de destilación, ver fig. I-3.

Composición

Los hidrocarburos están formados básicamente por mezclas químicas, que contienen principalmente carbono e hidrógeno, y en menor cantidad otros elementos como: nitrógeno, azufre y oxígeno. Además las mezclas de hidrocarburos contienen impurezas que se determinan en los análisis de laboratorio, %sal, %sedimentos, %agua, %metal, etc.

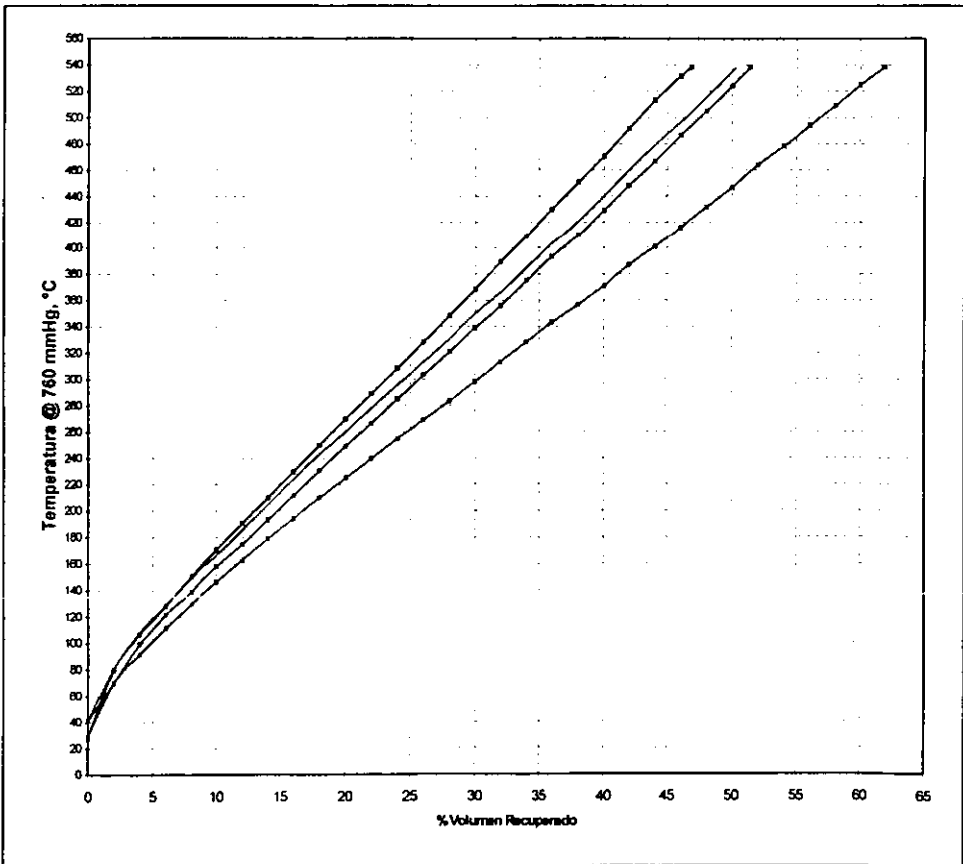


Fig. I-3 Curvas de destilación típicas.

CAPÍTULO II

MUESTREO DE CORRIENTES DE HIDROCARBUROS

El muestreo de los fluidos en ductos, es una de las actividades que tiene que realizar el Ingeniero de Producción para posteriormente enviarlo al laboratorio para su caracterización por diferentes métodos. Esta actividad también proporciona la información necesaria para conocer las características particulares de cada crudo que se puede obtener de las variadas producciones de hidrocarburos.

La importancia radica también en que los resultados obtenidos se utilizarán para diseños y optimización de los sistemas de producción de pozos e instalaciones superficiales de producción. Por tal razón un muestreo debe tener la mayor representatividad posible, por lo que se requiere efectuarlo de acuerdo a las normas establecidas. A continuación se explican cada uno de las actividades que se tienen que realizar para obtener una muestra representativa de los fluidos que son transportados a través de los ductos.

Con el método que se explica a continuación es posible obtener muestras de gas y líquido que están siendo producidos en los separadores, al mismo tiempo que se efectúan medidas exactas y precisas de los gastos de gas y aceite en el separador que prevalecen durante la operación del muestreo. Cuando se emplean sistemas de separación de etapas múltiples, las muestras que se obtienen del separador de alta presión con los separadores de baja presión, son recombinadas en el laboratorio con la finalidad para reproducir una muestra que sea representativa del yacimiento. Las especificaciones para el muestreo de corrientes se encuentran en las normas *API/ASTM D-4057*.

II.1 MUESTREO EN DOS FASES

Probador de muestreo ⁽⁵⁾

Su función es retirar de la corriente de flujo una porción que sea representativa de dicha corriente, los diseños de los probadores más comunes se muestran en la Fig. II-1.

- 1) un tubo extendido en el centro de la línea y biselado a un ángulo de 45 grados con la cara corriente arriba.

- 2) Un radio largo en forma de codo o un tubo curvado, se coloca en el centro de la tubería y el orificio está en posición de la corriente arriba.
- 3) Un tubo cerrado en la parte superior con el orificio cerca del cierre y que es colocado en el centro de la tubería y el orificio está en contracara corriente arriba.

Localización del probador

Cuando el fluido es muestreado no siempre es homogéneo, el lugar la posición y el tamaño del probador de muestreo podría ser tal que minimice alguna separación de agua y partículas pesadas que podrían hacer la concentración diferente de la muestra recogida que la corriente original. El probador siempre debe estar en posición horizontal para prevenir el escurrimiento de la muestra a la corriente principal.

El punto de muestreo debe estar tan cerca como sea posible al punto donde el aceite pasa al receptor de muestras. La línea de muestreo podría ser tan corto como sea posible y deberá ser limpiado antes que alguna muestra sea tomada, para controlar el gasto a la cual la muestra es tomada, el probador podría ser adaptado con válvulas o tapón de corcho.

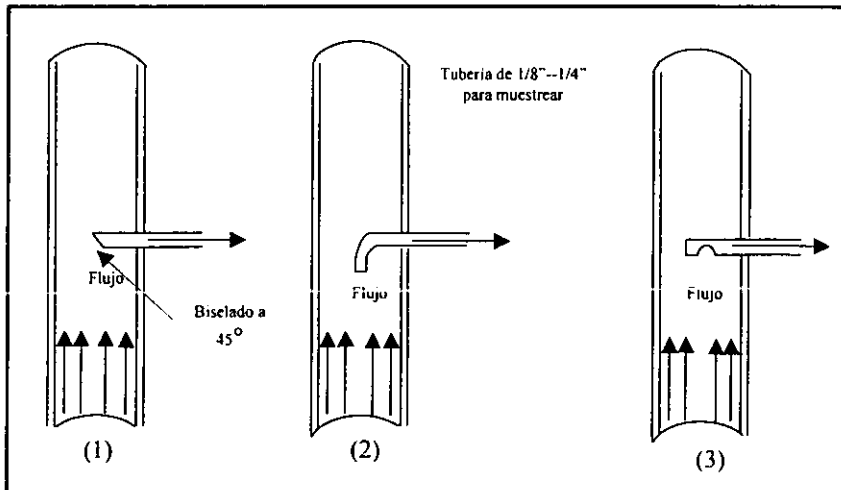


Fig. II-1 Diferentes posiciones de los probadores

Procedimiento⁽⁵⁾⁽⁶⁾

1. Ajustar la válvula o tapón de corcho del probador de muestreo, de tal manera que la corriente estacionaria es retirada del probador, cada vez que sea posible, el gasto de la muestra retirada podría ser tal que, la velocidad de flujo del líquido del probador es aproximadamente igual al promedio de la velocidad lineal de la corriente de flujo a través del ducto.
2. Medir y guardar el gasto de la muestra retirada como galones por hora (o litros por hora)
3. Desviar la corriente de la muestra al contenedor de la muestra continuamente o intermitentemente. Para proveer una cantidad suficiente de muestra para análisis.

En muestreos de aceite crudo y otros productos petroleros, una muestra de 250 ml o más, puede ser tomado cada hora o menos. Por acuerdo mutuo, el periodo de muestreo o tamaño de la muestra, o ambas, puede ser variado para ajustar la porción de la muestra. Es importante que el tamaño de la muestra y los intervalos entre las operaciones de muestreo sean uniformes para un gasto de flujo uniforme. Cuando el gasto de flujo de la corriente principal es variable, variar el gasto de muestreo de acuerdo con dicha variación, así que la cantidad de muestra retirada está dada siempre por la cantidad de fluido que pasa por el punto de muestreo en la corriente principal.

1. - Tomar la muestra de petróleo crudo en un contenedor cerrado y después mezclar las muestras y tomar muestra combinada para propósitos de prueba. Almacenar el contenedor de la muestra en un lugar fresco, y seco; evitar exponerlo directamente a la luz del sol.
2. - Alternativamente, el muestreo en línea puede ser tomado en intervalos regulares y pruebas individuales. La prueba individual puede resultar de un promedio aritmético, ajustando por variación en gastos de flujo durante todo el periodo de tiempo.
3. - Con cualquier procedimiento, etiquetar la muestra siempre y entregarlo al laboratorio en el contenedor en el cual fue recogido. La etiqueta debe contener la siguiente información.

- Hora y fecha
- Nombre del muestrador
- Número o nombre del contenedor
- Marco y grado del material
- Símbolo de referencia o número de identificación.
- Temperatura de muestreo
- Presión de muestreo

Este método puede proporcionar una buena muestra si se aplica adecuadamente, pero tienen las siguientes desventajas:⁽⁴⁷⁾

1. Cuando solamente una pequeña cantidad de líquido está presente o la velocidad es baja los líquidos tienden a fluir a lo largo de las paredes.
2. Muchos pozos, particularmente de gas y condensado, tienden a producir momentáneamente líquido, por lo tanto se requiere de mucho tiempo para efectuar el muestreo.
3. Un buen equipo y un buen operador son necesarios para obtener buenos resultados.

II.2 MUESTREO EN EL SEPARADOR⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾

II.2.1 *Muestreo de aceite*

El método más adecuado de muestreo en dos fases es el uso de muestreo en separadores, solamente se requiere de dispositivos de medición y puntos de muestreo, es conveniente que el muestreo del líquido sea efectuado antes de la válvula de control de nivel del separador para evitar el "flasheo del líquido", los análisis de las muestras de gas y de aceite, así como sus gastos son recombinados para obtener la composición de la corriente de entrada al separador. Existen diferentes métodos para muestreo de aceite: desplazamiento a presión constante, muestreo a condiciones de equilibrio, y muestreo por expansión y circulación.

a) **Desplazamiento a presión constante**

El volumen de aceite necesario para un análisis PVT es generalmente menor que el de gas. El muestreo debe hacerse desplazando mercurio a presión constante. El procedimiento de muestreo es el siguiente: se hace la conexión con una línea de alta presión entre el pozo y la botella de muestreo, misma que está llena de mercurio o agua salada, y en posición vertical (ver Fig. II-2). La válvula inferior de la botella debe estar equipada con una conexión T, un manómetro y una válvula para obtener flujo mínimo (válvula de aguja), se abre la válvula del separador con el objeto de tener llena la tubería de producción, se desplaza a la altura de la válvula (V-1) un volumen de fluido suficiente para llenar la botella de muestreo. Posteriormente se abren las válvulas (V-1) y (V-2) el manómetro de la botella debe marcar la presión igual a la presión en la línea. Entonces se abre ligeramente la válvula (V-3) para desplazar lentamente el mercurio de la botella y reemplazarlo con el fluido por muestrear.

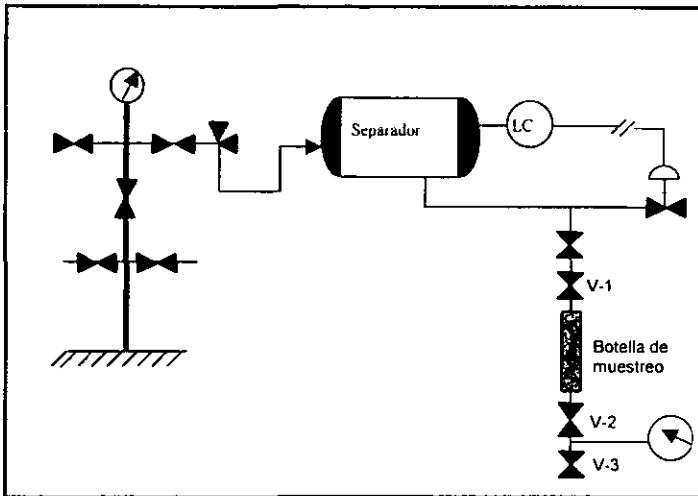


Fig. II-2 Desplazamiento a presión constante.

Durante la operación la presión del manómetro de la botella debe permanecer constante. El muestreo debe concluir cerrando la válvula (V-2) cuando se hayan dejado en la botella de muestreo de 50 a 100 cm³ de mercurio, se cierra la válvula (V-1) y la operación de muestreo habrá concluido. Por lo general se requieren dos muestras del mismo fluido.

b) Muestreo a condiciones de equilibrio

La botella de muestreo debe llenarse con gas del separador, siguiendo uno de los procedimientos ya mencionados. El equipo debe colocarse como se indica en la figura II-3, se purga primero la línea de conexión del separador hasta la válvula (V-1) de la botella de muestreo. Posteriormente se abren las válvulas (V-1) y (V-2), estando la botella a la presión del separador, y abriendo un poco la válvula (V-3), se purga el gas mismo que será reemplazado por el líquido. Como ambos fluidos estuvieron en equilibrio en el separador, no existirá intercambio de fases en la botella; así como la presión en los manómetros, tanto del separador como de la salida de la botella, deben mantenerse constantes. Se suspende el desplazamiento antes de que el aceite llegue al tope de la botella para mantener un casquete de gas por la razón mencionada anteriormente. El inconveniente de este método es que no se conoce la cantidad de líquido muestreado y que en laboratorio la muestra obtenida tenga que ponerse a las condiciones de presión y temperatura a la que fue muestreado para eliminar el exceso de gas. ^{(4),(2)}

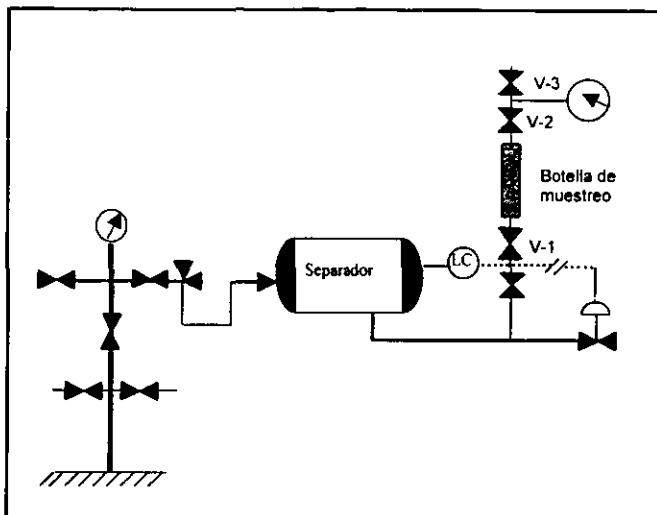


Fig. II-3 Muestreo a condiciones de equilibrio

c) Muestreo por expansión y circulación

La botella de muestreo debe llenarse con gas del separador, siguiendo uno de los procedimientos ya mencionados. Con este método la botella debe estar invertida como se muestra en la Fig. II-4, no es necesario purgar la línea. Cuando las válvulas (V-2) y (V-3) estén abiertas y cerradas respectivamente se abre ligeramente la válvula (V-1) y se llena completamente la botella hasta que la presión en el manómetro sea igual a la del separador.- posteriormente se abre completamente la válvula (V-2) y abriendo la válvula (V-3) ligeramente se desplaza a presión constante un volumen de aceite suficiente para llenar la botella y la línea de conexión y luego se cierran las válvulas (V-2) primero y después (V-1). Se debe crear un casquete de gas, pero este casquete no puede formarse purgando simplemente una pequeña cantidad de aceite, ya que la composición del aceite cambia durante la purga a causa de la degasificación ocasionada por la caída de presión.⁽⁴⁾⁽²⁾⁽¹⁾

Para crear un casquete de gas, se conecta una línea entre la sección de gas del separador y la válvula (V-3), se desplaza una pequeña cantidad de aceite a la presión que se haya hecho el muestreo, el que será reemplazado por el gas que está en equilibrio con aquel, y para eliminar el excedente se lleva a cabo como se mencionó anteriormente.

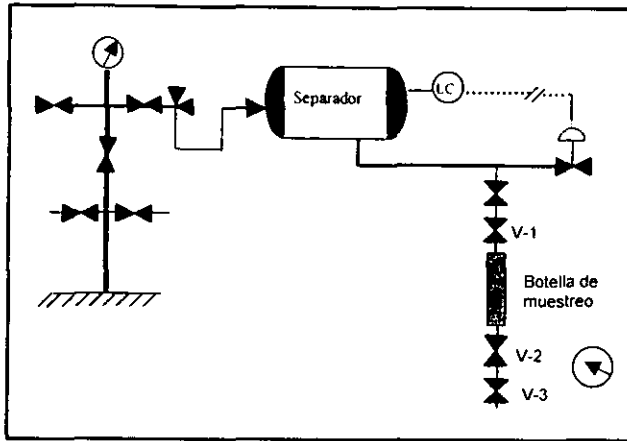


Fig. II- 4 Muestreo por expansión y circulación

II.2.2 Muestreo de gas ⁽⁶⁾⁽⁸⁾

a) Desplazamiento a presión constante

Cuando las botellas son de poca capacidad (un litro) se recomienda el muestreo con desplazamiento de mercurio y con botellas con mayor capacidad del mencionado anteriormente, el mercurio debe reemplazarse por agua, el procedimiento es el siguiente: se hace la conexión de la botella de muestreo en posición vertical con una línea de alta presión, la botella está llena con mercurio o agua salada (Fig. II-5).

La válvula inferior de la botella debe estar equipada con una conexión T, un manómetro y una válvula para obtener flujo mínimo (válvula de aguja), se abre la válvula de la línea con el objeto de tener llena la línea de gas, se desplaza a la altura de la válvula (V-1) un volumen suficiente de aceite para llenar la botella de muestreo. Posteriormente se abren las válvulas (V-1) y (V-2) el manómetro de la botella debe marcar la presión igual a la presión en la línea de gas. Entonces se abre ligeramente la válvula (V-3) para desplazar lentamente el mercurio de la botella y reemplazarlo con el fluido a muestrear. Durante la operación la presión del manómetro de la botella debe permanecer constante. El muestreo debe concluir cerrando la válvula (V-2) cuando se hayan dejado en la botella de muestreo de 50 a 100 cm³, de mercurio, cerrar la válvula (V-1) y la operación de muestreo habrá concluido. Por lo general se requieren dos muestras del mismo fluido.

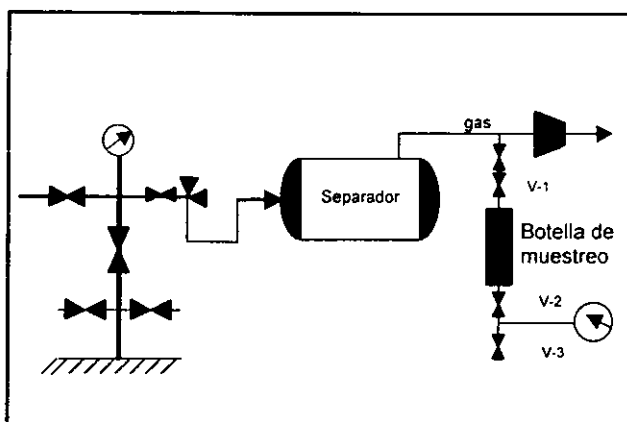


Fig. II-5 Desplazamiento a presión constante

b) Con botella a vacío

Una vez que previamente se ha hecho vacío a la botella, la posición de ésta debe hacerse como se muestra en la Fig. II-6. El manómetro se conecta directamente a la línea que viene del separador. Estando abierta la válvula (V-3) el manómetro indica la presión de separación, se purga la línea de las válvulas (V-3) a (V-2) con un volumen mucho mayor a ésta, para eliminar el aire y condensado que pueda quedar. Durante la operación el manómetro debe registrar una presión constante, igual a la presión del separador, para evitar cualquier condensación. Después de purgar la línea se aprieta el conector y se abre ligeramente la válvula (V-2) para introducir el gas a la botella. Cuando está llena a la presión del separador, se cierra la válvula (V-2) y el muestreo habrá concluido (en este caso no hay circulación de fluido a través de la botella).

c) Por expansión y circulación

Si no es posible hacer vacío a la botella, la disposición del equipo debe ser como se indica en la Fig. II-7, semejante al anterior pero con la botella en la posición invertida. No es necesario purgar la línea, puesto que la botella de muestreo está llena también de aire se procede como el caso anterior: se llena completamente la botella abriendo ligeramente la válvula (V-2) una vez que la botella está en la presión del separador, se abre completamente la válvula (V-2), luego, abriendo ligeramente la válvula (V-1) se circula un volumen de gas de por lo menos 5 veces el de la botella de muestreo, para así desplazar el aire contenido en ella.

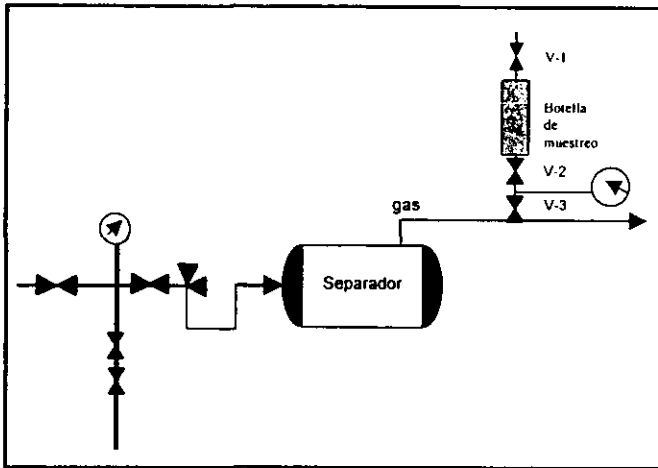


Fig. II-6 Muestreo de gas con botella a vacío

Durante esta circulación, la presión en el manómetro debe mantenerse constante e igual a la presión del separador y posteriormente se cierran las válvulas (V-1), (V-2) y (V-3) respectivamente y la operación de muestreo ha concluido.

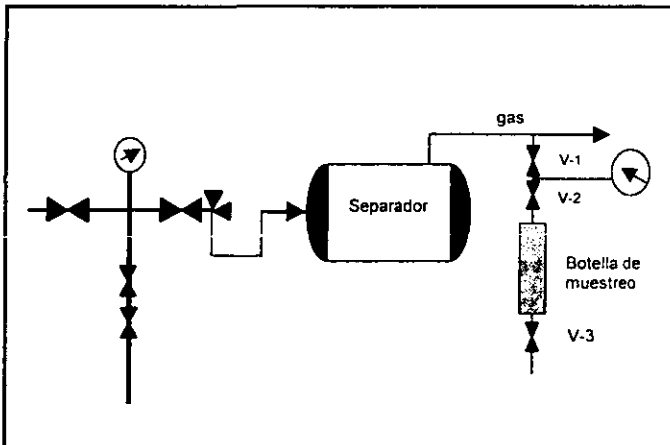


Fig. II-7 Muestreo de gas por expansión y circulación

II.3 TRASLADO DE LA MUESTRA^{(5),(6)}

Después de que se determina la presión de saturación de la muestra es necesario traspasarla del muestreador al recipiente que se va a utilizar para transportarla al laboratorio en donde se efectúan los análisis. Este recipiente llamado "botella de traslado", generalmente consiste de un cilindro de acero inoxidable, de pared gruesa, capaz de resistir una presión interna de 700 kg/cm^2 , con capacidad de 700 ó 1000 cm^3 , el cual, en cada extremo tiene válvulas de aguja iguales o similares a las de cabeza de traspaso.

Se ha escogido al mercurio como fluido desplazante, debido a su alto peso específico puede aprovecharse para facilitar el traspaso. Son dos procedimientos que se utilizan para el traspaso de la muestra: el traspaso forzado y el traspaso por gravedad.

II.4 MUESTREO A POZOS DE GAS Y CONDENSADO^{(7),(9)}

El muestreo de pozos de gas y condensado no se efectúa con los métodos mencionados anteriormente debido a las condiciones existentes tales como: alta relación gas - líquido, alta presión de flujo, volatilidad de los componentes líquidos, etc. por lo que una manera de coleccionar muestras, es colocando un tubo muestreador en el árbol de válvulas que desvía parte del fluido del yacimiento hacia una unidad especial donde se hacen los análisis.

II.5 MUESTREO AUTOMATIZADO⁽⁹⁾

Otro tipo de muestreo es el muestreo automatizado, los muestreadores automatizados se dividen en proporcionales y no proporcionales. Los proporcionales se subdividen en continuos e intermitentes; en los continuos se toman muestras en forma permanente y en los intermitentes por etapas, los muestreadores automatizados proporcionales recogen muestras cuyo volumen es proporcional al gasto del aceite, ya sea variando el volumen de la muestra o cambiando el muestreo de continuo a intermitente o viceversa. Los muestreadores no proporcionales solo se recomiendan en casos donde el gasto de crudo no varía significativamente.

CAPÍTULO III

ANÁLISIS DE LABORATORIO DE MUESTRAS DE HIDROCARBUROS

Un elemento básico de apoyo en la toma de decisiones que afectan la explotación correcta de un yacimiento de hidrocarburos, es la comprensión clara del comportamiento que mostrarán los fluidos durante su trayectoria desde el yacimiento hasta las líneas superficiales de producción. El conocimiento de la propiedades del fluido es muy importante, ya que nos permitirá caracterizar y determinar el comportamiento del yacimiento, estimación de las reservas, el diseño de las instalaciones de producción (baterías de separación y estaciones de compresión) y transporte de los fluidos producidos (tuberías de producción y de escurrimiento).

Para conocer las propiedades de los fluidos producidos, es necesario tomar una muestra representativa; una vez que se ha tomado una muestra del fluido de interés la siguiente etapa es su análisis en el laboratorio para conocer su composición y sus propiedades básicas. Entre las propiedades más importantes a determinar, podemos determinar las siguientes: Factor de volumen del aceite (B_o), factor de volumen del gas (B_g), densidad del gas (ρ_g) y del aceite (ρ_o), contenido de impurezas (%), puntos de ebullición, viscosidad del aceite y del gas, relación de solubilidad en el aceite, compresibilidad del aceite, el factor de compresibilidad (Z), peso molecular promedio, etc.

Para analizar adecuadamente un fluido es necesario el entendimiento de las tecnologías de los métodos de análisis en el laboratorio, las técnicas más utilizadas por la industria petrolera son básicamente tres: Análisis PVT, Destilación TBP, y Cromatografía de gases y de líquidos. Cada uno de estos métodos tiene sus propias particularidades y proporcionan resultados confiables para cierto tipo hidrocarburos. Por lo tanto en este capítulo se explica en qué consiste cada método para poder solicitar el análisis más conveniente, la selección del mejor método para analizar la muestra, nos conducirá a una buena caracterización del fluido.

III.1 ANÁLISIS PVT

La determinación de los parámetros de clasificación de un yacimiento por medio del crudo que producen, se obtienen en el laboratorio a partir de análisis de presión-volumen-temperatura efectuados sobre muestras representativas de los fluidos que contiene el yacimiento. Dichos análisis tratan de simular el comportamiento termodinámico de los hidrocarburos, tanto a las condiciones del yacimiento, como a las de la superficie, sin embargo su comportamiento en el yacimiento puede ser bastante diferente del simulado en el laboratorio.⁽¹⁾ Durante la producción de yacimiento se presentan dos procesos de separación: diferencial e instantánea.

La liberación diferencial está definida como un proceso en el que a cada nivel de presión se le extrae el gas liberado, durante un proceso diferencial la composición del sistema varía continuamente.⁽¹⁾

En contraste, en una liberación instantánea, se conserva todo el gas liberado a cada nivel de presión, se mantiene constante la composición del sistema.⁽¹⁾

Muchas personas creen que la liberación diferencial representa de manera más cercana el proceso de liberación en el yacimiento; pero inmediatamente abajo del punto de burbujeo, mientras la fase gaseosa no alcance la saturación crítica, el proceso es inicialmente una liberación instantánea. Cuando la saturación de gas en el yacimiento alcanza la saturación crítica, el gas comienza a fluir y es removido del yacimiento, presentándose una liberación diferencial. Sin embargo gran parte del gas permanece en el yacimiento cuando la presión baja, lo que corresponde a una liberación instantánea. Entonces se puede observar que en el yacimiento el proceso comienza como una liberación instantánea, llegando a ser una combinación de liberación instantánea y diferencial. Conforme la presión declina, más y más gas fluye, convirtiéndose el proceso en una liberación diferencial, cuando el gas y el aceite entran a la tubería, fluyen juntos hasta el separador. Ahí el gas disuelto se separa del aceite, donde se considera que se tienen condiciones de equilibrio. Ésta es una separación instantánea.⁽¹⁾

La liberación instantánea se simula en el laboratorio con pruebas en separadores, ver Fig. III.1-1. El proceso de liberación en el yacimiento se simula en el laboratorio con una liberación diferencial, ver Fig. III.1-2.

III.1.1 Vaporización instantánea⁽¹⁰⁾

Una muestra de líquido del yacimiento se coloca en una celda en el laboratorio. La presión es ajustada a un valor igual o más grande que la presión inicial del yacimiento, la temperatura se ajusta al valor de la temperatura del yacimiento, el decremento continuo de la presión provoca incrementos en el volumen. El procedimiento se ilustra en la Fig. III.1-1.

La celda es agitada regularmente para asegurarse que el contenido esté en equilibrio. A cada etapa o paso, la presión y el volumen de los fluidos del yacimiento son medidos, el volumen se denomina volumen total V_t . La presión se grafica vs el volumen total, la gráfica reproduce parte de una isoterma de un diagrama presión-volumen.

La presión a la cual la gráfica cambia es la presión en el punto de burbuja de la mezcla. El volumen de este punto es el volumen líquido del punto de burbuja. A menudo se escribe con el símbolo V_{sat} . El volumen del líquido en el punto de burbuja puede ser dividido por la masa del fluido del yacimiento en la celda para obtener el valor del volumen específico al punto de burbuja. El volumen específico en el punto de burbuja también puede ser medido durante otras pruebas, y se usa para corroborar la calidad de los datos. Todos los valores del volumen total, V_t , son divididos por el volumen en el punto de burbuja, y los datos son reportados como volumen relativo, algunas veces se usa V/V_{sat} .

III.1.2 Vaporización diferencial⁽¹⁰⁾

Una muestra de aceite del yacimiento se coloca en una celda en el laboratorio, se ajusta a la presión de burbujeo, y la temperatura se ajusta a la temperatura del yacimiento. La presión se reduce por el incremento del volumen en la celda, y se agita la celda para asegurarse que haya equilibrio entre el aceite y el gas. Entonces, todo el gas es expulsado de la celda mientras la presión en la celda se mantiene constante por reducción de volumen en la celda. El gas se recoge, se cuantifica y se mide su gravedad específica. El volumen del líquido remanente en la celda, V_o , se mide, como se muestra en la Fig III.1-2.

El proceso es repetido en pasos hasta que se alcanza la presión atmosférica, entonces la temperatura se reduce hasta a 60 °F, y el volumen del líquido remanente se mide. Este se llama aceite residual.

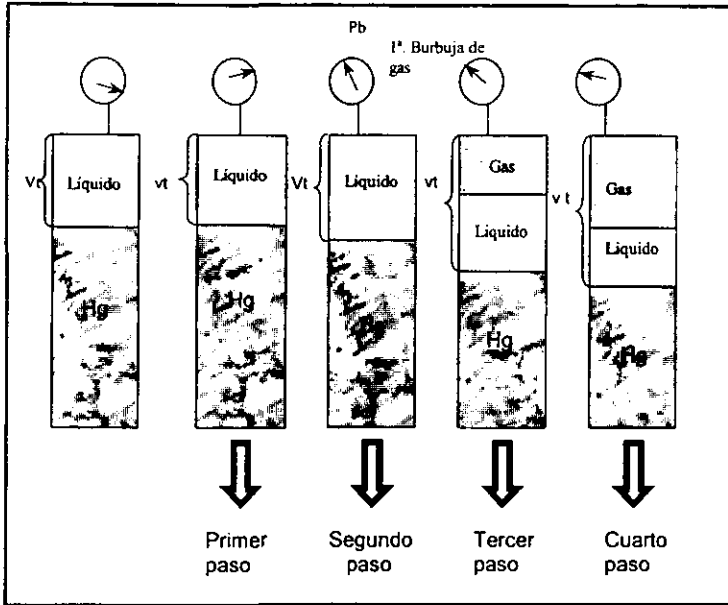


Fig. III.1-1 .Procedimiento de vaporización instantánea

Cada valor de volumen de líquido en la celda, V_o , es dividido por el volumen del aceite residual, este resultado es llamado volumen relativo de aceite y está dado por el símbolo B_{OD} .

El volumen del gas removido durante cada paso es medido a ambas condiciones; atmosférica y condiciones de celda. El factor Z se calcula utilizando la ley de Charles:

$$Z = \frac{V_R P_R T_{sc}}{V_{sc} P_{sc} T_R} \tag{III-1}$$

donde el subíndice R representa las condiciones en la celda. El factor de volumen de la formación del gas removido son calculados con el factor Z , usando:

$$Bg = 0.0282 \frac{ZT \text{ ft}^3 \text{ c.f}}{P \text{ ft}^3 \text{ c.s}} \tag{III-2}$$

El volumen total de gas removido durante el proceso completo es la cantidad de gas en solución al punto de burbuja. Este volumen total es dividido por el volumen de

aceite residual. El símbolo R_{sD_b} representa la cantidad de gas removido por la unidad de aceite residual. El volumen relativo total a cualquier presión, se calcula como:

$$B_{1,D} = B_{oD} + B_g(R_{sD_b} - R_{sD}) \tag{III-3}$$

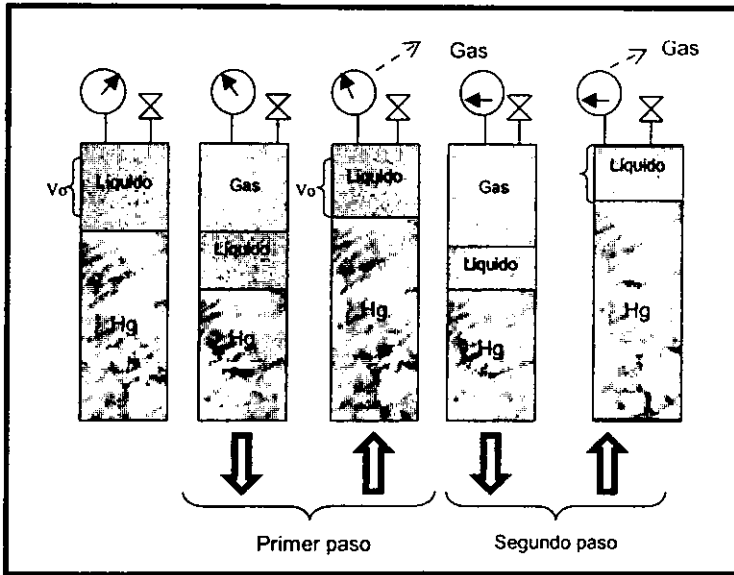


Fig. III.1-2 Procedimiento de vaporización diferencial

Fundamentalmente existen 3 procedimientos de laboratorio para análisis PVT: convencional, a volumen constante y de simulación de condiciones de separación en el campo. Los dos primeros tratan de simular el comportamiento de los fluidos en el yacimiento y el último en la superficie. Los dos que tratan el comportamiento de fluidos en el yacimiento, difieren fundamentalmente en la forma de simular el agotamiento de la presión del yacimiento, debido a la producción. En ambos se efectúa una separación flash a composición total y temperatura del yacimiento constantes, Fig. III.1-1, que consiste en efectuar el cambio de presión, mediante cambios en el volumen ocupado por la muestra; operación en la que se determina con precisión el punto de burbuja o el punto de rocío y, una separación diferencial que simula el agotamiento gradual de la presión del yacimiento.⁽¹¹⁾

III.1.3 Método convencional

En la separación diferencial del método convencional, que se representa en la Fig. III.1-3. durante el agotamiento de la presión del yacimiento se lleva a cabo la extracción del gas total que se libera a presiones menores que la presión de burbuja, dejando únicamente como muestra residual en cada etapa de agotamiento. El aceite con su gas disuelto.

III.1.4 Método a volumen constante

En la separación diferencial en el método a volumen constante durante el agotamiento se extrae sólo una parte del gas liberado a presiones menores que la presión de burbujas o de rocío, manteniendo al final de cada etapa de agotamiento un volumen igual al ocupado por la muestra a la presión de burbuja o rocío; dicho volumen estará formado por aceite con gas disuelto mas un casquete de gas cada más grande, fig. III.1-4.

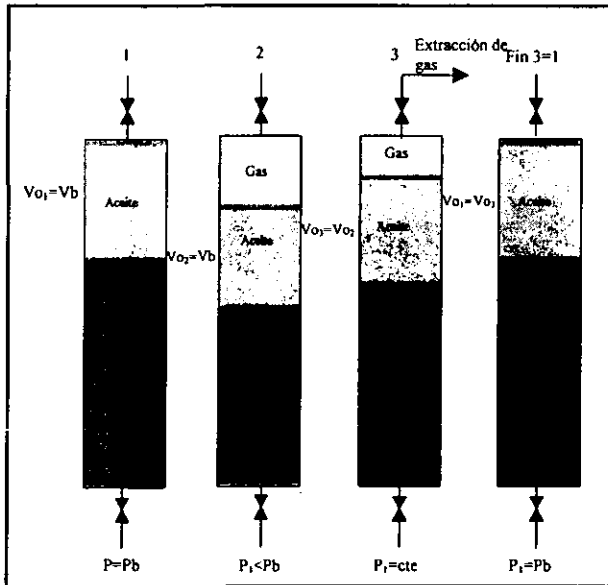


Fig. III.1-3 Separación diferencial en el método convencional

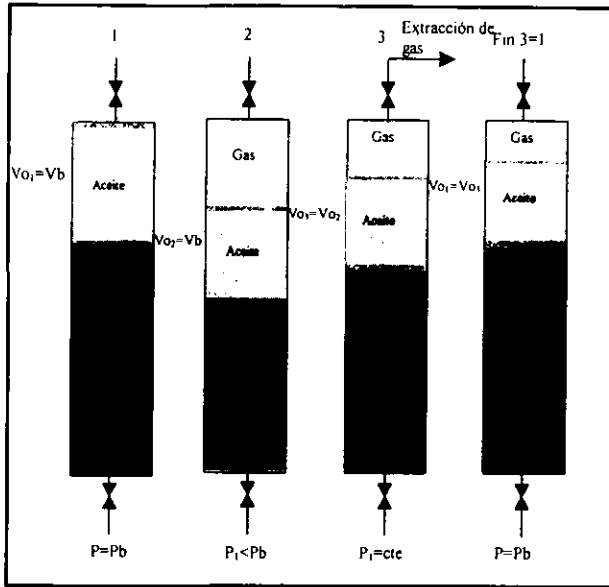


Fig. III.1-4 Sep. diferencial en el mét. a vol. constante

III.1.5 Separación en etapas⁽¹¹⁾

Una muestra de líquido del yacimiento es colocado en una celda en el laboratorio y llevarlo a la temperatura del yacimiento y presión del punto de burbuja. Entonces el líquido es expulsado de la celda a través de dos etapas de separación, fig. III.1-5. La temperatura del separador y del tanque en el laboratorio se ajustan a las condiciones promedios en el campo, la presión del tanque es siempre a la presión atmosférica. La presión en el separador es seleccionado por el operador.⁽⁹⁾

El factor de volumen del aceite se calcula de la siguiente manera:

$$B_{o, sb} = \frac{\text{volumen del líquido expulsado de la celda}}{\text{volumen del líquido que llega al tanque}} \tag{III.4}$$

El subíndice S indica que es resultado de una prueba en el separador, y el subíndice b indica condiciones de punto de burbujeo en el yacimiento. El volumen del líquido es expulsado de la celda y es medido a las condiciones del punto de burbuja. El volumen del líquido en el tanque es medido a condiciones estándar,

La relación gas-aceite, se calcula de la siguiente manera:

$$RGA = \frac{\text{volumen de gas en el separador} + \text{volumen de gas en el tanque}}{\text{volumen de líquido en el tanque}} \quad (III.5)$$

Para n etapas:

$$RGA = \frac{\sum_{i=1}^n q_{gi}}{q_o} \quad (III.6)$$

La gravedad específica del gas en el separador y en el tanque son medidos, además se determina la composición del gas del separador. Finalmente, el factor de volumen en el separador se calcula. Este es el volumen del líquido del separador medido a las condiciones del separador dividido por el volumen de aceite en el tanque a condiciones estándar, SP bb/STB.

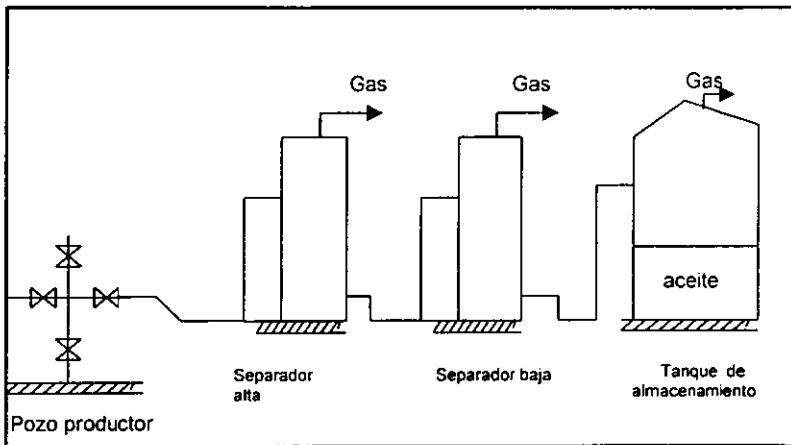


Fig. III.1-5. Simulación de condiciones de operación en campo

III.1.6 Caracterización de los fluidos en el yacimiento⁽¹¹⁾

Los fluidos más fáciles de caracterizar, son los pertenecientes a los yacimientos de gas seco, debido a que, tanto en el yacimiento, como en la superficie nunca caen en la región de dos fases lo que origina que la composición de la mezcla de hidrocarburos, permanezca constante para este tipo de yacimiento, bastará tomar muestras de gas en la superficie y determinar su composición, para que a partir de ella, obtener todos los parámetros de interés. Le siguen en dificultad de

caracterización los fluidos pertenecientes a los yacimientos de gas húmedo, en éstos, los fluidos permanecen en estado gaseosos y con composición constante en el yacimiento; pero al llevarlo a la superficie, caen en la región de dos fases, dando como resultado una producción de gas y líquido a una relación gas-aceite constante durante toda la vida del yacimiento, Fig. III.1-6 para caracterizar estos fluidos, bastará un análisis PVT con agotamiento a volumen constante para ratificar que no existe punto de rocío a T_y , observar los porcentajes de gas producido a medida que se agota la presión y un análisis para simular condiciones de operación en el campo para obtener los rendimientos en la superficie.⁽¹¹⁾

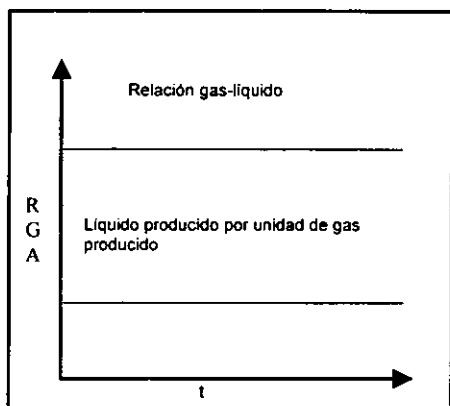


Fig. III.1-6 Yacimiento de gas húmedo

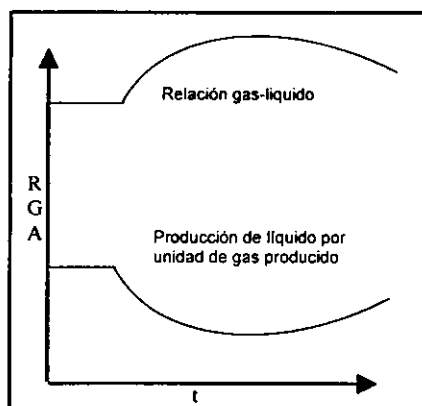


Fig. III.1-7 Yacimientos de gas y condensado.

Los fluidos contenidos en los yacimientos de gas y condensado, presentan dificultades en su caracterización, debido a que el yacimiento, con la disminución de presión ocasionada por la explotación de los pozos, se entra a la región de dos fases, alcanzándose el punto de rocío y presentándose el fenómeno de la condensación retrógrada. Lo anterior, origina que en la superficie la producción exhiba una RGA constante, mientras la presión en el yacimiento permanezca mayor que la presión de rocío; la RGA se incrementará paulatinamente y alcanzará su valor máximo cuando en el yacimiento ocurra la máxima condensación retrógrada, tras haber alcanzado dicho máximo la RGA en la superficie empieza a disminuir cuando ante subsecuentes decrementos de presión se cruza la región de condensación retrógrada, Fig. III.1-7 la caracterización de este tipo de yacimientos, se logra, mediante un análisis PVT con agotamiento a volumen constante, en el que se determina con precisión el punto de rocío a temperatura del yacimiento, adicionalmente se determina el cambio de composición de la fase gaseosa producida, Fig. III.1-8. la caracterización debe complementarse con la simulación del

proceso de separación de fluidos a condiciones de campo para obtener los rendimientos en la superficie, Fig. III.1-7.^{(10),(11)}

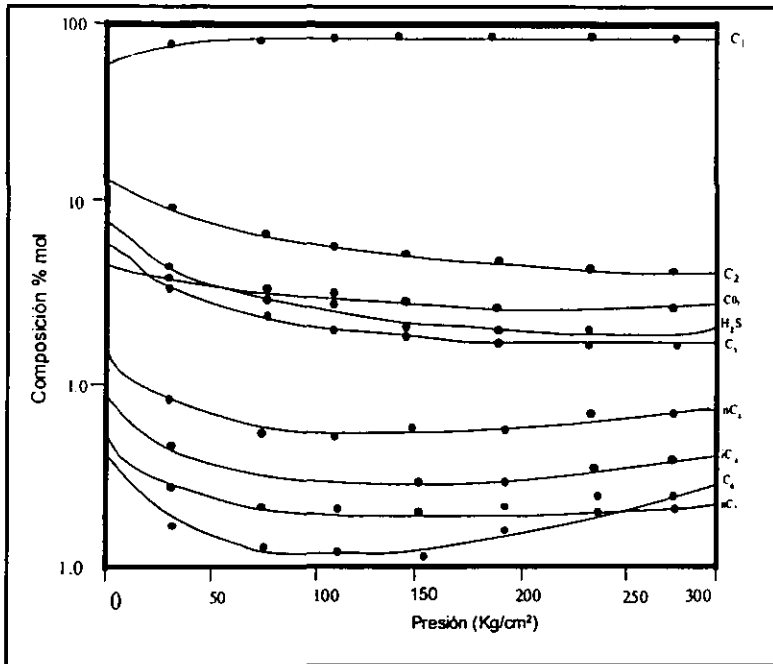


Fig. III.1-8 Variación de la composición del gas con la presión

De los yacimientos de aceite y gas disuelto, los más fáciles de caracterizar, son los de bajo encogimiento, en los que la cantidad de gas liberado del aceite, puede considerarse independiente del procedimiento seguido para simular el agotamiento del yacimiento, Fig. III.1-9 la evolución normal de la relación gas-aceite para este tipo de yacimientos, Fig. III.1-10, es como sigue: se mantiene prácticamente constante, mientras en el yacimiento no se alcanza el punto de burbuja, tiende a disminuir ligeramente cuando se alcanza dicho punto y no se alcanza en el yacimiento la saturación crítica de gas, esto es debido a que el pozo le penetra únicamente aceite cada vez más pobre en gas, al alcanzar la saturación de gas crítica, al pozo empieza a entrar gas y, por efecto de permeabilidades relativas, se reduce exponencialmente la entrada de líquido, al tiempo que la relación gas-aceite en la superficie manifiesta también un incremento de tipo exponencial.⁽¹¹⁾

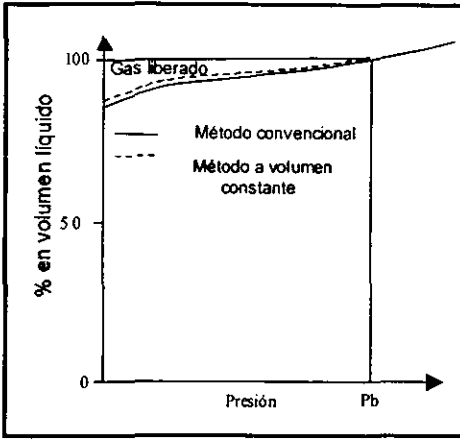


Fig. III.1-9 Yacimientos de aceite bajosaturado. Cantidad de gas liberado y encogimiento de la fase líquida

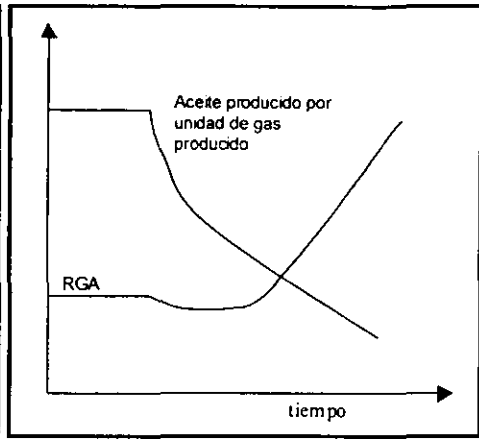


Fig III.1-10 Yacimientos de aceite y gas disuelto de bajo encogimiento.

Como se muestra en la Fig. III.1-11, los valores de los principales parámetros de clasificación no sufren modificaciones importantes derivadas del método de laboratorio empleado para obtenerlos, por tal motivo la mayoría de los laboratorios emplean el método convencional para caracterizarlos. Esto debido a su sencillez, ya que no se necesita equipo especial para la clasificación del volumen de la fase líquida a condiciones de yacimiento.

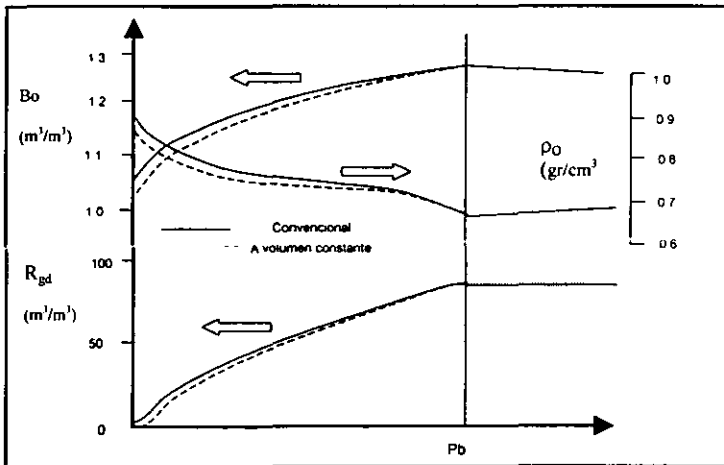


Fig. III.1-11 yacimiento de aceite bajosaturado.

Los yacimientos de aceite y gas de alto encogimiento, presentan grandes dificultades para su caracterización, debido a que la cantidad de gas liberado en el aceite y por consiguiente el encogimiento de la fase líquida, son fuertemente dependientes del procedimiento seguido para simular el agotamiento del yacimiento, Fig. III.1-12.

La evolución de la relación gas-aceite en la superficie, está grandemente influenciada por el número de etapas de separación en el campo y por las condiciones de presión y temperaturas impuestas a cada una de ellas. Para un número de etapas de separación fijo y condiciones fijas de presión y temperatura de separación en cada etapa, la relación gas-aceite medida en el campo, permanece prácticamente constante, mientras en el yacimiento no se alcanza la presión de burbuja; cuando se alcanza ésta, pequeños cambios en el valor de la presión pueden originar cambios drásticos en las saturaciones de las fases líquida y gaseosa en el yacimiento, dando como resultado que la relación gas-aceite medida en el campo, pueda elevarse abruptamente.⁽¹¹⁾

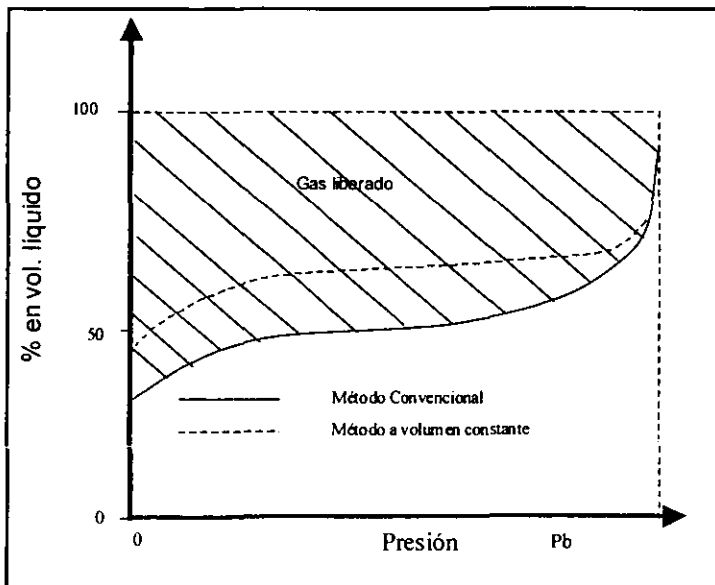


Fig. III.1-12 Yacimientos de aceite saturado

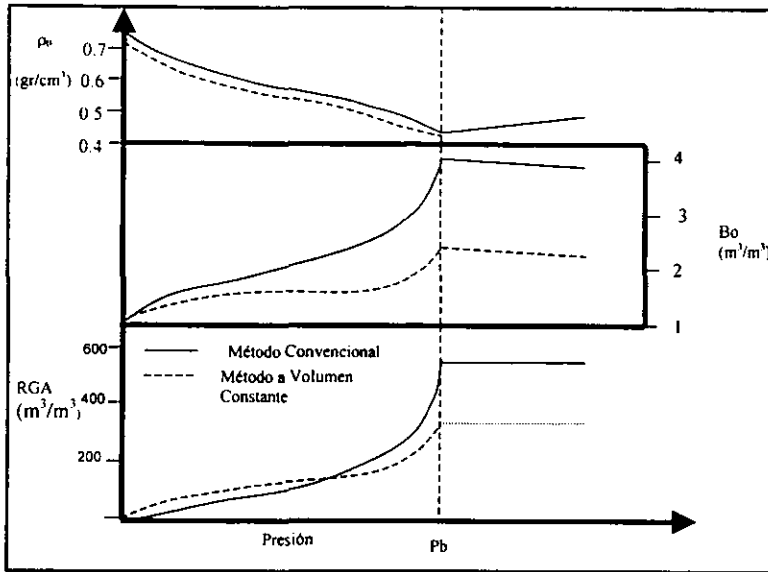


Fig. III.1-13 Yacimientos de aceite saturado

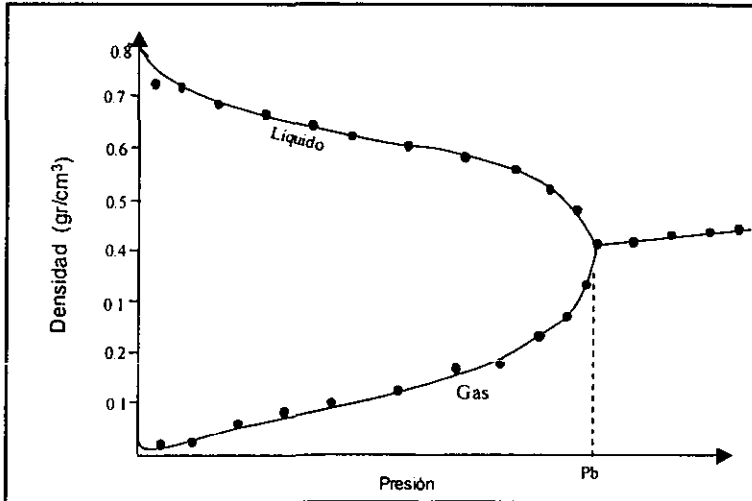


Fig. III.1-14. Variación de la densidad de la fase con la presión

Como se muestra en la Fig. III.1-13, los valores de los principales parámetros de clasificación muestran marcadas diferencias derivadas del método de laboratorio empleado para obtenerlos.⁽¹¹⁾

Puede decirse que el líquido residual al final de un análisis, es mayor cuando se utiliza el método de análisis con agotamiento a volumen constante que cuando se usa el método convencional. También se ha observado que el volumen de líquido residual en tanque; obtenido al simular en el laboratorio la producción en etapas múltiples de separación en el campo, es mayor que en los dos métodos mencionados.

Se cree que la diferencia en volúmenes líquidos en los dos primeros métodos, se debe a la gran concentración de componentes intermedios que existen en los yacimientos de alto encogimiento. El mayor encogimiento del líquido en el método convencional se debe a la extracción total del gas a medida que se libera, cosa que no sucede en el método a volumen constante, donde sólo se extrae una parte; el gas que no se extrae de la celda a medida que se libera, se comporta como un gas y condensado retrógrado y parte condensa un líquido en líquido a medida que disminuye la presión, dando como resultado final un menor encogimiento del líquido. La mayor cantidad de líquido que se obtienen al simular la producción en etapas múltiples de separación en el campo, se considera debida a la reducción gradual de la temperatura al pasar de una etapa de separación a otra, lo que no sucede en los primeros métodos mencionados donde la temperatura del yacimiento permanece constante.⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾

La magnitud de la diferencia de los volúmenes de líquido en el yacimiento, correspondiente a los métodos de análisis mencionados, puede ser tan importante como la del ejemplo mostrado en la Fig. III.1-13. Ante la presencia de valores diferentes a una misma presión para un parámetro dado del yacimiento, cabe preguntar ¿cuál de los métodos representa mejor el comportamiento del fluido en los yacimientos?. La respuesta a tal pregunta no es sencilla, aunque muchos investigadores se inclinan a pensar que el método a volumen constante representa más fielmente la vida productiva de este tipo de yacimientos. Tal análisis, sólo puede llevarse a cabo en celdas de análisis PVT especiales de sección transversal constante, con ventanas que permitan rastrear el comportamiento de la fase de los fluidos y utilizar métodos precisos para realizar la medición indirecta de los volúmenes.

Una dificultad adicional para caracterizar este tipo de yacimientos (aceite de alto encogimiento), surge del hecho que, debido a la alta concentración de componentes intermedios en el gas de extracción durante las etapas de agotamiento, alguna cantidad de líquido condensa al cambiar las condiciones del gas, de las condiciones

de extracción de la celda, presión y temperatura del yacimiento, a las condiciones de medición en el laboratorio, presión y temperatura ambiente; surgiendo la pregunta: ¿el líquido que condensa, debe considerarse como líquido base a condiciones atmosféricas y aumentar se el líquido residual o, llevarse como equivalente gaseoso y aumentarse el gas producido? Ante esta dificultad poco escrito existe, sin que exista acuerdo a al respecto; si la cantidad de líquido condensado del gas es considerable y se aumenta al líquido residual, puede dar lugar a que la gráfica de factor de volumen del aceite tenga valores menores que la unidad a presiones cercanas a la presión atmosférica.

Una característica fundamental de los yacimientos de alto encogimiento, es que a presiones menores, pero cercanas al punto de burbuja, existan cambios drásticos de fase, pudiéndose pasar de 100% en volumen líquido a menos de 60% en solo unos cuantos kg/cm^2 de disminución de presión; dando lugar a que las curvas de relación de solubilidad y de factor de volumen del aceite, Fig. III.1-13, presenten dos concavidades, una a presiones menores, pero cercanas a la presión de saturación, y otra, a presiones mayores, pero cercanas a la presión atmosférica. La concavidad a presiones cercanas a la de saturación no se presenta en los yacimientos de aceite y gas disuelto de bajo encogimiento. ⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾

La cercanía del punto crítico a T_y para este tipo de yacimientos, queda evidenciado por la gran similitud de las densidades de las fases líquida y gaseosa cercanas a la presión de saturación, Fig. III.1-14. ante las circunstancias planteadas, y con la intención de caracterizar con parámetros realistas el comportamiento de los yacimientos de aceite y gas disuelto de alto encogimiento, se recomienda que:

1. Los valores numéricos resultantes de aplicar las definiciones clásicas al cálculo de los parámetros básicos: factor de volumen del aceite, (m^3 de líquido a condiciones de yacimiento por m^3 de líquido a condiciones en la superficie), y relación de solubilidad (cantidad de gas disuelto por unidad de líquido a cualquier condición de presión y temperatura del yacimiento). Cuando ambos volúmenes se miden a condiciones base en la superficie, se tomen con las reservas que se derivan de su correcta interpretación, ya que la magnitud de los volúmenes involucrados en tales cálculos, depende fuertemente del método seguido en el laboratorio para simular el agotamiento del yacimiento y de las condiciones de separación impuestas en el campo.
2. Se siga el análisis el método de análisis PVT con agotamiento a volumen constante para determinar los volúmenes líquidos ocupados por los fluidos en el yacimiento.
3. Como volumen líquido ocupado por los fluidos a condiciones base en la superficie, se tome un volumen equivalente al que se obtendría en un análisis de

simulación de condiciones de operación en el campo a las condiciones que se piensen implantar.

4. Caracterización de los fluidos de un yacimiento

Para efectuar un análisis PVT es necesario tener una muestra representativa de los fluidos producidos, se recomienda efectuar muestreo en el fondo del pozo. Se puede utilizar una muestra de los fluidos producidos en la superficie solamente en el caso de que la presión del yacimiento se encuentre arriba de la presión de saturación. Los principales datos que proporciona un análisis PVT se muestran en la Tabla III.1-1

Tabla III.1-1 principales propiedades que proporciona un PVT

PROPIEDADES	VALOR
Presión de saturación a Ty	216 kg/cm ²
Compresibilidad promedio a Ty	1.180*10 ⁻⁴ (1/kg/cm ²)
Expansión térmica del aceite original	0.0005973 (1/°C)
Factor de volumen del aceite a Pb	1.202(m ³ /m ³)
Relación gas disuelto aceite a Pb	71.60 (m ³ /m ³)
Densidad del aceite a Pb	.8407 (gr/dm ³)
Viscosidad del aceite a Pb	8.39 (cp)
Factor de volumen del gas	6.252*10 ⁻³ (m ³ /m ³)
Densidad del gas a c.y.	0.1201 (gr/cm ³)
Factor de desviación "Z"	.8863 (adim.)
Densidad relativa del gas	.6710 (aire=1)
Contenido de CO ₂ en el gas	0.521 (%Mol)
Contenido de H ₂ S en el gas	0.000 (% Mol)
Etano líquido en el gas	0.617 (GPM)
Propano y más pesados en gas	1.974 (GPM)
Poder calorífico bruto del gas	1171.23 (BTU/p ³)
Densidad del aceite residual	0.9512 (gr/cm ³)
Viscosidad del aceite residual	45 (cp)@ 102 °C
Compresibilidad del aceite residual	0.00006034 (1/kg/cm ²)
Expansión térmica del aceite residual	0.0006908 (1/°C)

III.2 DESTILACIÓN

Desde el siglo pasado se ha estado utilizando la destilación del petróleo crudo, para obtener derivados que fueran útiles como la gasolina, queroseno, etc., en la actualidad la destilación todavía se lleva a cabo para diferentes fines. A nivel comercial se destilan grandes cantidades de crudo, separándolo en pequeñas mezclas con propiedades similares que en procesos todavía más complejos se separan en sustancias específicas, los cuales son muy requeridos por la industria moderna. A nivel laboratorio la destilación se usa para conocer las propiedades físicas de los hidrocarburos producidos en los pozos y de esta manera optimizar los procesos requeridos para su producción, tratamiento, transporte y almacenamiento, las principales propiedades que se determinan en la mezcla son propiedades físicas (densidad, peso molecular, viscosidad, índice refractivas) y también propiedades volátiles (punto de ebullición, presión de vapor, etc.), también es posible conocer el volumen, peso y fracciones de los componentes presentes en la mezcla llamados pseudocomponentes.⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾

III.2.1 Teoría de la destilación

Punto de ebullición

Los puntos de ebullición de los componentes orgánicos son importantes porque determinan otras propiedades, un líquido ebulle cuando su presión de vapor es igual a la presión atmosférica, la presión de vapor se determina por la energía cinética de las moléculas. La energía cinética está relacionada con la temperatura, la masa y el movimiento de las moléculas, cuando la temperatura alcanza el punto de ebullición. El promedio de la energía cinética de las partículas líquidas es suficiente para disminuir las fuerzas de atracción que sujetan a las moléculas en el estado líquido, entonces estas moléculas se rompen y pasan del estado líquido al gaseoso.⁽¹⁴⁾

La presión de vapor se presenta cuando se alcanza un equilibrio entre moléculas en el estado gaseoso y las moléculas en el estado líquido. Cuando las moléculas en el estado líquido tienen suficiente energía cinética. Las moléculas con más independencia en movimiento individual logran tener suficiente energía cinética (velocidad) para escapar a bajas temperaturas. La presión de vapor podría incrementarse y por lo tanto los componentes pueden ebullicir a bajas temperaturas.

Las moléculas que están fuertemente sujetadas unas con otras debido a una gran variedad de fuerzas intermoleculares no pueden moverse fácilmente y por lo tanto, no pueden reunir la energía cinética suficiente para poder escapar del estado líquido al estado gaseoso. Debido a lo anteriormente explicado las moléculas con fuerzas intermoleculares fuertes (peso molecular alto) tienen punto de ebullición alto, ver tabla III-2.1. Esto es una consecuencia del incremento de energía cinética necesario para romper los enlaces intermoleculares, así que las moléculas individuales pueden escapar del estado líquido al estado gaseoso.⁽¹⁸⁾

Por lo que se puede concluir en los siguientes puntos:

- La presión de vapor está relacionado con la ebullición
- La ebullición del líquido está relacionado con su volatilidad.
- Líquidos con una presión de vapor alta (líquidos volátiles) ebullicen a bajas temperaturas.
- La presión de vapor y el punto de ebullición de una mezcla líquida depende de la proporción de cada uno de los componentes en la mezcla.
- Los procesos de destilación ocurren porque hay diferencias en la volatilidad de los componentes en la mezcla

III.2.2 El diagrama del punto de ebullición

El diagrama del punto de ebullición muestra cómo las composiciones de los componentes en la mezcla líquida varía con la temperatura a presiones fijas, considere un ejemplo de una mezcla líquida conteniendo dos componentes (A y B), es una mezcla binaria. Fig. III.2-1. El punto de ebullición de la parte A es aquella en la cual la fracción mol de A es 1. El punto de ebullición de B es aquella a la cual la fracción mol de A es cero. En este ejemplo, A es el componente más volátil, y por lo tanto tiene un punto de ebullición más bajo que B. La curva superior en el diagrama es llamada el punto de rocío mientras que la curva inferior es llamada curva de punto de burbuja, por lo tanto:

- El punto de rocío es la temperatura a la cual el vapor saturado comienza a condensarse
- El punto de burbuja es la temperatura a la cual el líquido comienza a ebullicir.

La región alrededor del punto de rocío muestra la composición en equilibrio de un vapor sobrecalentado, mientras que la región de punto de burbuja muestra la composición en equilibrio de un líquido subenfriado. La diferencia entre la composición líquida y vapor es la base para las operaciones de destilación.

Tabla III.2-1 Punto de ebullición de algunos componentes

Fórmula	Nombre	Punto de ebullición (°C)	Estado normal a presión y temp. ambiente (14.7 psi, 20 °C)
CH ₄	Metano	-161	gas
CH ₃ CH ₃	Etano	-89	
CH ₃ CH ₂ CH ₃	Propano	-42	
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Butano	-0.5	
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	Pentano	36	Líquido
CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	Octano	125	

De lo expuesto anteriormente se concluye que las características de una mezcla dependen de las diferencias en los puntos de ebullición de los componentes individuales y de la concentración de los componentes presentes, la mezcla líquida tiene diferentes puntos de ebullición, por lo tanto, los procesos de destilación dependen de las características de presión de vapor de la mezcla. Durante el proceso de destilación se pueden obtener varios cortes, los más comunes se muestran en la fig. III.2-2. ⁽¹⁴⁾

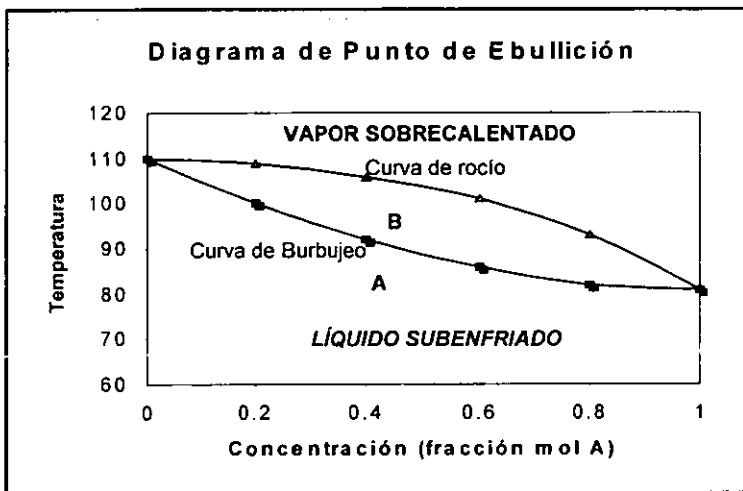


Fig. III.2-1 Diagrama de punto de ebullición

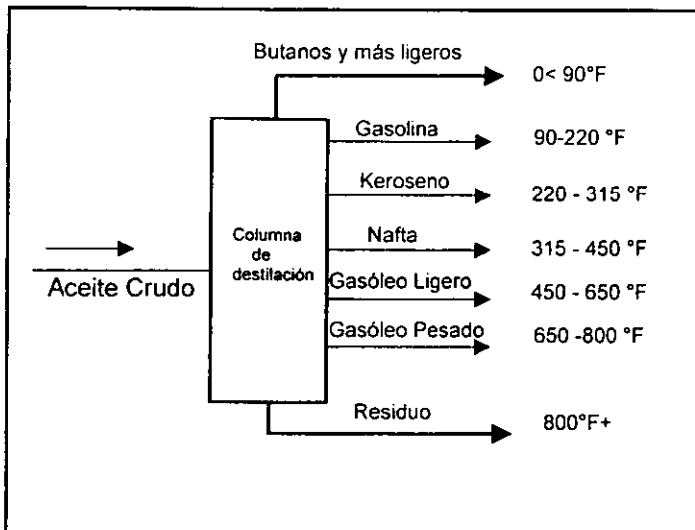


Fig. III.2-2 Cortes que se obtienen durante un proceso de Destilación⁽¹⁸⁾⁽²⁵⁾

III.2.3 Assay⁽²¹⁾⁽²²⁾⁽²³⁾

Un Assay es una prueba experimental de laboratorio que determina las características generales de una corriente de hidrocarburos, el Assay es necesario porque es requerido por los simuladores de procesos para la recombinación de corrientes de hidrocarburos. dependiendo de la complejidad del estudio, existen diferentes niveles, el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) tiene su propia clasificación: Assay nivel 1, Assay nivel 2, etc., en el IMP usualmente se usa el Assay nivel 2, las principales propiedades que se determinan con este nivel se muestran en la tabla III.2-2.

III.2.4 Tipos de Assay y curvas de destilación

Los Assay más comunes son: TBP, D-86, D-1160, D-2887 y cromatografía, mientras que los tipos de destilación más comunes son: destilaciones ASTM (Association Standards Testing of Materials), destilación TBP (True Boiling Point), y Destilación EFV (Equilibrium flash vaporization).

Tabla III.2.2 Métodos ASTM para la caracterización de hidrocarburos⁽¹⁵⁾

PROPIEDAD	MÉTODO
Gravedad Específica @ 60/60°F	ASTM D-4052
Gravedad °API	ASTM D-287
Viscosidad Cinemática, cSt @:	ASTM D-445
Destilación TBP	ASTM D-2892
Carbón Ramsbottom, % Peso	ASTM D-524
Carbón Conradson, % Peso	ASTM D-189
Agua por Destilación, % Vol.	ASTM D-4006
Agua y Sedimento, % Vol.	ASTM D-4007
Sedimentos por Extracción, % Peso	ASTM D-473
Azufre Total, % Peso	ASTM D-4294
Factor de Caracterización, KWatson	UOP-375
Presión de Vapor Reid, lb/pg ²	ASTM D-323
Temperatura de Escurrimiento, °C	ASTM D-97
Contenido de Sal, lb/1000 bl	ASTM D-3230
Acido Sulfhídrico, ppm	UOP-163
Mercaptanos, ppm	UOP-212
Nitrógeno Total, ppm	ASTM D-4629
Nitrógeno Básico, ppm	UOP-313
Insolubles en nC ₅ , % Peso	ASTM D-2007
Insolubles en nC ₇ , % Peso	ASTM D-3279
Metales, ppm	IMP-QA-006
Composición Elemental, % Peso	IMP-QA-208
Peso Molecular	ASTM D-2503

La destilación analítica ASTM y TBP son usadas para definir las características volátiles de las fracciones del crudo y de otras mezclas complejas. Ambas son destilaciones de muestras que difieren principalmente en el grado de fraccionamiento obtenido durante la destilación. Las destilaciones atmosféricas ASTM se llevan a cabo en un frasco Engler, no se emplean empacamientos, no hay reflujo y resulta solamente de la pérdida de calor a través del cuello del frasco. La temperatura a la cual el primer volumen de líquido es colectado se denomina IBP (initial boiling point). Las destilaciones ASTM son más usadas que las destilaciones TBP porque el proceso es más simple, es menos costoso, requiere una pequeña muestra y requiere poco tiempo, mientras que las destilaciones TBP varían en procedimientos y en aparatos empleados.⁽⁸⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁷⁾

Los principales métodos de destilación ASTM que se emplean son:

Método ASTM D 86. Este método es usado para la destilación de gasolinas para automóviles, gasolinas de aviación, combustible para turbinas de avión, naftas, querosenos, combustóleo, gasóleo, y productos petroleros similares. La destilación se lleva a cabo a presión atmosférica.⁽¹⁶⁾

Método ASTM D 216. Este método es usado para la destilación de gasolina natural y se lleva a cabo a presión atmosférica, actualmente se usa poco.

Método ASTM D 1160. Este método es usado para crudo pesado que puede ser vaporizado parcialmente o completamente a una temperatura máxima de 750 °F a presiones absolutas debajo de 1 mm Hg condensado como líquido a la presión de la prueba, se lleva a cabo a presiones entre 1 mm Hg y 760 mm Hg absolutas, la temperatura se mide con un termocople. En las destilaciones ASTM hay residuos que se quedan en el equipo de destilación, la diferencia entre el volumen de la muestra original menos la suma del destilado y el residuo, se le conoce como "pérdida" y se cree que son los componentes volátiles de la muestra que no han sido recondensados. Para hacer la conversión de una destilación ASTM a TBP o EFV es necesario determinar el porcentaje destilado, que viene siendo la suma del porcentaje destilado más el porcentaje perdido.⁽¹⁷⁾

ASTM D 2887. Es un tipo de destilación que se realiza de datos cromatográficos, y se reporta solamente sobre por ciento peso hecho a presión atmosférica.

La destilación TBP se lleva a cabo en columnas con 15 o 100 platos teóricos a una alta relación de reflujo. El alto grado de fraccionamiento de estas destilaciones proporcionan una gran exactitud de la distribución de los componentes para la mezcla. Tiene la gran desventaja de que los procedimientos operacionales y los aparatos empleados no están estandarizados. En la tabla III.2-3 se muestra la diferencia de intervalo de temperaturas de los cortes que se obtienen entre un método de destilación TBP Y ASTM.⁽¹⁸⁾

La curva EFV es también una gráfica de temperatura contra porcentaje de líquido ó volumen destilado, el vapor total en equilibrio con el líquido no vaporizado a presión constante, cada punto de la curva EFV representa un experimento de equilibrio. El número de experimentos de equilibrio necesarios para definir todas las porciones de la curva EFV son demasiados. En la Fig III.2-3 se muestra la relación entre las curvas TBP, ASTM y EFV.

Tabla III.2-3 Diferencias en el rango de ebullición entre ASTM y TBP.⁽¹⁸⁾

Fracción	Rangos de ebullición (°F)	
	ASTM	TBP
Butanos y más ligeros		
Nafta	90-220	90-190
Nafta pesado	180-400	190-380
Keroseno	330-540	380-520
Gasóleo ligero	420-640	520-610
Gasóleo pesado	550-830	610-800
Gasóleo a presión vacuométrica	750-1050	800-1050

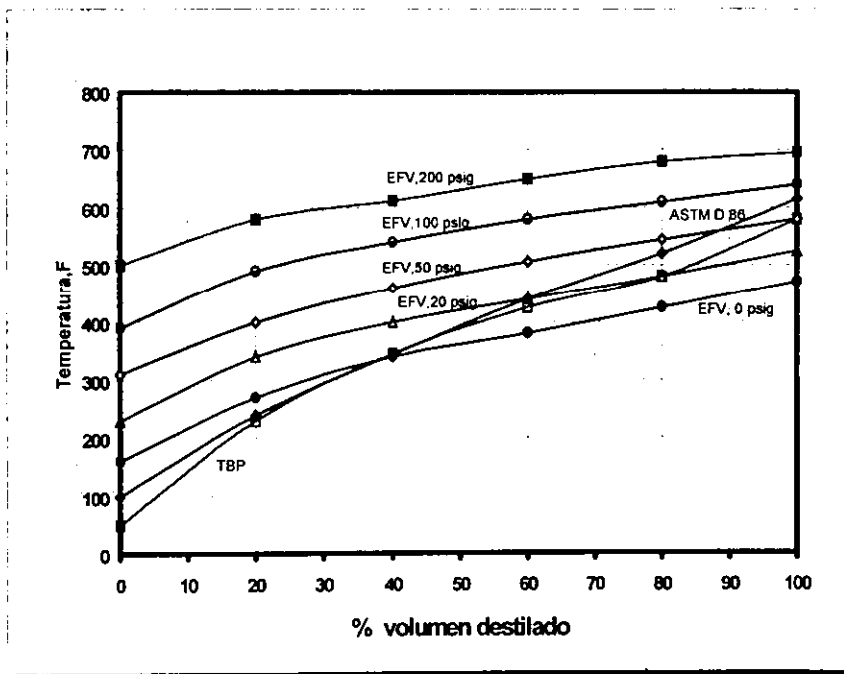


Fig. III.2-3 curvas de destilación, ASTM,EFV,TBP para Keroseno

De lo anteriormente expuesto se concluye que hay tres principales tipos de destilación de crudo: destilación TBP, destilación ASTM y destilación EFV, el uso de cada uno de ellos depende de la profundidad del estudio que se desea realizar, en la industria petrolera, el método más empleado a nivel internacional es la destilación TBP (True boiling Point).

III.2.5 Destilación TBP

La destilación TBP (punto verdadero de ebullición) es el método más utilizado para la destilación de petróleo crudo, este método emplea columnas de fraccionamiento con 14 a 18 platos teóricos, operados a una relación de 5:1, proporciona información de temperatura contra % volumen destilado. Se puede destilar una muestra de aceite de 1 hasta 30 l a una temperatura máxima de 400 °C AET (Temperatura Equivalente Atmosférica), la temperatura, la presión y otra variables se anotan al final de cada corte. Este método se utiliza como una herramienta analítica para examinar mezclas de hidrocarburos exceptuando LPG, naftas ligeras y mezclas con punto inicial de ebullición alrededor de 400 °C. Se obtiene la masa y la densidad de cada corte, de estos datos se obtienen las curvas TBP al graficar en porcentaje masa ó en porcentaje volumen contra temperatura atmosférica equivalente, la Fig. III.2-4 se muestra el equipo utilizado para llevar a cabo ésta destilación.⁽²⁰⁾⁽²⁴⁾

La destilación TBP se lleva a cabo a presión atmosférica, los cortes se obtienen tomando en cuenta la temperatura de ebullición de los componentes, el aparato utilizado usualmente contiene 10 o más etapas equivalentes, a los cortes obtenidos se les determinan sus propiedades como son: peso molecular, gravedad API, viscosidad, composición elemental % en peso (C,H,O,N,S) con los datos obtenidos de todos los cortes finalmente se construyen las curvas TBP, de gravedad y de viscosidad.

Los resultados que generalmente entrega el laboratorio, son todos los cortes posibles que se pueden obtener en una muestra de aceite crudo, un ejemplo de destilación TBP se muestra en la tabla III.2-4, en donde se muestran los intervalos de ebullición a las cuales se calienta la muestra para obtener un corte, con los cortes obtenidos se puede construir la curva TBP (T vs %volumen), Fig. III.2-5. Mientras más ligero sea un aceite mayor será el volumen destilado. Otra curva de gran interés, es la curva de viscosidad contra volumen destilado, en la Fig. III.2-6 vemos que a medida que se incrementa el corte se tienen mayores valores de la viscosidad, porque durante la destilación los componentes más pesados son los últimos en destilarse. En la Fig. III.2-7 se muestra una curva de gravedad contra % volumen destilado, se observa que el primer corte presenta una gravedad API muy alta, porque los componentes ligeros son los primeros en vaporizarse por tener puntos de ebullición bajos.⁽¹⁵⁾

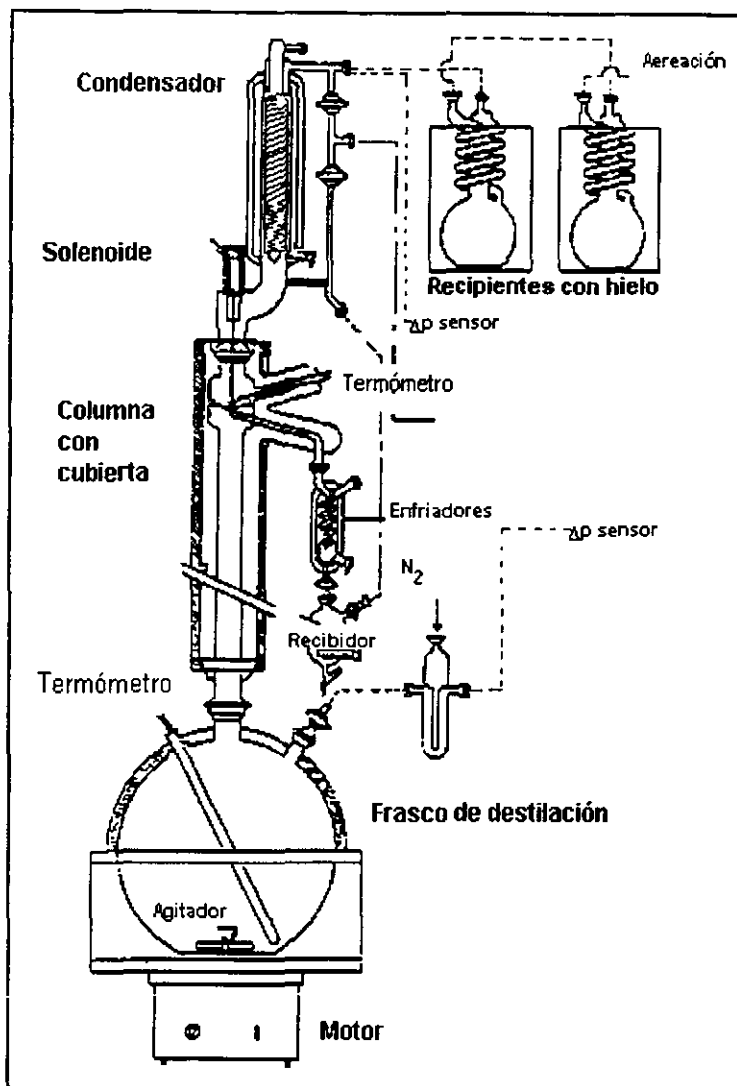


Fig. III.2-4 Equipo que se utiliza para la destilación TBP

Tabla III.2-4 Fracciones de una muestra de crudo

	FRACCIONES							
Intervalo de Ebullición, °C	25-142	142-210	210 - 278	278-349	349-417	417-490	490-538	R- 538 °C
Localización en el Crudo, % vol	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-65.36	65.36
Volumen Medio, %	5	15	25	35	45	55	62.68	82.68
PROPIEDADES								
Gravedad Esp. 60/60 °F	0.7157	0.779	0.8241	0.8607	0.8943	0.9262	0.9464	1.0176
Gravedad API	66.21	50.14	40.2	32.9	26.72	21.27	18.01	7.55
Viscosidad Cinemática, cSt								
37.8 °C	0.62	0.93	1.65	4.13	11.84	54.65	150.85	
54.4 °C	0.55	0.8	1.33	2.94	7.16	25.95	60.23	
98.9 °C	0.42	0.57	0.85	1.52	2.78	6.74	11.69	1567.4
121.1 °C								412.4
135 °C								208.8
Composición Elemental, % Peso								
C	85.86	85.78	85.49	84.99	84.46	84.05	83.8	83.63
H	14.12	14	13.7	13.4	12.9	12.01	11.3	10.5
O	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.33	0.93	1.61
N	0	0	0.002	0.028	0.104	0.173	0.25	0.5
S	0.02	0.23	0.81	1.5	2.2	2.65	3	4.01

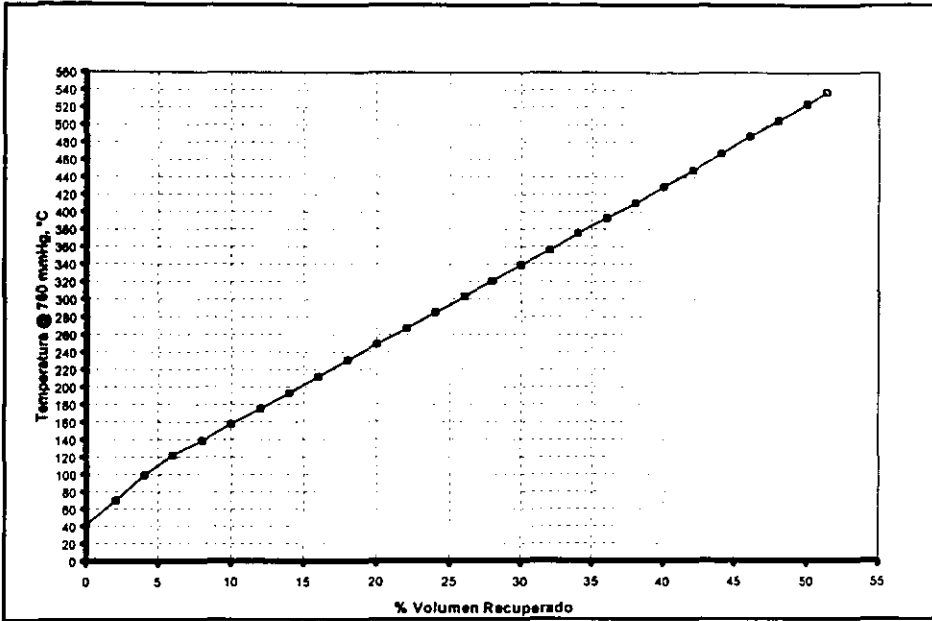


Fig. III.2-5 Curva TBP típica

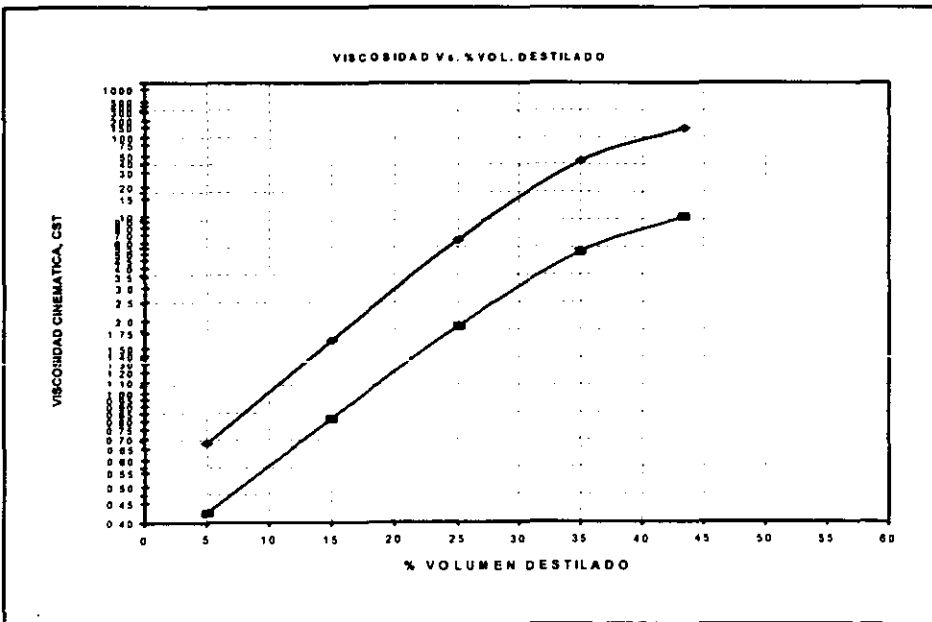


Fig. III.2-6 Curvas de viscosidad

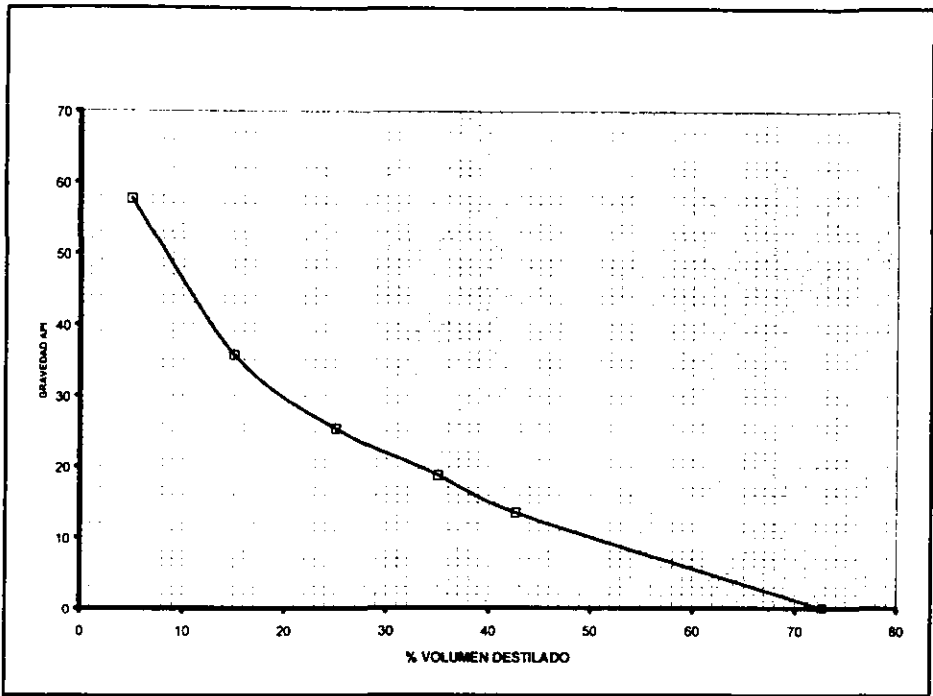


Fig. III.2-7 Curva de gravedad

Estos datos son posteriormente alimentados en un simulador para poder recombinar corrientes de hidrocarburos.

III.3 CROMATOGRAFÍA

A comienzos del siglo pasado, la industria del petróleo comenzaba a ser cada vez más importante, la destilación fue uno de los procedimientos más comunes para determinar las propiedades del crudo, pero a medida que se fue incrementando la utilización de los derivados del petróleo, se hizo necesario conocer los componentes del mismo con mayor exactitud para la optimización de los procesos existentes. La información que se obtenía de la destilación a través de las curvas de ebullición (TBP), la cual se refiere al respecto a la temperatura, permitía conocer ciertas propiedades físicas, como la gravedad específica y la viscosidad y que se obtienen de ciertas relaciones empíricas, muchas de estas relaciones están basadas sobre experiencias o pruebas de campo. Sin embargo el crecimiento de la industria petrolera y el incremento de los costos de producción generó la necesidad de optimizar todos los procesos que intervienen en la extracción, producción y manejo de hidrocarburos. Para lograrlo se requirió del conocimiento de todos los componentes que se encuentran en la mezcla, por lo que las técnicas cromatográficas han tomado gran impulso, pues proporcionan información muy valiosa.⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾

III.3.1 Historia ⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾

Keulemans ha definido la cromatografía como un método físico de separación en el cual los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una de las cuales constituye la fase estacionaria, de gran área superficial, y la otra es un fluido (fase móvil) que pasa a través o a lo largo de la fase estacionaria. La distribución de las moléculas entre las dos fases puede ser debido a uno o más de los siguientes procesos: intercambio iónico, separación o filtración de gel. Este proceso trabaja como un retardador de fuerzas que influyen en la migración de los componentes de la mezcla a través de la fase estacionaria causando que cada componente se mueva a diferentes gastos. Como resultado, la mezcla es separada en fracciones o bandas de moléculas puras, las fracciones separadas pueden ser cuantificadas por un detector o colector para un análisis posterior.

La fase estacionaria puede ser un sólido o un líquido dispuesto sobre un sólido que actúa como soporte, de gran área superficial. La fase móvil es un fluido (puede ser gas, líquido o fluido supercrítico) que se usa como portador de la mezcla. Algunos ejemplos de fase estacionaria se muestran en la tabla III.3-1. En la cromatografía ocurren dos fenómenos muy importantes y que son prácticamente los rectores del proceso de separación: la adsorción y la absorción.

Tabla III.3-1 Fases estacionarias

(código USP) (solvente)	Temp. (°C) Min/Máx.
OV-351 10 g (C)	50/270
OV-1701, vinilo 3 gr	0/250
Glicol polipropileno, 50 gr (M)	0/150
PPE-20 (poli-M-fenoxileno)(C)	125/375

La **adsorción** es la retención de una especie química en los sitios activos de la superficie de un sólido, quedando delimitado el fenómeno a la superficie que separa las fases o superficie interfacial. Esta retención superficial puede ser física o química. La adsorción depende de la naturaleza de la sustancia adsorbida, de la temperatura, de la naturaleza y estado de subdivisión del adsorbente, y de la concentración.⁽²⁹⁾

La **absorción** es la retención de una especie química por parte de una masa y depende de la tendencia que tiene ésta a formar mezcla o reaccionar químicamente con la misma.⁽²⁹⁾

III.3.2 TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS⁽¹³⁾

La evaluación del petróleo necesariamente envuelve un estudio de composición, porque es una parte esencial para la evaluación de diferentes alimentaciones, hay muchos procedimientos ASTM para la evaluación de productos de alimentación. Estos son:

- ◆ Determinación de contenidos aromáticos de la gasolina por adsorción sílica gel (ASTM D-936).
- ◆ Separación de aromáticos y fracciones no aromáticas de alto punto de ebullición (ASTM D-2549).
- ◆ Cromatografía de Gas (GC).
- ◆ Determinación de grupos de hidrocarburos en productos por un indicador de adsorción fluorescente (ASTM D-1319).

Cromatografía de intercambio iónico⁽²⁹⁾

Es ampliamente usado en los análisis de fracciones de petróleo crudo para el aislamiento y separación preliminar de ácidos y componentes básicos, esta técnica tiene la ventaja de proporcionar datos muy precisos, pero consume demasiado tiempo.

Cromatografía de permeación en gel^{(26), (27)}

Es una técnica muy atractiva para la determinación de pesos moleculares promedios (Pm) y distribución de fracciones de petróleo, especialmente los constituyentes pesados, y productos del petróleo. El equipo consiste del empleo de columnas empacadas con gel o tamaños de poros variados en una cromatografía líquida (ver figura III.3-1). Bajo condiciones de flujo constante, los solutos son inyectados arriba de la columna, donde pasan por un detector en orden decreciente de peso molecular. La separación se basa en que los solutos con moléculas grandes no pueden ser acomodadas sin los sistemas de poros de los collares de gel y por lo tanto son los primeros en escapar. Por otra parte, los solutos con moléculas pequeñas tardan más en escapar. Se asume que no hay interacción química entre el soluto y el gel. Por lo tanto es una técnica muy eficaz para determinar el peso molecular, pero hay que tomar en cuenta que el petróleo contiene componentes de variada polaridad, incluyendo parafinas no polares y naftenos, nitrógeno polar, oxígeno y especies de sulfuro. Cada tipo de componente en particular interactúa con la superficie del gel en diferente grado.

Cromatografía de líquido de alto comportamiento⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾

Ha encontrado gran utilidad en la separación de diferentes grupos de hidrocarburos e identifica tipos específicos de componentes (Colin y Vion, 1983, Miller et-al., 1983), de particular interés es la aplicación del HOLC para la identificación de tipos de moléculas en las corrientes de alimentación pesadas, especialmente las moléculas en las fracciones de asfaltenos.

Las ventajas generales de una cromatografía de alto comportamiento son:

- Cada muestra puede ser analizado rápidamente en un amplio rango de ebullición.
- El tiempo total de análisis toma unos cuantos minutos.
- El método puede ser adaptado para un análisis de corriente en la refinería.

Cromatografía de Líquido (Cromatografía de adsorción)⁽²⁹⁾⁽³⁵⁾

Es usada para separar iones metálicos y componentes orgánicos. La fase móvil es un líquido y la fase estacionaria es un líquido sobre un soporte sólido, dependiendo del tipo de la fase estacionaria, la separación está basada en la adsorción, separación, intercambio iónico y exclusión de tamaños, el indicador de adsorción fluorescente (FIA), método ASTM (D-1319) se usa para medir los contenidos parafínicos, oleofínicos y aromáticos de la gasolina y productos líquidos en general.

Cromatografía de capa delgada (TLC)

Esta técnica es usada para separar componentes orgánicos, la fase estacionaria consiste de un material sólido delgado (5 mm) esparcido sobre un soporte plano. Los procesos de separación dependen del solvente usado en la fase móvil, y puede ser adsorción, división, intercambio iónico y filtración de gel.

Cromatografía de fase inversa (RPC)

Este modo de separación es un cromatógrafo líquido usado para separar mezclas de sustancias no polares, es ésta una forma de cromatografía de separación líquido-líquido. La fase móvil es un líquido polar, y la fase estacionaria es un líquido no polar inmovilizado o un sólido inerte.

Para la caracterización de gases en la industria petrolera la cromatografía que más se usa es la cromatografía de gases (GC).

III.3.3 CROMATOGRAFÍA DE GASES (GC)⁽³⁰⁾⁽³⁶⁾

Para los fines de la Ingeniería Petrolera, la cromatografía de gases (GC) es una de las técnicas que más se utiliza, Se estima que entre un 10-20 % de los compuestos conocidos pueden ser analizados por GC. Para que pueda ser analizado por GC. Un compuesto debe tener la suficiente volatilidad y estabilidad térmica. Si todos o algunos de las moléculas del compuesto están en el estado de vapor o en forma gaseosa a 400-450 °C o menos, y si ellas no se descomponen a esas temperaturas, el compuesto puede ser analizado por GC. Un cromatógrafo típico se muestra en la Fig. III.3-2.

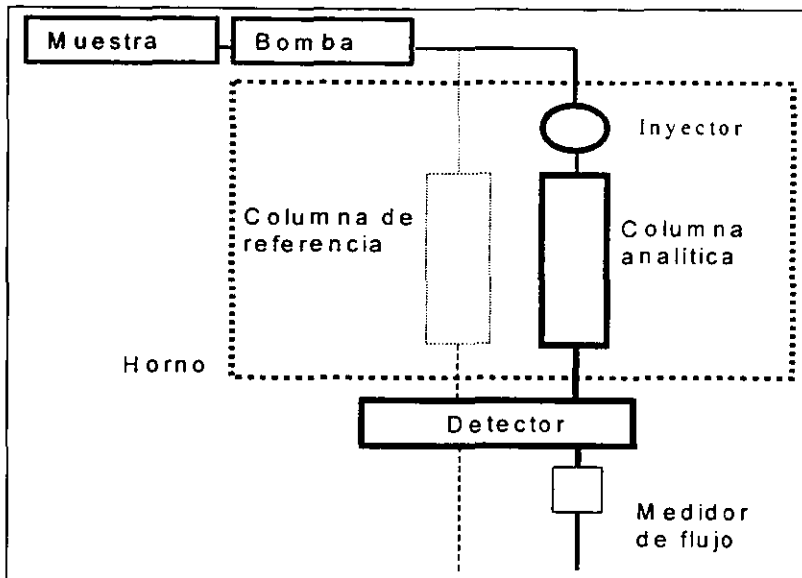


FIG. III.3-1 Equipo utilizado para la cromatografía de permeabilidad en gel

En la figura III.3-3 se ilustran las partes principales de un sistema básico de cromatografía de gases. Se suministran uno o más gases de alta pureza al GC. Uno de los gases (llamado el gas portador) fluye por el inyector, pasa por la columna y luego por el detector. Se introduce una muestra en el inyector, usualmente con una jeringa o algún dispositivo externo de muestreo. El inyector es usualmente calentado entre 50-250 °C, lo que hace que la muestra volátil se vaporice. Los solutos vaporizados son transportados hacia la columna por el gas portador. La columna es mantenida en un horno de temperatura controlada.

Descripción del proceso⁽³¹⁾

Los solutos viajan a través de la columna a diferentes gastos. El soluto que viaja más rápido, deja (eluye) la columna primero, para luego ser seguido por el resto de solutos en su correspondiente orden, debe existir una migración diferencial para que la separación ocurra. Luego de salir de la columna, cada soluto entra a un detector calentado. Se obtiene una señal electrónica generada por la interacción del soluto con el detector. El tamaño de la señal es registrada por un sistema de datos y graficada contra el tiempo transcurrido desde el momento de la inyección para producir un cromatograma. Fig. III.3-4.

Un cromatograma ideal tiene los picos (señales) distribuidos en el espacio de tal manera que estén lo más cerca uno de otro sin que ningún pico se traslape. Cualquier pico que se traslape se dice que co-eluye. El tiempo y el tamaño del pico son importantes ya que son las propiedades que se utilizan para identificar y medir la cantidad del componente en la muestra.

El tamaño del pico resultante se relaciona con la cantidad del componente en la muestra. Un pico más grande se obtiene en la medida en que se incrementa la concentración del componente en la muestra. Si la columna y todas las condiciones operacionales se mantienen constantes, un compuesto siempre viaja a través de la columna al mismo gasto. Así que un compuesto puede ser identificado por el tiempo que este requiere en atravesar la columna (llamado el tiempo de retención).

La identidad de un compuesto no puede ser determinada únicamente por su tiempo de retención. Una cantidad conocida de un estándar puro y auténtico tiene que ser analizado, de tal manera que se obtengan su tiempo de retención y el tamaño de pico. Este valor es comparado con los resultados obtenidos para la muestra desconocida, para determinar si el compuesto está presente (comparando los tiempos de retención) y su cantidad (comparando el tamaño de los picos). Si alguno de los picos se traslapa, la medición exacta de esos picos no es posible. Si dos picos tienen el mismo tiempo de retención, la identificación exacta tampoco es posible. Por lo tanto es necesario que ningún pico se traslape o co-eluya. ^{(30),(35)}



Fig. III.3-1 Cromatógrafo típico

La cromatografía de gases (GC) consiste de cinco partes:

1. - La fase móvil

Esta fase lleva la muestra a través de la fase estacionaria en la columna. Para éste, algún gas inerte puede ser usado, por ejemplo nitrógeno, helio, argón, etc. La fase móvil pasa a través de la columna más rápido que la muestra a ser separada.

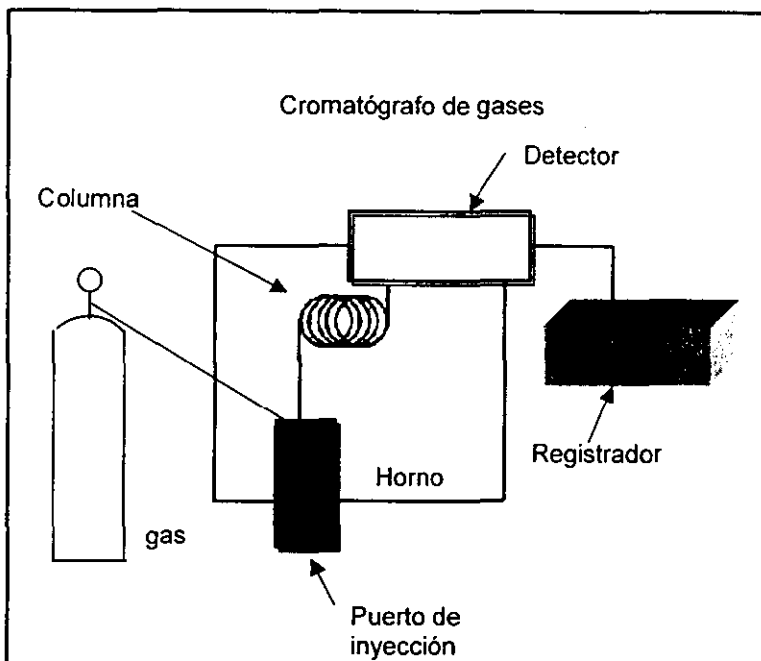


Fig. III.3-3 Componentes básicos de un cromatógrafo

2. - El puerto de inyección.

Es el lugar donde la muestra de gas es inyectado, este puede tener una capa que permite pasar el gas y por lo tanto se puede inyectar la muestra. Esta parte del instrumento tiene una temperatura más alta que el punto de ebullición de los componentes del gas de la muestra.

3.-La columna de separación⁽³¹⁾

Es el lugar donde ocurre la separación. Se dice que es el corazón de un cromatógrafo. Esta columna se encuentra cerca del horno y está controlado por un termostato. La columna contiene la fase estacionaria. Esta fase puede ser sólida, tal como Kieselguhr (conocido como cromatografía gas-líquido) o líquido no volátil como hidrocarburo o un soporte sólido. Los materiales con los cuales generalmente se pueden elaborar las columnas son: cobre, aluminio, acero inoxidable, vidrio ó teflón. El relleno puede ser un sólido, ó un líquido recubriendo un sólido. En la Fig. 3.3-4 se muestran algunas columnas más usadas.⁽²⁸⁾

Podemos clasificar las columnas según el propósito del proceso cromatográfico: **Empacadas**, Analítica, Preparativas, **Capilares**, W.C.O.T. (Wall Coated Open Tubular), S.C.O.T. (Support Coated Open Tubular), porous -layer coated open tubular (PLOT). Los factores que afectan la eficiencia de una columna son:

- Longitud de la Columna
- Diámetro de la Columna (1/4", 1/8", 1/16" de diámetro externo)
- Tamaño de las partículas del relleno
- Naturaleza de las fases
- Cantidad de fase estacionaria
- Temperatura de la columna
- Velocidad del gas portador
- Cantidad de muestra inyectada
- Material del cual está elaborada la columna
- Enrollado de la columna

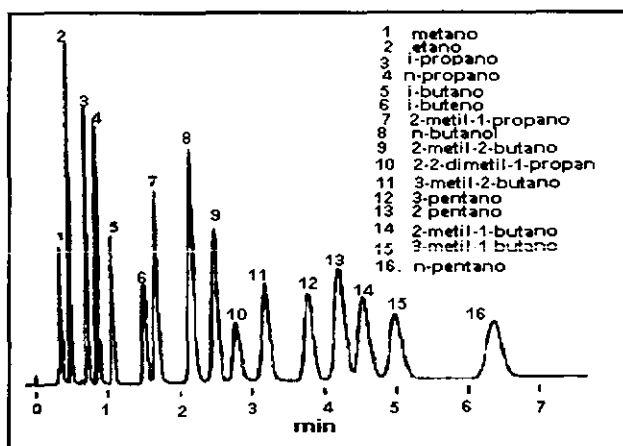


Fig III.3-4 Cromatograma

Los dos tipos principales de columnas son:

Columnas empacadas

Consiste de un anillo de vidrio o de acero. Éste es llenado con la fase estacionaria, la longitud y el diámetro de la columna afecta la reproducibilidad del tiempo de retención. El rango de la longitud de la columna adecuada es de 0.9 a 1.8 m, y el diámetro interior de 2 a 4 mm.

Columna capilar

Una columna capilar de Gc está comprendida por dos componentes principales: el tubo y la fase estacionaria. Una película delgada (0.1-10.0 μm) de un polímero estable térmicamente y de alto peso molecular es depositado sobre la pared interna de un tubo de diámetro pequeño (0.05- 0.53 mm I.D), El diámetro de columna más ampliamente usado es de 30 μm . Este recubrimiento polimérico es la llamada fase estacionaria. El gas que fluye a través del tubo es llamado el gas portador o fase móvil.

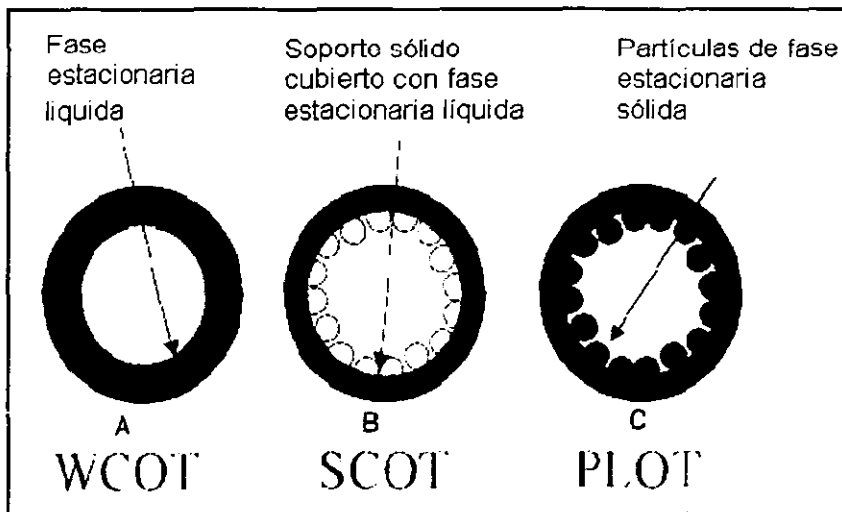


Fig. III.3-5 Columnas de un cromatógrafo

Después de introducida la muestra en la columna, las moléculas del soluto se distribuyen entre la fase estacionaria y la fase móvil. Las moléculas en la fase móvil son transportadas a través de la columna, las moléculas que penetran la fase estacionaria están temporalmente inmóviles y no viajan a través de la columna. En la medida en que las moléculas viajan a través de la columna algunas de ellas pueden, eventualmente, chocar entre ellas y regresar a la fase estacionaria. Simultáneamente, algunas de las moléculas del soluto dejan la fase estacionaria y regresan a la fase móvil. Este proceso ocurre miles de veces para cada soluto en la medida que viajan por la columna. Todas las moléculas correspondientes a un compuesto específico viajan por la columna aproximadamente al mismo gasto y aparecen como una banda de moléculas (llamada la banda de muestra)

El objetivo es no tener un traslape entre las bandas adyacentes en la medida en que ellas van dejando la columna. Esto se lleva a cabo haciendo que cada banda de muestra viaje a una velocidad diferente y minimizando el ancho de la banda. El gasto al cual cada banda de muestra se mueve a través de la columna depende de la estructura del compuesto, la naturaleza química de la fase estacionaria, la temperatura de la columna y el flujo del gas portador.

El ancho de la banda depende de las condiciones de operación y de las dimensiones de la columna. La columna apropiada y condiciones de operación son muy críticas para obtener la mínima cantidad de co-elución de picos (ausencia en el mejor de los casos).

4. -El detector⁽³³⁾

Un detector es un dispositivo para revelar la presencia de las sustancias eluidas a la salida de la columna cromatográfica. Podemos expresar que el detector son los "ojos" de un cromatógrafo. El detector es un dispositivo capaz de convertir una propiedad física, no medible directamente, en una señal elaborable y ofrecemos información sobre la naturaleza y magnitud de la propiedad física. En cromatografía un detector funciona comparando una propiedad física entre el gas portador puro y el mismo gas portador llevando cada uno de los componentes que previamente se han separado en la columna, esta acción se traduce en una señal tipo eléctrica, que posteriormente se amplificará mediante un registrador gráfico o integrador permitiendo indicar el momento que salen de la columna los componentes.⁽²⁷⁾

Clasificación de los detectores

- Detectores según su Grado de Selectividad :
 - Universales. Responden a la mayoría de los solutos que pasan por él.
 - Específicos ó Selectivos. Exhiben una gran respuesta a un grupo particular de sustancias con un mínimo de respuesta a otras.
 - Detectores Destructivos y No destructivos. Esta clasificación, obviamente, es en referencia a si la muestra es destruida o no.

- Detectores según su Modo de Respuesta:
 - Dependientes del Flujo Másico. Producen una señal que es proporcional a la cantidad de soluto que pasa a través de él en la unidad de tiempo pero es independiente del volumen de gas portador requerido para la elución.
 - Dependiente de la Concentración. Dan una señal proporcional a la cantidad de soluto por unidad de volumen de gas portador que pasa a través de él.
 - Detectores según el proceso de detección: Ionización, Óptico-espectroscópico, Electroquímico, etc.

Detectores más comunes⁽³⁴⁾

- *Detector de Conductividad Térmica.* Mide la conductividad térmica del gas portador, ocasionada por la presencia de sustancias eluidas. Fig. III.3-6
- *Detector de Ionización a la Llama.* Basado en la medida de las variaciones de la corriente de ionización en una llama oxígeno-hidrógeno debido a la presencia de sustancias eluidas. Fig. III.3-7.
- *Detector de Captura Electrónica.* Basado en la electronegatividad de las sustancias eluidas, y su habilidad para formar iones negativos por captura de electrones.
- *Detector de Fotometría a la Llama,* Basada en la medida de la intensidad de la emisión molecular de la fluorescencia de heteroátomos en las moléculas orgánicas.
- *Detector de Ionización de Llama Alcalina*
- *Detector de Espectrometría de Masas*

5. - El Integrador⁽⁴⁰⁾

Es comúnmente un programa de computadora que procesa los datos después de cada medición.

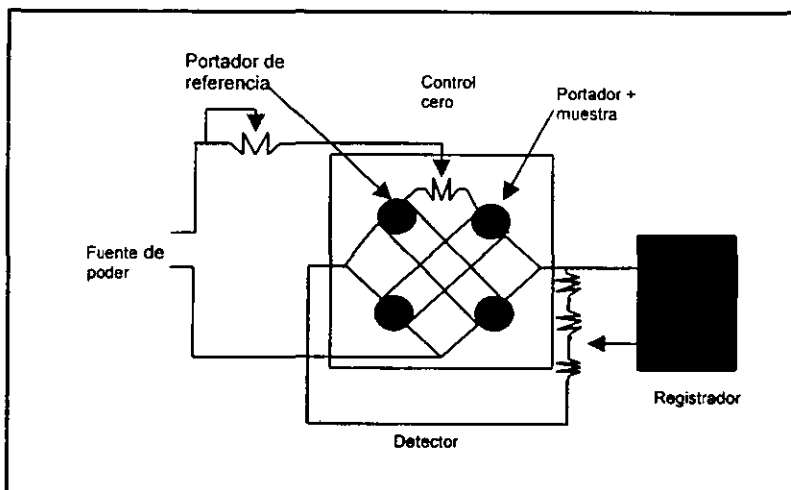


Fig. III.3-6 Detector de conductividad térmica

Soporte ⁽³²⁾

La función básica del soporte es la de "mantener" (sostener, retener) la fase estacionaria. Idealmente debería ser un material inerte que "mantiene" la fase estacionaria sobre su superficie como una película delgada. La mayoría de los soportes cromatográficos está hecha de diatomita. Químicamente es casi todo sílice, con algunas impurezas. También se conoce como Tierras Diatomeas ó Kieselguhr (palabra alemana). Domina el campo de los soportes debido a su estructura, superficie y disponibilidad. Hay que tener en cuenta dos cosas a la hora de escoger un soporte:

1. - La Estructura, o Características Físicas (contribuye a la eficiencia de la columna cromatográfica):

- Tamaño de partícula
- Diámetro del poro
- Densidad
- Área Superficial

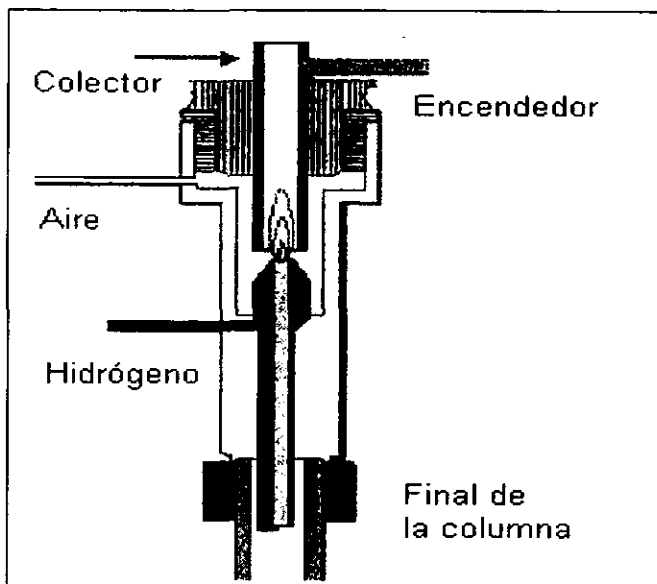


Fig. III.3-7 Detector de ionización a la flama

2. - La Química de Superficie o Características Superficiales (gobierna la participación del soporte en los resultados de la separación).

- Grupos silanoles activos
- Iones metálicos

Gas portador ⁽²⁶⁾⁽²⁸⁾

El gas portador cumple básicamente dos propósitos: Transportar los componentes de la muestra, y crear una matriz adecuada para el detector, un gas portador debe reunir ciertas condiciones:

- Debe ser inerte para evitar interacciones (tanto con la muestra como con la fase estacionaria)
- Debe ser capaz de minimizar la difusión gaseosa
- Fácilmente disponible y puro
- Económico
- Adecuado al detector a utilizar

III.4.4 Procedimiento de laboratorio y resultados⁽¹⁵⁾⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾

Para caracterizar adecuadamente las propiedades y composiciones del gas y del aceite se recomienda aplicar la cromatografía de gases. Se toma una muestra del hidrocarburo en el pozo de interés y se debe de tener cuidado en su transferencia para mantener su representatividad.

Análisis composicional de muestras de gases

El análisis de la composición de las muestras de gases se llevan a cabo por medio de la técnica de cromatografía de gases; en el laboratorio de comportamiento de fases del programa de simulación molecular del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) se utiliza un cromatógrafo de gases HP6890 de alta temperatura, el cual tiene integrado un detector de conductividad térmica. El método analítico que se usa en este cromatógrafo está diseñado para separar y cuantificar específicamente las siguientes sustancias que componen el gas natural: C₁-C₇₊, CO₂, H₂S y N₂; las columnas tienen un temperatura de operación máxima de 350°C.

Las muestras se transfieren a picnómetros de acero inoxidable (presión máxima de 1800 lb/pg²) a las condiciones de presión y temperatura de operación de los pozos. Posteriormente, las muestras se expanden a presión y temperatura atmosféricas para ser inyectadas al cromatógrafo de gases, ya que no es posible inyectar al cromatógrafo una muestra a una presión alta, de este proceso se calcula el factor de volumen del gas (Bg). Después de lo anterior, el picnómetro se conecta directamente a la línea de inyección del cromatógrafo y luego ambos, la línea y el picnómetro son calentados a una temperatura de 100 °C aproximadamente para evitar la posible condensación de algunos de los componentes de la muestra, el volumen de gas necesario para ser inyectado es de 5 ml, la corrida dura aproximadamente de 30 a 50 minutos, la temperatura del detector se mantiene de 150 °C a 250 °C aproximadamente. La integración de los resultados del análisis se registra directamente a una computadora, en donde se controlan todos los parámetros del método de análisis (flujos de referencia y acarreador, temperaturas del inyector, horno, detector, etc.) y se observa en pantalla el seguimiento de la corrida de cada experimento. Se inyectan de 3 a 5 muestras para observar la repetibilidad y reproducibilidad de los resultados y realizar cálculos estadísticos. Los datos típicos que se obtienen de la cromatografía de gases se muestran en la tabla III.3-2

Análisis composicional de muestras de líquido

El análisis de las muestras en fase líquida también se puede realizar mediante un cromatógrafo de gases que usa un detector de ionización a la flama y una columna capilar adecuada, la cual se utiliza para separar los componentes pesados del petróleo (C_3 - C_{30+} , C_2S , C_2 -benceno, M&P-xileno, O-xileno). La corrida de este método dura alrededor de 60-70 minutos, las condiciones térmicas de operación del método son: temperatura inicial y máxima de la columna, $35^{\circ}C$ y $400^{\circ}C$ respectivamente, temperatura del inyector $350^{\circ}C$ y la temperatura del detector es de $410^{\circ}C$, usualmente el acarreador es el helio.

A la muestra se le restituyen las condiciones de muestreo con una bomba de desplazamiento positivo que usa mercurio como fluido de desplazamiento y se le mide su volumen.^{(15),(41)} El nivel de presión mínimo es de 600 lb/pg^2 , para asegurar la existencia del aceite como aceite bajosaturado. Las balas se calientan posteriormente a una temperatura de $100^{\circ}C$, se agitan las muestras alrededor de dos horas. Lo anterior se realiza con el fin de disolver cualquier posible depósito de parafina en las paredes del recipiente. Posteriormente se extraen 10 cm^3 de aceite de cada contenedor hacia un picnómetro previamente lavado, evacuado y pesado. El picnómetro se pesa al finalizar la transferencia.

Después se utiliza un gasómetro digital para expandir las muestras hasta la presión atmosférica extrayendo el gas liberado, finalmente el líquido residual se deja enfriar hasta temperatura ambiente, y finalmente se obtienen los resultados. Del proceso de expansión a condiciones atmosféricas se obtiene la relación gas-aceite.

Finalmente la muestra extraída del contenedor (10 cm^3) se inyecta al cromatógrafo y mediante un programa de cómputo que hace uso del proceso descrito al principio de este tema se obtiene su composición.

Tabla III.3-2 Propiedades del gas analizado

Componente	Peso Molecular	Gas % Mol	Líquido % Peso	Global % Peso	% Mol	Grupo %Mol
CO ₂	44.01	0.5	0	0	0.03	0.03
H ₂ S	34.08	0.49	0	0	0.03	0.03
N ₂	28.013	0.24	0	0	0.01	0.01
C ₁	16.043	1.81	0	0.01	0.1	0.1
C ₂	30.07	4.79	0	0.03	0.26	0.26
C ₃	44.097	11.47	0.22	0.31	1.95	1.95
i-C ₄	58.124	3.29	0	0.04	0.18	0.18
n-C ₄	58.124	12.82	0.61	0.75	3.55	3.55
i-C ₅	72.151	9.54	0.43	0.55	2.12	2.12
n-C ₅	72.151	15.08	0.79	0.99	3.77	3.77
C ₆	85	19.43	0.87	1.18	3.82	
Metil-Ciclo-C ₅	84.16	0	0.07	0.06	0.21	
Benceno	78.11	0	0.4	0.4	1.41	
Ciclo-C ₆	82.15	0	0.41	0.41	1.36	6.8
C ₇	99	20.54	1.28	1.72	4.16	
Metil-Ciclo-C ₆	98.19	0	0.6	0.59	1.66	
Tolueno	92.14	0	0.52	0.51	1.52	
C ₈	113	0	2.25	2.22	5.41	
Etil-Benceno	106.17	0	0.21	0.2	0.53	
M&P-Xileno	106.17	0	0.29	0.28	0.73	
O-Xileno	106.17	0	0.15	0.15	0.38	
C ₉	128.3	0	2.53	2.49	5.35	19.75
C ₁₀	134	0	2.76	2.72	5.59	
C ₁₁	147	0	2.54	2.51	4.7	
C ₁₂	161	0	1.77	1.74	2.98	
C ₁₃	175	0	1.96	1.93	3.04	
C ₁₄	190	0	1.88	1.85	2.69	19.01
C ₁₅	206	0	1.63	1.61	2.15	
C ₁₆	222	0	1.38	1.36	1.69	
C ₁₇	237	0	0.4	0.39	0.46	
C ₁₈	251	0	0.87	0.86	0.95	
C ₁₉	263	0	0.99	0.96	1.02	6.27
C ₂₀₊	610	0	71.88	70.93	37.08	36.2
Peso Molecular		74.3	287.02		275.63	

Densidad = 0.8325 g/cc a 70°C y 1214.00 lb/pg² abs.

Masa gas/Masa muestra=0.014

GOR @ STD=6.05 m³/m³.

N₂,C₁=0.11

C₆₊= 88.02

H₂S,CO₂,C₂-C₅= 11.87

CAPÍTULO IV

METODOLOGÍA DE ANÁLISIS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE CORRIENTES DE HIDROCARBUROS EN DOS FASES

El conocimiento de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de las corrientes de alimentación nos permitirá tomar decisiones acertadas en el diseño de sistemas y procesos que intervienen en el manejo y tratamiento de los hidrocarburos producidos. Las propiedades obtenidas serán usadas para la caracterización del yacimiento, para el diseño de separadores, procesos de tratamiento y manejo de aceite, procesos de tratamiento de agua y de procesos para el tratamiento y manejo de gas y condensados. Por lo que es muy importante caracterizar las composiciones de las corrientes de salida, entendiéndose por caracterización al conjunto de actividades encaminadas a la obtención de la composición aproximada del aceite, entre las actividades que se realizan, destacan las siguientes.⁽¹⁵⁾⁽⁴²⁾

- Toma de muestras en las corrientes de interés
- Medición de los fluidos producidos
- Estudios de laboratorio para determinar las propiedades del aceite, del gas y del agua
- Análisis de los resultados del laboratorio por simulación composicional
- Interpretación y uso de resultados

IV.1 Toma de muestras

El muestreo de los fluidos producidos constituye la primera etapa en la caracterización, es muy importante que las operaciones se lleven a cabo de acuerdo a las normas recomendadas (*Norma ASTM D-4057*), ver capítulo II, para obtener un fluido con la mayor representatividad posible, si las muestras no son tomadas correctamente, entonces habrá un error en esta primera etapa (el fluido no es representativo), y los resultados de los análisis posteriores serán también erróneos al no reproducir lo que en realidad se tiene en operación.

Sólo el conocimiento de los métodos de muestreo y su aplicación cuidadosa, nos proporcionará propiedades representativas de los fluidos producidos. Por lo que se requiere efectuar un análisis metodológico para el muestreo de fluidos, su caracterización y recombinación por simulación composicional, para determinar las propiedades de una mezcla multifásica de fluidos que alimenta a un sistema de

separación gas-líquido o gas-aceite-agua, para lo cual se propone el siguiente procedimiento metodológico.

No es recomendable efectuar el muestreo cuando el fluido se encuentra en dos fases (antes del proceso de separación) ver Fig IV-1, porque el fluido se encuentra en dos fases y muestra no sería representativa. Considere la Fig. IV-2, en donde se muestra un patrón de flujo anular, si se toma una muestra en el centro de la tubería (muestra A), se tomaría una muestra de gas y muy poca cantidad de aceite, en cambio si se tomara la muestra cerca de la superficie interior de la tubería (muestra B), se tomaría una muestra de aceite con muy poca cantidad de gas en solución.

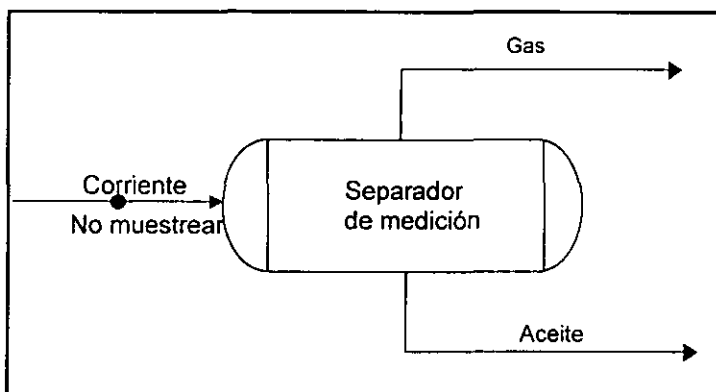


Fig. IV-1 Muestreo no representativo

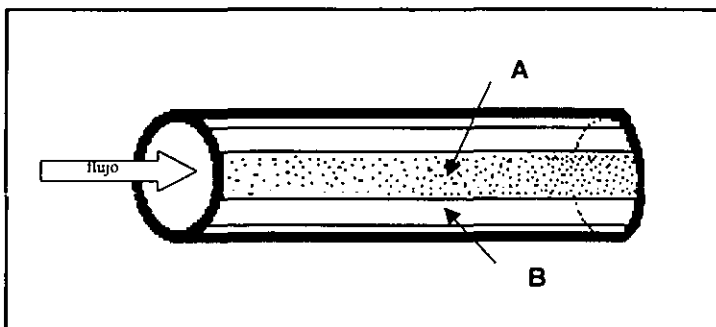


Fig. IV-2 Toma de muestras a través de una sección de una tubería antes del separador

En ambos casos (A y B) se está muestreando en forma errónea. Por lo tanto no es recomendable tomar muestras cuando los fluidos no están estabilizados. El proceso que generalmente se sigue es el muestreo de gas en la línea de gas y muestreo de aceite en la línea de aceite (ver capítulo II), con el fin de tomar muestras en una sola fase. En la Fig. IV-3, se observa un diagrama esquemático de los lugares recomendados para la toma de muestras.

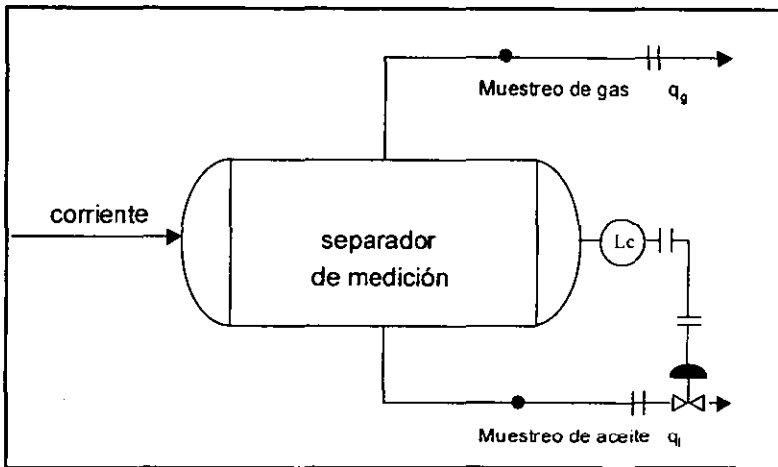


Fig. IV-3. Muestreo de corrientes

La muestra se extrae mediante una botella especial de muestreo, con capacidad de un litro, tanto para la corriente de gases como para la de líquidos, a las condiciones de operación. Adicionalmente se requieren entre 5 y 10 litros de aceite, estos en un recipiente convencional (bidón). Para muestreo de aceite se recomienda el muestreo a condiciones de equilibrio porque se mantiene la representatividad del aceite ya que se desplaza lentamente evitando flasheo del líquido y para muestreo de gas se recomienda cualquiera de los tres métodos, dando preferencia al método por expansión y circulación porque no permite la entrada del líquido.

Es importante la toma de muestras de respaldo de tal forma que si alguna de ellas presente fuga, se cuente con una más, lo cual evitará que se efectúen erogaciones adicionales, por volver a efectuar el muestreo y aforo de la producción de pozos lo que significan costos del personal especialista que efectúa el muestreo (honorarios, viajes, viáticos) costos del personal operativo de las instalaciones de producción, además del retraso en la disposición de los resultados del análisis de laboratorio.

IV.2 Medición de corrientes⁽²⁾

La siguiente actividad consiste en medir los fluidos producidos, la medición representa una actividad básica dentro del proceso de producción, ya que nos permite cuantificar los volúmenes de gas, de aceite y de agua que se producen. La medición de la producción de pozos, se realiza en las instalaciones (baterías de separación, estaciones de recolección y cabezales).

Los dispositivos de medición actuales operan separando primero el líquido y gas, conduciéndolo posteriormente hacia un dispositivo para su medición. En el proceso de separación, los líquidos (aceite y agua) son conducidos hacia un tanque de medición en donde se efectúan lecturas de altura de nivel y diferenciales de tiempo (Δt), para que con el primero y el área del tanque se obtengan diferenciales de volumen (Δv) que al ser divididos entre Δt se pueda obtener el gasto de producción. Después de efectuados los registros correspondientes al término físico de la medición, estos son tomados por un especialista que desarrolla diversos cálculos (corrección por temperatura y por presión) y estimaciones de las gráficas a fin de determinar las cantidades de gas, aceite y agua, obtenidos en el pozo medido.

Generalmente para medir los fluidos producidos se efectúan aforos en pozo, el sistema convencional de medición opera separando primero el líquido del gas, conduciendo estos hacia un dispositivo de medición, en campos terrestres se utilizan tanques de medición atmosféricos para cuantificar el aceite crudo y agua producidos, mientras que en plataformas no se dispone de grandes espacios, por lo que la medición de la producción de pozos se realiza alineando los pozos a un separador de prueba en donde se separan las fases que posteriormente son medidas con placa de orificio integrándose luego las corrientes al colector general.

Por último es importante comentar que una buena medición de las corrientes nos permitirá realizar las recombinaciones sin mayores complicaciones. Los principales datos que nos interesan son: gasto de aceite, gasto de gas producido, gasto de gas inyectado, % de agua producida presión y temperatura en el separador, dimensiones del estrangulador y la relación gas-aceite (RGA).

IV.3 Análisis de laboratorios

En lugares de difícil acceso como las zonas petroleras que se encuentran costafuera siempre se ha tenido dificultades para caracterizar las corrientes de hidrocarburos que llegan a los cabezales de producción, algunos factores no favorables son: que en algunos cabezales llegan producciones de diferentes pozos, o bien, no se tienen separadores individuales que permitan conocer las cantidades y las características de los hidrocarburos producidos, sin embargo para este último caso se tienen separadores de pruebas, los cuales permiten conocer los gastos de producción de los hidrocarburos por un pozo y de esta manera también poder realizar muestreos de la corriente de gas y de la corriente de aceite.

Tradicionalmente en el Instituto Mexicano del Petróleo, se ha estado caracterizando los fluidos con una metodología que no reproduce totalmente las características de los hidrocarburos producidos. La metodología convencional que se utiliza en el laboratorio para el análisis de muestras está representada en la Fig. IV-4. El proceso que se sigue es la siguiente: se toman muestras por separado de gas libre en un recipiente llamado (bala) y de aceite en un recipiente llamado "bidón". A estas muestras se les determinan sus propiedades en el laboratorio, que posteriormente son utilizadas para recombinar las corrientes de gas y aceite para obtener las propiedades de una mezcla multifásica, la metodología para efectuar esta recombinación se explicará posteriormente. Un fenómeno importante que ocurre durante el proceso de muestreo es que la muestra de aceite "estabilizada" todavía contiene gas disuelto, porque en el proceso de separación de las fases se tienen condiciones de presión y temperaturas diferentes a las condiciones atmosféricas. Entonces la muestra de aceite al llegar al laboratorio para su análisis (destilación TBP), como la destilación se lleva a cabo a condiciones atmosféricas todo el gas disuelto (componentes ligeros) que se encuentra en el aceite se libera, quedándose solamente componentes pesados que tienen una temperatura de ebullición mayor que la temperatura atmosférica.

Este fenómeno de liberación de gas disuelto origina que el aceite presente propiedades un poco diferentes de las que realmente se tiene a las condiciones de operación, por ejemplo se tiene un aceite con mayor densidad, mayor viscosidad, peso molecular alto, etc.

Entonces la metodología que se venía utilizando en el Instituto Mexicano del Petróleo no tomaba en cuenta la liberación de los componentes ligeros que se pierden por los cambios de presión y temperatura, por lo que se proponen dos alternativas que reproducirán de manera más real posible, las características y propiedades de los fluidos producidos por un pozo o grupo de pozos.

IV.3.1 Metodología convencional

El proceso consta de las siguientes etapas:

- La muestra del gas se analiza por cromatografía, obteniéndose su composición (C_1 a C_{7+})
- Al aceite muerto (despuntado) se le hace destilación TBP, en donde se le determinan las propiedades que fueron presentadas en el capítulo III (curvas TBP y de cada corte curvas de viscosidad de gravedad específica y de peso molecular)

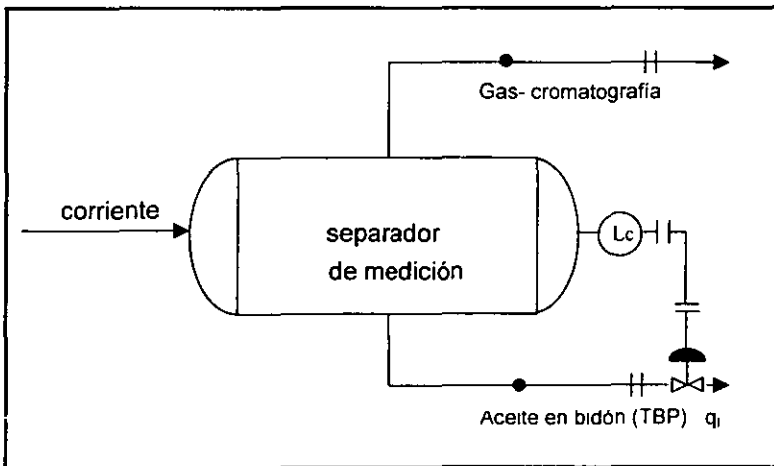


Fig. IV-4 Proceso convencional de caracterización de corrientes.

IV.3.2 Metodología propuesta

Para caracterizar adecuadamente las corrientes de hidrocarburos se proponen dos alternativas;

Alternativa 1

- *Para la caracterización de aceite:*
 - Para el gas disuelto (muestra en bala), aplicar cromatografía de gases
 - Para el aceite residual o estabilizado ("despuntado"), obtener la curva de destilación TBP además de cada corte, determinar curvas de viscosidad, densidad y peso molecular a temperaturas cercanas a las condiciones de operación, además de un Assay de nivel 2, obteniendo las propiedades del crudo.
- *Para el gas libre*
 - Análisis cromatográfico (cromatográfico hasta c_{11+}).
 - o Análisis PVT

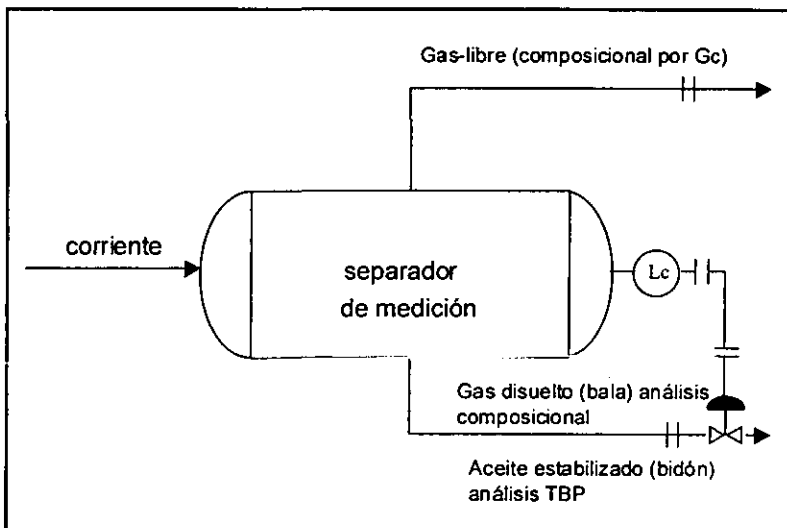


Fig. IV-5 Sistema propuesto de análisis de muestras (alternativa 1)

Alternativa 2

En la segunda alternativa se pretende hacer los análisis sobre las muestras aplicando solamente cromatografía tanto a la muestra de gas como a la muestra de líquido, el proceso se ilustra en la Fig. IV-6.

- *Análisis de Aceite*
cromatografía de gas (Gc)
- *Análisis de Gas*
Cromatografía de gas(Gc)

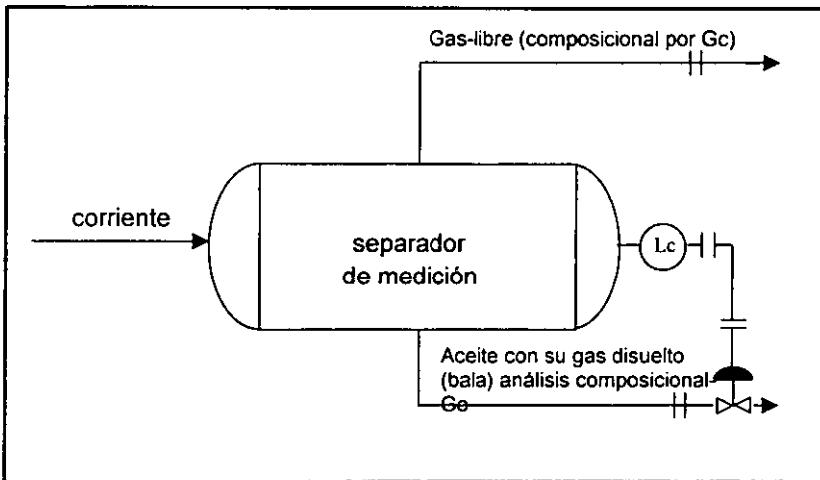


Fig. IV-6 Sistema propuesto de análisis de muestras (alternativa 2)

IV.4 Análisis composicional⁽⁵¹⁾⁽⁵²⁾⁽⁵³⁾

Para el diseño de los equipos de separación así como el análisis del proceso, es necesario conocer la corriente de alimentación, la manera más adecuada para obtener sus propiedades (punto normal de ebullición, densidad, peso molecular, propiedades críticas, etc.) es mediante la recombinación de corrientes, las cuales, a partir de los análisis efectuados en el laboratorio se obtienen sus composiciones y propiedades, estos datos se recombinan para obtener las propiedades de la mezcla de hidrocarburos que se mencionaron anteriormente. Para predecir la fase y el comportamiento volumétrico de la mezcla (ver Fig. IV-7) es necesario el cálculo de la

presión crítica, P_c , temperatura crítica, T_c , y el factor acéntrico, w , la constante de equilibrio, K , etc., para cada componente presente en la mezcla, estos datos se pueden calcular a partir de las ecuaciones de estado como: Van der Waals, Benedict-Webb-Rubin (BWR), Redlich-Kwong (RK), Peng Robinson (PR), Soave-Redlich Kwong, y modificaciones de ellas.⁽⁵²⁾⁽⁵³⁾⁽⁵⁴⁾ Este análisis generalmente se realiza con un simulador comercial de procesos, como pueden ser: Aspen Plus⁽²¹⁾, Hysys⁽²²⁾, Pro II⁽²³⁾ etc., los cuales determinan las propiedades de las corrientes recombinadas.

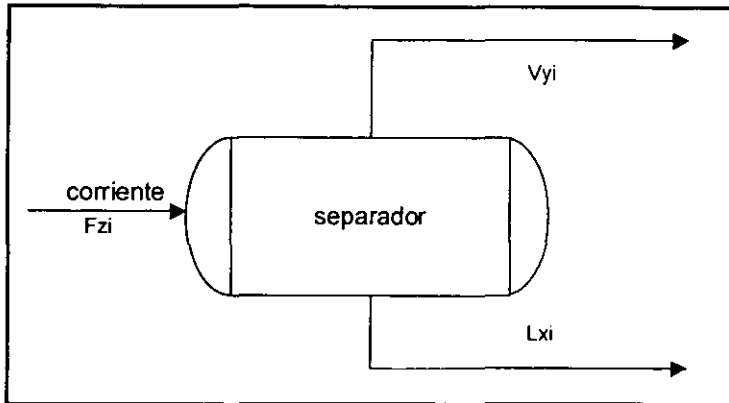


Fig. IV-7 Componentes de entrada y salida

IV.5 Metodología para la recombinación de corrientes

Como se ha visto, las composiciones y propiedades de las corrientes de salida son proporcionadas por los análisis efectuados en el laboratorio con las metodologías descritas anteriormente, pero para caracterizar completamente las corrientes es necesario recombinar los datos que se obtienen en el laboratorio, en el proceso de recombinación de corrientes se tienen tres métodos:

Método 1

Este método es el que usualmente se utilizaba en el Instituto Mexicano del Petróleo, el cual no es tan malo, pero no representa totalmente las propiedades de los hidrocarburos producidos. Para su aplicación este método requiere de los siguientes recursos:

Muestreo en el separador de:

- Gas libre (bala)
- Aceite despuntado a condiciones atmosféricas (en bidón)
- Análisis cromatográfico (gas libre)
- Análisis TBP (aceite despuntado)
- Medición de las corrientes (aforo del pozo)
- Se cuenta con % de agua producida
- Se cuenta con un simulador composicional de proceso

La forma de recombinar las corrientes es como sigue: Del análisis cromatográfico de gas libre (muestreado en bala), se toman todas las composiciones del gas, si hay impurezas se deben de tomar en cuenta, ejemplo.

Componente	Gas % Mol
CO ₂	17.47
H ₂ S	3.8
N ₂	1.27
C ₁	39.06
C ₂	14.34
C ₃	11.3
i-C ₄	3.01
n-C ₄	5.61
i-C ₅	1.51
n-C ₅	1.77
C ₆	0.49
Metil-Ciclo-C ₅	0
Benceno	0
Ciclo-C ₆	0

Esta fracción de gas representará los componentes ligeros libres que se encuentran en la corriente multifásica. Los componentes pesados que se encuentran en la corriente multifásica serán representados por los cortes obtenidos del análisis TBP, los datos que se introducen en el simulador son: Curva TBP, Curva de gravedad API y curva de viscosidad.

% Vol. destilado	Temperatura (°C)	API
5	110	59.82
10	158	37.88
15	200	26.65
25	290	19.93
35	382	15.80
45	476	13
60	520	0
75		

Por lo tanto los resultados proporcionados por los laboratorios se procesaran de la siguiente manera: Se mezcla la corriente 1 (gas libre) junto con su respectiva cantidad que se produce(q_g) con la corriente 2 (aceite), en este caso se introducen los cortes TBP y la respectiva cantidad de aceite que se produce (q_o), ver Fig. IV-8, en proporción tal que la relación de flujos entre las corrientes 4 y 5 sea la del RGA reportado a las condiciones de campo. Cuando se alcanza la condición anterior hemos caracterizado en forma adecuada al aceite, la corriente recombinada es por tanto la que se reporta en la corriente 3. Si se reporta producción de agua es importante agregarlo en el simulador.

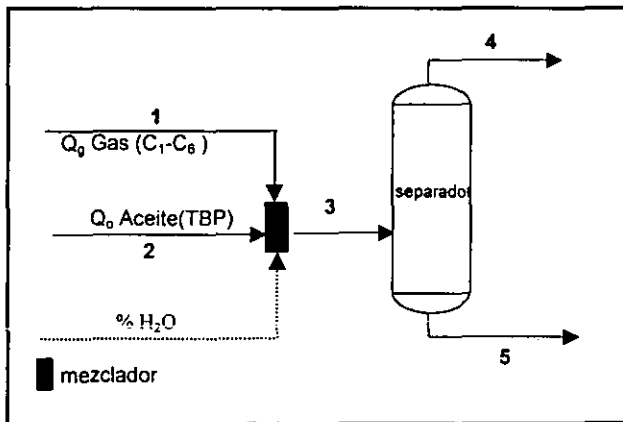


Fig. IV-8 Proceso de recombinación de corrientes

Método 2 (propuesto)*Requerimiento:*

Muestreo en el separador de:

- Gas libre (bala)
- Aceite despuntado a condiciones atmosféricas (en bidón)
- Líquido con gas disuelto (en bala)
- Análisis cromatográfico
 - Gas libre
 - Líquido con gas disuelto
- Análisis TBP
 - Aceite despuntado
 - Medición de las corrientes (aforo del pozo)
- Se cuenta con % de agua producida
- Se cuenta con un simulador composicional de proceso

La forma de recombinar las corrientes es como sigue: Del análisis cromatográfico de gas libre (muestreado en bala), se toman todas las composiciones del gas, si hay impurezas se deben de tomar en cuenta, ejemplo.

Componente	Gas % Mol
CO ₂	17.47
H ₂ S	3.8
N ₂	1.27
C ₁	39.06
C ₂	14.34
C ₃	11.3
i-C ₄	3.01
n-C ₄	5.61
i-C ₅	1.51
n-C ₅	1.77
C ₆	0.49
Metil-Ciclo-C ₅	0
Benceno	0
Ciclo-C ₆	0

Esta fracción de gas representará los componentes ligeros libres que se encuentran en la corriente multifásica. De los resultados de cromatografía de la fase líquida, se toman los componentes más ligeros de C₁ hasta C₆, estos representarán los componentes ligeros que todavía se encuentra disuelto en el aceite.

Componentes	% mol
CO ₂	0.75
N ₂	0.00
H ₂ S	4.67
C ₁	50.60
C ₂	25.23
C ₃	8.12
iC ₄	1.33
nC ₄	3.56
iC ₅	1.27
nC ₅	1.84
C ₆	1.26

Los componentes pesados que se encuentran en la corriente multifásica serán representados por los cortes obtenidos del análisis TBP, los datos que se introducen en el simulador son: Curva TBP, Curva de gravedad API y opcionalmente curva de viscosidad.

% vol. destilado	Temperatura (°C)	API
5	110	59.82
10	158	37.88
15	200	26.65
25	290	19.93
35	382	15.80
45	476	13
60	520	0
75		

Por lo tanto el proceso de recombinación se muestra en la Fig. IV-9. La composición del gas residual y del aceite con sus respectivos volúmenes (q_{gd}, q_o), se recombinan en proporción tal que la relación entre los flujos de las corrientes de gas residual y líquido sea la R_s reportada a las condiciones del laboratorio (20°C y 11.3 lb/pg²abs).⁽⁷⁾ Después de haber obtenido la R_s , se agrega la composición del gas libre, con su respectivo volumen (q_g) para obtener la RGA que se reporta a las condiciones reales de operación, se verifica que las cantidades de aceite y de gas sean las que reporta el personal operativo, así mismo, se revisa que los resultados obtenidos por simulación de propiedades tales como la densidad, la gravedad API, el peso molecular entre otros, sean equivalentes a los análisis que se realizan en el proceso. Para efectos de diseño, se considera un margen de error del 3%.⁽¹⁵⁾

Si los resultados de la simulación están dentro de este margen respecto a los reportados en operación, se considera que son buenos y se continúa con el proceso de simulación, de otra forma, se regresa nuevamente a la etapa de análisis composicional ajustando las cantidades de aceite y gas como se describió anteriormente, de tal manera que los resultados obtenidos se ajusten a los reportados por los laboratorios.

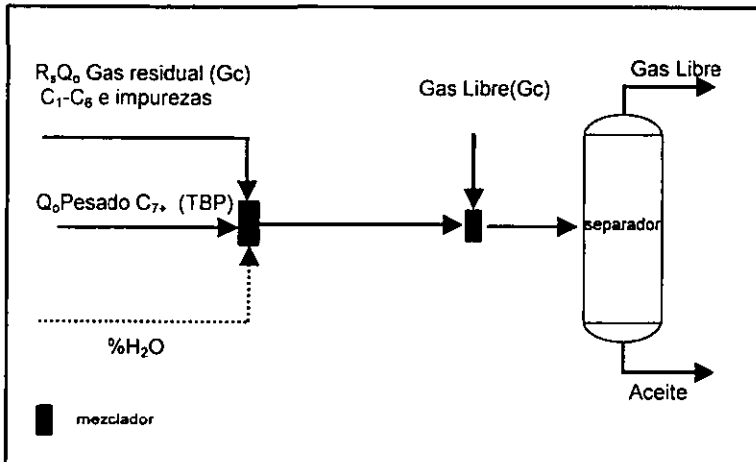


Fig. IV-9 Proceso de recombinación de corrientes

Método 3 (propuesto)

También es posible conocer las propiedades de la corriente de entrada utilizando solamente las composiciones del gas y del aceite, obtenidas utilizando la técnica de la cromatografía de gases. Se recomienda este método cuando se tiene producción de gas y condensado.

Requerimiento:

Muestreo en el separador de:

- Gas libre (bala)
- Aceite con gas disuelto (bala)
- Análisis cromatográfico (gas libre y aceite con gas disuelto)
- Medición de corrientes (aforo del pozo)
- Se cuenta con % de agua producida
- Se cuenta con un simulador composicional de proceso

Para el proceso de recombinación de corrientes se sigue una metodología similar a la anterior: el gas libre será representado por las composiciones proporcionadas por el análisis de cromatografía de gases (G_c), es necesario tomar todas las composiciones que reporte el laboratorio.

El crudo junto con su gas disuelto será representado por las composiciones proporcionadas por los análisis de cromatografía de líquidos, en este caso se tomarán todos los componentes presentes en la mezcla desde C_1 hasta C_{30+} . Por lo tanto el proceso de recombinación de las muestras es similar a las metodologías anteriores se introduce la composición del gas libre con su respectivo volumen (q_g) y la composición total del aceite con su respectiva cantidad (q_o), se recombinan en proporción tal que la RGA obtenida en el simulador sea la que se tiene en el pozo; así mismo se verifica que las cantidades de aceite y de gas sean las que reporta el personal operativo, también se revisa que los resultados obtenidos por simulación de propiedades tales como la densidad, la gravedad API, el peso molecular entre otros, sean equivalentes a los análisis que se realizan en el proceso. Para efectos de diseño, se considera un margen de error del 3%.⁽¹⁵⁾⁽⁴¹⁾ El diagrama del proceso descrito se muestra en la Fig. IV-10.

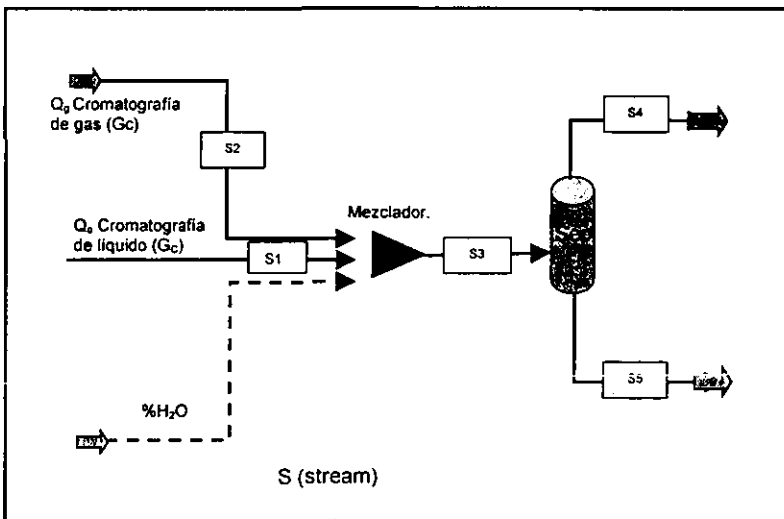


Fig. IV-10 Proceso de recombinación de corrientes (cromatografía)

De los métodos vistos en este capítulo se puede concluir parcialmente que el 2 es mejor que el 1 porque se tienen más datos y por lo tanto la caracterización es más completa. En el siguiente capítulo se aplicarán las metodologías 2 y 3, posteriormente se analizarán los resultados.

IV.6 Obtención de la relación de solubilidad

En el caso de que un pozo tenga producción de agua, sólomente se agrega la cantidad de agua producida, teniendo cuidado en las mediciones de aceite y agua. Para conocer la cantidad de gas disuelto que se debe de agregar a la corriente de aceite es necesario conocer la *Relación de solubilidad* de la corriente de aceite a las condiciones de presión y temperatura existentes a las condiciones de operación. Generalmente la relación de solubilidad se obtiene en el laboratorio, en caso de que no se cuente con este dato, existen correlaciones para su obtención.

Correlación de M.B Standing⁽³⁸⁾

Esta correlación establece las relaciones empíricas entre la presión de saturación y el factor de volumen del aceite, en función de la razón gas disuelto-aceite, las densidades del gas y del aceite producidos, la presión y la temperatura. Esta correlación se recomienda para aceites de bajo encogimiento.

La presión del aceite saturado se correlacionó en la siguiente manera:

$$p = 18 \left(\left(\frac{R_s}{\gamma_{gd}} \right)^{0.83} 10^{(0.000917 - 0.0125 \cdot API)} \right) \quad (IV-1)$$

Por lo que despejando la relación gas disuelto- aceite (R_s) de la ecuación anterior se tiene:

$$R_s = \gamma_{gd} \left(\left(\frac{p}{18} \right) 10^{(0.0125 \cdot API - 0.000917)} \right)^{\frac{1}{0.83}} \quad (IV-2)$$

Correlación de Vázquez⁽³⁹⁾

Para establecer estas correlaciones se usaron más de 6,000 datos de R_s , B_o , y μ_o , a varias presiones y temperaturas. Como el valor de la densidad relativa del gas es un parámetro de correlación importante, se decidió usar un valor de dicha densidad relativa normalizado a una presión de separación de 100 lb/pg² manométrica. Por lo tanto, el primer paso para usar estas correlaciones consiste en obtener el valor de la

densidad relativa del gas a dicha presión. Para esto se propone la siguiente ecuación:

$$\gamma_{gs} = \gamma_{gp} \left(1 + 5.912 * 10^{-5} \text{ °API } T_s \log \left(\frac{P_s}{114.7} \right) \right) \tag{IV-3}$$

La correlación para determinar R_s se afinó dividiendo los datos en dos grupos, de acuerdo con la densidad del aceite. Se obtuvo la siguiente ecuación:

$$R_s = C_1 \gamma_{gs} p^{C_2} \exp(C_3 \text{ °API} / (T + 460)) \tag{IV-4}$$

Los valores de los coeficientes son:

COEFICIENTE	°API ≤ 30°	°API ≥ 30°
C ₁	0.0362	0.0178
C ₂	1.0937	1.1870
C ₃	25.724	23.931

Correlación de Oistein⁽⁴⁰⁾

Esta correlación fue establecida utilizando muestras de aceite producido en el Mar del Norte, donde predominan los aceites de tipo volátil.

Los valores de R_s y B_o se obtienen de la forma siguiente:

1. Calcule P^* con:

$$\log P^* = -2.57364 + 2.35772 \log p - 0.703988 \log^2 P + 0.098479 \log^3 P \tag{IV-5}$$

2. calcule R_s con la ecuación (IV-2)

$$R_s = \gamma_{gs} \left(\frac{P^* \text{ API}^{0.989}}{T^a} \right)^{0.816} \tag{IV-6}$$

Donde:

a=0.130, para aceites volátiles

a=0.172, para aceites negros

T= temperatura en °F

P= presión en psia

R_s = relación de solubilidad (ft³/lb)

Correlación de J.A. Lasater⁽⁴¹⁾

La correlación de Lasater se basa en 158 mediciones experimentales de la presión en el punto de burbujeo de 137 sistemas independientes, producidos en Canadá, en el Centro y Oeste de los Estados Unidos y América del sur. El error promedio en la representación algebraica es del 3.8% y el máximo error es del 14.7%.

Las ecuaciones siguientes corresponden a la correlación de Lasater para un aceite saturado:

$$p = \frac{p_r (T + 460)}{\gamma_{gd}} \tag{IV-7}$$

donde p_r es el factor de la presión en el punto de burbujeo, el cual fue relacionado con la fracción molar del gas (y_g), a cuya curva resultante le fue ajustada la siguiente ecuación:

$$p_r = 504.3 \cdot 10^{-2} y_g^3 + 310.526 \cdot 10^{-2} y_g^2 + 136.226 \cdot 10^{-2} y_g + 119.118 \cdot 10^{-3} \tag{IV-8}$$

La fracción molar del gas se calcula con la siguiente expresión:

$$y_g = \frac{R_s}{R_s + 379.3 + \frac{350 y_o}{M_o}} \tag{IV-9}$$

el peso molecular del aceite en el tanque (M_o) se correlacionó con los °API del aceite en el tanque de almacenamiento, a cuya curva se le ajustaron las siguientes expresiones:

si $15 \leq \text{°API} < 40$, $M_o = (63.506 - \text{°API})/0.0996$

si $40 \leq \text{°API} < 55$, $M_o = (1048.33 / \text{°API})^{1.6736}$

la expresión para determinar R_s se obtuvo a partir de la ecuación (IV-9)

$$R_s = 132755 \frac{y_g \gamma_o}{(1 - y_g) M_o} \tag{IV-10}$$

a la fracción molar del gas en función de p_f , se le ajustó a la siguiente ecuación:

$$y_g = 419.545 \cdot 10^{-5} p_f^3 - 591.428 \cdot 10^{-4} p_f^2 + 334.519 \cdot 10^{-3} p_f + 169.879 \cdot 10^{-4} \quad (\text{IV-11})$$

Las correlaciones anteriores se usan simultáneamente con la ecuación de Katz:

$$\gamma_{gd} = (0.025 + 0.02 \cdot API + R_s \cdot 10^{-6} (0.6874 - 5.5864 \cdot API)) F_{cd} \quad (\text{IV-12})$$

donde F_{cd} es un factor de corrección de las densidades y está dado por:

$$F_{cd} = \frac{\gamma_{gd}}{\gamma_{gp}} \quad (\text{IV-13})$$

una vez que se calcula la R_s , entonces el gasto de gas disuelto se calcula con la siguiente ecuación:

$$Q_g = R_s Q_o \quad (\text{IV-14})$$

CAPÍTULO V

EJEMPLO DE APLICACIÓN

Para ilustrar la metodología propuesta para la caracterización de corrientes, es necesario contar con datos reales de producción de un pozo, por lo tanto en este trabajo se eligió un pozo productor de aceite y de gas, cuya identidad no puede ser revelada por confidencialidad. Las actividades realizadas fueron: muestreo de las corrientes de salida (muestreo de gas libre, muestreo de aceite con gas disuelto y muestreo de aceite muerto), estudios de laboratorio para determinar sus propiedades y análisis de los resultados del laboratorio por simulación composicional.

V.1 Pozo A-1

El pozo A-1 es fluyente, el horizonte productor es el Jurásico superior Kimmeridgiano. Para efectuar el análisis, su producción se desvía a un separador de prueba y se permite la estabilización de las condiciones de operación, después de lo cual, se registran los flujos de gas y de aceite así como la presión y temperatura. También, se registran las presiones corriente arriba y corriente abajo de la línea de líquido. Con los datos de producción obtenidos, se determina la RGA, finalmente se toman muestras representativas de las corrientes líquidas y gaseosa. La muestra de gas libre se tomó en un recipiente llamado "bala" para análisis cromatográfico, también se tomó una muestra de aceite con gas disuelto en una "bala" para análisis cromatográfico y finalmente una muestra de aceite muerto en un "bidón" para análisis TBP, aplicándole un Assay nivel 2, ver Fig. V-1. Con los datos obtenidos de dichos análisis es suficiente para proceder a recombinar las corrientes de salida y de este modo poder caracterizar la corriente multifásica de entrada.

Tabla V-1 condiciones de operación

Pozo	Estrangulador	P_{sep} (Kg/cm ²)	$P_{línea}$ (Kg/cm ²)	Temperatura (°C)	Q_o (bl/d)	Q_g (m ³ /d)	RGA (m ³ /m ³)
A-1	3 1/4	11.8	10.5	94	8060	192,245	150

Para realizar la recombinación de corrientes de salida, se puede utilizar cualquier simulador de procesos que cuente con la capacidad de aceptar corrientes de hidrocarburos caracterizadas por medio por medio de curvas de destilación, cabe señalar que en el mercado existen varios de este tipo, siendo los de mayor uso y reconocimiento como son: Aspen Plus, Pro II, Hysis, etc.

V.2 Análisis de laboratorio

El análisis de las muestras de gas libre y de aceite con gas disuelto se realiza en el laboratorio de comportamiento de fases del programa de simulación molecular. Mientras que el análisis de la muestra de aceite muerto (Assay nivel 2) se realiza en el laboratorio de transformación industrial, del Instituto Mexicano del Petróleo.

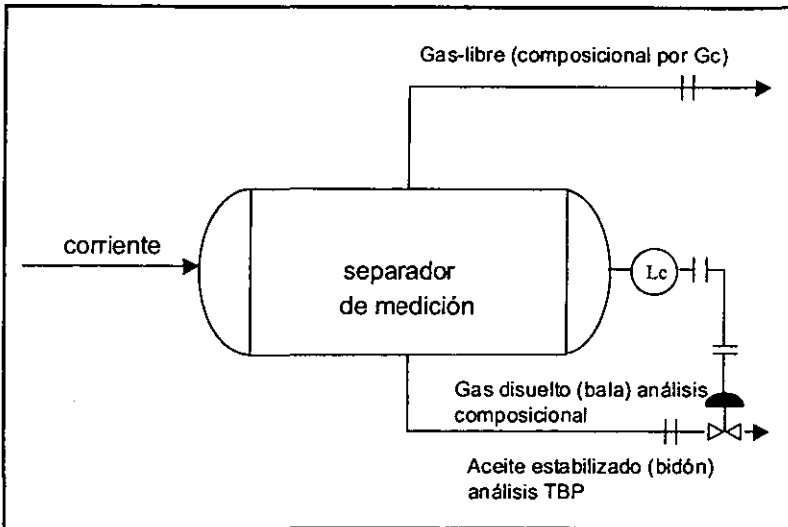


Fig. V-1 Análisis que se efectúan sobre las muestras

Es importante señalar que los resultados proporcionados por el laboratorio de comportamiento de fases del programa de simulación molecular (análisis cromatográfico) para la muestra líquida con gas disuelto no presenta los % mol de cada componente que agrupa a los componentes de C_7 hasta C_{30} y las propiedades no son uniformes por los isómeros, por lo tanto presenta un peso molecular muy bajo.

De los cortes obtenidos por destilación TBP de la muestra de aceite muerto del pozo A-1 se construyeron las curvas TBP (Fig. V-2), curvas de viscosidad (Fig. V-3) y curvas de densidad (Fig. V-4).

Análisis de gas

Tabla V-2 Análisis cromatográfico, propiedades del gas (A-1)⁽¹⁵⁾

Componente	Peso Molecular	Gas % Mol	Líquido % Peso	Global % Peso	% Mol	Gravedad Especifica g/ml
CO ₂	44.01	17.47	0	22.29	17.05	
H ₂ S	34.08	3.8	0	3.75	3.71	
N ₂	28.013	1.27	0	1.03	1.24	
C ₁	16.043	39.06	0	18.17	38.14	
C ₂	30.07	14.34	0	12.5	14	
C ₃	44.097	11.3	37.6	15.93	12.16	
i-C ₄	58.124	3.01	6.13	5.31	3.08	
n-C ₄	58.124	5.61	22.3	10.33	5.98	
i-C ₅	72.151	1.51	9.01	2.26	1.63	
n-C ₅	72.151	1.77	8.22	3.49	1.95	
C ₆	85	0.49	12.28	4.19	0.69	
Metil-Ciclo-C ₅	84.16	0	0	0	0	
Benceno	78.11	0	0	0	0	
Ciclo-C ₆	82.15	0	0	0	0	0.69
C ₇	99	0.38	0	1.27	0.38	
Metil-Ciclo-C ₆	98.19	0	0	0	0	
Tolueno	92.14	0	0	0	0	
C ₈	113	0	0	0	0	
Etil-Benceno	106.17	0	0	0	0	
M&P-Xileno	106.17	0	0	0	0	
O-Xileno	106.17	0	0	0	0	
C ₉	128.3	0	0	0	0	
C ₁₀	134	0	0	0	0	
C ₁₁	147	0	0	0	0	
C ₁₂	161	0	0	0	0	
C ₁₃	175	0	0	0	0	
C ₁₄	190	0	0	0	0	
C ₁₅	206	0	0	0	0	
C ₁₆	222	0	0	0	0	
C ₁₇	237	0	0	0	0	
C ₁₈	251	0	0	0	0	
C ₁₉	263	0	0	0	0	
C ₂₀₊	275	0	0	0	0	
C ₂₁	291	0	0	0	0	
C ₂₂	305	0	0	0	0	
C ₂₃	318	0	0	0	0	
C ₂₄	331	0	0	0	0	
C ₂₅	345	0	0	0	0	
C ₂₆	359	0	0	0	0	
C ₂₇	374	0	0	0	0	
C ₂₈	388	0	0	0	0	
C ₂₉	402	0	0	0	0	
C ₃₀₊	580	0	0	0	0	
Peso Molecular		33.13	56.04		33.67	

Análisis de aceite⁽¹⁵⁾

Tabla V-3 Composición y propiedades de la muestra de líquido pozo A-1 (Gc)

Componente	Peso Molecular	Gas % Mol	Líquido % Peso	Global % Peso	% Mol	Grupo % Mol	Gravedad Especifica g/ml
CO ₂	44.01	16.88	0	0.04	0.76	0.76	
H ₂ S	34.08	10.11	0	0.04	0.46	0.46	
N ₂	28.013	1.88	0	0.02	0.09	0.09	
C ₁	16.043	23.24	0	0.53	1.05	1.05	
C ₂	30.07	18.62	0	0.25	0.84	0.84	
C ₃	44.097	16.76	0.27	0.35	2.21	2.21	
i-C ₄	58.124	2.05	0.09	0.06	0.46	0.46	
n-C ₄	58.124	6.27	0.44	0.3	2.11	2.11	
i-C ₅	72.151	1.46	0.31	0.22	1.08	1.08	
n-C ₅	72.151	1.93	0.56	0.37	1.94	1.94	
C ₆	85	0.45	1.03	1.02	2.91		
Metil-Ciclo-C ₅	84.16	0	0.19	0.14	0.53		
Benceno	78.11	0	0.08	0.07	0.23		
Ciclo-C ₆	82.15	0	0.12	0.08	0.34	4.02	0.688
C ₇	99	0.34	1.36	1.52	2.86		
Metil-Ciclo-C ₆	98.19	0	0.24	0.16	0.58		
Tolueno	92.14	0	0.2	0.14	0.53		
C ₈	113	0	1.55	1.15	3.28		
Etil-Benceno	106.17	0	0.18	0.12	0.41		
M&P-Xileno	106.17	0	0.02	0.13	0.04		
O-Xileno	106.17	0	0.1	0.07	0.23		
C ₉	128.3	0	1.77	1.11	3.31	11.24	0.749
C ₁₀	134	0	2.2	1.38	3.92		
C ₁₁	147	0	1.3	1.29	3.7		
C ₁₂	161	0	2.27	1.24	3.71		
C ₁₃	175	0	2.9	1.44	3.97		
C ₁₄	190	0	3.24	1.61	4.08	19.38	0.803
C ₁₅	206	0	3.65	1.73	4.24		
C ₁₆	222	0	3.59	1.71	3.87		
C ₁₇	237	0	3.83	1.79	3.87		
C ₁₈	251	0	3.78	1.99	3.61		
C ₁₉	263	0	4.11	2.27	3.74	19.33	0.845
C ₂₀₊	275	0	3.9	2.21	3.39		
C ₂₁	291	0	3.76	2.93	3.09		
C ₂₂	305	0	3.47	3.47	2.73		
C ₂₃	318	0	3.55	3.55	2.68		
C ₂₄	331	0	3.39	3.39	2.45		
C ₂₅	345	0	3.27	3.27	2.27		
C ₂₆	359	0	3.18	3.18	2.12		
C ₂₇	374	0	3.48	3.48	2.23		
C ₂₈	388	0	2.8	2.8	1.73		
C ₂₉	402	0	2.95	2.95	1.76	24.43	0.881
C ₃₀₊	580	0	25.68	25.51	10.6	10.6	0.913
Peso Molecular		36.18	250.67			240.96	

**Tabla V-4 Propiedades del aceite muerto
(Assay Nivel 2)⁽¹⁵⁾**

PROPIEDADES	A-1
Gravedad Especifica, 60/60 °F	0.9032
Gravedad API	25.17
Viscosidad Cinemática, cSt	
15.6 °C	70.84
21.1 °C	63.12
25 °C	58.24
40 °C	
50 °C	
Insolubles nC ₇ , % Peso	2.28
Carbón Conradson, % Peso	6.77
Agua por Destilación, % Volumen	0.02
Agua y Sedimentos, % Volumen	0.05
Contenido de Sal, lb/1000 bls.	3
Temperatura de Escurrimiento, °C	-33
Composición Elemental, % Peso	
C	84.48
H	12.09
O	0.73
N	0.24
S	2.46
Cenizas	0.01
Acido Sulfhídrico, ppm	65
Número de Neutralización, mg KOH/g	0.04
Metales, ppm	
Ni	18.8
V	85.7
Peso Molecular g/gmol	471

Tabla V-5 Caracterización de fracciones y residuo obtenidos por destilación TBP del crudo pozo A-1⁽¹⁵⁾

	FRACCIÓN							
Intervalo de Ebullición, °C	25-142	142 - 210	210 - 278	278 - 349	349 - 417	417 - 490	490 - 538	R- 538 °C+
Localización en el Crudo, % vol	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-65.36	65.36
Volumen Medio, %	5	15	25	35	45	55	62.68	82.68
PROPIEDADES								
Gravedad Específica, 60/60 °F	0.7157	0.779	0.8241	0.8607	0.8943	0.9262	0.9464	1.0176
Gravedad API	66.21	50.14	40.2	32.9	26.72	21.27	18.01	7.55
Viscosidad Cinemática, cSt								
37.8 °C	0.62	0.93	1.65	4.13	11.84	54.65	150.85	
54.4 °C	0.55	0.8	1.33	2.94	7.16	25.95	60.23	
98.9 °C	0.42	0.57	0.85	1.52	2.78	6.74	11.69	1567.4
121.1 °C								412.4
135 °C								208.8
Composición Elemental, % Peso								
C	85.86	85.78	85.49	84.99	84.46	84.05	83.8	83.63
H	14.12	14	13.7	13.4	12.9	12.01	11.3	10.5
O	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.33	0.93	1.61
N	0	0	0.002	0.028	0.104	0.173	0.25	0.5
S	0.02	0.23	0.81	1.5	2.2	2.65	3	4.01
Peso Molecular, g/gmol	90.00	140.67	191.67	238.74	288.80	350.21	406.72	921.05

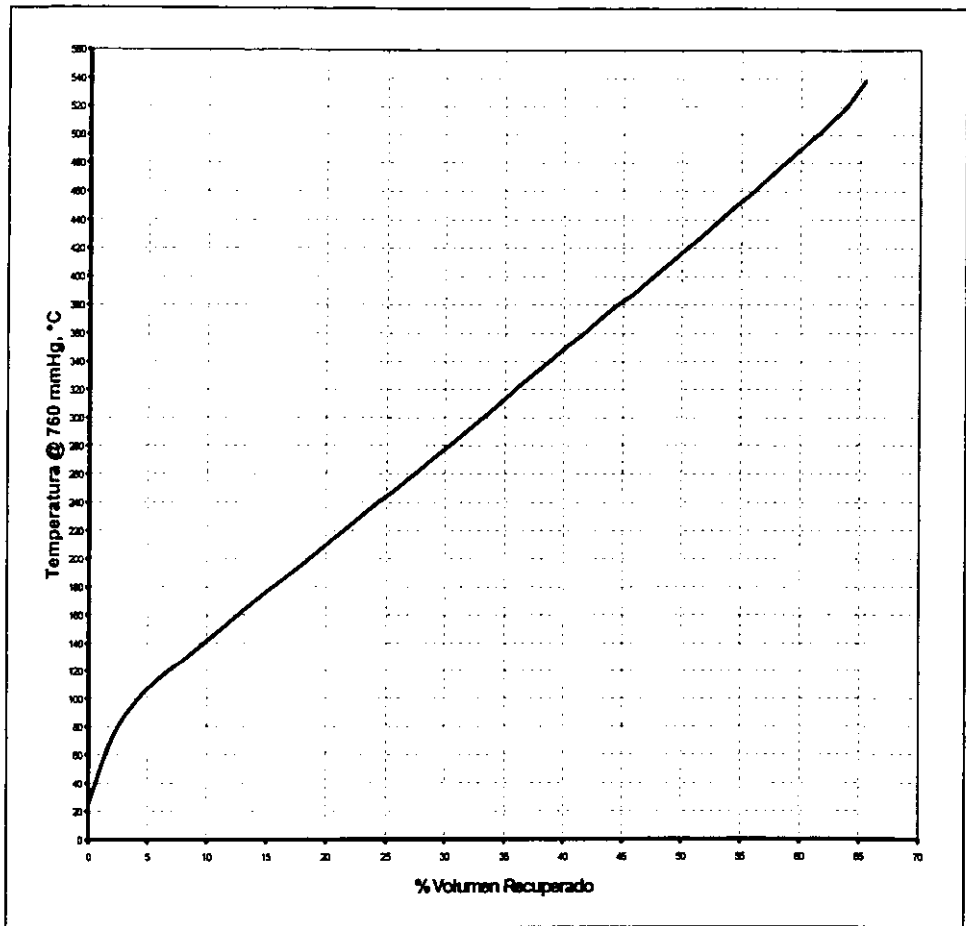


Fig. V-2 Curva de destilación TBP, aceite crudo (A-1)

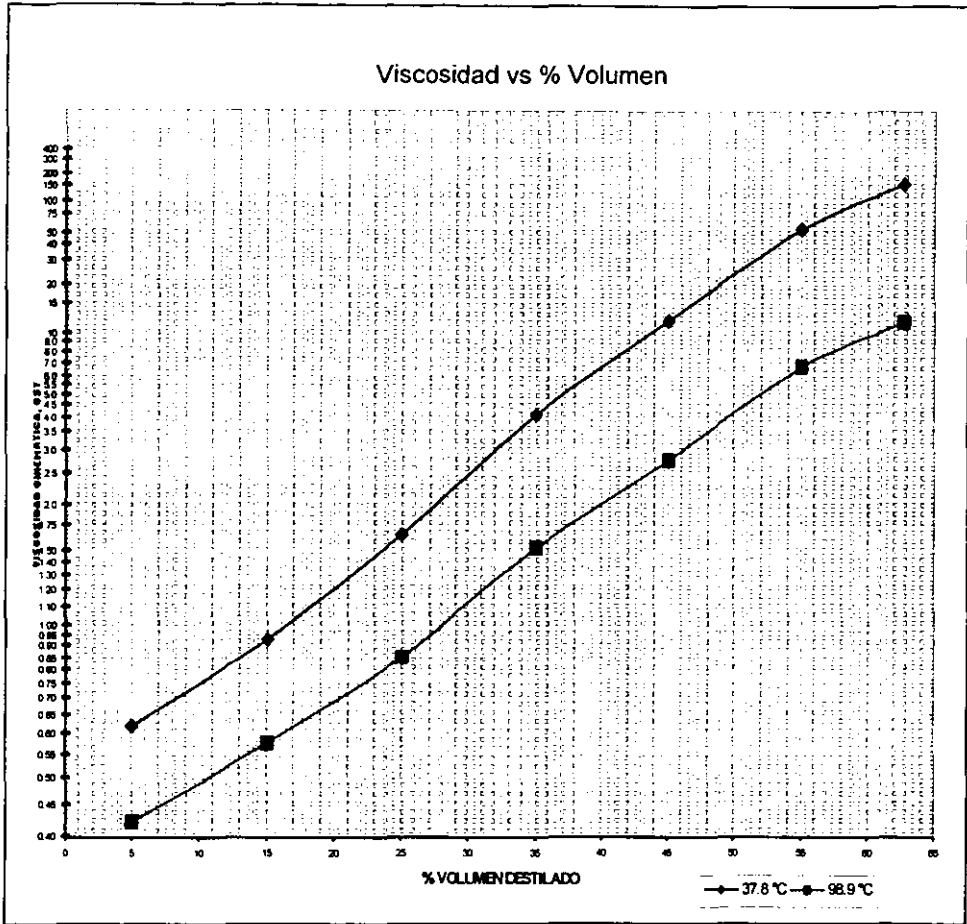


Fig.V-3 Curva de viscosidad (pozo A-1)

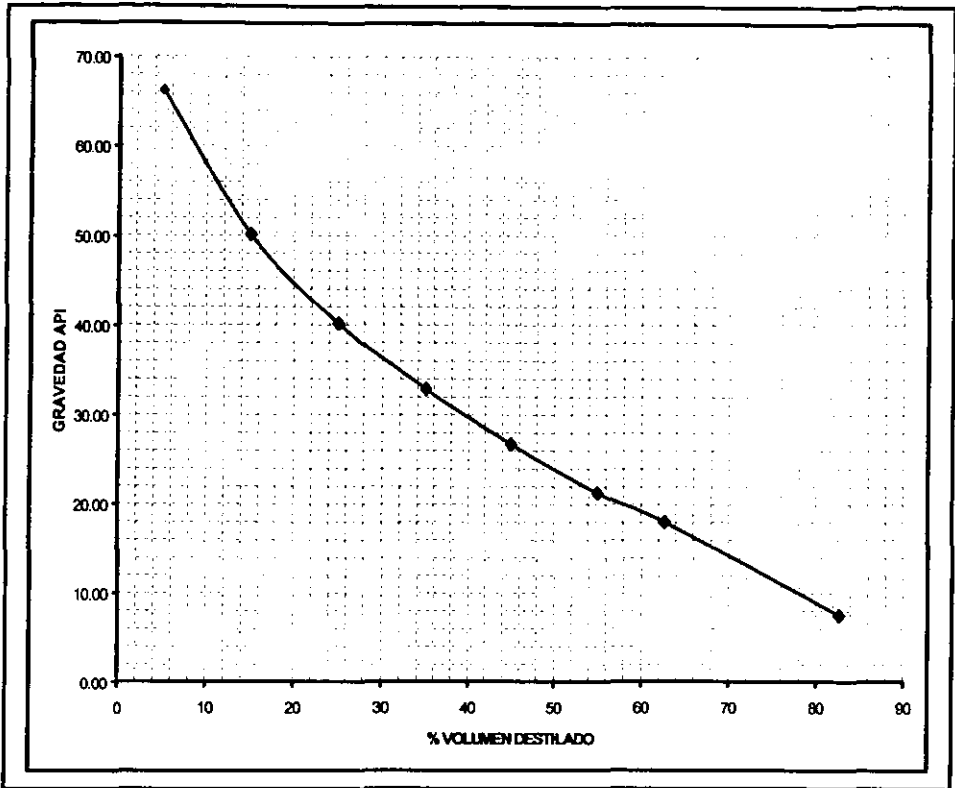


Fig. V-4 Curva de gravedad específica (pozo A-1)

V.3 Determinación de la $R_s^{(4)}$

Los análisis efectuados sobre el aceite no reportan la relación gas disuelto-aceite (R_s), por lo que es necesario calcularlo, para conocer la cantidad de gas que todavía se encuentra disuelto en el aceite. Para determinar la R_s , se utilizará la ecuación combinada de Katz y de Oistein porque sus resultados fueron más realistas.

Correlación de Katz⁽¹⁾

$$\gamma_{gd} = (0.025 + 0.02^\circ API + R_s \times 10^{-6} (0.6874 - 5.5864^\circ API)) F_{cd} \tag{V-1}$$

Correlación de Oistein⁽⁴⁰⁾

$$R_s = \gamma_{gd} \left(\frac{P^{**} API^{0.989}}{T^a} \right)^{0.816} \tag{V-2}$$

Los valores de R_s y B_o se obtienen de la forma siguiente:

1. Calcule P^* con:

$$\log P^* = -2.57364 + 2.35772 \log p - 0.703988 \log^2 P + 0.098479 \log^3 P \tag{V-3}$$

2. calcule R_s con la ecuación (V-2)

$$R_s = \gamma_{gd} \left(\frac{P^{**} API^{0.989}}{T^a} \right)^{0.816} \tag{V-4}$$

Donde:

$a=0.130$, para aceites volátiles

$a=0.172$, para aceites negros

T = temperatura en °F

P = presión en psia

R_s = relación de solubilidad (ft³/lb)

F_{cd} = Factor de corrección y está dado por:

$$F_{cd} = \frac{\gamma_{gd}}{\gamma_{gp}} \tag{V-5}$$

Procedimiento:

1.- suponer un valor de γ_{gds}

2.- calcular R_s con la ecuación de Oistein

3.- calcular el valor de γ_{gdc} con la ecuación de Katz

4.- comparar $\gamma_{gdc} - \gamma_{gds} \leq \text{tol}$, sino se hace $\gamma_{gds} = \gamma_{gdc}$ y se repite el procedimiento

Cálculo de la relación de solubilidad del pozo A-1

Datos:

Resultados

$P_{sep} = 11.8 \text{ Kg/cm}^2$ $T = 94^\circ\text{C}$ $API = 25.17$

$R_s = 33.26$
$\gamma_{gd} = 0.8828$

Con la R_s calculada se procede a calcular la cantidad de gas disuelto de la siguiente manera:

$$Q_{g_d} = Q_o \cdot R_s$$

(V-6)

$$Q_{g_d} = 8060 \cdot 33.26$$

$$Q_{g_d} = 268,075.6 \text{ ft}^3/\text{día}$$

V.4 Recombinación de corrientes del pozo A-1

Para caracterizar la corriente de aceite del pozo A-1, es necesario recombinar los datos de las corrientes de salida, para este ejemplo se tienen los análisis cromatográficos tanto del gas libre como del gas disuelto, análisis cromatográfico y destilación TBP del aceite, los datos a alimentar en un simulador que pueda efectuar la caracterización son los siguientes:

V.4.1 Aplicación de la metodología 2

Recursos disponibles

Muestreo en el separador de:

- ◆ Gas libre (bala)
- ◆ Líquido con gas disuelto (en bala)
- ◆ Aceite despuntado a condiciones atmosféricas (en bidón)
- ◆ Medición de las corrientes (aforo del pozo)
- ◆ 0 % de agua producida
- ◆ simulador de procesos PRO II

El proceso de recombinación de corrientes es como sigue: La composición del gas residual que se encuentra todavía disuelto en el aceite con su correspondiente cantidad volumétrica calculada anteriormente, representará los gases que se encuentran disueltos en el aceite. En numerosas caracterizaciones de hidrocarburos esta cantidad de gas no es tomado en cuenta porque no se tienen datos, pero es muy importante determinarla. Esta composición la podemos obtener a partir de un análisis cromatográfico aplicado al aceite, ver tabla V-3, de esta composición solamente se tomarán los componentes más ligeros, de C_1 hasta C_6 .

Componente	Gas % Mol
CO ₂	16.88
H ₂ S	10.11
N ₂	1.88
C ₁	23.24
C ₂	18.62
C ₃	16.76
i-C ₄	2.05
n-C ₄	6.27
i-C ₅	1.46
n-C ₅	1.93
C ₆	0.45

La fracción pesada de la mezcla será representada por los cortes de aceite muerto, esta información la proporciona un análisis TBP, por lo tanto, se tienen que alimentar al simulador con la curva TBP, con su correspondiente cantidad de aceite muerto. Ver tabla V-5. También se requiere de la curva de gravedad, y peso molecular.

%Volumen	T(°)	PM	°API
5	105	90	66.21
15	276	140.67	50.14
25	244	191.67	40.2
35	313.5	238.74	32.9
45	383	288.80	26.72
55	453.5	350.21	21.27
62.68	514	406.72	18.01
82.68	538	921.05	7.55

Con la composición del gas disuelto y los cortes de aceite crudo se hace una primera recombinación para obtener una mezcla saturada, una vez que la muestra ha sido saturada, se agrega la composición del gas libre con su correspondiente cantidad volumétrica de gas que fue medida en el separador (tabla V-1) para tener una mezcla multifásica. La composición del gas se toma de los datos obtenidos por la cromatografía de gases (GC). Ver tabla V-2.

Componente	% mol
CO ₂	17.47
H ₂ S	3.8
N ₂	1.27
C ₁	39.06
C ₂	14.34
C ₃	11.3
i-C ₄	3.01
n-C ₄	5.61
i-C ₅	1.51
n-C ₅	1.77
C ₆	0.49

Entonces el proceso de recombinación es el siguiente: se mezclan las corrientes 1 y 2 (Fig. V-5) en proporción tal que la relación gas disuelto aceite sea la que se obtuvo con la correlación, enseguida se agrega la corriente 3 para tener una mezcla multifásica de tal modo que la relación entre las corrientes 6 y 5 sea la del RGA reportado a las condiciones de campo. Cuando se alcanza la condición anterior hemos caracterizado en forma adecuada al aceite, la corriente recombinada es por lo tanto la que se reporte en la corriente 4.

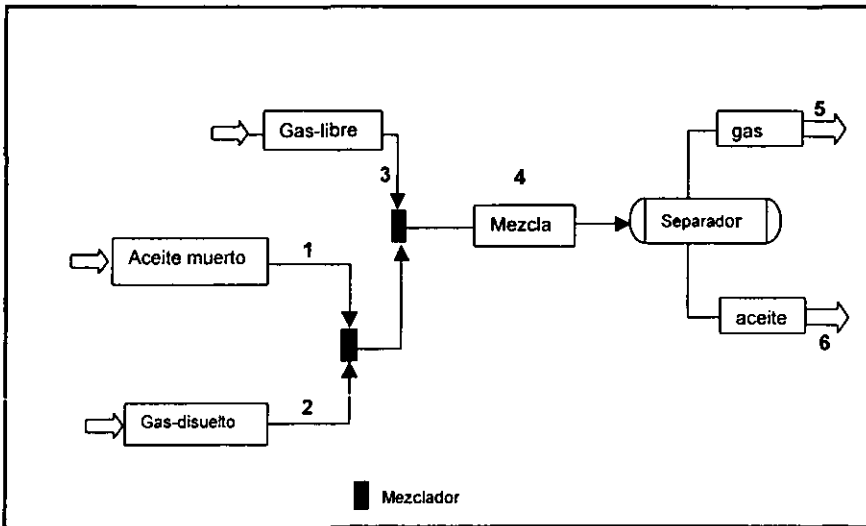


Fig. V-5 Proceso de recombinación de corrientes

Utilizando la ecuación de estado de Peng Robinson, se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla V.-5 Resultados de la recombinación de corrientes del pozo A-1

	Ac-muerto	Ac-saturado	Aceite	Gas	Gas-disuelto	Gas-libre	Mezcla
Temperatura °C	94	94.42	94	94	94	94	95.83
Presion kg/sqcm	10.5	10.5	11.8	11.8	10.5	10.5	13
Frac Vapor	0.087	0.19	0	1	1	1	0.766
Flujo Masico kg/hr	48261.86	48847.88	48226.14	11844.16	586.024	11222.42	60070.31
Flujo Molar kmol/hr	102.467	118.707	104.25	348.771	16.24	334.314	453.021
Flujo Volumecum/hr	60.324	95.924	38.056	805.307	41.485	861.632	772.157
CO ₂	0.036126	0.054279	0.021789	0.175394	0.1688169	0.1705	0.140046
H ₂ S	0.021637	0.03251	0.010221	0.043571	0.1011101	0.0371	0.035897
N ₂	0.004023	0.006045	0.000301	0.013853	0.0188019	0.0124	0.010734
C ₁	0.049738	0.074731	0.018896	0.385377	0.2324232	0.3814	0.301042
C ₂	0.03985	0.059875	0.024572	0.147231	0.1862186	0.14	0.119004
C ₃	0.03587	0.053894	0.048275	0.120472	0.1676168	0.1216	0.103858
C ₄	0.013419	0.020162	0.047352	0.050029	0.0627063	0.0598	0.049413
IC ₄	0.004387	0.006592	0.019447	0.025953	0.0205021	0.0308	0.024456
C ₅	0.00413	0.006206	0.027214	0.012669	0.0193019	0.0195	0.016016
IC ₅	0.003124	0.004694	0.020146	0.0112	0.0146015	0.0163	0.013259
C ₆	0.00169	0.00254	0.02166	0.00455	0.0079008	0.0106	0.008488
PC149F	0.000295	0.000254	0.000164	0.000037	0	0	0.000066
PC165F	0.014133	0.0122	0.008612	0.001578	0	0	0.003196
PC187F	0.017513	0.015117	0.011884	0.001593	0	0	0.003961
PC213F	0.018225	0.015732	0.013709	0.001256	0	0	0.004122
PC238F	0.027425	0.023673	0.022242	0.001408	0	0	0.006203
PC263F	0.031937	0.027568	0.027441	0.00118	0	0	0.007223
PC288F	0.038176	0.032953	0.034212	0.000989	0	0	0.008635
PC312F	0.040154	0.034661	0.037067	0.000717	0	0	0.009082
PC337F	0.032854	0.02836	0.030967	0.000396	0	0	0.007431
PC362F	0.02734	0.0236	0.026154	0.000214	0	0	0.006184
PC387F	0.025666	0.022154	0.024792	0.000129	0	0	0.005805
PC413F	0.024428	0.021086	0.023749	0.000078	0	0	0.005525
PC513F	0.022942	0.019803	0.022517	0.000009	0	0	0.005189
PC538F	0.022429	0.01936	0.022026	0.000005	0	0	0.005073
PC562F	0.021478	0.01854	0.021101	0.000003	0	0	0.004858
PC587F	0.020173	0.017413	0.019823	0.000001	0	0	0.004563
PC612F	0.019002	0.016403	0.018675	0	0	0	0.004298
PC637F	0.018165	0.01568	0.017853	0	0	0	0.004108
PC662F	0.017478	0.015087	0.017178	0	0	0	0.003953
PC687F	0.016907	0.014594	0.016618	0	0	0	0.003824
PC713F	0.016461	0.014209	0.016179	0	0	0	0.003723
PC738F	0.01685	0.014544	0.016561	0	0	0	0.003811
PC824F	0.025039	0.021613	0.02461	0	0	0	0.005663
PC874F	0.019337	0.016691	0.019006	0	0	0	0.004373
PC925F	0.016892	0.014581	0.016603	0	0	0	0.00382
PC975F	0.015431	0.01332	0.015167	0	0	0	0.00349
Volumen Estandar @60°F							

Líquido cum/hr	53.55	54.71	53.57	24.31	1.16	23.17	77.88
Líquido bbl/day	7993.78	8026.24	8087.1				8110.3
Vapor cum/day	4809.61	12149.4		187613.1	8735.93	179836.4	186687.1
PM promedio	471	411.5003	462.6013	33.95971	36.0852363	33.5685	132.5995
Densidad gm/cc	0.800043	0.509237	1.267244	0.014707	0.0141263	0.013024	0.077795
Grav. Especifica	0.9031	0.901194	0.89743				0.896056
°API	25.1825	25.5139	26.17				26.41

V.4.2 Aplicación de la metodología 3

Con el mismo simulador y ecuación de estado, se aplicó la metodología 3, en este caso sólo se utilizaron las composiciones de gases y de líquidos (Gc), el diagrama del proceso utilizado (flowsheet) se muestra en la Fig.V-6 en donde S2 representa la composición líquida junto con su gas disuelto, mientras que S1 representa la composición del gas libre, S3 representa la mezcla de las dos corrientes, S4 y S5 representan las fases gaseosa y líquida respectivamente después del proceso de separación. Se utilizó un proceso de separación de dos etapas con el propósito de verificar las cantidades de gas y aceite separados.

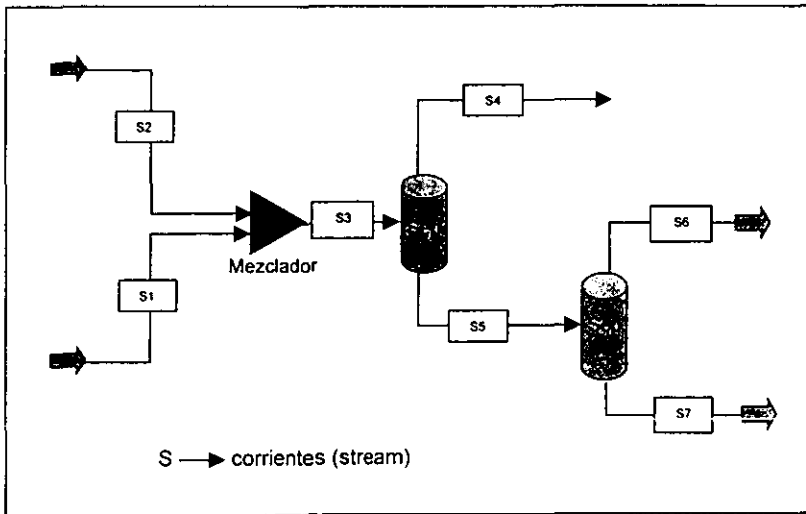


Fig V-6 Proceso de recombinación de corrientes por cromatografía.

Como en la metodología anterior para asegurarse de que la caracterización se ha realizado correctamente se verifican las cantidades de gas y de aceite, así como la RGA, también se verifican otras propiedades como peso molecular, densidad, etc. con los datos que se tienen de los análisis de laboratorio.

Tabla V-6 Resultados de la recombinación de corrientes del pozo A-1, utilizando datos de cromatografía de gases y de líquidos.

Stream Name	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Stream Description							
Phase	Vapor	Liquid	Mixed	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid
Temperature, °c	94	94	97.06536865	94	94	68	68
Pressure, kg/cm2	10.5	10.5	13	11.8	11.8	1	1
Flowrate, kgmol/h	338.119476 3	188	526.1195068	319.7030334	206.416442	2.75E+01	178.929657
Composition							
H ₂ O	0	0	0	0	0	0	0
N ₂	0.01239999	0.000902527	0.006291571	0.013517228	0.00019793	0.001473631	1.97E-06
CO ₂	0.17049998	0.00762134	0.112298042	0.176725447	0.01251122	0.089023225	0.00075762
H ₂ S	0.03709999	0.004612916	0.025491286	0.03711706	0.00748498	0.047609825	0.00132110
METHANE	0.38139993	0.010529482	0.248875633	0.398773998	0.01670922	0.121921048	0.00054681
ETHANE	0.13999998	0.008423585	0.09298338	0.140489712	0.01940435	0.130359218	0.00235971
PROPANE	0.12159998	0.022162054	0.08606752	0.116577342	0.03881312	0.218997926	0.01113354
IBUTANE	0.03079999	0.004612916	0.021442486	0.025077615	0.01581230	0.069922343	0.00750003
BUTANE	0.05979999	0.021159245	0.045992378	0.049902536	0.03993621	0.155705258	0.02215204
IPENTANE	0.01629999	0.010830325	0.014345504	0.011852192	0.01820720	0.045689665	0.01398541
PENTANE	0.01949999	0.019454474	0.019483734	0.014675436	0.02693094	0.058356911	0.02210336
HEXANE	0.00689999	0	0.004434401	0.001989392	0.00822129	0.008332123	0.00820426
HEPTANE	0.0037	0	0.002377867	0.000570932	0.00517649	0.002244902	0.00562683
FC6	0	0.02918171	0.010427597	0.00509273	0.01869037	0.021391949	0.01827536
FC7	0	0.039711192	0.014190132	0.003950255	0.03004991	0.015962603	0.03221397
FC8	0	0.044023264	0.015730979	0.002414297	0.03635619	0.009008471	0.04055728
FC9	0	0.040012036	0.014297633	0.001106304	0.03472869	0.003712797	0.03949328
FC14	0	0.194344163	0.06944564	0.000161698	0.17675437	0.00028292	0.20386350
FC19	0	0.193842754	0.069266476	5.56E-06	0.17653952	5.16E-06	0.20365834
FC23	0	0.119233862	0.042606231	2.48E-07	0.10859545	1.39E-07	0.12527762
FC27	0	0.086040914	0.030745285	1.42E-08	0.07836433	4.80E-09	0.09040249
FC29	0	0.039811473	0.014225965	1.94E-09	0.03625949	5.15E-10	0.04182960
FC30	0	0.103489772	0.036980342	3.21E-09	0.09425642	8.37E-10	0.10873588
STD VAP RATE MM ³ /H	8.01	N/A	7.405	7.614	N/A	0.611	N/A
STD LIQ RATE BL/H	N/A	336.417	350.372	N/A	346.515	N/A	331.57
Otras propiedades							
MOL. WEIGHT	33.621	238.474	215.474	32.916	230.288	47.74	237
°API		37.143	61.391		38.994		36.489
SPECIFIC GRAV.		0.839	0.8269		0.8299		0.8426

V.6 Análisis de resultados

Del análisis de los resultados obtenidos de la aplicación de las dos metodologías y al realizar comparaciones con los datos obtenidos en el laboratorio (tabla V-7), es evidente que la metodología 2 propuesta en este trabajo proporciona resultados más realistas y propiedades de los hidrocarburos semejantes a los reportados por los laboratorios. Esta metodología proporciona buenas recombinaciones, pero tiene la desventaja de que los análisis de laboratorio son demasiado caros.

Tabla V-7 Comparación de las dos metodologías

Propiedades	Metodología 2 (TBP Y G _c)	Metodología 3 (G _c)	Datos de laboratorio y de campo
Peso molecular	462.6013	230.288	471
Gravedad específica	.8974	0.8299	0.9032
°API	26.17	38.994	25.17
qo cs. bl/h	336.96	346.515	335.833333
qg cs mm ³ /h	7.8172	7.614	8.0102

Por otro lado los análisis de laboratorio necesarios para la aplicación de la metodología 3 son relativamente económicos, he aquí la importancia de esta metodología, pero como se observa en la tabla V-6, los resultados obtenidos no son buenos, esto se debe principalmente a los siguientes factores:

- ◆ No se tienen datos de todos los componentes presentes en la mezcla
- ◆ Una inadecuada agrupación de las familias de componentes
- ◆ Las propiedades de los componentes agrupados no representan las propiedades del grupo.
- ◆ No se tienen datos de componentes más pesados como C₃₅, C₄₀, etc.

Si se mejoran los factores anteriores que afectan las propiedades y composiciones de los hidrocarburos, tal vez sea posible utilizar solamente datos cromatográficos para la recombinación de corrientes de hidrocarburos.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Hasta la fecha no se tenía un procedimiento escrito que describiera de manera detallada el proceso que se debe seguir para efectuar la caracterización de corrientes bifásicos de hidrocarburos y agua por medio de la recombinación de corrientes separadas. Con la culminación de este trabajo se tiene una herramienta útil que será de gran ayuda para los Ingenieros de producción y específicamente para los que efectúan el diseño y optimización de los sistemas e instalaciones de producción utilizando simuladores de redes de producción.

También es importante mencionar que de los métodos propuestos el que mejores resultados proporciona de la caracterización de las propiedades de los hidrocarburos fue el método 2, propuesto en el capítulo IV, debido a que las propiedades de las corrientes obtenidas en el laboratorio fueron similares a las propiedades obtenidas por el simulador de procesos.

Por otra parte, la recombinación de corrientes de hidrocarburos utilizando datos cromatográficos (método 3) aún no reproduce algunas propiedades importantes del aceite (peso molecular, densidad, °API), pero si en un futuro próximo se mejora la información de los análisis cromatográficos (que considere los isómeros de los componentes de alto peso molecular), el método 3 podrá ser ampliamente usado, debido a que los análisis de laboratorio son relativamente rápidos y de bajo costo.

La caracterización inadecuada de las muestras de hidrocarburos es debido a una serie de errores cometidos durante el propio desarrollo de las actividades que intervienen en el muestreo y aforo de las corrientes y principalmente en la caracterización de la mezcla gas-líquido a través de la recombinación de las corrientes por simulación composicional.

Por lo tanto, para caracterizar adecuadamente los fluidos se recomienda lo siguiente:

- Realizar las tomas de muestras con el método adecuado de acuerdo al tipo de fluido producido. Para muestreo de aceite y sobre todo de alto encogimiento se recomienda el método a condiciones de equilibrio y para muestreo de gas el método por expansión y circulación.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Seguir las recomendaciones para el traslado de la muestra, con la finalidad de mantener las condiciones de presión y temperatura a la cual fue tomada la muestra, hasta llegar al laboratorio para su posterior análisis.
- Tomar en cuenta los métodos de análisis de los hidrocarburos en laboratorio, de acuerdo al capítulo III, para determinar sus propiedades adecuadamente.
- Emplear el análisis de laboratorio más adecuado para la obtención de las propiedades del fluido de acuerdo a la metodología propuesta en el capítulo IV.
- Recombinar y caracterizar adecuadamente las corrientes de hidrocarburos aplicando la metodología 2 como en el ejemplo del capítulo V.
- Probar el simulador de procesos y la ecuación de estado que mejor se ajuste a los datos de campo.

Siguiendo todas las recomendaciones descritas es posible caracterizar adecuadamente un fluido, el Ing. Petrolero tiene una gran responsabilidad en la caracterización adecuada de los fluidos producidos, ya que interviene casi en todas las actividades involucradas exceptuando los análisis de laboratorio. Mucha gente cree que los resultados de los análisis de laboratorio son incuestionables, pero la experiencia ha demostrado que en muchas ocasiones las propiedades obtenidas no coinciden con las características de los fluidos producidos, lo cual se debe principalmente al empleo inadecuado del método de análisis y por no tomar las debidas precauciones, por lo que se recomienda:

- Que los análisis de laboratorio estén basados en normas internacionales para la determinación de las propiedades de las muestras, como por ejemplo las normas ASTM, API, ANSI, etc.
- La certificación y acreditación de los laboratorios responsables de los análisis de las muestras.
- Una preparación eficiente y competitiva del personal de laboratorio.
- El desarrollo de una cultura de calidad y mejora continua en todos los procesos.

Por último, si se siguen las recomendaciones mencionadas, se hará una buena caracterización de las propiedades de los fluidos, la cual incidirá en un buen diseño de los procesos que intervienen en la extracción, manejo y tratamiento de los hidrocarburos, y un buen diseño evitará complicaciones posteriores, que se reflejará principalmente en un ahorro económico.

NOMENCLATURA

<u>SÍMBOLO</u>	<u>DESCRIPCIÓN</u>	<u>UNIDADES</u>
AET	Temperatura equivalente atmosférica	
API	Densidad API del aceite	
ASTM	Association Standards Testing of materials	
B _g	Factor de volumen del gas	pie ³ _g a c.f./pie ³ _g a
c.s		
B _o	Factor de volumen de aceite	bl @ c.y./bl @ c.s
B _{oD}	Factor de volumen del aceite residual	bl @ c.y./bl @ c.s
B _w	Factor de volumen del agua	pie ³ _w a c.f./pie ³ _w a
c.s		
c	Punto crítico	
C _o	Factor de compresibilidad del aceite	lb/pg ²
EFV	Equilibrium flash vaporization	
Gc	Cromatografía de gases	
M _o	Masa molecular del aceite	lb _{mo} a c.s/bl _o a c.s
P _b	Presión de burbujeo	lb _r /pg ²
PVT	Presión –Volumen-Temperatura	
P _s	Presión en la primera etapa de separación	lb/pg ² abs
P _f	Factor de presión en el punto de burbujeo	lb _r /pg ²
ρ _g	Densidad del gas	lb _m /ft ³
ρ _w	Densidad del agua	lb _m /ft ³
q _g	Gasto de gas	(pie ³ /dia)
Q _{gd}	Gasto de gas disuelto	(pie ³ /dia)
q _o	Gasto de aceite	(bl/dia)
q _l	Gasto de agua	
Rs	Relación de solubilidad del gas	pie ³ _{gd} a c.s /bl _o a
c.s		
RGA	Relación gas-aceite	pie ³ _g a c.s /bl _o a c.s
R _{sw}	Relación de solubilidad del agua	pie ³ _g a c.s /bl _w a
c.s		
T	Temperatura	°F
TBP	True Boiling Point	
T _s	Temperatura en la primera etapa de separación	°F
μ _g	Viscosidad del gas	cp
μ _{ob}	Viscosidad del aceite bajosaturado	cp
V _t	Volumen total	
V _{sat}	Volumen líquido del punto de burbuja	
ω	Factor acéntrico	
X _i	Fracción mol del componente i en la fase líquida	
Y _i	Fracción mol del componente i en la fase vapor	
Y _g	Fracción molar del componente en la fase gaseosa	

Z	Factor de compresibilidad del gas
γ_o	Densidad relativa del aceite
Z_i	Moles del componente i
γ_o	Densidad relativa del aceite
γ_{gd}	Densidad relativa del gas disuelto
γ_{gp}	Densidad relativa del gas a condiciones de P_s y T_s
γ_{gs}	Densidad relativa del gas normalizada a una presión de separación de 100 lb/pg ² manométrica

REFERENCIAS

1. **Garaicochea Petirena F. y col.** Transporte de Hidrocarburos por Ductos, CIMP, México 1991.
2. **Félix Bautista Torres y col.** Tesis: Evaluación de Sistemas de Medición de la Producción de Pozos Petroleros.
3. **Michael J. Economides, et-al,** Petroleum Production Systems, 1994.
4. **Miguel Franco Martínez,** Tesis: Análisis Integral del Sistema de Producción de un Pozo Productor de Aceite que Fluye Simultáneamente por el Espacio Anular y la Tubería de Producción.
5. **ANSI/ASTM D-4057,** Sampling of Petroleum and Petroleum Products 1995.
6. **API,** Recommended Practice for Sampling Petroleum Reservoir Fluids, 1966.
7. **ANSI/ASTM D-4177,** Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products.
8. **API,** Recommended Practice for Measuring, Sampling and Testing Natural Gas Fluids, 1st 1968.
9. **José Angel Gómez Cabrera,** Apuntes de Conducción y Manejo de la Producción, F.I.
10. **William D. McCain, Jr,** The Properties of Petroleum Fluids, PW, 1989.
11. **T. Méndez L. J. Teyssier S.** Caracterización de Fluidos de Yacimientos Petroleros, Revista IMP, octubre de 1979.
12. **James H. Gary et-al,** Petroleum Refining, Technology and Economics, 3th edition. 1994.
13. **James G. Speight,** The Chemistry and Technology of petroleum, Third Edition, Revised and Expanded , 1999.
14. **Nelson, W.L.** Petroleum Refining Engineering. 4th edition, 1958, McGraw-Hill, New York.
15. **IMP, Proyecto P.08338,** Análisis del Comportamiento del Sistema de Recolección Transporte y Distribución de Hidrocarburos en el Activo Ku-Maloob-Zaap., 1999.
16. **ASTM D-86-90,** Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products.
17. **ASTM D-1160,** Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressures.
18. **William L. Leffler,** Petroleum Refining , Penn WellBooks, Tulsa, Oklahoma, USA 1985.
19. **API,** Technical Data Book Petroleum Refining vol 1, 1976.
20. **API,** Glossary of Terms Used in Petroleum Refining, New York, Division of Refining, 1962.
21. **Aspen Plus,** User's Guide Volume 1, Versión 10.01
22. **Hysys Process,** User's Guide Versión 2.1
23. **Simsci, Pro II,** User's Guide 5.1
24. **Novelli, J.M, Ngassoum, M. et -al.** In Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues, Edition Technic.pag 356.
25. **Reynolds, J.G.** In Petroleum Chemistry and Refining, 1997.

-
26. **Colin, J.M., and Vion**, Chromatography, 1983.
 27. **Miller, R.L., Eftre, L.S., and Johansen**, Chromatography, 1983.
 28. **Petryka**, Chromatography, 1983.
 29. **Grob, R.L.** Modern Practice of Gas Chromatography, 3rd Edition, John Wiley and Sons, New York, 1995.
 30. **Ian, A. Fowlis**, Gas Chromatography, University of Greenwich, second edition, 1994.
 31. **P.A. Sewell and B. Claik**, A Col: Chromatographic Separations, Wiley 1987.
 32. **H.M. Willard, L.L. Merrit, et-al**, Instrumental Methods of Analysis, 1988.
 33. **R. Buttingtong and M- Wilson** Detector for Gas Chromatography A Practical Primer, Hawlett-Packard, 1987.
 34. **Konrad Grob**, On-Column Injection in Capillary Gas Chromatography by Dr. Alfred Heuthing GmbH, 1987.
 35. **D. Rood**, Quantitative Analisyys Using Chromatography Techniques, Wiley, 1998.
 36. **C.F. Poole and S.K. Poole**, Chromatography, Today, Elsevier, 1991.
 37. **R.P.W. Scott, V.R. Meyer**, Practical High-performance Liquid Chromatography, (2nd Edition) Wiley, New York, 1994.
 38. **M.C. McMaster**, HPLC: A Practical User's Guide, VCH Publishers, Inc., 1994.
 39. **D. Parriott**, A Practical Guide to HPLC Detection, Academic Press, New York, 1993.
 40. **E. Katz**, Quantitative Analysis Using Chromatographic Techniques, Wiley, Chichester, 1987.
 41. **IMP, Proyecto CDB-8350**, Estudio para la Estabilización, Deshidratación y Reducción de la Concentración de H₂S del Crudo en la Terminal Marítima de Dos Bocas 1999.
 42. **IMP-PEMEX**, Revisión y Análisis Económico del Estudio Para el Manejo Superficial de los Fluidos Volátiles del Área Muspac-Chiapas del Distrito Reforma. 1994.
 43. **Standing, M.B.**: "Pressure-Volume-Temperature Correlation for Mixture of California Oil and Gases", Drill. And Prod. Prac, API(1947)275-286
 44. **Vázquez, M y Beggs, M.D.**: "Correlations for Fluid Property Prediction", J.P.T. June 1980
 45. **Oistein, Glaso.**: " Generalized Pressure- Volume- Temperature Correlations ", J.P.T May 1980
 46. **Lasater, J.A.**: " Bubble Point Pressure Correlations" Transactions AIME, Vol. 13, 1958.
 47. **John M. Campbell**, Gas Conditioning and Processing, vol 1. 1992.
 48. **Drohm, J.K. et-al**, Enhancing the Evaluation of PVT Data , SPE, no. 17685. pag. 626-628,
 49. **Stadler, M.P.**, Crude Oil Characterization Using Gas Chromatography and Supercritical Fluid Chromatography. SPE no. 25191, Pags. 413-419. 1993.
 50. **Burke, N.E., Chea, C.K.** Extended Analysis of Live Reservoir Oils Gas Chromatography, SPE, no. 21003, Pag. 79. 1991.
 51. **Tarek, Ahmed**, A Practical Equation of State, SPE 18532, pag. 137. 1982.

-
52. **Jaime Miguel, Jacobo Hernández y Francesc Castells**, A New Method for Petroleum Fractions and Crude Oil Characterization, SPE 1709, may 1992.
 53. **K. Aziz, L.X Nghiam, D.K. Fong**, Compositional Modeling with an Equation of State, SPE 9306. Pag. 687,689. 1981.
 54. **L.X, Nghiam, K, Aziz, Y.K. Li**, A Robust Iterative Method for Flash Calculations Using the Soave-Redlich-Kwong or the Peng-Robinson of State, SPE 8285, pag. 521-524, 1983